

ANALIZA WYBRANYCH PARAMETROW JAKOŚCIOWYCH I ZDROWOTNYCH WIN PODKARPACKICH

*Maciej Bilek¹⁾, Agnieszka Ozimek¹⁾, Kinga Stawarczyk²⁾, Marcin Pieniążek¹⁾,
Rafał Pieniążek*

¹⁾ Wydziałowe Laboratorium Analiz Zdrowotności Środowiska i Materiałów Pochodzenia Rolniczego, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski, autor korespondencyjny – Maciej Bilek, mbilek@univ.rzeszow.pl

²⁾ Zakład Botaniki i Biotechnologii Roślin Użytkowych, Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych, Uniwersytet Rzeszowski

Streszczenie. Celem niniejszej pracy była analiza wybranych parametrów win wyprodukowanych na Podkarpaciu. Próbki pozyskano podczas Galicyjskiego Festiwalu Win (Rzeszów, 22-24 czerwca 2013). Wina zostały przebadane pod kątem najczęściej określanych parametrów: odczynu, przewodności elektrolitycznej, zawartości wybranych pierwiastków metalicznych, cukrów oraz wybranych anionów. Uzyskane wartości nie odbiegają znacząco od wyników badań win zagranicznych. Uwagę zwraca znacznie niższa niż w przypadku win z różnych regionów świata zawartość fluorków w winach podkarpackich oraz niższe stężenia wybranych składników mineralnych (miedź i żelazo). Badania regionalnych produktów powinny być prowadzone regularnie, a możliwości, jakie posiadają laboratoria podkarpackich uczelni wyższych, stwarzają dogodne warunki do nawiązania współpracy z producentami win.

Słowa kluczowe: wina, Podkarpacie, HPLC, HPIC, AAS

WSTĘP

W Polsce od niedawna obserwujemy wyraźny wzrost zainteresowania winem, kulturą jego spożywania oraz zwyczajami, jakie panują w krajach słynących z produkcji tego napoju [1, 2, 3]. Uwaga, jaką poświęca się winom, przekłada się także na wzrost zainteresowania uprawą winorośli oraz zakładanie wielkopowierzchniowych winnic. Województwo podkarpackie ze względu na swój podgórski teren, łagodne stoki, gliniastą glebę, upalne lata oraz słoneczne jesienie, stało się jednym z najatrakcyjniejszych regionów w Polsce do zakładania winnic oraz prowadzenia turystyki winiarskiej tzw. enoturystyki, polegającej na wytyczaniu tzw. „szlaków win”, organizowaniu degustacji i szkoleń z zakresu produkcji tych napojów [7, 8]. Na Podkarpaciu z roku na rok liczba gospodarstw rolnych zajmujących się uprawą winorośli wzrasta, podobnie jak jakość produkowanego przez nie wina [1, 4, 5, 6]. W związku z tym staje się koniecznym prowadzenie wnikliwych badań win regionalnych, które będą potwierdzały ich jakość oraz zapewniały bezpieczeństwo spożywania.

Celem niniejszej pracy było określenie metodami analizy instrumentalnej podstawowych parametrów win, takich jak zawartość cukrów i składników mineralnych.

METODYKA

Próbki win podkarpackich pozyskano w czasie Galicyjskiego Festiwalu Win, który odbywał się w dniach 22-24 czerwca w Rzeszowie. Pobrano pięć próbek win lokalnych, pochodzących z czterech winnic. Próbki pobierano tuż po otwarciu butelek do 10-mililitrowych sterylnych plastikowych pojemników i przewieziono do Wydziałowego Laboratorium Analiz Zdrowotności Środowiska i Materiałów Pochodzenia Rolniczego Wydziału Biologiczno-Rolniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego, gdzie przechowywano je w temperaturze -21°C.

