

ЗА ВИНОТО В ДРЕВНОСТТА И ДНЕС

Ивелин Кулев

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. Тази статия представя историята на получаването на вино чрез ферментация на грозде. При ферментацията на грозде в присъствие на захари се получава етилов алкохол и се отделя въглероден диоксид. Първите сведения за производство на вино идват от Месопотамия. Но има и археологични находки, които показват, че вино е приготвяно още през неолита. Как се прави химичен анализ на вино, също е показано тук.

Keywords: wine, production, history, chemical analysis of wine

През последните 20 – 25 години интересът към изследвания, разкриващи както начина на приготвяне на храната, така и вида на тези храни, съхранявани в керамични или стъклени съдове, откривани при археологическите разкопки, нараства непрекъснато. Същевременно това означава, че да се изследват остатъците от течностите, които са били съхранявани в тях, или остъргване на стените на керамичния съд, за да бъде приведено изследването, е необходимо използването на широк набор от познания по органична химия и използването на голям брой аналитични инструменти. Това е продиктувано, от една страна, от желанието на археолозите, а от друга, от нарастването инструменталните възможности на органичния анализ, който е в основата на този род изследвания (Evershed, 2008).

От самото начало трябва да се каже, че такъв анализ, целящ установяване на вида на органичните съединения, които се намират в керамични или стъклени съдове, открити при археологически разкопки, не е тривиална задача за органичния анализ, въпреки че методите на изследване са се превърнали в рутинни. Това е едно изключително трудно изследване, изискващо не само голям опит от страна на изследователя, но и използването на широк набор от аналитични техники, тъй като следва да бъдат идентифицирани и определени всички органични и неорганични компоненти, разтворими и неразтворими съединения (Evershed, 2008; Evershed et al., 2004; Reber & Hart, 2008). Същевременно съхраняваните в керамични или стъклени съдове вещества са полимеризирали, претърпели са редица промени въз основа на окисление и дуги изменения, което изисква от страна на изследователя много широки познания от областта

на органичната химия, за да отгатне какво е било първоначалното съединение, което след полимеризацията и окислението е могло да се превърне в съединенията, които се откриват днес. Наред с това при подобен род изследвания намират приложение различни техники за разделяне и изолиране на органичните съединения: газова и течна хроматография. Към тях следва да бъдат добавени и методите на спектроскопията за идентифициране на изолираните вещества: инфрочервена спектроскопия, маспектроскопия; ядреномагнитен резонанс; абсорбционна спектроскопия във видимата и ултравиолетовата част на спектъра (UV-Vis спектроскопия) и т.н. Всичко това следва да се владее от изследователя до съвършенство, а не да се опитва да решава нещата *ad hoc*.

Днес органичният анализ вече позволява да бъде определен видът на липидите (мазнините), смолите, пигментите, съставните компоненти на различни благоухания (парфюми), лекарствени средства и т.н., откривани като остатъци в археологическите съдове. Редът, по който би могло да се очаква запазването на един или друг вид от органичните компоненти, е следният: мазнини < въглехидрати $\approx$ лигнин < протеини (белтъци) < нуклеотиди. Следователно с най-голяма вероятност може да се очаква намирането на остатъци от мазнини, а с най-малка – на нуклеотиди (напр. ДНК; РНК). Разбира се, редът е сравнително условен, тъй като запазването на органичните вещества зависи силно от условията, съществуващи в околната среда, т.е. в средата, в която керамичните и стъклените съдове са погребани – температура, наличие на влага, катализатори и т.н.

Виното е алкохолна напитка, което се получава от гроздов сок (фиг. 1) след неговата ферментация. В резултат на ферментацията от захарта в гроздето (средно около 15,5 g/100 g) се образува етилов алкохол (между 7 и 15 обемни процента) и въглероден диоксид. Процесът на ферментация на захарта се изразява със следното химическо уравнение:



Освен това в разтвора възникват хиляди различни органични съединения – алкохоли, алдехиди, киселини (от 4,5 до 10 g/dm³), естери и полихидроксиароматни вещества – танини, антоцианини, флавиноли, катехини. Тези вещества определят цвета и вкуса на виното, които в значителна степен пък се определят от вида на гроздето, използвано за неговото получаване. Съществена роля играе и прилаганата технология за приготвяне на виното, т.е. дали веднага след изтичането на гроздовия сок (ширата) течността се отделя от смачканите гроздови зърна и чепки, или остава заедно с тях в процеса на ферментация. Количествата на тези органични съединения варират от няколко процента до няколко нанограма ($n \cdot 10^{-9}$ g/g), но всяко от тях играе определена роля при установяване на качествата на виното.



