

УДК 663.253.2:547.477

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ВИНАХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Аристова Н.И.¹, Панова Э.П.², Чирва В.Я.²

¹*Национальный институт винограда и вина «Магарач», Ялта, Украина*

²*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*
E-mail: mendes@inbox.ru

Представлены результаты определения массовой концентрации янтарной кислоты в винах методами ионной и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показана высокая эффективность определения кислот данными методами и их относительная простота.

Ключевые слова: янтарная кислота, органические кислоты, потенциометрическое титрование, методы ионообменная и высокоэффективная жидкостная хроматография, элюирование.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что качество вина – сложная категория, формируемая совокупностью множества факторов, среди которых наибольшее значение имеет органолептическое восприятие. Гармоническое сочетание полноты вкуса и ощущения кислотности обуславливается соответствующим соотношением между основными органическими кислотами.

В виноматериалах и винах содержится шесть основных органических кислот (винная, яблочная, янтарная, уксусная, лимонная и молочная), массовая концентрация которых может достигать 10 г/дм³ и более, играющих важную роль в формировании кислого вкуса вина. Массовая концентрация всех остальных кислот на порядок меньше, и их вклад незначителен [1]. Янтарная кислота в винограде содержится в небольших количествах (до 0,3 г/дм³), причем ее больше в незрелых ягодах, а в вине ее найдено значительно больше – до 1,5 г/дм³. Синтез янтарной кислоты в основном происходит при спиртовом брожении [2–4]. Метиленовые группы янтарной кислоты обладают высокой реакционной способностью, что связано с влиянием карбоксильных групп [5].

Янтарная кислота характеризуется кислым, горьким и соленым вкусом. Однако, обладая кислым вкусом, она не приводит к появлению посторонних тонов. Добавление янтарной кислоты и ее солей в сбраживаемое сусло приводит к изменению состава ароматических веществ, липидного комплекса и соотношения между отдельными жирными кислотами, что способствует формированию яркого аромата виноматериала, на фоне которого выделяются сортовые достоинства винограда [6].

По концентрациям отдельных кислот и соотношениям между ними можно объективно судить о натуральности виноградных вин. Поэтому разработка современных методов определения концентраций основных органических кислот в виноградных винах является актуальной задачей отрасли.

Среди химических методов определения янтарной кислоты в винах и пищевых продуктах имеются методы, основанные на реакциях осаждения в виде солей кальция, бария и свинца. Однако эти методы являются длительными, трудоемкими, недостаточно точными [7, 8]. Наибольшее применение находят физико-химические методы анализа: потенциометрия, кондуктометрия, хроматография (газо-жидкостная, ионообменная, ионообменная высокого давления, традиционная жидкостная), электродиализ и колориметрия [9–12].

Метод потенциометрического титрования включает осаждение соответствующих кислот раствором хлорида бария. Осадок бариевых солей отфильтровывают и растворяют в 0,1 н. растворе соляной кислоты с последующим титрованием аликвотной части 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Метод очень трудоемок, однако позволяет определить содержание янтарной кислоты и суммы яблочной и лимонной кислот, если последние присутствуют в растворе.

Солтановой Т.Г. и др. [11] разработан новый метод определения сахарозы, глюкозы, глицерина, янтарной кислоты и ряда веществ с применением автоматизированных систем высокоэффективной жидкостной хроматографии. Данным методом можно проводить определения указанных веществ в течение 7 минут. При достаточно низком коэффициенте разделения достигнуто вполне удовлетворительное разделение всех основных компонентов.

Целью данной работы явилось сравнение хроматографических методов определения янтарной кислоты в винах: Алиготе, Рислинг, Совиньон, Ркацители, Шардоне, Пино-Фран.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выполнении данной работы использовались следующие приборы и оборудование: хроматографическая колонка, заполненная сильноосновным анионитом АВ-17, электронные весы WPS-510/C/1, жидкостный ионный хроматограф «Цвет-3006» с кондуктометрическим детектором в одноколоночном режиме (колонка «Элсиан-1» фирмы Элсико размером 100 × 3 мм, зернением 10 мкм), иономер ЭВ-74 и хроматограф фирмы Shimadzu (модель LC20 Prominence), укомплектованный проточным вакуумным дегазатором, системой подачи растворителей, 4-х канальным модулем градиента низкого давления, автоматическим инжектором и диодноматричным детектором, хроматографическая колонка Phenomenex Luna C18 (2) размером 2,1 × 150 мм, заполненная сорбентом с привитой октадецильной фазой (двойной эндкемпинг) зернением 3,0 мкм.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики, разработанными для малого числа измерений. Оценку воспроизводимости измерений и правильность исследуемой методики характеризовали расчетами среднего арифметического, стандартного отклонения, доверительного интервала и ошибки определения.

Из хроматографических методов анализа были использованы: метод ионообменной хроматографии на сильноосновном анионите АВ-17, жидкостной ионной хроматографии с использованием хроматографа «Цвет-3006» и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Все методики были апробированы на растворах органических кислот (яблочной, молочной, янтарной, винной и лимонной) с известной концентрацией и при этом получены удовлетворительные результаты.

