

На правах рукописи



**БАБАЕВА МАРИЯ ВАСИЛЬЕВНА**

**Разработка комплексной методики определения  
подлинности вин на основе изучения компонентов  
экстракта**

Специальность: 05.18.15 – Технология и товароведение пищевых продуктов функционального и специального назначения и общественного питания

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор,  
**Панасюк Александр Львович**

**Официальные оппоненты:** **Абрамова Ирина Михайловна,**  
доктор технических наук,  
врио заместителя директора по научной работе  
ВНИИПБТ - филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»

**Якуба Юрий Федорович,**  
кандидат технических наук, доцент,  
руководитель Центра пользования  
высокотехнологичным оборудованием  
СКЗНИИСиВ

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «РГАУ-  
**МСХА имени К.А. Тимирязева»**

Защита состоится «15» декабря 2016 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.196.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» по адресу: 117997, г. Москва, Стремянный пер., д. 36, корп. 3, ауд. 353.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Научно-информационном библиотечном центре им. академика Л.И. Абалкина ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Зацепа, д. 43 и на сайте организации: <http://ords.rea.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.196.07,  
доктор технических наук, профессор



Т.И. Чалых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Вопросы идентификации винодельческой продукции и выявления ее фальсификации в последнее время становятся наиболее важными направлениями отечественной и зарубежной энологии. Исследованиями известных отечественных и зарубежных ученых – Оганесянца Л.А., Николаевой М.А., Агеевой Н.М., Гугучкиной Т.И., Якуба Ю.Ф., Гержиковой В.Г., Положишниковой М.А., Жировой В.В., Сенькиной З.Е., Кузьминой Е.И., Leske P., Schlesier K., Versini G., Capron X. и другими внесен заметный вклад в изучение физико-химического состава различных типов вин, разработаны современные подходы и методики, их оценки подлинности. Результаты этих работ являются основополагающими в ходе дальнейших исследований, направленных на расширение идентификационных показателей и новых критериев оценки подлинности виноматериалов и вин.

Вино представляет собой сложный многокомпонентный продукт спиртового брожения виноградного сусла, физико-химический состав которого сильно варьирует в зависимости от большого числа природных и технологических факторов, что представляет определенную сложность в разработке критериев его подлинности. Наряду с продуктами брожения в вине присутствует большая группа экстрактивных компонентов, определяющих характер вкусовых ощущений и как следствие потребительских предпочтений. Для идентификации винодельческой продукции требуется углубленный анализ по максимально возможному количеству физико-химических показателей. Исследование экстрактивных компонентов и их соотношений, характерных для определенных вин, позволит получить дополнительные показатели.

Исходя из изложенного, разработка комплексной методики определения подлинности вин на основе изучения компонентов экстракта является **актуальной**.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – научное обоснование и разработка комплексной методики определения подлинности вин на основе изучения состава их экстрактивных компонентов, позволяющей определить идентифицировать подлинность продукции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести сравнительный анализ существующих способов оценки качества и современных методов идентификации винодельческой продукции;
- изучить физико-химический состав вин различных категорий и регионов и объединить их по группам однородной винодельческой продукции;
- определить особенности состава экстрактивных компонентов вин в зависимости от региона их производства;

- установить характерные показатели состава экстрактивных компонентов вин в зависимости от региона производства;
- установить возможные корреляционные зависимости между составом компонентов экстракта и органолептической оценкой однородных групп вин;
- разработать комплексную методику идентификации и оценки подлинности вин.

### **Научная новизна.**

Научная новизна исследований заключается в следующем:

- разработаны новые критерии оценки подлинности вин на основе показателей качественного и количественного состава экстрактивных компонентов;
- дана сравнительная оценка состава фенольных соединений вин, выработанных из разных сортов винограда;
- разработаны новые идентификационные показатели для сортовых вин Шардоне, Совиньон Блан, Каберне Совиньон, Мерло;
- предложены критерии, позволяющие подтвердить регион происхождения вин географического указания на основании соотношений отдельных микроэлементов;
- определены коэффициенты парной и индивидуальной корреляции для показателей экстракта вина и его органолептической оценки.

### **Практическая значимость.**

Разработана научно обоснованная комплексная методика определения подлинности вин с учетом их происхождения, включающая современные физико-химические методы анализа компонентов экстракта, позволяющая выявлять фальсификат и существенно сократить оборот фальсифицированной продукции на алкогольном рынке. Разработаны рекомендации по ведению процесса идентификации продукции, направленные на улучшение качества вин. Расчетный экономический эффект от реализации данных разработок составит 21,46 млн. руб. для предприятия мощностью 1,0 млн. дал в год.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты сравнительной оценки вин по органолептическим и нормируемым физико-химическим показателям;
- использование современных инструментальных методов анализа при изучении компонентов экстракта вин различных групп качества;
- разработка новых критериев качества вин на основе соотношения компонентов экстракта;
- разработка идентификационных показателей сортовых вин на основе изучения состава их фенольных соединений и оптических характеристик;

- результаты исследования состава микроэлементов вин разных регионов производства;
- результаты исследований корреляционных зависимостей между показателями состава экстрактивных компонентов вин и их дегустационной оценкой;
- комплексная методика идентификации и оценки качества вина и рекомендации по совершенствованию технологического процесса производства высококачественных вин.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на XIII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности», Москва (2007 г.); Межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых МГУТУ, Москва (2010 г.); IX Международной научно-технической конференции «Техника и технология пищевых производств», Могилев (2013 г.); Международная научно-практическая конференция «О вопросах и проблемах современных сельскохозяйственных наук», Челябинск (2015 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 5- статей в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Основной текст диссертации изложен на 199 страницах, содержит 35 таблиц, 27 рисунков, 1 приложение. Список литературы составляет 184 источника, из них зарубежных – 57.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

АК – аминокислоты;	ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная
ВК – винная кислота;	хроматография;
Гл – глицерин;	ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-
ПЭ – приведенный экстракт;	связанной плазмой;
ОЭ – остаточный экстракт;	ПФС – полимерные формы фенольных
МВ – минеральные вещества;	соединений;
МК – молочная кислота;	СФМ – спектрофотометрический анализ;
ТК – титруемая кислотность;	СЭК – сумма экстрактивных компонентов;
РС – редуцирующие сахара;	ФА – фенилаланин;
Яб– яблочная кислота;	ФС – фенольные соединения

## **1. Обзор литературы**

В обзоре литературы дана обобщенная характеристика наиболее распространенных способов фальсификации вин. Приведены сведения о составе экстрактивных компонентов вина, влиянии на него почвенно-климатических условий, сортовых особенностей винограда, технологических режимов производства и продолжительности выдержки. Дан анализ современных подходов и методов определения подлинности винодельческой продукции.