Po rozmrożeniu próbki poddano analizie uwzględniając dotychczas prowadzone prace analityczne nad winami. Badania prowadzono z wykorzystaniem klasycznego wysokosprawnego chromatografu cieczowego [9, 10, 11], płomieniowego spektrofotometru absorpcji atomowej [12, 13, 14], chromatografu jonowego [15, 16] oraz pH-metru i konduktometru. Przebadane zostały parametry odpowiadające za jakość wina (zawartość cukrów) oraz za jego zdrowotność (zawartość składników mineralnych). Podjęto również próbę zestawienia uzyskanych wyników z wynikami badań innych win, które prowadzone były w Wydziałowym Laboratorium. Wyniki odniesiono do przebadanej partii rzadkich win, pochodzących z włoskiego Piemontu oraz do partii win z różnych regionów winiarskich całego świata.

Tabela 1. Wina pobrane do analizy.
Table 1. Samples of wine taken for analysis.

Producent wina <i>Wine producer</i>	Winobranie <i>Vintage</i>	Szczep <i>Wine strain</i>	Opis <i>Description</i>
<i>Winnica Mieszko, Dębica</i>	2012	Sibera	Wino białe
<i>Winnica Łany, Rzeszów</i>	2012	Jutrzenka	Wino różowe
<i>Winnica Mazurak, Błażowa</i>	2012	Chorleon	Wino różowe
<i>Winnica Melancholia, Iwierzycze</i>	2012	Rondo, regent	Wino czerwone
<i>Winnica Mieszko, Dębica</i>	2012	Regent	Wino czerwone

Wartość pH oznaczano potencjometrycznie, miernikiem wieloparametrowym Elmetron CX-701. Przewodność elektrolityczną wyznaczano konduktometrycznie, przy pomocy miernika wieloparametrowego Elmetron CX-701. Analizę zawartości mikro- i makroelementów w badanych winach przeprowadzono przy użyciu płomieniowego spektrofotometru absorpcji atomowej (F-AAS) Hitachi Z-2000 według własnej procedury analitycznej. Analizę zawartości anionów nieorganicznych w winach prowadzono metodą chromatografii jonowej w oparciu o własną, zwalidowaną procedurę analityczną. Do analiz stosowano chromatograf jonowy Dionex ICS 1000 z detekcją konduktometryczną. Do analiz zawartości fruktozy, glukozy i sacharozy w badanych winach zastosowano wysokosprawną chromatograf cieczowy firmy Varian, składający się z dwóch pomp wysokociśnieniowych Varian LC 212, autosamplera Varian ProStar 410, ewaporacyjnego detektora promieniowania rozproszonego Varian ELSD 385 LC oraz modułu integrującego Varian Star 800. Zastosowano własną, zwalidowaną procedurę analityczną.

WYNIKI BADAN

Wartość pH badanych win mieściła się w zakresie od 3,3 dla białego wina z dębickiej winnicy Mieszko do 4,46 dla wytrawnego, różowego wina z winnicy Mazurak w Błażowej. Znacznie większe różnice odnotowano dla przewodności elektrolitycznej; najniższą (0,373 mS/cm) stwierdzono w przypadku wytrawnego wina różowego z błażowskiej winnicy Mazurak, zaś najwyższą (1,09 mS/cm) dla półwytrawnego wina różowego z rzeszowskiej winnicy Łany.

W pobranych do badania winach oznaczona została zawartość wybranych pierwiastków metalicznych. Wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość wybranych składników mineralnych w badanych winach.

Table 2. Content of mineral compounds in the analyzed wines.

