

Дослідження виноградних і плодово-ягідних вин та виявлення їх фальсифікації

Алла Клімчук *^a, Ольга Буй **^b, Хосе Мануель Колодрас ***^c,
Ольга Пашкова ****^d

* Ст. наук. співробітн., ННЦ «ІСЕ ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса», м. Харків, Україна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2197-7964>, e-mail: allaklymcuk@gmail.com

** Канд. хім. наук, провідн. наук. співробітн., ННЦ «ІСЕ ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса»,
м. Харків, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2053-3122>, e-mail: b.olga.d.75@gmail.com

*** Національна поліція Іспанії, м. Мадрид, Іспанія,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6225-9534>, e-mail: colodras@gmail.com

**** ННЦ «ІСЕ ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса», м. Харків, Україна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0222-9995>, e-mail: olgapashkova151001@gmail.com

^a Кураторство даними, формальний аналіз, нагляд.

^b Методологія, концепція, написання оригінального проекту.

^c Адміністрування проекту.

^d Ресурси.

DOI: 10.32353/khrife.2.2022.07 УДК 343.98:663.3

Надійшло 06.06.2022 / Рецензовано 16.06.2022 / Прийнято до друку 17.06.2022 /
Доступно онлайн 30.06.2022



Досліджено виноградні та плодово-ягідні вина з метою виявити ознаки їх фальсифікації шляхом додавання синтетичних барвників. Зазначено, що у процесі аналізування (експертизи) невідомих рідин, наданих на дослідження, фахівцям насамперед необхідно встановити природу таких об'єктів. З'ясувати це можливо тільки після виявлення спектра ознак, характерних для об'єкта в реальному стані. Дослідним шляхом встановлено перелік органічних кислот, що є складовими виноградних і плодово-ягідних вин; доведено можливість визначення органічних кислот в аналізованих зразках; наведено ознаки фальсифікації вин за допомогою додавання барвників і запропоновано методи їх виявлення. Одна з наріжних вимог до судової експертизи — обов'язкове підтвердження результатів аналізу не менш ніж двома достовірними методами, тому в запропонованій науковій праці розглянуто варіанти дослідження деяких синтетичних барвників із застосуванням методів тонкошарової хроматографії, ІЧ-спектроскопії та додаванням лужних розчинів. Констатовано, що сукупність конкретних органічних кислот у виноградних і плодово-ягідних винах, які можна виявити за допомогою методу хроматографії, дає змогу використовувати їх як диференційні ознаки у процесі

встановлення природи вина. Зразки справжніх виноградних вин відзначено високою концентрацією винної кислоти, наявної лише у виноградній продукції. Доведено, що комплекс методів дослідження виноградних і плодово-ягідних вин, спрямованих на визначення наявності й ідентифікацію синтетичних барвників, дає змогу відповісти на питання, поставлені на вирішення експертизи про фальсифікацію продуктів виноробства шляхом забарвлення.

Ключові слова: органічні кислоти; тонкошарова хроматографія; виноградне сусло; компоненти вина; системи розчинників; колір вина; хроматографічна рухливість; синтетичні барвники; пересортиця; фальсифікація.

Постановка наукової проблеми

Під час дослідження невідомих рідин, що надходять на дослідження, експерти передусім мають установити природу об'єкта дослідження. Визначити це можливо тільки за умови виявлення ознак, характерних для конкретного об'єкта в реальному стані. Для соків плодів і ягід (а також виготовлених із них напоїв) такими ознаками можуть бути органічні кислоти, які (більшою мірою, аніж будь-які інші сполуки) зумовлюють смак, характерний для названих соків.

Аналіз основних досліджень і публікацій

Деякі дослідники вважають, що ідентифікаційні показники вина ма-

ють ґрунтуватися на пошуку природних сполук, характерних або нехарактерних для цього виду продукції, а також на пошуку хімічних речовин природного чи синтетичного походження, свідомо доданих до напою для надання йому бажаних властивостей із метою фальсифікації¹. Так, М. Г. Марковський² пропонує проводити експертизу вин для підтвердження їх натуральності за часткою пов'язаних органічних кислот, що в натуральних винах (за даними науковця) становить понад 90 %, а у фальсифікованих продуктах не перевищує 10 %. Окремі дослідники переконані, що необхідно застосовувати комплекс показників для виявлення фальсифікації: якісний склад і вміст амінокислот; наявність і концентрація гліцерину; співвідношення концентрацій вільних і пов'язаних форм органічних кислот;

- 1 Агеева Н. М., Гугучкина Т. И., Марковский М. Г. Критерии оценки фальсифицированности виноградных вин. *Известия ВУЗов. Пищевая технология*. 2002. № 2—3. С. 84—86 ; Герасимов М. А. *Технология вина*. Москва, 1959. 642 с. ; Бабаева М. В., Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И. Соотношение основных компонентов экстракта красных вин. *Виноделие и виноградарство*. 2014. № 1. С. 18—20 ; Нилов В. И., Скурихин И. М. *Химия виноделия*. 2-е изд., доп. и перераб. Москва, 1967. 442 с. ; Charters St., Pettigrew S. Conceptualizing product quality: the case of wine. *Marketing Theory*. 2006. V. 6. Is. 4. P. 467—483. DOI: [10.1177/1470593106069932](https://doi.org/10.1177/1470593106069932) (дата звернення: 04.06.2022).
- 2 Марковский М. Г. Оптимизация определения органических кислот вина методом капиллярного электрофореза. *Новации и эффективность производственных процессов в виноградарстве и виноделии*. 2005. Т. 2. С. 242—246 ; Методика оценки подлинности вина. Белые сухие вина и виноматериалы: РД 50.27.15.18/0003-99. Краснодар, 1999. 13 с. (Государственная система обеспечения единства измерений).