Фигура 1. Грозде

Виното е известно на хората твърде отдавна. Първите известни находки, говорещи за производство на вино, датират отпреди 8000 години и произхождат от района на Кавказ и южно от него, т.е. от територията на днешна Грузия, Армения, Иран и Ирак. На Балканите се появява преди 6500 години, като е познато в Древна Гърция и Тракия. Особената роля на виното в религиозните обреди се свързва с тракийския бог Дионис, който по-късно намира място в римския си еквивалент Бакхус.

За гръцките вина се знае, че алкохолът в тях не е могъл да превишава 14 %, тъй като след ферментацията на гроздовия сок по-нататъшното образуване на алкохол във виното е било ограничено. Според някои описания обаче гръцките вина са могли да бъдат поемани след многократно разреждане, за да бъдат пити с удоволствие, т.е. те са били много близки до днешните ни представи за по-концентрирани алкохолни напитки, отколкото с вина. Същевременно е известно, че древните траки са пиели гръцките вина, без да ги разреждат. Затова и гърците са наричали този навик израз на „варварство“, с което са правели разлика между гърците и траките.

Едни от първите доказателства, че виното е било познато на хората още твърде отдавна, е химичният анализ на керамични съдове, които се датират отпреди 7000 години, и показващ, че в неолитното селище Хайджи Фируз тепе в планината Загрос в Иран се е произвеждало вино. Най-старата преса, с която е изтискван сокът от гроздето, е намерена в Армения. Тази преса се датира преди около 6100 години. Така че сигурни археологически доказателства за производството на вино съществуват (фиг. 2).

Китайски изследователи, изследвайки керамична кана от времето на неолита, установяват следи от винена киселина и други органични съединения, които присъстват във виното. При това местни плодове, например глог (*Crataegus laevigata*), които биха могли да бъдат в основата за производство на напитка, подобна на вино, следва да бъдат изключени напълно. За това говори наличието на винената киселина в остатъците. По такъв начин вероятно се доказва, че в Китай е съществувал див растителен вид, който е подобен на познатото ни грозде, тъй като видът *Vitis vinifera* L. е бил внесен в Китай едва 2000 години по-късно. Химически анализ на древни органични остатъци, адсорбирани в керамична кана от времето на ранния неолит в Китай, показва, че са били смесвани ориз, мед и плодове, за да се произвежда ферментирала течност, която е подобна на вино, още в началото на седмото хилядолетие пр. Хр. (McGovern et al., 2003).

Изследване на остатъци от вино от Древен Египет в съдове, открити в гробницата на Тутанкамон (1332 – 1323 г. пр. Хр.), показват следи от бяло вино. Следователно може да се предполага, че фараоните са предпочитали бялото вино по време на своето пътешествие в задгробния живот.



Фигура 2. Различни видове амфори за пренасяне на хранителни продукти и вино

Същевременно едно изследване на съдовете за приготвяне на вино от IV век сл. Хр., което е проведено в Италия, показва, че по време на Римската

империя виното се е леело почти наравно с водата. А съдове за производство на вино в Украйна с остатъци от вино от времето на Римската империя са анализирани и са съпоставени с произвежданите днес в Тоскана (Италия) вина, показвайки твърде големи прилики в маспектрите, които са били получени както за древните, така и за съвременните вина. Следователно римляните са използвали виното в голяма степен, внасяйки го дори от далечна Италия.

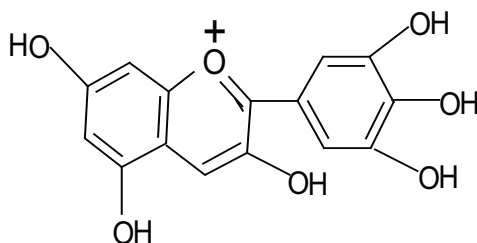
На изток от Месопотамия гроздето и свързаното с него производство на вино прониква в Индия едва преди 2400 години. В Китай обаче виното е познато още по времето на неолита, т.е. преди 9000 години китайците са смесвали гроздето с оризови зърна, за да започне определен вид ферментация.

