

УДК 663.253.2:547,477

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВИНА И ВИНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Жулякова Т.А.¹, Аристова Н.И.¹, Панов Д.А.², Зайцев Г.П.¹

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

²*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

E-mail: golden.heart@mail.ru

Разработаны и апробированы методики определения концентрации катионов и анионов в винах и виноматериалах Крымского и Одесского регионов методом капиллярного электрофореза на приборе фирмы «Agilent Technologies» (Германия).

Ключевые слова: виноматериалы, вина, капиллярный электрофорез, атомно-адсорбционная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на рынок виноматериалов поступает некачественная, а иногда и фальсифицированная продукция. Положительные изменения в аспекте оценки качества винодельческой продукции являются результатом оснащения производственных и научных лабораторий современным аналитическим оборудованием и приборами, которые позволяют на основе международных стандартов определять практически все компоненты винопродукции и напитков, гарантировать их качество и безопасность. Введение стандартов защищает внутренний рынок от фальсифицированных продуктов и предоставляет возможность Украине стать полноправным торговым партнером в мире.

Неорганические анионы и катионы являются важной характеристикой состава, а, следовательно, натуральности и подлинности вин, так как они переходят в вино из винограда и отображают катионно-анионный состав воды и грунта местности произрастания виноградной лозы. Мякоть винограда содержит в среднем (в мг на 1 г зольного остатка) 180 мг калия, 24 мг натрия, 52 мг кальция, 34 мг магния [1]. В вине соотношения между кальцием и магнием может быть обратным в результате выпадения в осадок виннокислого кальция. Концентрация сульфат-иона меняется в сторону увеличения вследствие окисления сернистой кислоты и обработки вина гипсом. Высокое содержание анионов хлора и катионов калия, наблюдается в сусле и вине из винограда, выращенного в приморских районах с засоленным грунтом [2]. В винограде и вине катионы аммония и нитрат-анионы представляют собой различные формы азота. Часть аммонийных солей в результате автолиза дрожжей переходит в вино, и количество их может возрастать, если первая переливка

задерживается. Массовая концентрация минеральных веществ увеличивается при обработке сусел и вин бентонитом, при гипсовании, меловании и сульфитации [3].

В табл. 1 приведен диапазон концентраций катионов и анионов в сусле и винах согласно литературным данным [2, 3]. Из табл. 1 видно, что из катионов в сусле и винах преобладает калий, а из анионов – сульфат.

Таблица 1
Концентрации катионов и анионов в сусле и винах (мг/дм³)

Ион	Сусло	Вино
Сульфат (SO ₄ ²⁻)	40–500	50–1000
Хлорид (Cl ⁻)	3–300	20–200
Нитрат (NO ₃ ⁻)	5–20	5–20
Калий (K ⁺)	300–2000	100–2500
Натрий (Na ⁺)	10–300	10–200
Кальций (Ca ²⁺)	20–250	30–200
Магний (Mg ²⁺)	40–250	30–240
Аммоний (NH ₄ ⁺)	10–150	0–150

Поскольку определение минерального состава в вине и виноматериалах может служить указанием на натуральность и подлинность, то актуальным является решение вопросов по разработке методов контроля [4]. Существующие химические и физико-химические методы анализа катионно-анионного состава винодельческой продукции требуют предварительной подготовки пробы, то есть затраты времени и увеличение стоимости анализа. В последнее время в литературе стали появляться сообщения об использовании капиллярного электрофореза (КЭ) – эффективного метода качественного и количественного анализа ионов и молекул, основанного на их разделении в кварцевом капилляре диаметром менее 1 мм и длиной до 80 см при наложении электрического поля [5]. Этот метод КЭ позволяет определять массовые концентрации компонентов от 1 до 100 мг/дм³, отличается быстротой анализа (продолжительность около 8 мин), упрощенной пробоподготовкой, малым расходом реактивов и практически неограниченным сроком службы капилляра. Это позволяет достичь минимальной себестоимости анализа.

Ведущие фирмы мира («Beckman Coulter», «Agilent Technologies», «Prince Technologies», «Люмэкс») поставляют на рынок приборы капиллярного электрофореза разной степени универсальности. В сборнике методов Международной организации винограда и вина (МОВВ) капиллярный электрофорез применен для анализа сорбиновой (OIV-MA-AS313-18) и органических кислот (OIV-MA-AS313-19) [6]. Так как минеральный состав является значимым показателем качества винопродукции. Однако отсутствие в сборнике МОВВ методов анализа минерального состава винопродукции методом КЭ вызывает необходимость разработки и адаптации методик, предлагаемых производителями приборов КЭ.

В настоящее время определение подлинности винопродукции с использованием метода КЭ проводились на юге России учеными Гугучкиной Т.И.,

Агеевой Н.М. и другими [7, 8]. К сожалению, в Украине до сих пор этот метод не нашел нужного применения.

Целью наших исследований стали адаптация и оптимизация параметров методик определения катионов и анионов в винах и виноматериалах, произведенных на предприятиях Украины, методом капиллярного электрофореза на приборе фирмы «Agilent Technologies».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований были образцы столовых виноматериалов, полученных из винограда Крымского (К) и Одесского (О) регионов. Определение концентраций катионов и анионов в исследуемых образцах проводили с помощью системы капиллярного электрофореза Agilent CE («Agilent Technologies» Германия).