наведений екстракт³. Так, вважають, що для справжніх вин характерні значення співвідношень «масова концентрація винної кислоти / масова концентрація лимонної кислоти» у діапазоні 6,2:1...21:1 і «масова концентрація винної кислоти / масова концентрація яблучної кислоти» у межах 1,1:1...5,3:1⁴. Утім, донині у криміналістичній літературі бракує інформації щодо проведення досліджень цього напрямку.

Напої, які виготовляють із плодів і ягід, містять різноманітні кислоти, але в кожному виді може переважати лише одна з них. Наприклад, яблука містять: яблучну, лимонну, бурштинову, адипінову, α -кетоглутарову, щавлевооцтову, піровиноградну, оцтову, хлорогенову й інші кислоти. Загалом це обумовлено наявністю лише кількох кислот, а саме: приблизно 70 % складає яблучна кислота; до 20 % — лимонна; майже 7 % — бурштинова і лише до 3 % — решта кислот. Яблучна кислота переважає також в інших зерняткових і кісточкових плодах, і в більшості ягід. У цитрусових плодах більше лимонної кислоти.

У виноградному суслі й винах органічні кислоти представлені винною, яблучною, лимонною, бурштиною, щавлевою, молочною, гліколевою, глюкоуроною, саліциловою й деякими іншими кислотами, які можуть перебувати у слідових кількостях і які не завжди можна виявити. Проте вміст винної та яблучної кислот у виноградному суслі й вині є найбільшим; до того ж відомо, що винна кислота у значній кількості

перебуває тільки у винограді, є специфічним компонентом виноградного соку та вина й не міститься у плодово-ягідних винах.

У виноградних винах у доволі значних кількостях виявляють молочну (0,5—6,3 г/дм³) і (у дещо менших кількостях) бурштинову (0,24—1,5 г/дм³) кислоти. Лимонна кислота, що міститься в суслі (від слідів до 0,7 г/дм³), не є постійною і стійкою складовою вина через її легке руйнування бактеріями, тому її не завжди можна виявити у виноградних винах. Окрім зазначених, у різних винах можна виявити й інші кислоти — переважно у вигляді слідів: бензойну, диметилгліцерінову, галактуронову, глюконову, глутамінову, малонову, оксалинову, ціанистоводневу, фосфорну сірчисту, хлористоводневу та ін.

Розведення виноградного вина дешевим плодово-ягідним чи іншими напоями для збільшення його об'єму — найбільш поширений і водночас грубий спосіб фальсифікації. Як результат — змінюється інтенсивність кольору, насиченість букета, зменшується міцність вина. Здебільшого такі вина «виправляють» додаванням різних хімічних компонентів (спирту, частіше технічного, що містить сивушні масла; цукрозаміників; штучних барвників тощо).

Галізація вина як спосіб фальсифікації полягає в тому, що кислі вина «покрощують» додаванням води до відомого об'єму з подальшим доведенням міцності й кислотності до певних меж, регламентованим чинним стандартом.

- 3 Бабаева М. В., Панасюк А. Л., Кузьмина Е. И. Указ. соч. ; Зотов А. Н., Аникина Н. С., Зинькевич Э. Л. Система контроля качества вина в странах старого и нового света. *Формирование национальной системы качества винопродукции* : междунар. форум. Одесса, 2013. С. 14—15 ; Марковский М. Г. Совершенствование технологии и методов оценки качества виноградных вин на основе анализа и регулирования их кислотного состава : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2006. 24 с.
- 4 Кишковский З. Н., Мержаниан А. А. Технология вина : учебн. пособ. для студ-в вузов пищев. пром. Москва, 1984. 439 с.

Шапталізація вина — спосіб полягає в обробленні кислого суслу лужними агентами, а також у додаванні цукру до чи під час бродіння.

Петіотизація вина — спосіб отримання вина шляхом настоювання та бродіння цукрового сиропу на вижимках (м'язги), що залишилася після відділення виноградного соку.

Шеслізація, або додавання гліцерину — цим способом послуговуються для зменшення кислотності й гіркоти, збільшення солодкості, а також для припинення процесу бродіння.

Застосування консервантів (саліцилової кислоти, інших антисептичних засобів) із метою прискорення технологічного процесу.

Підробка букета вина. Для цього застосовують суміші різних складних ефірів (енантового, валер'янового, валер'яно-амілового, масляного тощо), а також засушені квіти винограду.

Фальсифікація способу виробництва. За високоякісні видають вина, виготовлені з порушенням технологічної схеми, розробленої та затвердженої для чинного найменування вин.

Цей вид фальсифікації доволі складно розпізнати, до того ж він доволі різноманітний за способами й засобами, наприклад:

- сортові вина підміняють купажними;
- змішують різні фракції суслу;

- фальсифікують строк витримки вина;
- виготовляють «штучні вина». Для приготування таких вин не потрібен виноградний сік, оскільки вони є добре дібраною сумішшю компонентів (вода, дріжджі, цукор, винно-кислий калій, кристалічні винна й лимонна кислоти, танін, гліцерин, етиловий спирт, енантовий ефір та ін.), яку споживач органолептично сприймає як виноградне вино.