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1 Материалы и методы исследования**

В качестве объектов исследований были использованы вина отечественных и зарубежных производителей в количестве 330 образцов, приобретенных в торговых сетях г. Москвы. Для изучения влияния отдельных идентификационных признаков на исследуемые физико-химические показатели с целью подтверждения подлинности вин образцы были сгруппированы по определенным категориям качества, что позволило исключить влияние несущественных факторов на оцениваемые параметры.

Для определения нормируемых органолептических и физико-химических показателей исследуемых образцов вина были использованы стандартизированные методы анализа, а также методики, аттестованные в установленном порядке.

Состав органических кислот, аминокислот, фенольных соединений, сахаров и глицерина определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе «Agilent Technologies 1200 Series» («Agilent», США).

Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре СФ - 2000 («ОКБ Спектр», Россия) в диапазоне длин волн 250 – 700 нм.

Определение концентрации микроэлементов осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN-9000 («PerkinElmer», Канада).

ВЭЖХ/МС – анализ осуществляли на жидкостном хроматографе с диодно – матричным и масс-селективным детекторами «Agilent 1100 Series LC/MSD». Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel 2011. Корреляционный и дисперсионный анализ осуществляли с использованием стандартного программного обеспечения Statistica10.0.

Схема диссертационных исследований приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема проведения теоретических и экспериментальных исследований

## 2.2 Результаты и обсуждение

### 2.2.1 Анализ органолептических и физико-химических показателей отечественных и зарубежных вин при определении их подлинности

Важным условием проведения эффективной идентификации винодельческой продукции является создание базы данных. С этой целью были проведены испытания всех образцов на соответствие требованиям ГОСТ 32030-2013 по органолептическим и физико-химическим показателям.

На основании данных органолептического анализа все исследованные образцы вин, были условно разделены на три группы: первая группа – вина,

подлинность которых не вызывает сомнений, к ней относятся образцы, получившие дегустационную оценку от 8,1 до 9,9 баллов по 10-и балльной шкале, вторая группа – вина удовлетворительного качества, подлинность которых требует подтверждения, вина этой группы имели дегустационную оценку от 8,0 до 8,8, третья группа – вина низкого или неудовлетворительного качества, получившие дегустационную оценку от менее 7,0 до 8,0 баллов. Соотношение этих групп вин для различных стран-производителей представлено на рисунке 2.

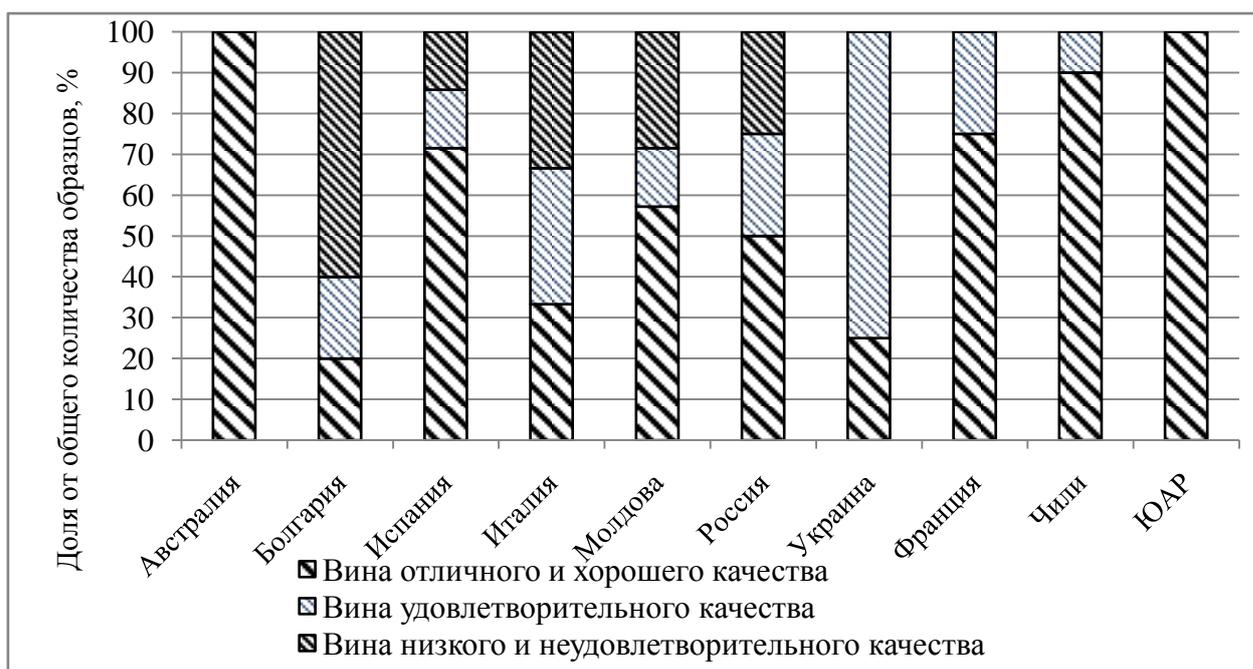


Рисунок 2 – Разделение вин разных стран-производителей по группам в зависимости от их органолептической характеристики

Анализ полученных результатов показал, что среди столовых вин отечественного производства доля вин высокого качества составила 30 % – для белых вин и 20 % – для красных вин. Среди вин географического наименования доля вин, с дегустационным баллом выше 8,6, составила 60 %. Анализ органолептических свойств европейских вин показал, что наиболее стабильным качеством отличались вина, Франции и Испании. Среди вин из Болгарии, Италии и Молдовы наблюдается значительный разброс в органолептических свойствах в зависимости от производителя. Наиболее высокий процент вин, несоответствующих типу по органолептическим показателям, отмечен в болгарских образцах. В связи с этим при определении физико-химических показателей дополнительно было рассчитано количество остаточного экстракта (ОЭ) в исследуемых образцах. Введение этого показателя позволяет исключить влияние подкисления лимонной или винной кислотой, что допускается законодательством многих

стран. Вина низкого качества, выявленные в результате органолептического анализа, в большинстве случаев соответствовали по своему физико-химическому составу требованиям действующей нормативной документации, что еще раз подчеркивает необходимость расширения контролируемых показателей.

Для вин, произведенных в Австралии, Чили и ЮАР, характерно стабильно высокое качество, что отразилось на результатах дегустации. Дегустационные оценки для вин из стран Нового Света колебались в пределах от 8,8 до 9,8. Средний дегустационный балл составил 9,4 как для белых, так и для красных вин.

Установлено, что степень соответствия результатов органолептического и физико-химического исследований в категории столовых вин российского производства не превышает 28,6 %. Для вин географического наименования характерна большая стабильность физико-химических показателей – до 89 %. Такие же закономерности отмечены для вин зарубежного производства (Табл. 1, 2.).