Списъкът с имена на различни селища и находки в тях, които говорят за производство на вино, може да бъде продължен. Наред с района на Кавказ, на Месопотамия, Гърция и цялото Средиземноморие вино се е произвеждало и пиело от най-дълбока древност. Това доказват както археологическите разкопки, така и навиците, датиращи от незапомнени времена, за употреба на виното.

И все пак по какъв начин могат да бъдат установени точности, които са се получили в резултат на ферментация на гроздов сок?

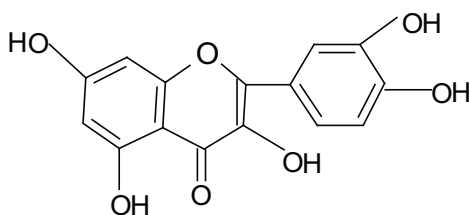
Относително стабилни на въздействието на окислителните процеси и разрушението с времето са фенолкарбоксилните съединения, които са продукти на разграждането на полихидроксоароматните вещества. Тези съединения представляват „визитната“ картичка на съдържащите се в гроздето вещества и те са обект на анализа при провеждане на археометрични изследвания, целящи идентифициране на остатъци от вино в разнообразни керамични съдове.

Едно от съединенията, които представляват интерес при такъв род изследвания, е *делфинидинът*, чиято химическа формула има вида:



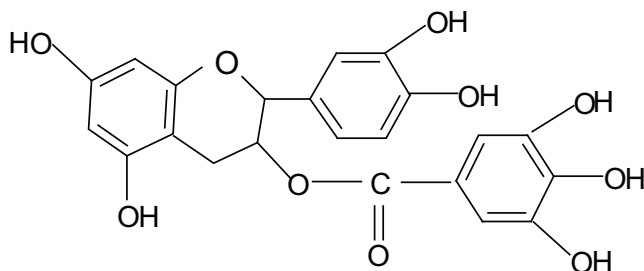
Това съединение се отнася към антоцианидините и е едно от веществата, които придават цвета на виното.

Друго съединение от тази група е *кверцетинът* и принадлежи към веществата, обект на археометричните изследвания на останки от вино. Химическата му формула е:

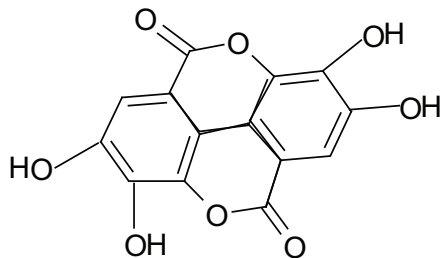


Кверцетинът се числи към веществата, съдържащи се във виното, които участват както в оформянето на вкусовете му качества, така и на неговия цвят.

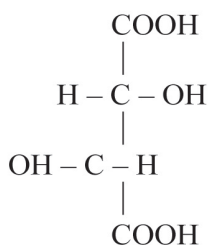
Към веществата, които придават тръпчивия вкус на отлежалите вина, принадлежи *катехин-3-галаатът*, чиято химическа формула има вида:



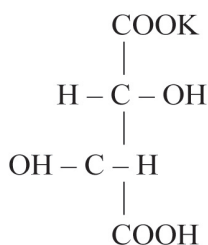
Особено положение в тази група вещества заема *елаговата киселина*. Тази киселина след естерифициране със захар води до получаване на *елаготанин*, който е едно от веществата, придаващи тръпчивия вкус на отлежалото вино.



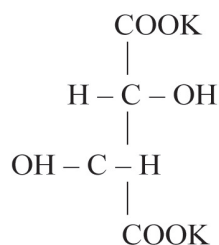
Още по-специфично съединение за виното е *винената киселина* и нейните соли (калиева и калциева), които се съдържат в особено големи количества само в гроздето. Поради това, след като в изследваната проба бъде идентифицирано присъствието на винена киселина или на нейната калиева сол – *дикалиев тартарат*, проблемът се превръща в изследване за разграничаване на виното – ферментирания гроздов сок, от употребяваните и в древността сиропи от гроздов сок.