Забарвлення вина застосовують для приховування інших підробок (наприклад, розведення) або перефарбування окремих сортів малоцінних білих вин у червоні. Для цього використовують природні (ягоди бузини, чорниці, водний буряковий настій тощо) і синтетичні барвники (анілінові, нафталінові, антраценові фарби, індигокармін, фуксин), багато з яких є не тільки шкідливими, а й навіть отруйними сполуками (наприклад, як фуксин).

У літературі наведено широкий спектр методів вивчення й ідентифікації основних органічних кислот у винах. Автори пропонують як доволі прості види досліджень, серед яких є додавання лужних розчинів, тонкошарова хроматографія ⁵, так і складні інструментальні методи: ультразвуковий моніторинг ⁶, використання

5 Samarasekara D., Hill C., Misna D. Analysis and Identification of Major Organic Acids in Wine and Fruit Juices by Paper Chromatography. *Journal of Chemical Education*. 2018. Vol. 95. Is. 9. Pp. 1621—1625. DOI: [10.1021/acs.jchemed.8b00129](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00129) (дата звернення: 04.06.2022).

6 Novoa-Diaz D., Rodriqez-Nogales J. M., Fernandez-Fernandez E., Vila-Crespo J., Garcia-Alvarez J., Amer M. A. & all. Ultrasonic monitoring of malolactic fermentation in red wines. *Ultrasonics*. 2014, Aug. Vol. 54. Is. 6. Pp. 1575—1580. DOI: [10.1016/j.ultras.2014.04.004](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.04.004) (дата звернення: 04.06.2022).

електрохімічних біосенсорів ⁷, ІЧ-спектроскопія ⁸, капілярний електрофорез ⁹, високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) ¹⁰, ¹H-ЯМР-спектроскопія ¹¹.

Застосування в експертній практиці методів з виявлення комплексу основних органічних кислот, що перебувають у складі вин (щавлевої, лимонної, яблучної, бурштинової, адипінової, молочної, зокрема винної кислоти — ознаки, специфічної для виноградних вин), і виявлення та встановлення видів барвників дасть змогу не тільки встановити природу (походження) невідомої рідини, наданої на експертизу, а й диференціювати виноградні та плодово-ягідні вина в разі їх пересортиці або змішування.

Мета статті

Дослідити виноградні та плодово-ягідні вина, а також виявити ознаки їх фальсифікації шляхом додавання синтетичних барвників.

Викладення основного матеріалу дослідження

Приготування до проведення дослідження

Розчини органічних кислот-«свідків». За стандартний зразок беруть суміш органічних кислот — щавлевої, лимонної, винної, яблучної, бурштинової, адипінової, молочної,— приготувану в концентрації 5 мг/см³ кожної кислоти (водний розчин). У такій самій концентрації (за потреби) можна приготувати розчини окремих кислот.

Розчинники. Рекомендовано системі розчинників: етанол — аміак — вода у співвідношенні за об'ємом 50:15:2,5. Систему розчинників одразу після приготування використовують для хроматографування. Перед зануренням пластинок герметично закрити камеру зі внесеною системою енергійно струшують для насичення її парами розчинників.

- 7 Gimenez-Gomez P., Gutierrez-Capitan M., Capdevila F., Puig-Pujol A., Fernandez-Sanchez C., Jimenez-Jorquera C. Monitoring of malolactic fermentation in wine using an electrochemical bienzymatic biosensor for L-lactate with long term stability. *Analytica Chimica Acta*. 2016, Jan 28. Vol. 905. Pp. 126—133. DOI: 10.1016/j.aca.2015.11.032 (дата звернення: 04.06.2022).
- 8 Regmi U., Palma M., Barroso C. G. Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques. *Ibid.* 2012, June 30. Vol. 732. Pp. 137—144. DOI: 10.1016/j.aca.2011.11.009 (дата звернення: 04.06.2022).
- 9 Coelho C., Bagala F., Gougeon R. D., Schmitt-Kopplin Ph. Capillary Electrophoresis in Wine Science // *Methods in Molecular Biology*. Series Editor Walker J. M. 2016. MIMB, Vol. 1483. Pp. 509—523. DOI: 10.1007/978-1-4939-6403-1_23 (дата звернення: 04.06.2022).
- 10 Eyéghé-Bickong H. A., Alexandersson E. O., Gouws L. M., Young Ph. R., Vivier M. A. Optimisation of an HPLC method for the simultaneous quantification of the major sugars and organic acids in grapevine berries. *Journal of Chromatography B*. 2012, Feb 15. Vol. 885—886. Pp. 43—49. DOI: 10.1016/j.jchromb.2011.12.011 (дата звернення: 04.06.2022) ; Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Tomas V., Martin J. High-performance liquid chromatographic separation of citric, lactic, malic, oxalic and tartaric acids using a post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A*. 2004. Feb 13. Vol. 1026. Is. 1—2. Pp. 57—64. DOI: 10.1016/j.chroma.2003.10.130 (дата звернення: 04.06.2022).
- 11 Avenoz A., Busto J. H., Canal N., Peregrina J. M. Time course of the evolution of malic and lactic acids in the alcoholic and malolactic fermentation of grape must by quantitative ¹H NMR (qHNMR) spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, Jun 7. Vol. 54. Is. 13. Pp. 4715—4720. DOI: 10.1021/jf060778p (дата звернення: 04.06.2022).

