

Вітчизняні вина – оцінка на “4-”

Продукт унікального складу

Натуральне вино не дарма вважають ліками від багатьох хвороб: хіміки відносять його до числа природних напоїв, найбільш багатих на вміст антиоксидантів. Встановлено, що найбільше таких сполук у червоних винах, а із числа останніх – у отриманих із сортів винограду Мерло та Каберне-Совіньон. Вина цих сортів у великій кількості виготовляють у світі і в Україні також: в таких регіонах як Крим та Закарпаття.

Завдяки рекламі та вдалим маркетинговим заходам постачальників зарубіжного товару, одними з кращих у світі вітчизняний споживач вважає вина та коньяки (бренді) походження Франції, Іспанії, Італії та Молдови (що дозволяє їх продавати надто дорого). Чим же, з точки зору хімічного складу, “кращі” вина відрізняються від “гірших”, а останні – від так званих “шмурдяків”, що є звичайними підробками?

Питання не просте хоча б тому, що у вині міститься близько 300 різноманітних біологічно активних сполук, які можна виявляти за допомогою такого обладнання, як комп’ютеризовані рідинні та газові хроматографи – прилади, що за ціною “наздоганяють” новітні моделі авто Mercedes, а за рівнем технологій – винищувачі 5-го покоління. Зрозуміло, що і вартість питання тут перевищує \$100000. Тож відомі іноземні виробники елітних вин зазвичай обмежуються тим, що звужують аналіз до одного класу сполук – антиоксидантів. Проте нікому в Україні не спадало на думку дізнатися про вміст, зокрема, поліфенольних антиоксидантів та порівняти склад вин вітчизняного виробництва з іноземними. Нещодавно (до речі за власний коштів!) таке неупереджене дослідження виконали вітчизняні хіміки з Київського національного університету ім. Тараса Шевченка під керівництвом професора Володимира Зайцева. Поштовхом до нього став вислів голлівудської кінозіркі Жана-Клода Ван Дамма (Jean-Claude Van Damme) під час його перебування в Києві про те, що українське вино, як і дівчата, перевершують французьких. Щось подібне казали і Жерар Депардьє (Gerard Xavier Marcel Depardieu), і П’єр Рішар (Pierre Richard) під час їхніх відвідин Києва... Що це, звичайна ввічливість гостей, чи констатація фактів? Тож може ми недооцінюємо власні надбання?

Кому на В.Е.Р.Х? Бажаючих нема....

Розповідає Вікторія Халаф, керівник дослідницького проекту:

“Антиоксиданти, в першу чергу, містяться в різних свіжих фруктах – чорниці, винограді, журавлині, горобині, чорноплідній горобині, смородині, гранатах, мангостині, а також продуктах, виготовлених з них (свіжих соках, настоях і настоянках типу холодного чаю, морсу та ін.). Всі вони мають кислий або кисло-солодкий смак і червоний (червонувато-синій, синій) колір. Серед інших напоїв, що містять антиоксиданти – какао, червоне вино, зелений і, меншою мірою, – чорний чай. Бразильська (південноамериканська) ягода асаї – чемпіон серед інших добре відомих антиоксидант-вмісних фруктів, оскільки містить у 10 разів більше таких сполук, ніж, наприклад, журавлина... Цей супер-фрукт вивчав доктор Alexander Schauss, а доктори Judy Berry та John W. Henderson розробили технологію визначення за допомогою ВЕРХ (ВисокоЕфективна Рідинна Хроматографія) на установці “Agilent 1200” всіх 19 (!) поліфенолів-антиоксидантів, що присутні в червоних винах: галової кислоти, епігаллокатехіну, хлорогенової кислоти, катехіну, кавової (кофеїнової) кислоти, епікатехіну, епігаллокатехіна галату, р-кумарової кислоти, ферулової кислоти, m-кумарової кислоти, o-кумарової кислоти, кверцитрину, міріцетину, ресвератролу, моріну, кверцетину, нарінгеніну, апігеніну і кемпферолу”.