винена киселина



кисела калиева сол
на винената киселина



дикалиева сол
на винената киселина

Първата стъпка за идентифициране на химичните съединения, които са характерни за виното, се осъществява с помощта на инфрачервена спектроскопия. Пробата за изследване се получава след екстрахиране на органичните вещества, абсорбирани в стените на керамичния съд, в който се е съхранявало виното. Подходящ екстрагент за случая е ацетонът. Сухият остатък, получен след изпаряване на екстрагента, се спектрометрира и от инфрачервения спектър могат да бъдат установени ивиците на различни групи (карбонилни, карбоксилни, хидроксилни и т.н.), характерни за органичните вещества. Най-важното в случая е идентифицирането на присъствие на винена киселина и нейната калиева сол. По-нататък анализът продължава с помощта на хроматографски методи за разделяне и изолиране на отделните съединения и тяхното идентифициране с помощта на спектрални методи – UV-Vis, флуоресцентна спектроскопия, ядрено-магнитен резонанс и т.н.

Доколкото един от масово транспортираните продукти в керамични съдове е виното, то от особен интерес е анализът на амфорите (фиг. 2), в които то се е пренасяло и съхранявало.

Един такъв случай се отдаде и на Центъра по археометрия към Софийския университет „Св. Климент Охридски“, когато археологът проф. Диана Гергова се натъкна на дъното на амфора, съхранено в района на Сборяново. В запазеното дъно на амфората бе намерен остатък от смола, който бе анализиран.

Остатъците от смола, които ни бяха предоставени, бяха анализирани с помощта на UV-Vis спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, ядрено-магнитен резонанс, течна хроматография, комбинацията от течна хроматография и маспектроскопия, ядрено-магнитен резонанс (Zlateva & Rangelov 2015; Zlateva et al. 2007). Беше проведено и сравнение с образци от смола, която се отделя от вечнозеленото, подобно на бор дърво – *Pinus Halepensis* (фиг. 3). В резултат на всички тези методи беше установено, че съпадението между смолата от дъното на амфората и смолата от *Pinus Halepensis* е твърде голямо. (Известните допълнителни линии в спектрите, които се появиха в смолата от

дъното на амфората, се дължаха на протекло окисление и полимеризация на смола от вида *Pinus Halepensis*.) Така беше показано, че виното, което е било предназначено за Хелис – столицата на гетите (тракийско племе, населявало Североизточна България), е от вида на днешната гръцка рецина.

Древните гърци, които са доставяли вино, произведено в различните гръцки острови, установили, че по време на транспорта водата от виното се просмуква през порите на керамиката и по такъв начин те доставят „винен концентрат“, а не виното, което са натоварили. Освен това обемът на виното е значително намален. Поради това започнали да обмазват вътрешните стени на амфорите с различни смоли, за да ги направят непроницаеми за водата. Същевременно установили, че някои от смолите действат и антисептично, т.е. предотвратявали вкисването на виното, както и му придавали особен вкус и аромат. Така преди повече от 2500 години открили и известната днес рецина.



Фигура 3. Снимка на средиземноморския иглолистен вид *Pinus Halepensis*

Днес виното и подходящата за неговата консумация храна са част от начините за рекламиране на различни туристически обекти и привличане на хора, които се интересуват от хубаво вино и придружаващите го храни. Ето защо, преди да завърша този разказ за виното в древността, ще си позволя да представя и една класация на страните, в които се произвежда вино, и да ги поставя сред първите 10 в света. В следващата таблица пък е представен списък на държавите, в които употребата на вино ги поставя сред първите 10 в света.

От таблиците (таблица 1 и 2) се вижда, че България не е сред първите 10 по производство на вино, а и по консумация на глава от населението, въпреки че според мен поне се пие достатъчно, то България не е сред първите 10 страни (таблица 2).

И след като сме привършили с класациите, може би си заслужава да бъдат казани и няколко думи за отношението на религиите към виното.

Първото споменаване на виното в Библията е, когато корабът на Ной се спира във върховете на планината. Тогава Ной посажда лоза, а след това изпива и вино, приготвено от гроздето, което тя ражда. Така той се опиянява и изпада в приятно настроение. Според юдаизма виното е част от религиозните ритуали – например на свещения Шабат. А на Пасха равинът е длъжен да отпие от 4 купи с вино. Така че за юдаизма виното е включено като неотменна част в религията и в Израел то е на почит.

Таблица 1. Класиране на страните по отношение на количеството вино (ton), което се произвежда за 2012 година

№	Държава	Производство [t]
1	Франция	5 286 414
2	Италия	4 089 000
3	Испания	3 150 000
4	САЩ	2 820 000
5	Китай	1 650 000
6	Аржентина	1 177 800
7	Австралия	1 155 000
8	Чили	1 086 000
9	Южна Африка	1 010 000
10	Русия	700 000
...	...	...
23	България	104 000

Християнството също възприема виното в своите религиозни ритуали. Иисус Христос превръща водата във вино, като виното е дори лекарство и може да отстранява болка. Изобщо виното съпровожда християните в тяхното ежедневие, тъй като се пие заедно с храната, която те поглъщат. То дори е част от т.нар. Тайна вечеря, на която Иисус Христос яде хляб и отпива от чаша с вино.