Проявник. 2 см³ свіжоперегнаного (безбарвного) аніліну розчиняють у 20 см³ етанолу, а 2 г l-арабінози (можна використувати також інші вуглеводи) — у 20 см³ дистильованої води. Два отримані розчини зливають разом і бутанолом доводять об'єм до 100 см³. Приготовленою сумішшю проявляють хроматограму за допомогою пульверизатора.

Дослідження рідин на наявність органічних кислот методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту

Наносять 5 мм³ вина (невідомого зразка рідини) на пластинку з тонким шаром сорбенту — *Sorbfil* — розміром 15×10 см. Після кожного дотику капіляру до пластинки пляму, що утворилася, підсушують потоком теплого повітря. У такий самий спосіб поруч із плямами досліджуваного зразка наносять 2—3 мм³ стандартного розчину суміші органічних кислот (8—10 дотиків капіляра)¹².

Пластинку, готову для хроматографії, занурюють у систему розчинників: етанол — аміак — вода (50:15:2,5). Процес хроматографування триває 75—90 хв. Потім пластинку виймають із камери, висушують упродовж 3—4 год. Після повного видалення розчинника пластинку повторно занурюють у свіжоприготовлену систему розчинників і повторюють процес. Висушену після повторного процесу хроматографування пластинку під тягою зволожують із пульверизатора реагентом-проявником.

Для розвитку забарвлення плям хроматограму поміщають до термостата за температури 100—110 °С. За 10—15 хв з'являються темно-коричневі плями на світло-жовтому тлі, що довго зберігають забарвлення за кімнатної температури.

Оцінюють хроматограму методом візуального порівняння.

Дослідження вин із використанням зазначеної системи розчинників дає змогу виявити на хроматограмах до 10—11 кислот, наявність яких у складних біологічних системах (якими є вина) не виключена.

У табл. 1 наведено орієнтовні значення R_f для органічних кислот, які можна виявити у виноградних і плодово-ягідних винах.

Таблиця 1

Значення R_f органічних кислот, які можна виявити у винах

Кислоти	Система: етанол — аміак — вода, R_f
Щавлева	0,00
Лимонна	0,14
Винна	0,31
Яблучна	0,44
Бурштинова	0,56
Адипінова	0,68
Гліколева	Не виявляється
Молочна	0,82

Примітка. Характер розподілу плям на хроматограмах та їх послідовність залишаються незмінними.

Слід зауважити, що для хроматографування можна застосовувати систему розчинників бензол — етанол — аміак (10:20:5), але плями органічних кислот у такій системі розчинників розміщуються близько одна до одної, що ускладнює ідентифікацію кислот на хроматограмі. Ураховуючи викладене вище, варто рекомендувати систему елюентів етанол — аміак — вода (50:15:2,5).

Хроматограму чистих органічних кислот наведено на рис. 1.

12 Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии : в 2-х т. : пер. с англ. / под ред. В. Г. Березкина. Т. 1. Москва, 1988. 404 с.



Рис. 1. Хроматограма чистих органічних кислот у системі: етанол — аміак — вода (50:15:2,5). Кислоти: 1 — щавлева; 2 — лимонна; 3 — винна; 4 — яблучна; 5 — бурштинова; 6 — адипінова; 7 — молочна

Оцінювання результатів дослідження рідин на наявність органічних кислот

Під час дослідження невідомих виноградних і плодово-ягідних вин складно заздалегідь передбачити склад і кількісний вміст або співвідношення окремих кислот у зразку, тому кількість вина, яке експерт наносить на пластинку, не завжди дорівнює 5 мм^3 . У деяких випадках вина містять значно більше якоїсь однієї кислоти порівняно з іншими кислотами — наприклад, яблучної. За таких умов нанесення 5 мм^3 спричинить перевантаження сорбенту цією кислотою, що створить хроматографічну картину. Якщо концентрація виявлених компонентів досліджуваних зразків не відповідає концентраціям кислот порівнюваної еталонної суміші, то можливі неточності під час оцінювання хроматограм. У такому разі кількість вина для нанесення на пластинку

ку необхідно зменшити до $2,5\text{--}3 \text{ мм}^3$, але до такої кількості, щоби мати змогу виявити інші кислоти, кількість яких є дуже незначною.

Окремо зауважимо, що на пластинку поряд із плямою досліджуваного зразка необхідно наносити еталонну суміш кислот-«свідків»: для більш правильної та чіткої ідентифікації окремих кислот. Об'єкти нашого дослідження — експертні зразки червоного вина «Марграні», сидру «Somersby» та «Somersby кавун». Хроматограму виноградного червоного вина «Марграні», яблучного сидру «Somersby» та суміші органічних кислот наведено на рис. 2.