Андрій Лазаренко

к.х.н.
Хімічний факультет,
Київський національний
університет
імені Тараса Шевченка



Таблиця 1. Назви та деякі характеристики аналізованих вин

#	ТМ	Назва	Рік урожаю	Міцність	Сорт винограду	Країна-виробник	Вік вина, років
1	Кримське марочне	“Каберне”	2010	9,3–13%	Каберне-Совіньйон	Україна	1
2	Шабо	“Каберне”	2010	9,5–13%	Каберне-Совіньйон	Україна	1
3	Таругинські вина	“Каберне”	2009	10–13%	Каберне-Совіньйон	Україна	2
4	Инкерман	“Мерло-Каберне”	2009	10–12%	Каберне-Совіньйон	Україна	2
5	Инкерман	“Шато Руж”	2009	10–13%	Каберне-Совіньйон	Україна	2
6	Сгісова	“Мерло”	2010	9,5%	Мерло	Молдова	1
7	Chateau Larroque	“Bordeaux” (“Бордо”)	2005	16–18°	Мерло	Франсе	6
8	Вина Гулієвих	“Каберне-селект”	2009	10–13%	Каберне	Україна	2
9	Вина Гулієвих	“Мерло-селект”	2009	8–10%	Мерло	Україна	2
10	Вина Гулієвих	“Каберне”	2005	16–18%	Каберне-Совіньйон	Україна	6

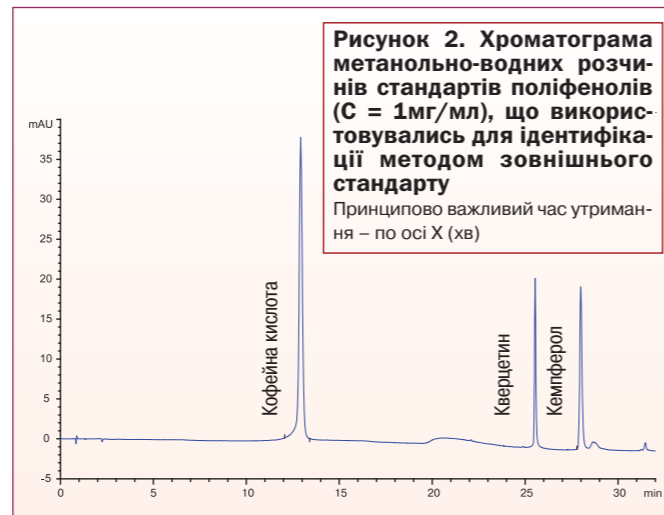
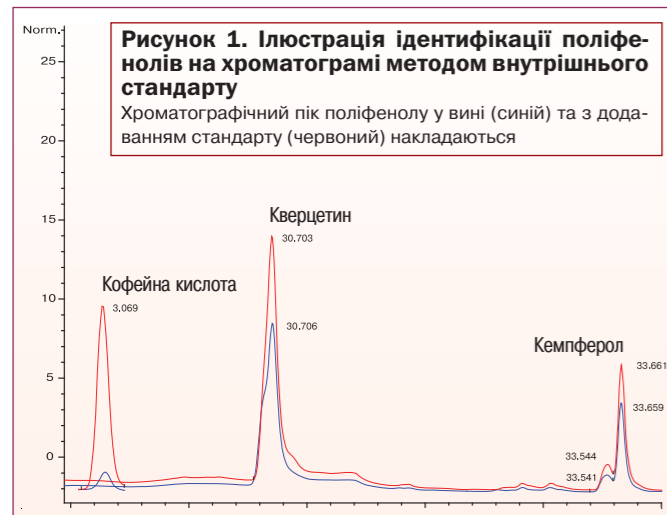
Протягом кількомісячного дослідження науковці опрацювали вітчизняні вина ряду сортів (таблиця 1) з метою виявлення та ідентифікації поліфенольних сполук за технологією ВЕРХ та спектральними даними. Зауважимо, що всі вина купувалися в торговій мережі, окрім “Вина Гулієвих”, наданого виробником. У свою чергу, численні виробники відмовилися надавати свої зразки для дослідження, мотивуючи це тим, що порівняльний аналіз якості їм не потрібен, оскільки на продажі продукції ніяк не позначиться: “споживач “ведеться” на медалі на пляшці, а не на ВЕРХ”. І це було дивно – медалі на виставках – це одне, але справжню їх ціну винороби знають добре. Та й безкоштовно такий аналіз ніхто в світі не робить, не кажучи про те, що не у кожного виноробника в Україні є персонал, який вміє працювати за технологією ВЕРХ на обладнання Agilent, не кажучи вже про сам прилад.