Nazwa wina <i>Name of wine</i>	Mg (n=3) [mg·l ⁻¹] ±SD	Ca (n=3) [mg·l ⁻¹] ±SD	Cu (n=3) [mg·l ⁻¹] ±SD	Zn (n=3) [mg·l ⁻¹] ±SD	Fe (n=3) [mg·l ⁻¹] ±SD
<i>Winnica Mieszko</i>	84±<0,01	21,43±<0,01	n.o.*.	n.o.	n.o.
<i>Winnica Łany</i>	65±<0,01	90,23±0,36	0,19±<0,01	1,26±<0,01	0,81±0<0,01
<i>Winnica Mazurak</i>	119,7 ±<0,01	34,44±<0,01	0,05±<0,01	0,24±<0,01	0,86±0<0,01
<i>Winnica Melancholia</i>	41,7±0,6	55,43±0,26	0,03±<0,01	0,28±<0,01	0,95±0<0,01
<i>Winnica Mieszko</i>	90,7±0,6	50,96±0,15	0,07±<0,01	0,46±<0,01	1,22±0<0,01

n.o. – nie oznaczono, *not detected*

Do zbadania zawartości anionów w winach zastosowano metodę chromatografii jonowej. Jednak z wyjątkiem fluorków nie uzyskano zadowalających rozdzielonych chromatograficznych. Uwidaczniała się uniemożliwiająca oznaczenia ilościowe koelucja siarczanów i chlorków z niezidentyfikowanymi anionami organicznymi. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zawartość oznaczonych anionów w badanych winach.

Table 3. Content of inorganic anions in the analyzed wines

Nazwa wina <i>Name of wine</i>	Fluorki <i>Fluoride</i> (n=3) [mg·l ⁻¹] ± SD	Chlorki <i>Chloride</i> (n=3) [mg·l ⁻¹] ± SD	Siarczany <i>Sulfates</i> (n=3) [mg·l ⁻¹] ± SD
<i>Winnica Mieszko</i>	17,41 ± 0,18	47,68 ± 0,13	n.o.
<i>Winnica Łany</i>	34,45 ± 0,46	270,17 ± 1,56	262,61 ± 1,45
<i>Winnica Mazurak</i>	33,87 ± 0,49	n.o.*.	188,87 ± 0,23
<i>Winnica Melancholia</i>	34,45 ± 0,6	n.o.	243,62 ± 1,36
<i>Winnica Mieszko</i>	89,71 ± 1,29	n.o.	192,66 ± 2,26

n.o – nie oznaczono, *not detected*

W badanych winach określone zostało także stężenie cukrów prostych – fruktozy i glukozy oraz dwucukru sacharozy. Wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zawartość glukozy, fruktozy i sacharozy w badanych winach.

Table 4. Content of glucose, fructose and sucrose in the analyzed wines.

Nazwa wina <i>Name of wine</i>	Fruktoza <i>Fructose</i> (n=3) [g·l ⁻¹] ± SD	Glukoza <i>Glucose</i> (n=3) [g·l ⁻¹] ± SD	Sacharoza <i>Sucrose</i> (n=3) [g·l ⁻¹] ± SD	Suma cukrów <i>Total sugars</i> [g·l ⁻¹]
<i>Winnica Mieszko</i>	Poniżej LOQ	Poniżej LOQ	1,02 ± 0,007	1,02
<i>Winnica Łany</i>	Poniżej LOQ	2,89 ± 0,095	0,785 ± 0,009	3,67
<i>Winnica Mazurak</i>	1,402 ± 0,049	0,895 ± 0,024	0,906 ± 0,022	3,2
<i>Winnica Melancholia</i>	67,2 ± 0,299	72,468 ± 0,308	4,684 ± 0,079	144
<i>Winnica Mieszko</i>	Poniżej LOQ	Poniżej LOQ	0,962 ± 0,002	0,96