Таблица 1 – Физико-химический состав сухих белых вин различных стран

Страна происхождения	Объемная доля этилового спирта, %	Массовая концентрация РС, г/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация ТК, г/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация ПЭ, г/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация ОЭ, г/дм <sup>3</sup>
Австралия	12,5-13,6	2,1-8,8	5,2-5,9	18,6-21,6	13,0-15,7
Болгария	11,9-13,4	0,5-2,0	5,9-8,5	16,9-21,5	11,0-15,4
Испания	10,8-12,5	0,6-1,4	4,5-5,5	17,7-19,7	12,7-14,8
Италия	11,0-13,7	1,2-10,3	5,1-6,9	16,0-22,7	11,1-15,8
Молдова	11,0-12,8	0,5-2,6	5,0-6,8	19,0-22,7	13,0-15,7
Россия	10,8-13,6	0,5-5,0	3,5-8,5	16,5-27,8	10,8-22,7
Украина	10,6-13,0	0,5-3,2	4,7-6,5	16,4-19,7	11,1-14,5
Франция	11,4-13,0	0,7-2,3	5,8-7,5	15,3-21,4	9,5-14,2
Чили	12,5-13,9	1,8-6,6	4,8-6,7	19,1-22,7	13,8-16,5
ЮАР	12,2-13,7	2,6-8,7	5,6-5,9	17,1-20,3	11,4-14,2

Таблица 2 – Физико-химический состав сухих красных вин различных стран

Страна происхождения	Объемная доля этилового спирта, %	Массовая концентрация РС, г/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация ТК, г/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация ПЭ, г/дм <sup>3</sup>	Массовая концентрация ОЭ, г/дм <sup>3</sup>
Австралия	12,5-13,6	2,1-8,8	5,2-5,9	18,6-21,6	13,0-15,7
Болгария	11,9-13,4	0,5-2,0	5,9-8,5	16,9-21,5	11,0-15,4
Испания	10,8-12,5	0,6-1,4	4,5-5,5	17,7-19,7	12,7-14,8
Италия	11,0-13,7	1,2-10,3	5,1-6,9	16,0-22,7	11,1-15,8
Молдова	11,0-12,8	0,5-2,6	5,0-6,8	19,0-22,7	13,0-15,7
Россия	10,8-13,6	0,5-5,0	3,5-8,5	16,5-27,8	10,8-22,7
Украина	10,6-13,0	0,5-3,2	4,7-6,5	16,4-19,7	11,1-14,5
Франция	11,4-13,0	0,7-2,3	5,8-7,5	15,3-21,4	9,5-14,2
Чили	12,5-13,9	1,8-6,6	4,8-6,7	19,1-22,7	13,8-16,5
Юар	12,2-13,7	2,6-8,7	5,6-5,9	17,1-20,3	11,4-14,2

Анализ полученных результатов показал, что относительное содержание титруемых кислот в общей сумме экстрактивных компонентов в зависимости от региона производства и органолептической оценки варьирует в довольно широких пределах. Наиболее высокая доля ТК отмечена в винах Франции, Болгарии и ЮАР.

В целом, полученные данные по физико-химическому составу, в том числе по содержанию приведенного и остаточного экстракта в сочетании с результатами дегустации не позволяют сделать однозначное заключение о подлинности вина.

Таким образом, по результатам данного этапа исследований был сделан вывод о необходимости детального изучения отдельных компонентов экстракта, как индивидуальных, так и их соотношений, позволяющих получить дополнительные критерии аутентичности.

### **2.2.2 Исследование компонентов экстракта вина с целью установления его подлинности**

Поскольку компоненты экстракта вина подвержены значительным изменениям, связанным с воздействием факторов внешней среды и особенностей технологии, более надежным и эффективным является использование критериев, представляющих собой соотношения различных химических соединений, входящих в состав экстракта вина.

Согласно литературным данным, соотношение глицерина и приведенного экстракта (Гл/ПЭ) является одним из критериев подлинности вин. В качестве критериев подлинности были рассмотрены также соотношения «этиловый спирт (С)/ глицерин (Гл)», «винная кислота (ВК)/ яблочная кислота (Яб)», «Гл/ ОЭ». При расчете показателя «С / Гл» объемная доля этилового спирта была пересчитана в массовую концентрацию. На основании данных, полученных при помощи ВЭЖХ, были дополнительно введены и рассчитаны соотношения «сумма АК /ОЭ», «ФА/ сумма АК» и сумма яблочной и молочной кислот ( $\Sigma$  Яб, МК), предложенная нами на основании ранее проведенных исследований.

Установлено, что наиболее значительная дифференциация при оценке вин различного качества наблюдается при сравнении критериев «Гл / ПЭ», «Гл / ОЭ», «ФА / сумма АК» (Рис. 3, 4).