Методи та технології

За словами виконавця дослідження, Анни Баглай, ідентифікацію поліфенолів за Berry-Henderson проводили із застосуванням внутрішнього/зовнішнього стандартів (рисунок 1 та 2). Їх принцип у тому, що час виходу різних сполук через хроматографічну капілярну колонку різний, а для підтвердження їхнього походження слід зіставляти їх за часом виходу з речовинами (стандарти), для яких відомі такі показники. Стандарти ж можна вимірювати окремо, а можна – добавляти у вино, яке досліджується. І тоді піки речовин співпадають (рисунок 1). “Проте, з-за багатоконпонентності складу вина, навіть в обраних нами оптимальних умовах хроматографічного розділення та детектування, деякі з речовин нами розділити так і не вдалося. На хроматограмах (рисунок 3) видно, що деякі сполуки за часом виходу 20–25 хвилин елюються з недостатнім розділенням”.

Результати

Встановлено, що вина різних товарних форм (виробників) одного і того ж сорту загалом суттєво не відрізняються за складом фенольних сполук. Також знайдено, що у склад всіх зразків вина входять заважаючі сполуки, що мають більш високі часи утримання, ніж кофейна кислота, і розділення яких більш повно досягти не вдалося. Ці сполуки мають вищу молекулярну масу і відносяться до антоціанідинів та проантоціанідинів, що забезпечують колір вина, і сигнали яких “накладаються” на сигнали інших поліфенолів. Тому співставлення різних вин з різними індивідуальними графіками-хроматограмами робили за вмістом тільки трьох поліфенолів – кофейної кислоти, кверцетину та камферолу. Результати наведено в таблиці 2. Визначений вміст поліфенолів було порівняно із вмістом у кількох зразках вин інших країн. За вмістом, наприклад, кверцетину,