Метод ионообменной хроматографии основан на различной подвижности анионов, органических кислот относительно сорбента в хроматографической колонке, вследствие чего происходит их разделение. Выделение янтарной кислоты проводили на анионите АВ-17, элюирование осуществляли раствором сульфата натрия с массовой концентрацией 10 г/дм³, затем в элюате потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом определяли содержание янтарной кислоты [12]. Процесс пробоподготовки сводили к дегазации образцов вина и разбавлению их дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты определения массовой концентрации янтарной кислоты в сухих столовых винах комбинированным методом ионообменной хроматографии с потенциометрическим титрованием, методом ионной жидкостной хроматографии и обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Таблица
Определение янтарной кислоты различными хроматографическими методами
(p = 0,95, n = 4)

Образец вина	Метод ионной жидкостной хроматографии		Ионообменно-потенциометрический метод		Метод обращенно-фазовой ВЭЖХ	
	г/дм ³	σ, %	г/дм ³	σ, %	г/дм ³	σ, %
Алиготе	0,470±0,027	5,74	0,521±0,003	0,58	0,493±0,032	6,49
Рислинг Рейнский	0,290±0,018	6,21	0,352±0,003	0,85	0,314±0,012	3,82
Совиньон	0,650±0,036	5,54	0,672±0,006	0,89	0,663±0,023	3,47
Ркацителли	1,210±0,055	4,55	1,322±0,012	0,91	1,264±0,039	3,09
Алиготе	0,790±0,023	2,91	0,836±0,009	1,08	0,810±0,045	5,56
Шардоне	1,130±0,037	3,27	1,215±0,011	0,91	1,230±0,051	4,15
Пино-фран	0,910±0,046	5,05	0,963±0,009	0,93	0,927±0,055	5,93

Установлено, что ошибка метода определения массовой концентрации янтарной кислоты в столовых сухих винах с использованием потенциометрического титрования после предварительного выделения органических кислот на анионообменной смоле АВ-17 находится в пределах 1 %, для высокоэффективного жидкостного хроматографа фирмы Shimadzu и ионного жидкостного хроматографа «Цвет -3006» – в пределах 3–7 %.

ВЫВОДЫ

1. Из приведенной сравнительной оценки методов определения массовой концентрации янтарной кислоты можно сделать следующий вывод: для более точного определения янтарной кислоты в винах можно использовать метод потенциометрического титрования с предварительным выделением ее на ионообменной смоле. Данный метод не требует использования дорогостоящего оборудования.
2. Для более эффективного и быстрого определения янтарной кислоты в присутствии других органических кислот лучше использовать метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ошибка определения 3–7 %).

Список литературы

1. Кретович В.Л. Техническая биохимия / Кретович В.Л. – М.: Высшая школа, 1973. – 456 с.
2. Шольц Е.П. Технология переработки винограда / Е.П. Шольц, В.Ф. Пономарев. – М.: Агропромиздат, 1990. – 447 с.
3. Валуйко Г.Г. Биохимия и технология красных вин / Г.Г. Валуйко. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – С. 128–135.
4. Кишковский З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – М.: Агропромиздат, 1988. – С. 250–256.
5. Риборо-Гайон Ж. Теория и практика виноделия. Т.2 / Риборо-Гайон Ж., Пейно Э., Сюдро П. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 312 с.
6. Дымшевский В.В. Влияние добавок янтарной кислоты и ее солей на биохимические процессы при производстве соков и вин : автореф. дис. на соискание научной степени канд. тех. наук. / В.В. Дымшевский, 1999. – С. 7–16.
7. Кишковский З.Н. Технология вин / З.Н. Кишковский З.Н., Л.А. Мержаниан. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 504 с.
8. Федоровский И.А. Методы анализа / И.А. Федоровский. – С.-Петербург, 1983. – С. 14–16.
9. Эбелашвили Н.В. Изучение органических кислот в розовых сортовых сухих столовых винах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Н.В. Эбелашвили // GEN: Georg. Eng. News. – 2004. – № 2. – P.145–151.
10. Современные методы контроля показателей качества и безопасности виноградных вин / Т.А. Жилиякова, Н.И. Аристова, Э.П. Панова [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т.19 (58). – № 2. – С. 84–93.
11. Солтанова Т.Г. Физико-химические методы анализа органических кислот / Т.Г. Солтанова, Л.Я. Марголис. – М.: Химическая промышленность, 1986. – 30 с.
12. Сарвакова Н.Н. Использование хромато-масс-спектрометрии для контроля качества коньяков / Н.Н. Сарвакова, И.Х. Разванов, А.Ф. Черкашина // Реф. журн. Химия. – 2005. – № 9. – С. 5.
13. Гержикова В.Г. Методы теххимического контроля в виноделии / В.Г. Гержикова. – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.

Аристова Н.И., Визначення бурштинової кислоти у винах хроматографічними методами / **Н.И. Аристова, Е.П. Панова, В.Я. Чирва** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 180-184.

Представлені результати визначення масової концентрації бурштинової кислоти у винах методами іонної і вискоєфективної рідинної хроматографії. Показана висока ефективність визначення кислот цими методами і їх відносна простота.

Ключові слова: бурштинова кислота, органічні кислоти, потенціометричне титрування, методи іонообміної та вискоєфективної рідинної хроматографії.

Aristova. N.I. Determination of succinic acid in wine by the chromatography methods / N.I. Aristova., E.P. Panova, V.Ya. Chirva // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 1. – P. 180-184.

The results of succinic acid mass concentration determination in wines by the methods of ionic and high-efficiency liquid chromatography are presented. High determination efficiency of acids by these methods and their relative simplicity are shown.

Keywords: succinic acid, organic acids, pH-titration, methods of an ion-exchange and high-efficiency liquid chromatography.

Поступила в редакцію 17.03.2010 г.