Мюсюлманската религия обаче забранява употребата на всякаква алкохолсъдържаща напитка, включително и на вино, което е дело на дявола и

желае да посее ненавист и вражда сред хората и да предотврати споменаването на Аллах.

Таблица 2. Класиране на страните по отношение на количеството вино, което се поглъща годишно в литри на глава от населението (данните са за 2012 г.)

1	Ватикана	62,2
2	Люксембург	49,1
3	Франция	45,6
4	Словения	45,0
5	Швейцария	37,9
6	Италия	37,0
7	Дания	35,5
8	Хърватска	32,1
9	Австрия	31,6
10	Белгия	30,1
...	...	...
?	България	9,8

Иран – наследникът на Персия, в която древните поети възпяват виното в продължение на хиляди години и е една от водещите страни в света по винопроизводство, след ислямската революция от 1979 г., е подвластен на исляма и производството на вино е замряло напълно.

Все пак като изключение в ислямската религия е позволено да се употребява алкохол, но който не е произведен чрез ферментация на гроздов сок, а на фурми. Турция, която освен че е свързана с исляма, е светска държава и за да се подчертава това, пиенето на вино е атрибут на интелигенцията и хората от висшето общество.

И така, въпреки че сме християнска държава и се гордеем с виното, което се произвежда в страната ни, както показват данните в таблица 1, не сме сред 10-те страни, които произвеждат големи количества вино, а още по-малко бихме могли да претендираме, че пием големи количества вино (таблица 2). Въпреки че в страната, по мои наблюдения, се пие достатъчно, ще си позволя в края на тази статия да отбележа, че около 6 % от всички смъртни случаи в света за година, т.е. около 3,3 милиона души годишно, напускат нашия свят вследствие прекалена употреба на алкохол! Така че употребявайте вино, но с мярка!

И все пак, въпреки това, ми се ще да завърша тази статия с призива – на здраве!

REFERENCES / ЛИТЕРАТУРА

- Evershed, R.P. (2008). Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry*, 50, 895 – 924.
- Evershed, R.P, Berstan, R., Grew, F., Copley, M.S., Charmant, A.J.H., Barham, E., Mottram, H.R. & Brown, G. (2004). Formation of a Roman cosmetic. *Nature*, 432, 35 – 36.
- McGovern, P.E., Zhang, J., Tang, J., Zhang, Z., Hall, G.R., Moreau, R.A., Nuñez, A., Butrym, E.D., Richards, M.P. Wang, C.-s., Cheng, G., Zhao, Z. & Wang, C. (2003). Fermented beverages of pre- and proto-historic China. *Proc. NAS*, 101, 17 593 – 17 598.
- Reber, E.A. & Hart, J.P. (2008). Pine resin and pottery sealing: analysis of absorbed and visible pottery residues from central New York State. *Archaeometry*, 50, 999 – 1017.
- Zlateva, B. & Rangelov, M.. (2015). Chemical analysis of organic residues found in Hellenistic time amphorae from SE Bulgaria. *J. Appl. Spectr.*, 82, 221 – 227.
- Zlateva, B., Kuleff, I. & Djingova, R. (2007). Chemical composition of the resin, found in the bottom of ancient Greek amphora (pp. 55 – 58). *Proc. Int. Archaeological Conf., Tutrakan, 6 – 7 October, 2005*, pp. 55 – 58.

THE WINE IN ANCIENT AND MODERN TIMES

Abstract. The present paper tells the history of wine produced by fermentation of the grapes. Grapes ferment without the addition of sugars and convert to ethanol (C₂H₅OH) and carbon dioxide (CO₂). The earliest evidence of wine to date was found in Caucasus but also in Mesopotamia. Archaeological evidence has established the earliest-known production of wine from fermenting grapes during the late Neolithic site of Hajji Firuz in the northern Zagros Mountains. In the paper was given also the compounds which are characteristic for the wine and the methods of discovering them.

✉ **Prof. Ivelin Kuleff, DSc**
University of Sofia
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: kuleff@chem.uni-sofia.bg