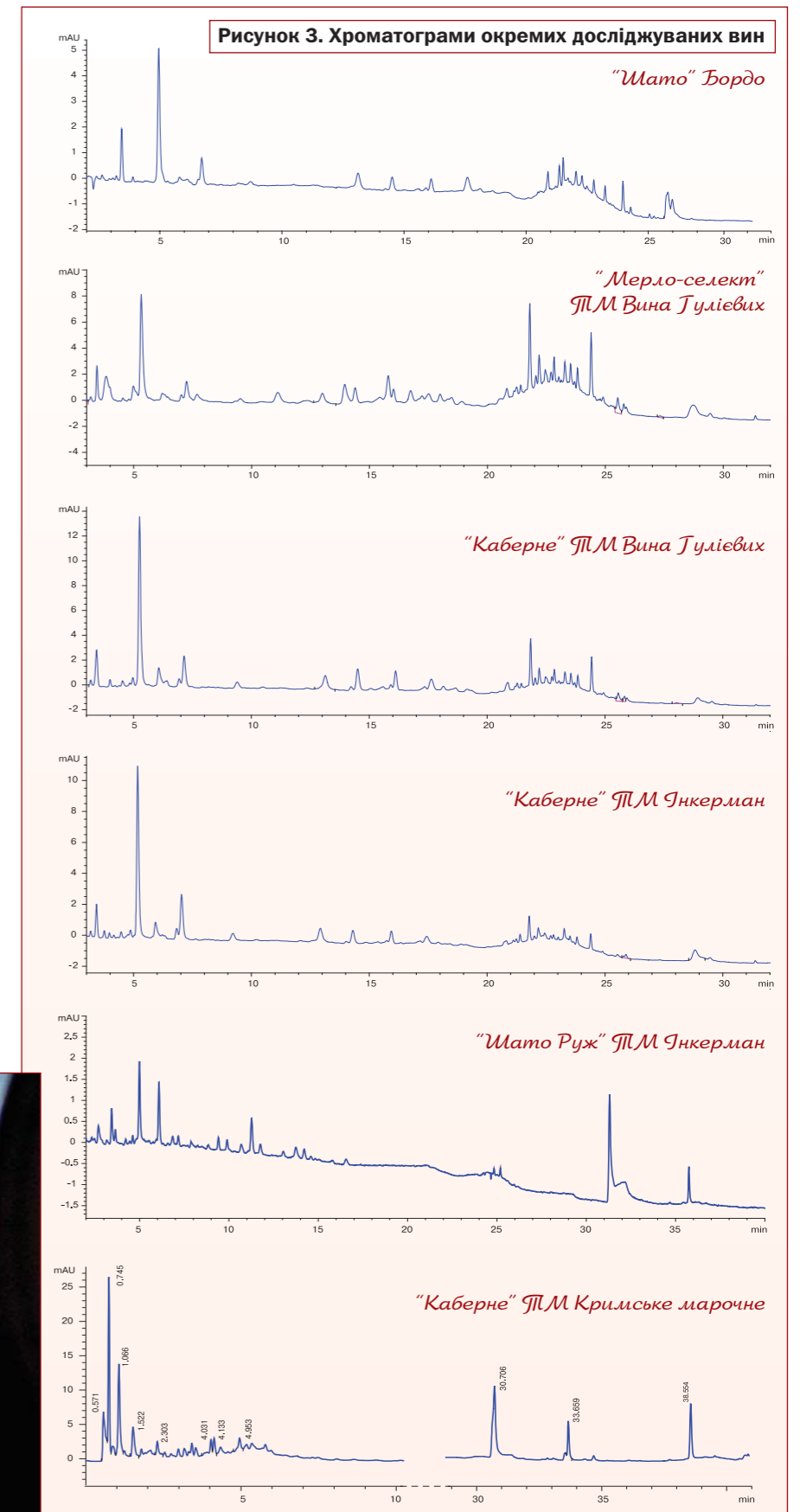


що є одним з найважливіших антиоксидантів, вина України входять до області діаграми №1 і їх можна зіставити з винами Чехії, Болгарії, загалом Центральної Європи та Канади, в той час як піддані аналізу вина Франції та Молдови мають дещо вищий вміст та входять у область діаграми №2 (рисунок 4). За цими показниками вітчизняна продукція заслуговує на оцінку “4 з мінусом”.

Діапазони величин масових концентрацій фенольних сполук, хроматографічно визначених у винах різних країн світу, наведено у таблиці 3.

Надалі методом твердофазної екстракції (ТФЕ) із вина вилучали “заважаючі” барвники – сполуки антоціанідинової та проантоціанідинової природи, з подальшим більш повним їх розділенням. Хоча ці сполуки не є корисними для людини, але їх кількість та склад для кожного вина унікальні – це дозволяє визначати підробки. Рисунок 5 показує хроматограми досліджуваних вин до та після ТФ-екстрагування.

Анна Баглай пояснює: “Елюючи спочатку флавоноли, катехіни та фенолокислоти, що є індикаторами якості та корисних властивостей вина, а потім барвники (антоціанідини, проантоціаніди), ми можемо говорити про вік та умови зберігання будь-якого вина. А використовуючи створений твердофазний реагент для відокремлення барвників, ми зможемо в майбутньому визначати через кількість та природу барвників технологічні особливості процесу дозрівання вин. Але наразі ми стикаємося з проблемою відсутності відповідних стандартів та небажанням наших виробників надавати виноматеріали...”