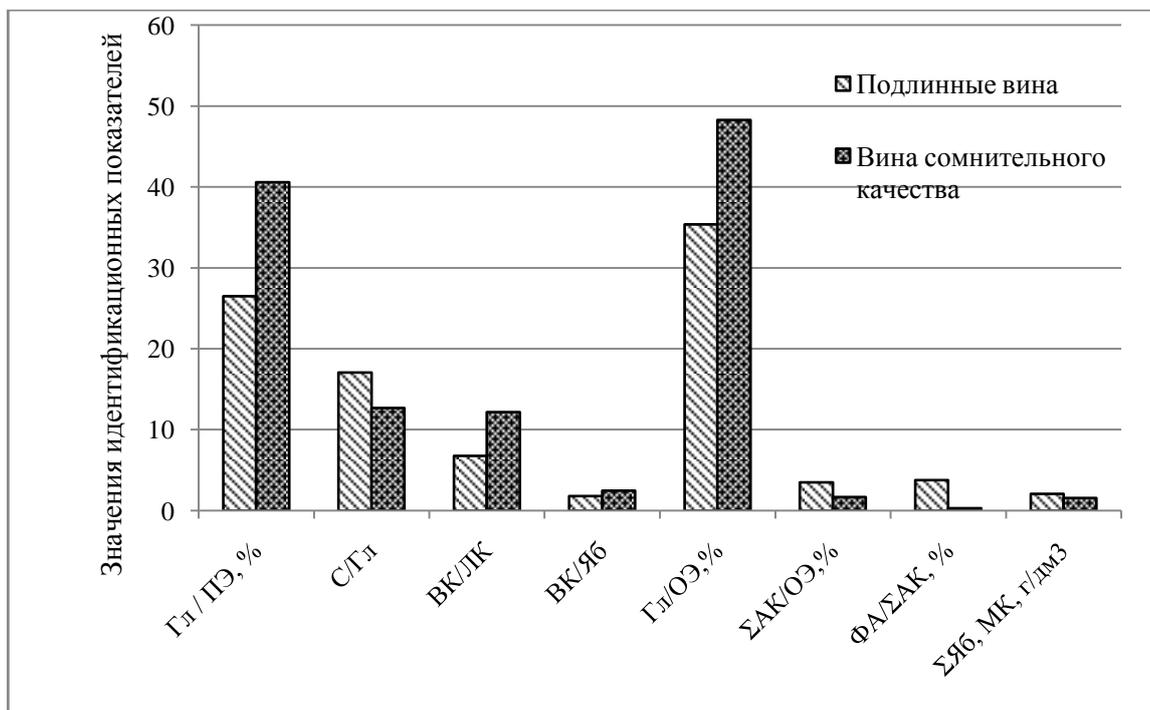


Рисунок 3 – Сравнительная характеристика идентификационных показателей белых вин

Как видно из представленных данных, наиболее показательным является соотношение «ФА / сумма АК». Так, доля фенилаланина в белых винах сомнительного качества не превышала 0,48 %, а для вин высокого качества этот показатель в 90 % образцов имел значения выше 2,0 % (рис. 3), что свидетельствует о довольно высокой его информативности. Массовая доля фенилаланина в красных винах выше, чем в белых и составляет в среднем 3,9 % (рис.4). В тоже время в винах низкого качества доля фенилаланина составляет не более 0,5 %.

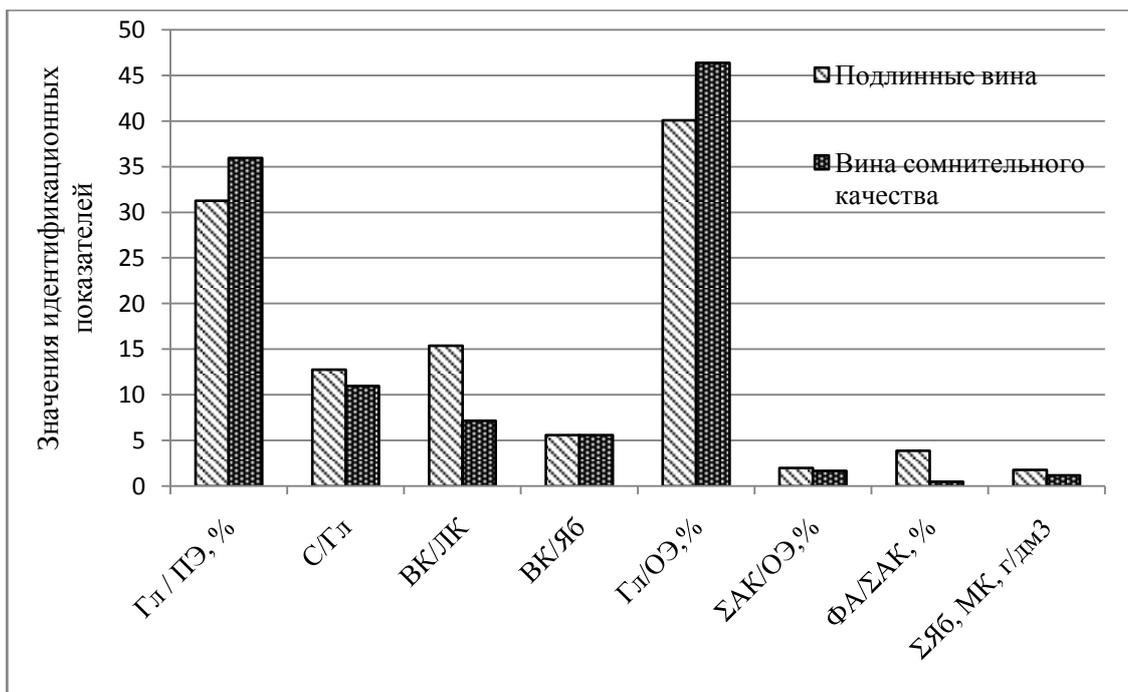


Рисунок 4 – Сравнительная характеристика идентификационных показателей красных вин

Установлено, что показатели соотношения спирта и глицерина, ди- и три-карбоновых кислот изменяются в довольно широких пределах как внутри каждой группы вин, так и во всей выборке исследуемых образцов. Проведенная математическая обработка показала, что степень достоверности идентификации с использованием этих показателей не превышает 60 %.

В результате анализа полученных данных для вин различных регионов происхождения и разных категорий качества было установлено, что соотношение «Гл / ПЭ» для подлинных белых вин составляет от 20% до 33%, для подлинных красных вин – от 25% до 40%, а соотношение «Гл / ОЭ» в подлинных белых винах составляет от 25% до 40%, в красных винах – от 33% до 52%. В винах сомнительного качества доля глицерина в 1,4 – 1,7 раза выше, что говорит о его искусственном добавлении с целью повышения величины приведенного экстракта. Достоверность полученных критериев составила более 75%.

### 2.2.3 Определение качественного и количественного состава фенольных соединений вин с целью их идентификации

Как известно, фенольные соединения составляют до 10 % от суммы экстрактивных компонентов вина и играют важную роль в формировании его органолептической характеристики и биологической ценности. Так как источником фенольных соединений в вине является виноградная ягода, исследование их качественного и количественного состава служит неотъемлемой частью идентификации вин.

Методом ВЭЖХ был изучен состав фенолокислот белых и красных вин из разных регионов. В отличие от антоцианов и флавоноидов фенолокислоты присутствуют как в белых, так и в красных винах, и могут представлять собой универсальный показатель при определении подлинности и идентификации вин (Табл. 3).

Таблица 3 - Состав фенолокислот разных групп вин

Наименование фенолокислоты	Предельные значения массовой концентрации (среднее значение), мг/дм <sup>3</sup>			
	Белые вина		Красные вина	
	Высокого качества	Низкого качества	Высокого качества	Низкого качества
Галловая	2,3 - 23,2 (11,1)	0,9 - 3,2 (2,0)	5,7 - 15,2 (9,9)	5,6 - 6,4 (6,0)
Кофейная	1,1 - 3,4 (1,8)	0 - 0,2 (0,1)	0,3 - 2,1 (1,3)	-
Сиреневая	1,0 - 28,2 (7,9)	0,9 - 2,2 (1,5)	2,2 - 43,9 (11,8)	1,6 - 2,1 (1,9)
Ванилиновая	0 - 1,3 (0,3)	0 - 1,0 (0,5)	0 - 4,1 (2,4)	2,3 - 4,3 (3,0)
4-гидроксибензойная	0,4 - 3,8 (1,4)	0,7 - 3,3 (1,5)	0 - 5,9 (2,2)	3,3 - 5,2 (4,4)
Синаповая	0,6 - 2,8 (1,2)	0 - 0,6 (0,3)	0,5 - 17,1 (5,4)	3,9 - 5,5 (4,5)
Феруловая	0,2 - 2,6 (0,9)	0,2 - 0,4 (0,3)	0,1 - 0,4 (0,2)	0,3 - 4,4 (1,7)
П-кумаровая	0,6 - 6,4 (1,7)	0,4 - 1,8 (0,9)	1,1 - 6,7 (3,3)	1,2 - 4,3 (2,3)
ИТОГО	6,2 - 71,7 (26,3)	3,1 - 12,7 (7,1)	9,9 - 104,4 (36,5)	18,2 - 32,2 (23,9)

Согласно полученным данным, содержание фенолокислот в подлинных белых винах в 2 – 3 раза выше, чем в винах сомнительного качества. В отношении красных вин такой закономерности не выявлено.