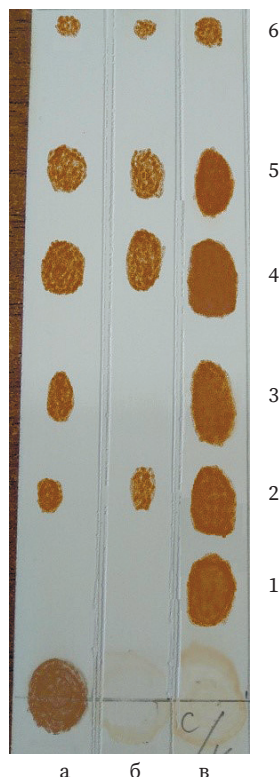


Рис. 2. Хроматограма досліджуваних зразків: а) «Марграні»; б) яблучний сидр «Somersby»; в) кислоти для порівняння (1 — щавлева; 2 — лимонна; 3 — винна; 4 — яблучна; 5 — бурштинова; 6 — молочна)

Хроматографічна картина на рис. 2 є типовою для виноградних і плодово-ягідних вин. Для виноградних вин характерна наявність винної та яблучної кислот у значно більшій кількості за решту кислот. Іноді яблучна кислота переважає винну.

У більшості виноградних вин лимонної кислоти або взагалі немає, або вона наявна в дуже малих кількостях; бурштинову кислоту виявляють у незначних кількостях; між плямами лимонної й винної кислот спостерігають пляму неідентифікованої кислоти. Крім того, щавлева кислота, якщо вона наявна у винах, перебуває на старті, можливо — у суміші з іншими кислотами. Близько до старту в багатьох кріплених винах наявна пляма неідентифікованої кислоти. Також поблизу до фронту розчинника завжди виявляють молочну кислоту.

Слід констатувати, що типова хроматографічна картина плодово-ягідних вин характеризується відсутністю винної кислоти. Здебільшого у плодово-ягідних винах відсутня або виявляється у вигляді слідів неідентифікована кислота ($R_f = 0,2$), що чітко спостерігаємо у виноградних винах (розміщено на хроматограмі між лимонною і винною кислотами).

У більшості плодово-ягідних вин (із журавлини, червоної та чорної смородини, суниці, чорноплідної горобини, слив, аґрусу, малини та ін.) міститься доволі багато лимонної кислоти. Добре виявляється яблучна кислота (у яблучних винах вона наявна в значних кількостях). На відміну від виноградних, у плодово-ягідних винах спостерігаємо значний відсоток бурштинової кислоти; може бути виявлена адіпінова й одна чи дві неідентифіковані кислоти, розміщені між бурштиною та молочною кислотами.

Сукупність конкретних органічних кислот у виноградних і плодово-ягід-

них винах, що їх експерти виявляють методом хроматографії, дає змогу використовувати їх як диференційні ознаки у процесі встановлення природи вина. Зразки справжніх виноградних вин характеризуються високою концентрацією винної кислоти, наявної лише у виноградній продукції. У зразках плодово-ягідних вин, виготовлених із абрикосів, малини та слив, основною є яблучна кислота.

Під час дослідження виноградних вин домашнього приготування відсутність винної кислоти може слугувати доказом фальсифікації вина, тобто виготовлення його з виноградних вижимків, цукру, води. У таких винах відсутня також яблучна кислота.

Розглянутим методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту доволі складно досліджувати вина, що містять цукор, особливо коли його вміст значний. Тому дослідженню кріплених вин має передувати робота з виокремлення органічних кислот на іонообмінних смолах, після чого проводять хроматографування отриманих елюатів у тонкому шарі сорбенту.

Кольорові характеристики виноробної продукції доволі варіативні — залежно від типу вихідної сировини, технологічного виробництва, складу купажу. Цією особливістю користуються деякі недобросовісні виробники, часто застосовуючи дешевшу плодово-ягідну сировину для підфарбовування виноградних вин.

Натуральні харчові барвники отримують із рослинної сировини (квітів, листя, ягід, коренеплідів) і відходів на виноробних підприємствах та консервних заводах. Натуральні барвники найчастіше належать до каротиноїдів і флавоноїдів.

Синтетичні харчові барвники — складні органічні речовини, отримані хімічним методом. На відміну від

натуральних, вони не містять смакових речовин і вітамінів. Порівняно з натуральними, синтетичні барвники дають яскраві насичені тони, менш чутливі до умов зберігання. Неорганічні харчові барвники отримують із мінеральної сировини природного чи хімічного походження. До них належать деякі дрібнодисперсні метали й оксиди (гідроксиди) металів, аморфний вуглець (E152, E153), вуглекислий кальцій, а також синій пігмент (ультрамарин).

Однією з вимог до судової експертизи є обов'язкове підтвердження результатів аналізу не менш ніж двома достовірними методами, тому у своїй роботі ми розглядаємо варіант дослідження деяких синтетичних барвників із застосуванням методу тонкошарової хроматографії й ІЧ-спектроскопії. Об'єкти дослідження — експертні зразки синтетичних барвників: азорубін (кармуазин; E122), суміш — азорубін (E122) і понсо 4R (E124), жовтий «сонячний захід» (E110), тартразин (E102), зразки червоного вина «Марграні», сидру «Somersby» та «Somersby кавун», алкогольних напоїв «Стигла вишня» та «Персик». Також експерти приготували модельну суміш сидру «Somersby кавун» із синтетичними барвниками E122, E124.