Таблиця 2. Результати хроматографічного визначення вмісту фенольних сполук у досліджуваних зразках вина, мг/л

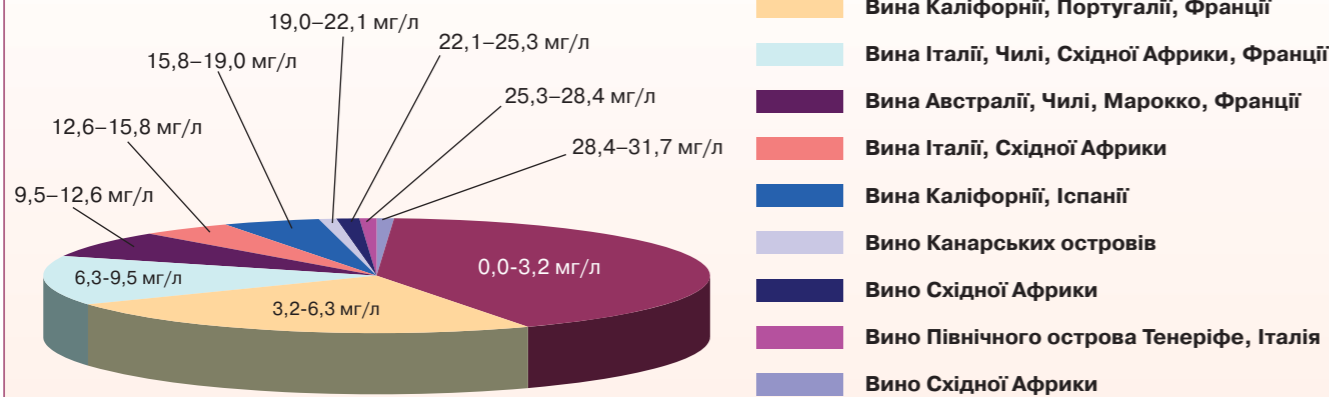
#	Назва вина	Кофейна кислота	Кверцетин	Камферол
1	Бордо "Шато"	27,32	6,53	–
2	Крікова "Мерло"	23,47	3,58	0,25
3	Вина Гулієвих "Каберне"	25,24	2,66	0,56
4	Вина Гулієвих "Каберне-селект"	17,91	2,72	0,13
5	Вина Гулієвих "Мерло-селект"	18,62	1,39	0,14
6	Шабо "Каберне"	22,13	1,05	0,11
7	Тарутинські вина "Каберне"	23,52	3,41	0,12
8	Кримське марочне "Каберне"	18,48	1,03	0,11
9	Інкерман "Шато Руж"	14,06	1,84	0,08
10	Інкерман "Мерло Качинське"	10,45	2,54	0,19



Таблиця 3. Масові концентрації фенольних сполук у винах різних країн світу, мг/л

Назва сполуки	Вміст сполуки у винах різних країн, мг/л
Кофейна кислота	0–77,0
Кверцетин	0–31,7
Камферол	0–3,6

Рисунок 4. Розподіл концентрації кверцетину у червоних винах різних країн



Перспективи

Науковці дуже обережні в своїх висновках стосовно якості вин. Професор Володимир Зайцев зазначає наступне. Якість вина – категорія суб'єктивна. Об'єктивними є вміст у вині тих чи інших компонентів. І стосовно цього ми можемо сказати, що при порівнянні вин різних виробників у межах одного і того ж сорту винограду було виявлено, що найбільша кількість корисних для людини фенольних сполук міститься у французькому вині Шато Бордо та молдовському "Мерло" Крікова. Найменша ж кількість

міститься в українських винах ТМ Інкерман. Але в цілому, якість українських вин щодо вмісту антиоксидантів, не гірша ніж у вин Болгарії, Чехії та загалом Центральної Європи. Для детальних висновків потрібно досліджувати бібліотеку зразків вин, а для цього нам потрібні фінансування і зацікавленість у роботі з боку виробників. Сьогодні нами створено новий твердофазний реагент на основі різнолігандних комплексів заліза (III) (на основі іонів заліза, закріплені на кремнеземі, модифікованому АДФК).