DYSKUSJA WYNIKÓW

Nie stwierdzono zależności pomiędzy wartością przewodności elektrolitycznej i wartością pH, a kolorem wina. Tymczasem w przypadku badanej serii ośmiu win piemonckich odnotowano zależność z której wynikało, że wina białe mają najmniejszą wartość przewodności i najmniejszą wartość pH. W porównaniu z badanymi w Wydziałowym Laboratorium winami piemonckimi w zawartości wybranych pierwiastków metalicznych w winach podkarpackich uwagę zwracają znacznie mniejsze stężenia miedzi i żelaza. Spośród pięciu badanych win podkarpackich w czterech stwierdzono zakres stężeń miedzi od 0,031 do 0,195 mg·l⁻¹, zaś w partii ośmiu badanych win włoskich stężenia wahały się pomiędzy 0,334 a 0,883 mg·l⁻¹. W winach podkarpackich odnotowano stężenia żelaza pomiędzy 0,81 mg·l⁻¹, a 1,22 mg·l⁻¹, zaś we włoskich – od 0,82 do 2,72 mg·l⁻¹. Natomiast bardzo podobne rezultaty uzyskano dla win podkarpackich i przebadanej partii win włoskich pod względem zawartości wapnia, magnezu i cynku, z tym wyjątkiem, że jedno z badanych win podkarpackich wyróżniało się kilkukrotnie wyższą zawartością cynku (1,26 mg·l⁻¹) od innych win z tego regionu (zakres 0,24–0,46 mg·l⁻¹) oraz od win piemonckich (zakres 0,23–0,37 mg·l⁻¹). Wino to, półwytrawne wino różowe z rzeszowskiej winnicy Łany, odznaczało się ponadto wysoką zawartością wapnia – 90 mg·l⁻¹ (pozostałe wina podkarpackie w zakresie 21–55 mg·l⁻¹) i miedzi – 0,195 mg·l⁻¹ (reszta win w zakresie 0,031 do 0,057 mg·l⁻¹). Biorąc pod uwagę aktualne zalecenia Instytutu Żywności i Żywienia wino to stanowić może w codziennej diecie cenne źródło dwóch składników mineralnych: cynku i miedzi. Zalecane dobowe spożycie cynku wynosi od 8 mg u kobiet do 11 mg u mężczyzn. Stumililitrowa porcja wina podkarpackiego z winnicy Łany mogłaby dostarczać zatem od 1,1% zalecanego spożycia u mężczyzn do 1,5% zalecanego spożycia u kobiet. Natomiast zalecane dzienne spożycie miedzi wynosi 0,9 mg, zarówno u kobiet, jak i u mężczyzn. Różowe wino półwytrawne z winnicy Łany w stumililitrowej porcji realizowałoby więc 2,2% zalecanego dziennego spożycia. [17].

Przedstawione w tabeli wyniki zawartości anionów nieorganicznych, odniesione do niepublikowanych wyników badań własnych win z Piemontu, wskazują na odrębność win podkarpackich. Stężenia fluorków w przebadanych w Wydziałowym Laboratorium czerwonych winach piemonckich wynosiły średnio od 120 do 212 mg·l⁻¹. Za potencjalnie szkodliwą dla organizmu ludzkiego uznaje się już dawkę od 0,2 mg/kg m.c. [18]. Zatem spożycie stumililitrowej lampki włoskiego wina przez człowieka dorosłego o wadze 70 kilogramów, może narażać go na zaburzenia żołądkowo-jelitowe. Spośród pięciu przebadanych win podkarpackich aż w przypadku czterech stężenia fluorków mieściły się w znacznie niższych zakresach, tzn. od 17 do 34 mg·l⁻¹. W jednym tylko przypadku stężenie fluorków wynosiło 89 mg·l⁻¹. Wina podkarpackie zawierają także mniej fluorków od czerwonych win południowoamerykańskich, chilijskich i argentyńskich, w których stwierdzano zawartości fluorków w zakresie 85–90 mg·l⁻¹ oraz od win białych francuskich i hiszpańskich (stężenia fluorków od 50 do 80 mg·l⁻¹). Zawartość chlorków i siarczanów nie jest istotna z punktu widzenia zdrowotności tych napojów i stanowi parametr drugorzędny.