Установлено, что для белых вин высокого качества преобладающими основными кислотами являются галловая и сиреневая. Их суммарное содержание составляет более 70 % от суммы всех фенольных кислот, причем доля сиреневой кислоты составляет до 30 %. Подобные закономерности характерны и для красных вин. В красных винах, по сравнению с белыми доля галловой кислоты несколько ниже, а содержание сиреневой кислоты находится на том же уровне, что и в белых винах. Суммарная доля галловой и сиреневой кислот в высококачественных красных винах составляет около 60 % против 33 % - в винах низкого качества.

В результате сравнительного анализа качественного и количественного состава фенолокислот в белых винах, выработанных из сортов Шардоне и Совиньон Блан, было установлено, что в винах из сорта Совиньон Блан содержание сиреневой кислоты, как правило, в 1,4 – 2,4 раза выше, чем в винах из сорта Шардоне.

При сравнении состава фенолокислот в красных винах из сортов Каберне Совиньон и Мерло было отмечено более высокое содержание фенольных кислот в винах из сорта Мерло по сравнению с Каберне Совиньон.

Кроме фенольных кислот вина содержат комплекс соединений более сложной структуры, состоящие из двух бензольных колец (А и В), соединенных между собой трехуглеродным фрагментом ( $C_6-C_3-C_6$ ) – флавоноиды и их гликозиды, которые определяют цветовые характеристики вина, его физиологическую ценность и ряд технологических характеристик, таких как розливостойкость.

Методом ВЭЖХ-МС были исследованы образцы вин и проведен сравнительный анализ качественного и количественного соотношения флавоноидов для сортов Шардоне – Совиньон Блан и Каберне Совиньон – Мерло (Табл. 4, 5).

Таблица 4 – Состав флавоноидов, идентифицированных в винах из сортов Шардоне и Совиньон Блан

Наименование компонента	Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>			
	Шардоне		Совиньон Блан	
	не выдержанное	выдержанное 2 года	не выдержанное	выдержанное 2 года
Катехин	4,7 – 6,3	2,1 – 3,2	2,8 – 5,3	1,5 – 2,1
Эпикатехин	1,2 – 2,7	0,1 – 1,3	0,7 – 1,3	0,2 – 0,8
Кверцетин 3-гликозид	0,3 – 1,8	0,2 – 1,1	0,1 – 0,8	0,0 – 0,6
Транс-ресвератрол	0,4 – 1,2	0,8 – 1,2	0,2 – 0,9	0,5 – 1,3
Кемпферол	1,3 – 2,7	0,1 – 0,5	0,3 – 0,8	0,0 – 0,2
ИТОГО	7,9 – 14,7	3,3 – 7,2	4,1 – 9,1	2,2 – 5,0

Установлено, что в винах из сорта Шардоне, как правило, концентрация индивидуальных флавоноидов выше, чем в винах, выработанных из сорта Совиньон Блан, вне зависимости от региона производства. Данный факт позволяет сделать заключение об индивидуальных особенностях сорта Шардоне.

Установлены определенные различия по количественному содержанию отдельных компонентов для вин из сортов Каберне Совиньон и Мерло. Так, вина из сорта Каберне Совиньон имеют более высокие концентрации флаван-3-олов (сумма катехина и эпикатехина). При этом в винах из сорта Мерло концентрация эпикатехина выше на 35 – 49 %, а концентрация катехина на 45 – 60 % ниже, чем в винах из сорта Каберне Совиньон.

Вина из сортов Каберне Совиньон и Мерло различаются также по содержанию основных флавонолов – мирицетина, кверцетина, кемпферола и дигидрокверцетина (Табл. 5). Флавонолы относятся к наиболее окисленной группе фенольных соединений – наибольшее их количество содержится в гребнях. В винах из сорта Каберне Совиньон общая сумма флавонолов варьировалась от 25,9 до 51,2 мг/дм<sup>3</sup>, что составляет до 10 % от суммы всех ФС. В тоже время в винах из сорта Мерло флавонолы составляют 4,5 % – 8 % от суммы ФС. Особенно значительные различия наблюдаются по содержанию гликозида кверцетина и дигидрокверцетина, которые можно использовать в качестве идентификационных показателей при анализе сортовых вин.

Таблица 5 – Состав флавоноидов в винах из сортов Каберне Совиньон и Мерло

Наименование компонента, мг/дм <sup>3</sup>	Каберне Совиньон		Мерло	
	без выдержки	выдержанное 2 года	без выдержки	выдержанное 2 года
1	2	3	4	5
Катехин	34,7 – 46,3	22,1 – 33,2	12,8 – 25,3	10,5 – 22,1
Эпикатехин	11,2 – 22,7	8,1 – 18,3	16,7 – 31,3	13,2 – 29,8
Процианидин В1	6,3 – 18,5	2,8 – 12,9	0 – 5,7	0 – 4,3
Процианидин В2	14,2 – 34,7	12,3 – 28,5	8,6 – 12,4	6,5 – 9,1
Процианидин В3	14,7 – 35,0	11,8 – 30,1	5,6 – 6,8	3,2 – 4,1
Дельфинидин-3,5-ди-О-гликозид	4,2 – 7,9	2,1 – 5,3	2,7 – 6,8	1,5 – 3,4
Дельфинидин-3-О-гликозид	1,2 – 4,3	0,9 – 3,7	2,3 – 3,8	1,2 – 2,7
Петунидин-3,5-ди-О-гликозид	7,7 – 12,3	5,4 – 10,2	5,4 – 9,6	3,8 – 6,9
Петунидин-3-О-гликозид	2,2 – 5,3	2,0 – 4,4	3,5 – 6,6	3,1 – 5,9
Мальвидин-3,5-ди-О-гликозид	8,8 – 11,2	6,4 – 8,3	7,2 – 9,9	5,3 – 7,0
Мальвидин-3-О-гликозид	127,5 – 138,4	115,2 – 125,6	98,4 – 112,6	76,5 – 97,3
Цианидин-3,5-ди-О-гликозид	8,9 – 19,1	6,6 – 16,7	7,8 – 17,3	5,3 – 13,4
Цианидин-3-О-гликозид	0 – 1,3	0	1,5 – 2,7	0,9 – 2,1
Пеонидин-3-О-гликозид	1,2 – 3,3	0,7 – 1,8	1,4 – 3,5	0,9 – 1,8
Пеонидин-3,5-ди-О-гликозид	22,6 – 31,4	18,3 – 27,9	10,7 – 14,3	8,1 – 11,6
Мальвидин-3-О-(6-ацетил-гликозид	14,1 – 19,8	11,3 – 15,7	12,7 – 16,3	10,4 – 8,7
Дельфинидин-3-О-(6-ацетил-гликозид	10,4 – 21,2	6,3 – 17,9	11,7 – 17,9	8,3 – 15,6
Транс-ресвератрол	2,2 – 4,4	2,8 – 5,3	4,7 – 8,9	4,9 – 9,7
Мирицетин-3-гликозид	3,4 – 8,2	1,7 – 5,9	4,1 – 8,7	2,0 – 6,3
Кверцетин-3-гексозид	1,5 – 2,5	0,7 – 1,3	следы	-
Кверцетин-3-гликозид	13,0 – 24,6	11,7 – 21,1	2,6 – 5,7	1,1 – 4,8
Дигидрокверцетин-3-рамнозид	5,4 – 11,2	2,2 – 8,7	1,1 – 8,9	0,3 – 7,5
Кемпферол-3-гликозид	2,6 – 4,7	1,7 – 3,4	2,9 – 5,2	2,1 – 4,2
ИТОГО	318,0 – 488,3	253,1 – 406,2	224,4 – 322,9	169,0 – 278,3