Виявлення синтетичних барвників додаванням лужного розчину

Синтетичні барвники можна виявити додаванням лужного розчину (аміаку, соди) у кількості, що перевищує кількість напою. Зміна pH середовища призводить до зміни кольору натуральних барвників: червоного — на брудно-синій, фіолетового — на червоно-бурий. Якщо рідина має жовте, жовтогаряче або зелене забарвлення, то після додавання лугу суміші необхідно прокип'ятити. Такі барвники, як каротиноїди та хлорофіл, руйнуються. Водно-

час жовтий і жовтогарячий кольори зникають, а зелений перетворюється на бурий чи темно-зелений. Забарвлення синтетичних барвників у цих умовах не змінюється. Так, колір вина «Марграні» бордо в разі додавання розчину соди змінився на синьо-зелений, а насичено червоний колір модельної суміші (сидр «Somersby кавун» із синтетичними барвниками E122, E124) після додавання розчину соди не змінився (див. рис. 3). Проба сидру «Somersby кавун», у складі якого виробник зазначив цукровий колер III, змінила колір з рожевого на блідо-жовтий (майже безбарвний) із додаванням розчину соди (див. рис. 4).

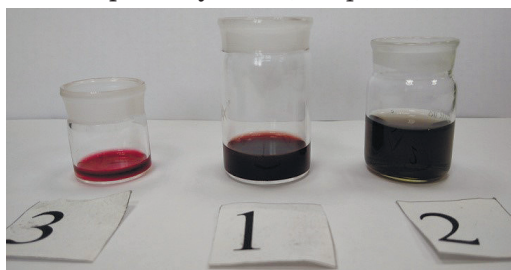


Рис. 3. 1 — червоне вино «Марграні»; 2 — червоне вино «Марграні» з додаванням содового розчину; 3 — проба суміші сидру «Somersby», E122, E124 з додаванням содового розчину



Рис. 4. 1 — проба сидру «Somersby кавун»; 2 — проба суміші «Somersby кавун» із додаванням содового розчину

Цей метод дає змогу на попередніх стадіях дослідження продуктів виноробства принципово та швидко дати відповідь на питання про наявність у їхньому складі синтетичних барвників.

Дослідження рідин на наявність синтетичних барвників методом тонкошарової хроматографії

Тонкошарову хроматографію (завдяки доступності, простоті й експресності) широко застосовують для аналізування барвників. Синтетичні барвники утворюють на хроматографічних пластинках добре помітні неозброєним оком кольорові плями, що допомагає експертів візуально оцінити здобуті результати.

Станом на сьогодні для більшості барвників неможливо дібрати універсальні умови розділення. Це пов'язано з тим, що харчові синтетичні барвники

мають близькі значення R_f , які щільно заповнюють майже весь можливий інтервал ($R_f = 0,10-0,95$), що є значною перешкодою для проведення тонкошарової хроматографії з високою роздільною здатністю.

Для визначення якісного складу індивідуальних і сумішевих синтетичних барвників дослідники використали такі системи:

- 1) н-пропанол — етилацетат — аміак — вода (10:3:3:0,1);
- 2) ізо-бутанол — етанол — аміак — вода (1:2:0,1:1).

Дві системи розчинників застосували для розділення барвників із близькими величинами хроматографічної рухливості, а також як референтні щодо один одного. Хроматографічні властивості барвників у різних системах наведено в табл. 2.

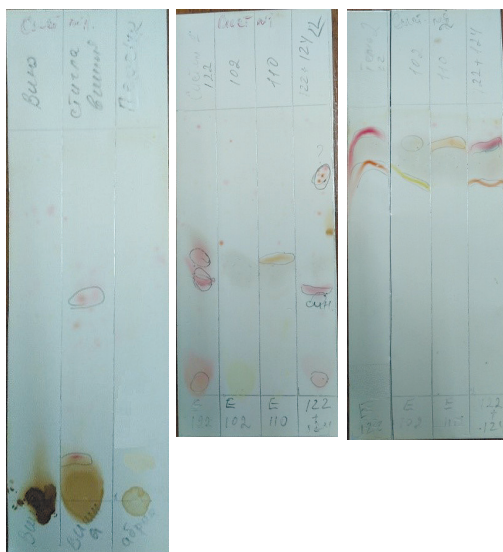
Таблиця 2

Хроматографічні властивості барвників у різних системах

Назва барвника	Система № 1		Система № 2	
	R_f	Колір хроматографічних зон	R_f	Колір хроматографічних зон
Азорубін (E122)	0,35	Малиновий	0,80	Помаранчевий
			0,92	Малиновий
Понсо 4R (E124)	0,76	Червоно-малиновий	0,84	Фіолетовий
Тартразин (E102)	0,11	Жовтий	0,75	Яскраво-жовтий
Жовтий «сонячний захід» (E110)	0,46	Жовтогарячий	0,82	Помаранчевий

Для перевірки достовірності методу було проведено дослідження: червоного вина «Марграні», алкогольних напоїв «Стигла вишня» та «Персик».

Хроматографування проводили в системі розчинників н-пропанол — етилацетат — аміак — вода (10:3:3:0,1): див. рис. 5а.



5а

5б

5в

Рис. 5. 5а) — хроматограма червоного вина «Марграні», алкогольних напоїв «Стигла вишня» і «Персик» (зліва направо) у системі елюентів № 1; 5б) — хроматограма синтетичних барвників E122, E102, E110, E122 + E124 (зліва направо) у системі елюентів № 1; 5в) — хроматограма синтетичних барвників E122, E102, E110, E122 + E124 (зліва направо) у системі елюентів № 2

У результаті дослідження встановлено, що:

- на хроматограмі з досліджуваним зразком червоного вина «Марграні» не міститься забарвлених зон, тобто будь-які барвники відсутні;
- на хроматограмах напою «Стигла вишня» проявилися плями помаранчевого й малинового кольору, які за кольором і хроматографічною рухливістю відповідають синтетичному барвнику азорубін (E122);
- на хроматограмі напою «Персик» проявилася пляма жовтого кольору, яка за кольором і хро-

матографічною рухливістю відповідає синтетичному барвнику тартразин (E102).