Określenie sumarycznej zawartości cukrów: fruktozy, glukozy i sacharozy w poszczególnych winach podkarpackich pozwala zdefiniować ich wytrawność lub słodkość. Wina dzieli się na wina wytrawne (ang. *dry*, do 10 g cukru na litr wina), półwytrawne (ang. *semidry*, 10–30 g·l⁻¹), półsłodkie (ang. *semisweet*, 30–60 g·l⁻¹), deserowe słodkie (ang. *sweet*, powyżej 60 g·l⁻¹) oraz bardzo słodkie (ang. *verysweet*, powyżej 100 g·l⁻¹) [19]. Według powyższej klasyfikacji cztery z badanych win podkarpackich można zakwalifikować jako wina wytrawne, gdyż sumaryczne stężenia cukrów mieszczą się w zakresie od 0,96 do 3,67 g·l⁻¹. Podobne wartości uzyskano w czasie analiz włoskich win wytrawnych (zakres od 3,06 do 4,41 g·l⁻¹ dla siedmiu analizowanych win). Znacznie większe rozbieżności odnotowano przy analizowaniu kolekcji win wytrawnych z całego świata (zakres od 3,43 do 10,66 g·l⁻¹ sumy trzech badanych cukrów). Natomiast jedno wino podkarpackie zaklasyfikować można jako wino bardzo słodkie (144 g·l⁻¹).

WNIOSKI

1. Wina podkarpackie pod względem przebadanych parametrów wyróżniają się wśród win z różnych regionów winiarskich całego świata niską zawartością potencjalnie szkodliwych dla zdrowia fluorów.
2. Badane wina podkarpackie mogą stanowić konkurencję dla win sprowadzanych z zagranicy.
3. W obecnych czasach enoturystyka powinna odgrywać znaczącą rolę jako jedna z form turystyki kulturowej propagowanej na obszarze południowo-wschodniej Polski.
4. Rozwój upraw winorośli na Podkarpaciu pociąga za sobą konieczność kompleksowych analiz składu produkowanych win i stałego potwierdzania ich jakości i bezpieczeństwa zdrowotnego.
5. Laboratoria uczelni wyższych z regionu mogą stanowić potencjalne miejsce prowadzenia analiz regionalnych win, podobnie jak ma to miejsce na zachodzie i południu Europy.

LITERATURA

1. Dul M., Krupa J. 2011: Możliwości rozwoju enoturystyki na pogórzu dynowskim. Materiały VIII Konferencji Naukowo-Technicznej Błękitny San, 2-3 czerwca, 37-52.
2. Wawro E., Bosak W., Dul M.: Podkarpacki Szlak Winnic. Druk ulotny, brak adresu wydawniczego.
3. Turek K., Ratajczak J.: Raport – rynek alkoholi w Polsce. Strona internetowa www.poradnikhandlowca.com.pl, dostęp z dnia 14 lipca 2013.
4. P. Poznański, K. Maruszewski: Rynek wina w Polsce. Materiał na stronie internetowej Wealth Solutions wealth.pl, dostęp z dnia 14 lipca 2013.
5. Bosak W.: Uprawa winorośli i winiarstwo w małym gospodarstwie na Podkarpaciu. Poradnik dla początkujących. Jasło 2004, 3-12.
6. Wawro E.: Stowarzyszenie. Strona internetowa Stowarzyszenia Winiarzy Podkarpacia www.winiarzepodkarpacia.pl, dostęp 10 lipca 2013.
7. Kowalczyk A.: Szlaki wina – nowa forma aktywizacji turystycznej obszarów wiejskich. Prace i Studia Geograficzne 2003, ss. 69-98.
8. Podkarpackie winiarstwo. Strona internetowa Międzynarodowe Dni Wina 2013 <http://dniwina.pl>, dostęp 10 lipca 2013.
9. Stój A.: Metody wykrywania zafałszowania win. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 2011, 17-26.
10. Belajova E., Suhaj M.: Compositional profiling of Slovakian wines from distinct production systems by analysis of main saccharides and glycerol. Journal of Food and Nutrition Research 2012, 173-183.
11. Arvanitoyannis I.S., Katsota M.N., Psarra E.P., Souferos E.H., Kallithraka S.: Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). Trends in Food Sciences & Technology 1999, 321-336.
12. Tariba B.: Metals in Wine – Impact on Wine Quality and Health Outcomes. Biological Trace Element Research 2011, 143-156.
13. Paneque P., Álvarez-Sotomayor T., Clavijo A., Gómez I.A.: Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. Microchemical Journal 2010, 175-179.
14. Pohl P.: What do metals tell us about wine? Trends in Analytical Chemistry 2007, 941-949.
15. Perez-Cerrada M., Casp A., Maquieira A.: Chromatographic Determination of the anion Content in Spanish Rectified Concentrated Musts. American Journal of Enology and Viticulture 1993, 292-296.