Как видно из представленных данных, химические процессы, протекающие в вине во время его хранения (выдержки), существенно меняют количественный состав и соотношение антоцианов. Их общая концентрация за 2 года выдержки снижается, в среднем, на 15 - 20 %, как в винах из сорта Каберне Совиньон, так и в винах из сорта Мерло (Рисунок 5).

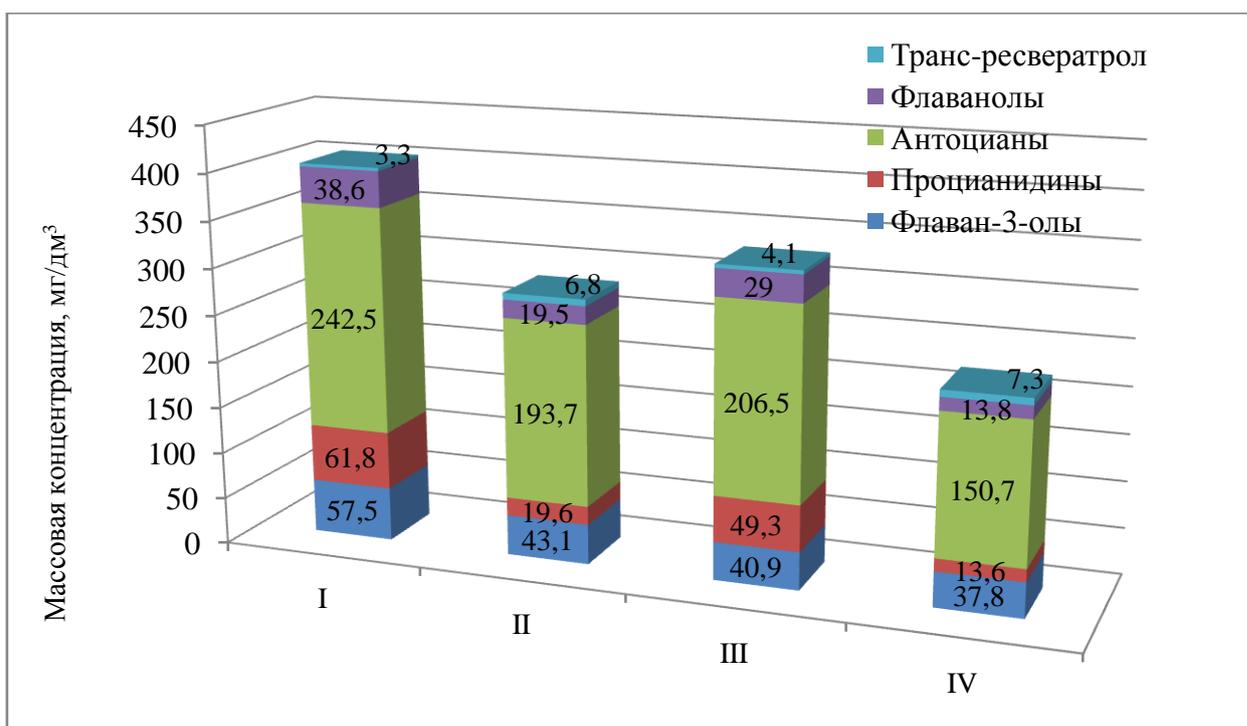


Рисунок 5 – Влияние сорта и выдержки на состав флавоноидов красных вин: I– Каберне Совиньон без выдержки; II– Мерло без выдержки; III– Каберне Совиньон выдержанное 2 года; IV – Мерло выдержанное 2 года

#### 2.2.4 Идентификация вин на основе анализа элементного состава

Исследование состава катионов и анионов вин различных производителей и разных категорий, проведенное методом ионообменной жидкостной хроматографии, не позволило установить характерные различия между ними.

Данный метод целесообразно использовать при подтверждении подлинности образца вина определенного производителя путем использования сравнительного анализа с эталонным образцом, хранящимся на предприятии, а также в комбинации с исследованием органических соединений вина.

С целью определения элементного состава, характерного для вин определенного региона, был проведен анализ микроэлементов с использованием метода ИСП-МС.

В результате исследований образцов вин из разных регионов было обнаружено 70 минеральных элементов, включая редкоземельные.

Проведенные исследования показали, что содержание отдельных компонентов для вин, произведенных в разных регионах, может значительно различаться. Однако более информативным при проведении идентификации вин может быть сравнение показателей, основанных на соотношениях определенных металлов, содержащихся в винах в микроколичествах. В качестве таких соотношений были взяты «бром/барий», «йод/ванадий», «литий/стронций» и «барий/хром» (Табл. 6).