За допомогою цього відокремлено сполуки антоціанідинові та проантоціанідинові природи (що визначають вік вина) від флавонолів (що є антиоксидантами та визначають якість вина) та фенолокислот. Цікавим є те, що методом ТФЕ з використанням запропонованого реагенту можна очищати й переводити в іншу матрицю такий складний об'єкт, як вино. Тобто робити на основі вин більш біологічно-цінні та лікувальні напої. Можливо, ми "стоїмо на порозі" нової революції в промисловості виробництва напоїв.



У боротьбі за покупця

Для чого ж може застосовуватися технологія ВЕРХ щодо вин вже сьогодні – це для боротьби з підробками елітних марок продукту.

Володимир Зайцев. Кількість підроблених вин збільшується разом зі зростанням ринку предметів розкоші. Колекціонери і перекупники можуть легко заплатити за пляшку якісного рідкісного вина USD 1000 і більше. Але кінцеві покупці все частіше сумніваються, чи справжній продукт вони купують. За підрахунками журналу Wine Spectator, до 5% вина, що продається на аукціонах, може бути підробленим. Аукціонні будинки відповідають, що проводять ретельну перевірку, щоб упевнитися, що вино, яке вони продають, справжнє. Але і продавці підробленої продукції стають все більш винахідливими. І скандали з підробками не змогли стримати бурхливий ріст ринку. Виручка компанії аукціону з елітних вин Zachys в 2010 році досягла рекордної позначки USD 35 млн. У минулому році побив рекорд і Christie's, продавши вина на USD 58 млн. На вино доводиться дедалі більша частина виручки і у інших аукціонних компаній. У числі гучних інцидентів, пов'язаних з торгівлею підробленим вином,

виявленим методом ВЕРХ – арешт італійською владою 20 000 пляшок тосканського Sassicaia врожаю 1995 року. Цим методом були виявлені підроблені партії французького Chateau Mouton Rothschild (що в київських ресторанах коштує 16 000 грн за пляшку) і австралійського Penfolds Grange.

Отже, єдина пляшка вина може коштувати на аукціоні кілька десятків тисяч доларів. Тож не дивно, що підробка вин перетворилася на прибутковий бізнес. І ніхто не може сказати, скільки фальсифікатів зберігається у підвалах колекціонерів. Але, безсумнівно, ця кількість безперервно зростає. А тому серйозні аукціонні дома і торговельні організації намагаються убезпечити своїх клієнтів. Так, наприклад, лондонський торговий дім Antique Wine Company докладає усіх зусиль, щоб захистити покупців. Зокрема, кілька років тому тут була виставлена на продаж колекція Chateau Lafite Rothschild, що складалася з 48 пляшок (деякі вина були старше 200 років), а очікувана сума продажу коливалася між двома і трьома мільйонами доларів. Щоб переконатися, що вино, датоване 1787 роком, не було розлите в 1987 році, торговий дім за свій рахунок ініціював складне ВЕРХ-дослідження вартістю понад \$ 200 000. Це є дійсні інвестиції у довіру своїх клієнтів!

Раніше "на слуху" були вина лише 50–60 виробників, які постійно підробляли вінтаж топових виробників з Бордо і Бургундії, іноді Sassicaia. Останнім часом все частіше і частіше професійні дегустатори вин закінчують досить жалюгідно: вина не відповідають очікуванням дегустаторів. Пояснення просте – представлені зразки виявляються фальшивими. Фальсифікації виявляються на різних рівнях: як на стадії виробництва, так і перепродажу. Наприклад, італійська фінансова поліція після ВЕРХ-аналізу заарештувала в минулому році 11 осіб – членів банди і за сумісництвом представників однієї дуже поважної фірми. За два роки вони продали в різні європейські країни близько 900 тисяч пляшок вина з фальшивими етикетками, на яких значилися вина категорій DOC і DOCG. Замість К'янти і Амароне в пляшках було дешеве столове вино. Сьогодні великі гроші коштують також вина Каліфорнії і Австралії, тому варто чекати швидкої появи їх "двійників" в Україні. Іноземні ЗМІ пишуть про підробки під Penfolds' Grange, культові вина Каліфорнії – Screaming Eagle і Grace Family.

Тож у фальсифікаторів величезне поле діяльності... і тільки одна небезпека – ВЕРХ.