16. Rodríguez Gómez M.I., Hardisson de La Torre, Burgos Ojeda A., ÁlvarezMarante R., Díaz-Flores L.: Fluoride levels in wines of the Canary Islands (Spain). *European Food Research and Technology* 2003, 145-149.
17. Jarosz M. (red.): *Normy żywienia dla populacji polskiej. Nowelizacja*. Warszawa 2012, 123-142.
18. Bradford D. Gessner; Michael Beller, John P. Middaugh, Gary M. Whitford: Acute fluoride poisoning from a public water system. *New England Journal of Medicine* 1994, 95-99.
19. Cieślak J.: *Domowy wyrób win owocowych, miódów pitnych oraz wódek, likierów i cocktaili*. Warszawa 1965, 13-26.

ABSTRACT

ANALYSIS OF SELECTED QUALITATIVE AND HEALTH PARAMETERS OF WINES FROM THE REGION OF PODKARPACIE

This study presents the results of analyses on the selected parameters of wines produced in the region of podkarpackie, which were presented during the Galician Festival of Wines (Rzeszów, 22-24 June 2013). The voivodship of podkarpackie due to its submontane territory, gentle slopes, clay soils, hot summers and sunny autumns, has become one of the most attractive regions in Poland for establishing vineyards as well as conducting wine tourism so called enotourism, relying on establishment of so called "routes of wines" in organising degustation and training in the scope of producing these drinks. In the region of podkarpackie, the number of farms handling the cultivation of grapes increases, similarly to the quality of wine production. As a result, it is necessary to implement in-depth studies on regional wines which will confirm their quality and provide safety of consumption.

Selected wines from podkarpackie were studied due to the most defined parameters: reaction, electrolyte conductance, contents of selected metal elements, sugars and selected anions. The analysis was conducted in the Department Laboratory of Analysis on Environmental Health and Produce from the Department of Biology and Agriculture at the University of Rzeszow with the use of: ion chromatography Dionex 1000, fluid chromatography Varian, spectrophotometer of atom absorption F-AAS Hitachi Z-2000 and the multi-parameter meter Elmetron CX-701. The obtained results do not range from the research on foreign wines. The attention focuses on much lower significance than in case of e.g. Italian wines, the content of fluorine potentially harmful for health in the wines of the region of podkarpackie. Comparing the wines from the region of podkarpackie and Piedmont, lower concentration of metallic elements such as copper and iron, however, similar: calcium, magnesium and zinc were noted in Polish wines. For dry wines from the region of Podkarpackie and Piedmont, similar concentrations of sugars (ranges, respectively from 0.96 to 3,67 g·l⁻¹ and 3,06 to 4,41 g·l⁻¹) were determined.

At present, enotourism should gain a significant role as one of forms of cultural tourism, propagated in the area of southern and eastern Poland. Development of grapevines in the region of Podkarpackie which is connected with the necessity of complex analyses of the composition of produced wines and constant confirmation of their quality of health safety. Laboratories of higher schools from the region may constitute a potential venue of conducting regional wines, similarly as it is made in western countries and in the south of Europe.