Таблица 6 – Характерные соотношения микроэлементов в винах из различных винодельческих регионов

Регион производства	Количество образцов, шт.	Значения соотношений концентраций			
		Br/Ba	I/V	Li/Sr	Ba/Cr
Белые вина					
Дагестан, Дербентский район	6	1,7	0,6	0,19	1,20
Крым, Инкерман	8	1,6	5,3	0,33	1,57
Краснодар. край, Темрюкская зона	10	0,3	2,3	0,04	0,77
Краснодар. край, Анапская зона	8	0,4	4,6	0,06	0,55
Ставропольский край	8	1,3	1,0	0,18	0,41
Ростовская область	6	2,5	1,5	0,10	0,13
Испания	4	1,69	1,0	0,11	0,97
Италия	5	2,40	5,0	0,08	0,56
Молдова	5	2,58	6,67	0,13	1,20
Болгария	5	2,53	3,85	0,11	1,19
Франция	5	2,22	0,45	0,05	1,29
Красные вина					
Дагестан, Дербентский район	8	5,6	2,1	0,05	0,83
Крым, Инкерман	10	1,1	2,3	0,05	2,33
Краснодар. край, Темрюкская зона	10	0,5	4,0	0,06	0,56
Краснодар. край, Анапская зона	7	1,0	6,7	0,09	1,33
Ставропольский край	8	2,8	2,0	0,09	0,67
Ростовская область	5	1,8	3,8	0,04	0,39
Испания	5	1,92	0,20	0,06	2,00
Италия	5	1,93	1,67	0,04	1,50
Молдова	5	1,43	6,82	0,05	2,33
Болгария	4	2,43	2,25	0,10	5,55
Франция	6	2,05	0,34	0,02	3,67

Согласно полученным данным, вина определенного региона производства имеют характерные сочетания выбранных соотношений. Таким образом, набор выбранных соотношений может являться своеобразным «химическим маркером» для вин определенной зоны.

### **2.3 Изучение корреляционной зависимости между компонентами экстракта и органолептической оценкой вин**

Компоненты экстракта, качественный и количественный состав которых был изучен в данной работе, несомненно, принимают участие в формировании органолептического профиля вин. Они придают вкусу вина различные оттенки, характеризующиеся определенными дескрипторами.

Степень влияния различных веществ или их групп на органолептическую оценку определяется рядом факторов, к которым относятся:

- концентрация экстремумов порога восприятия компонентов экстракта;
- взаимовлияние компонентов экстракта, усиливающее или снижающее восприятие органолептических свойств вина;
- влияние летучих соединений на восприятие вкусовых характеристик;
- степень изменения качественного и количественного соотношения компонентов экстракта в процессе выдержки.

С учетом выше перечисленных факторов методом главных компонент были выбраны следующие критерии, способные оказывать влияние на дегустационную оценку образца: I – соотношения «С / Гл»; II – «ВК/ЛК»; IV – «Гл / ОЭ», %; V – «ΣАК / ОЭ», %; VI – «ФА / ΣАК», %; VII – Σ Яб, МК; VIII – доля галловой и сиреневой кислот, %; IX – величина оптического поглощения: для белых вин – при 280 нм, для красных вин – при 420 нм; X – величина оптического поглощения: для белых вин – при 420 нм, для красных вин – при 520 нм; XI – концентрация ОЭ, г/дм<sup>3</sup>, XII – соотношение «Гл / ПЭ».

При помощи канонического корреляционного анализа были определены величины индивидуальных коэффициентов корреляции и между выбранными критериями и дегустационным баллом. Полученные данные позволили установить наиболее значимые с точки зрения влияния на дегустационную оценку критерии для белых вин: I (R=0,749), V (R=0,615) и XII (R=-0,640) и для красных вин: VIII (R=0,564), IX (R=0,676) и X (R=0,714).

С целью получения более полной картины взаимосвязи компонентов экстракта и дегустационной оценки был проведен многофакторный дисперсионный анализ (ANOVA). По итогам дисперсионного анализа для

белых вин наиболее значимыми оказались факторы II, V, VIII и XII, для них определены следующие величины корреляции с дегустационным баллом: фактор II – 14%; фактор V – 7 %; фактор VIII – 17 %, фактор XII – 10 %.

Для красных вин наиболее значимыми оказались факторы V, IX и X, имеющие величины корреляции с дегустационным баллом 11 %, 9 %, 14 %, соответственно.

По результатам дисперсионного анализа установлено значительное взаимное влияние компонентов экстракта между собой, что отражается на результатах органолептического анализа.

Рассчитанная степень достоверности модели зависимости дегустационной оценки от выбранных показателей для белых вин составила 96,5, а для красных вин – 86,3 %.

#### **2.4 Разработка комплексной методики определения подлинности вин**

Заключительный этап исследований состоял в разработке комплексной методики оценки подлинности вин и определении комплекса мер и технологических приемов, направленных на сохранение природных компонентов виноградной ягоды и повышение качества винодельческой продукции.

Схема комплексной экспертной оценки подлинности вин представлена на рисунке 6.

В качестве критериальных оценок рекомендуется использовать показатели качества, выявленные в ходе корреляционного и дисперсионного анализа. Для белых вин – это соотношение глицерин / приведенный экстракт (критерий XII), соотношение винной и лимонной кислот (критерий II), доля галловой и сиреневой кислот (критерий VIII) и соотношение суммы свободных аминокислот и остаточного экстракта (критерий V). Для красных вин – соотношение суммы свободных аминокислот и остаточного экстракта (критерий V), величина оптического поглощения при 420 нм (критерий IX) и 520 нм (критерий X).

Дополнительными критериями подлинности и сортовой принадлежности вина, могут служить соотношение фенилаланина и суммы

свободных аминокислот, которое в подлинных винах составляет от 1,5 % до 2,0 %, качественный и количественный состав фенолкарбоновых кислот и флавоноидов в сочетании с оптическими характеристиками.



Рисунок 6 – Схема экспертной комплексной оценки качества и подлинности вин

Для установления подлинности вин контролируемых географических наименований целесообразно использовать наиболее характерные соотношения микроэлементов – «бром/барий», «йод/ванадий», «литий/стронций» и «барий/хром».

Комплексная методика, включающая предлагаемые способы экспертной оценки виноградных вин, позволяет осуществлять их идентификацию и выявлять фальсификацию с достаточно высокой степенью достоверности.

## **ВЫВОДЫ:**

1. На основании изучения качественного и количественного состава компонентов экстракта различных групп вин разработаны новые идентификационные критерии оценки подлинности вин.

2. Установлено, что соотношение глицерин / приведенный экстракт, %, для подлинных белых вин составляет от 20 до 33, для подлинных красных вин – от 25 до 40, а соотношение глицерин / остаточный экстракт, %, в белых винах – от 25 до 40, в красных винах – от 33 до 52.

3. Предложен показатель фенилаланин /сумма свободных аминокислот, %, как критерий подлинности, который составляет от 1,5 до 2,0.

4. С использованием ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией изучен состав и дана сравнительная оценка флавоноидов сортовых вин Шардоне, Совиньон Блан, Каберне Совиньон, Мерло и установлены закономерности изменения флавоноидов в процессе их выдержки.

5. Определены идентификационные показатели для сортовых вин Шардоне, Совиньон Блан, Каберне Совиньон, Мерло, включающие соотношения отдельных фенольных кислот и флавоноидов и их оптические характеристики.

6. На основании изучения состава микроэлементов в винах различных винодельческих регионов с использованием ИСП-МС предложены критерии, позволяющие подтвердить регион происхождения вин географического указания.