Наведений вище метод тонкошарової хроматографії потребує зразків для порівняння. За відсутності реперних зразків, отримання достовірної інформації про природу й компонентний склад досліджуваних барвників ускладнено, тому виникає потреба застосувати додаткові методи дослідження. Для виконання низки практичних завдань можна послуговуватися методом ІЧ-спектроскопії, який дає змогу ідентифікувати досліджуваний об'єкт за допомогою комп'ютерних інформаційно-пошукових систем, спектральних бібліотек і довідкової інформації. Для цього необхідна попередня підготовка проб, спрямована на виокремлення барвника з досліджуваної суміші.

Дослідження рідин на наявність синтетичних барвників методом ІЧ-спектроскопії

Підготовка проб. Для виокремлення синтетичних барвників використовують метод твердофазної екстракції з наступним упарюванням екстракту до сухого залишку. Спектри реєстрували на спектрофотометрі *NICOLET-380* приставка *SMARTPERFORMER* виробництва *Thermo Electron Corporation* (США) у стандартних умовах.

Параметри проведення аналізу:

- область вимірювання — 650—4000 cm^{-1} ;
- роздільна здатність — 4;
- швидкість запису — 0,6329;
- посилення — 4;
- кількість сканів — 32.

Отримані спектри аналізували, вивчаючи форму, положення й відносні інтенсивності характеристичних смуг поглинання за допомогою баз даних (електронних спектральних бібліотек),

а також довідкових матеріалів і спеціальної літератури. Водночас було доведено, що барвники різних типів відрізняються один від одного за ІЧ-спектром і можуть бути диференційовані.

Висновки

Доведено, що застосування в експертній практиці методів з виявлення комплексу основних органічних кислот, що перебувають у складі вин (щавлевої, лимонної, яблучної, бурштинової, адипінової, молочної, а також винної — як специфічної для виноградних вин), дало змогу не тільки встановити природу (походження) невідомої рідини, наданої на експертизу, а й диференціювати виноградні та плодово-ягідні вина в разі їх пересортиці або змішування.

Констатовано, що сукупність конкретних органічних кислот у виноградних і плодово-ягідних винах, які можна виявити за допомогою методу хроматографії, дає змогу використовувати їх як диференційні ознаки у процесі визначення природи вина. Зразки справжніх виноградних вин характеризуються високою концентрацією винної кислоти, наявної лише у виноградній продукції.

Доведено, що комплекс методів дослідження виноградних і плодово-ягідних вин, спрямованих на визначення наявності й ідентифікацію синтетичних барвників, дає змогу відповісти на питання експертиз про фальсифікацію продуктів виноробства шляхом забарвлення.

Research on Grape and Fruit and Berry Wines and Detection of their Falsification *Alla Klimchuk, Olha Bui,*

Jose Manuel Colodras, Olha Pashkova

Grape and fruit and berry wines were studied in order to detect signs of their falsification by adding synthetic dyes. It is noted that in the process of analysis (examination) of unknown

liquids provided for research, specialists must first of all establish the nature of such objects. It is possible to find out only after identifying the spectrum of features characteristic of the object in its actual state. The list of organic acids, which are components of grape and fruit and berry wines, was established experimentally; the possibility of determining organic acids in the analyzed samples was proven; signs of falsification of wines with the addition of dyes were given and methods of their detection were proposed. One of the cornerstone requirements for forensic examination is the mandatory confirmation of the results of analysis by at least two reliable methods, therefore, in the proposed scientific research, options for the study of some synthetic dyes using methods of thin-layer chromatography, IR spectroscopy and the addition of alkaline solutions are considered. It was established that the set of specific organic acids in grape and fruit and berry wines, which can be detected using the chromatography method, makes it possible to use them as differential signs in the process of establishing the nature of the wine. Samples of real grape wines are marked by a high concentration of tartaric acid, which is present only in grape products. It has been proven that the set of methods for studying grape and fruit and berry wines, aimed at determining the presence and identification of synthetic dyes, makes it possible to answer the questions posed by the examination on the falsification of winemaking products by coloring.

Keywords: organic acids; thin-layer chromatography; grape must; solvent systems; wine color; chromatographic mobility; synthetic dyes; sorting; falsification.

Фінансування

Це дослідження не отримало жодного спеціального гранту від фінансових установ у державному, комерційному чи некомерційному секторах.

Відмова від відповідальності

Засновники не грали жодної ролі у розробленні дослідження, добиранні й аналізу-

ванні даних, рішення про публікацію чи підготовку рукопису.

Учасники

Автори внесли свій внесок винятково в інтелектуальну дискусію, що є основою цього документа, дослідження судової практики, написання та редагування, і беруть на себе відповідальність за її зміст і тлумачення.

Декларація щодо конфлікту інтересів

Автори заявляють, що у них відсутній конфлікт інтересів.

References

- Ageeva, N. M., Guguchkina, T. I., Markovskii, M. G. (2002). Kriterii otsenki falsifitsirovannosti vinogradnykh vin [Criteria for assessing the falsification of grape wines]. *Izvestiia VUZov. Pishchevaia tekhnologiia*. № 2—3 [in Russian].
- Avenoza, A., Busto, J. H., Canal, N., Peregrina, J. M. (2006). Time course of the evolution of malic and lactic acids in the alcoholic and malolactic fermentation of grape must by quantitative ¹H NMR (qHNMR) spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 54. Is. 13. DOI: 10.1021/jf060778p.
- Babaeva, M. V., Panasiuk, A. L., Kuzmina, E. I. (2014). Sootnoshenie osnovnykh komponentov ehkstrakta krasnykh vin [The ratio of the main components of red wine extract]. *Vinodelie i vinogradarstvo*. № 1 [in Russian].
- Charters, St., Pettigrew, S. (2006). Conceptualizing product quality: the case of wine. *Marketing Theory*. V. 6. Is. 4. DOI: 10.1177/1470593106069932.
- Coelho, C., Bagala, F., Gougeon, R. D., Schmitt-Kopplin, Ph. (2016). Capillary Electrophoresis in Wine Science // *Methods in Molecular Biology*. Series Editor Walker J. M. MIMB, Vol. 1483. DOI: 10.1007/978-1-4939-6403-1_23.
- Eyéghe-Bickong, H. A., Alexandersson, E. O., Gouws, L. M., Young, Ph. R., Vivier, M. A. (2012). Optimisation of an HPLC method for the simultaneous quantification of the major sugars and organic acids in grapevine berries. *Journal of Chromatography B*. Vol. 885—886. DOI: 10.1016/j.jchromb.2011.12.011.
- Geiss, F. (1988). *Osnovy tonkosloinoi khromatografii* [Fundamentals of thin layer chromatography]: v 2-kh t. : per. s angl. / pod red. V. G. Berezkina. T. 1. Moskva [in Russian].
- Gerasimov, M. A. (1959). *Tekhnologiia vina* [Wine technology]. Moskva [in Russian].
- Gimenez-Gomez, P., Gutierrez-Capitan, M., Capdevila, F., Puig-Pujol, A., Fernandez-Sanchez, C., Jimenez-Jorquera, C. (2016). Monitoring of malolactic fermentation in wine using an electrochemical bienzymatic biosensor for L-lactate with long term stability. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 905. DOI: 10.016/j.aca.2015.11.032.
- Kishkovskii, Z. N., Merzhanian, A. A. (1984). *Tekhnologiia vina* [Wine technology]: uchebn. posob. dlia stud-v vuzov pishchev. prom. Moskva [in Russian].
- Markovskii, M. G. (2005). *Optimizatsiia opredeleniia organicheskikh kislot vina metodom kapilliarnogo ehlektroforeza* [Optimization of determination of organic acids in wine by capillary electrophoresis]. *Novatsii i ehfektivnost proizvodstvennykh protsessov v vinogradarstve i vinodelii*. T. 2 [in Russian].
- Markovskii, M. G. (2006). *Sovershenstvovanie tekhnologii i metodov otsenki kachestva vinogradnykh vin na osnove analiza i regulirovaniia ikh kislotnogo sostava* [Improving the technology and methods for assessing the quality of grape wines based on the analysis and regulation of their acid composition]: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Krasnodar [in Russian].
- Nilov, V. I., Skurikhin, I. M. (1967). *Khimiia vinodeliia* [The Chemistry of Winemaking]. 2-e izd., dop. i pererab. Moskva [in Russian].
- Novoa-Diaz, D., Rodriqez-Nogales, J. M., Fernandez-Fernandez, E., Vila-Crespo, J., Garcia-Alvarez, J., Amer, M. A. & all. (2014). Ultrasonic monitoring of malolactic fermentation in red wines. *Ultrasonics*. Vol. 54. Is. 6. DOI: 10.1016/j.ultras.2014.04.004.
- Perez-Ruiz, T., Martinez-Lozano, C., Tomas, V., Martin, J. (2004). High-performance liquid chromatographic separation of citric, lactic, malic, oxalic and tartaric acids using a post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. *Journal of*

- Chromatography A*. Vol. 1026. Is. 1–2. DOI: [10.1016/j.chroma.2003.10.130](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.130).
- Regmi, U., Palma, M., Barroso, C. G. (2012). Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 732. DOI: [10.1016/j.aca.2011.11.009](https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.009).
- Samarasekara, D., Hill, C., Misna, D. (2018). Analysis and Identification of Major Organic Acids in Wine and Fruit Juices by Paper Chromatography. *Journal of Chemical Education*. Vol. 95. Is. 9. DOI: [10.1021/acs.jchemed.8b00129](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00129).
- Zotov, A. N., Anikina, N. S., Zinkevich, Eh. L. (2013). Sistema kontrolya kachestva vina v stranakh starogo i novogo sveta [Wine quality control system in the countries of the Old and New Worlds]. *Formirovanie natsionalnoi sistemy kachestva vinoproduksii : mezhdunar. forum*. Odessa [in Russian].
- Клімчук, А., Буй, О., Колодрас, Х. М., Пашкова, О. (2022). Дослідження виноградних і плодово-ягідних вин та виявлення їх фальсифікації. *Теорія та практика судової експертизи і криміналістики*. Вип. 2 (27). С. 89–102. DOI: [10.32353/khrife.2.2022.07](https://doi.org/10.32353/khrife.2.2022.07).