7. Для установления подлинности вин контролируемых географических наименований предложено использовать наиболее характерные соотношения микроэлементов – «бром/барий», «йод/ванадий», «литий/стронций» и «барий/хром».

8. С использованием методов математической статистики (РСА и ANOVA) выявлены определенные корреляционные зависимости между показателями состава экстрактивных компонентов и дегустационной оценкой.

9. На основании полученных результатов разработана научно-обоснованная методика комплексной оценки подлинности вин обеспечивающая получение винодельческой продукции высокого качества.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

**Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:**

1. **Бабаева М.В.**, Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И. Соотношение основных компонентов экстракта красных вин / М.В. Бабаева, А.Л. Панасюк, Е.И. Кузьмина // Виноделие и виноградарство. – 2014. – № 1. – С. 18-20.

2. Жиров В.М., **Бабаева М.В.**, Жирова В.В. Экспертная оценка вин на основе анализа элементного состава масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой / В.М. Жиров, М.В. Бабаева, В.В. Жирова // Технологии XXI века в легкой промышленности – (Технологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности), Электронное научное издание. – 2013. – Вып. № 7. Код доступа:[http://www.mgutn.ru /jurnal /tehnologii\\_21veka /eni7\\_chat2/section1/3.pdf](http://www.mgutn.ru /jurnal /tehnologii_21veka /eni7_chat2/section1/3.pdf)

3. Панасюк А.Л., **Бабаева М.В.** Контролируемые показатели натуральных вин. Белые вина Чили / А.Л. Панасюк [и др.] // «Виноделие и виноградарство». – 2008. – №4. – С. 8-11.

4. Панасюк А.Л., **Бабаева М.В.** Критерии качества белых вин Нового Света / А.Л. Панасюк, М.В. Бабаева // Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 5. – С. 22-24.

5. Панасюк А.Л., **Бабаева М.В.**, Жирова В.В. Разработка критериев подлинности белых вин / А.Л. Панасюк, М.В. Бабаева, В.В. Жирова // Технологии XXI века в легкой промышленности – (Технологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности), Электронное

научное издание. – 2013. – Вып. № 7. Код доступа:  
[http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii\\_21veka/eni7\\_chat1/section2/10.pdf](http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat1/section2/10.pdf)

**Материалы конференций:**

6. Бабаева М.В. Ассортиментная и качественная идентификация виноградных вин [Текст] / М.В. Бабаева, А.Л. Панасюк, В.В. Жирова // Научные труды XII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности». Выпуск 11, том 1, Москва, 2006., С. 159-161.

7. Бабаева М.В. Идентификация алкогольной продукции по сопроводительным документам [Текст] / М.В. Бабаева, В.В. Жирова, А.Л. Панасюк // МГУТУ, 2006 год (Научные труды XII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности». Выпуск 11, том 2, Москва, 2006, С. 399-401.

8. Бабаева М.В. Проблемы выявления некачественной и фальсифицированной продукции [Текст] / А.Л. Панасюк, В.В. Жирова, М.В. Бабаева // Международная научно-практическая конференция «Защита прав потребителя от контрафактной, фальсифицированной и некачественной продукции». Научные труды XIII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности». Выпуск 12, том 1, Москва, 2007, С. 18-20.

9. Бабаева М.В. Проблемы создания и внедрения новых инструментальных и органолептических методов идентификации [Текст] / М.В. Бабаева, А.Л. Панасюк // Международная научно-практическая конференция «Защита прав потребителя от контрафактной, фальсифицированной и некачественной продукции». Научные труды XIII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности». Выпуск 12, том 1, Москва, 2007, с. 3-4.

10. Бабаева М.В. Некоторые аспекты экспертизы натуральных вин [Текст] / А.Л. Панасюк, М.В. Бабаева, В.В. Жирова // Международный научно-образовательный форум «Формирование отраслевой инновационной среды на основе развития профессиональных сообществ саморегулируемых организаций АПК, пищевой промышленности и индустрии питания». Секция «Проблемы биологической безопасности и качества продуктов питания».

Сборник научных статей, Москва, 2009, С. 109-110.

11. Бабаева М.В. Контролируемые показатели качества натуральных вин [Текст] / М.В. Бабаева, А.А. Магадеева // Сборник материалов Круглого стола «Основы государственной политики в области создания продуктов здорового питания: технологические аспекты МГУТУ, 2010, С. 37-40.

12. Бабаева М.В. Контролируемые показатели качества натуральных вин [Текст] / М.В. Бабаева, А.Л. Панасюк // Сборник тезисов 1 Межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых МГУТУ, Москва, 2010, с. 57-62.

13. Бабаева М.В. Исследование состава элементов в различных типах [Текст] / В.М. Жиров, М.В. Бабаева, О.С. Тихоненко // Тезисы докладов IX Международной научно-технической конференции «Техника и технология пищевых производств», Могилев, 25–26 апреля 2013 г. // Учреждение образования «Могилевский государственный университет продовольствия» ;редкол.: А.В. Акулич, (отв. ред.) [и др.]. – Могилев, 2013. – 294с. Код доступа: <http://www.mgup.mogilev.by/userfiles/file/Nauka/Sbornik1.pdf>

14. Бабаева М.В. Использование соотношений компонентов экстрактов белых вин как критериев качества [Текст] / А.Л. Панасюк, М.В. Бабаева. // Научные труды ГНУ СКЗНИИСиВ. Биологизация и экологизация технологии производств – приоритетные направления развития виноделия. (Материалы научно- практического форума «Роль экологизации и биологизации в повышении эффективности производства плодовых культур, винограда и продуктов их переработки»). – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ, 2013. – Том. 4. – 256 с. Код доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=528845>

15. Бабаева М.В. Контролируемые показатели качества натуральных вин. Белые вина Австралии [Текст] Жирова В.В., Бабаева М.В., Каторгин П.Н. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции «О вопросах и проблемах современных сельскохозяйственных наук». Выпуск II, г. Челябинск, 06.07.2015. Код доступа: [http://izron.ru/moved\\_uploads/2015/08/sbornik-selskohozjaistvennie-nauki-chelabinsk-2015.pdf](http://izron.ru/moved_uploads/2015/08/sbornik-selskohozjaistvennie-nauki-chelabinsk-2015.pdf)

16. Бабаева М.В. Соотношение компонентов экстракта в белых сухих винах [Текст] /А.Л.Панасюк, В.В. Жирова, М.В. Бабаева// Материалы

конференции «Сберегающая наука, техника и технология 2012 год» в г. Пловдив, Болгария. Код доступа: [http://uft-plovdiv.bg/site\\_files/file/scienwork/ScienWork\\_2012.pdf](http://uft-plovdiv.bg/site_files/file/scienwork/ScienWork_2012.pdf)