Метод КЭ основан на разделении ионов в исследуемой пробе благодаря их разной электрофоретической подвижности в процессе миграции по кварцевому капилляру в электролите под действием электрического поля. Все компоненты пробы движутся в одном направлении к концу капилляра, где расположен высокочувствительный детектор. Идентификацию и количественное определение проводили регистрацией поглощения света в ультрафиолетовой области спектра.

Во время проведения исследований были оптимизированы режимы и параметры КЭ-разделения катионов и анионов – были выбраны кварцевые капилляры длиной 64,5 см для катионов и 80,5 см для анионов; внутренний диаметр обоих капилляров – 50 мкм; диапазон изменения рабочего напряжения от –30 кВ до +30 кВ и температура измерения – 25 °С. Время определения катионов составляет около 5 минут, анионов – около 7 минут. Подготовку пробы к измерениям проводили путем разведения исследуемого образца вина или виноматериала бидистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные определения концентрации катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+) и анионов (SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^-) методом КЭ в образцах столовых вин и купажных виноматериалов, полученных в Крымском и Одесском регионах, представлены в табл. 2. При концентрации компонентов от 1 до 10 мг/дм³ ошибка определения не больше 15%, от 10 до 100 мг/дм³ – 10% ($P = 0,95$).

Согласно полученным данным (Табл. 2) видно, что в виноматериалах из винограда Крымского и Одесского регионов содержание катионов и анионов согласуется с литературными данными ряда авторов [2, 3, 9]. Однако, следует отметить, что повышенное содержание ионов хлора и натрия в виноматериале из винограда сорта Ркацители Одесского региона объясняется тем, что виноград, из которого получен образец выращен вблизи моря на засоленных почвах [2, 3].

Кроме того, проводились исследования катионного состава виноматериалов методом капиллярного электрофореза в сравнении с данными, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (Рис. 1). Это сравнение показало хорошее соответствие результатов, полученных обоими методами, а величина коэффициента корреляции составила 0,986.

Таблица 2

Концентрации катионов и анионов в образцах столовых вин и купажных виноматериалов

Образец	Концентрация, мг/дм ³							
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Алиготе К ₁	164	53	8	403	70	81	74	54
Алиготе К ₂	133	23	5	317	61	56	58	43
Ркацители К ₁	191	78	0	516	72	65	85	72
Алиготе К ₃	121	21	12	387	59	69	71	57
Купаж К ₁	181	93	0	431	75	80	88	32
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Купаж К ₂	144	68	0	391	75	68	75	49
Купаж К ₃	189	35	5	384	74	82	73	35
Купаж К ₄	147	29	3	361	81	67	62	22
Ркацители О ₁	238	399	7	549	304	91	74	70
Ркацители О ₂	187	171	0	376	253	48	43	28
Алиготе О ₁	119	105	14	650	109	64	78	20
Мускат О ₁	191	188	0	751	142	73	71	23

Примечание: К_i и О_i – Крымский и Одесский регион, соответственно.

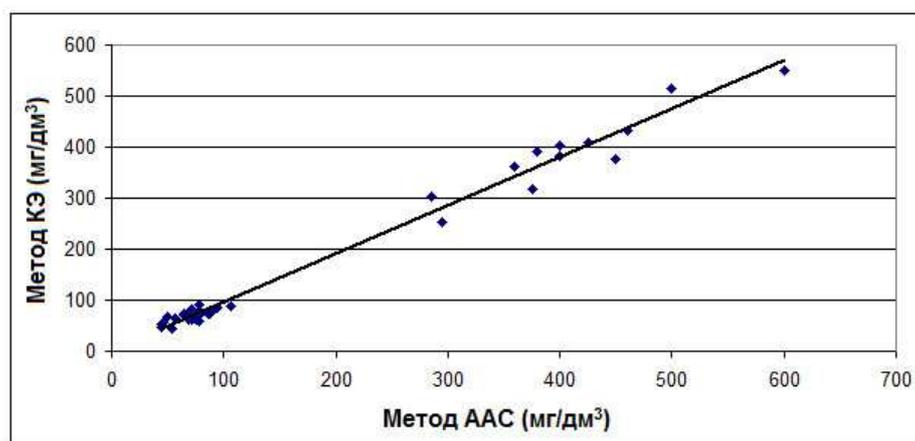


Рис. 1. Корреляционная зависимость данных определения концентрации катионов в виноматериалах методами капиллярного электрофореза и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Разработанные методики выполнения измерений концентраций катионов [10] и анионов [11] в виноматериалах и винах методом капиллярного электрофореза прошли апробацию в испытательном центре Национального института винограда и вина («Магарач», Ялта) и могут быть использованы отраслевыми лабораториями

качества и испытательными центрами для оценки качества продукции и определения факта фальсификации виноматериалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Подобраны оптимальные условия определения концентраций катионов и анионов в винах и виноматериалах, произведенных в Крымском и Одесском регионах.
2. Проведено сравнение экспериментальных данных по определению катионов в виноматериалах юга Украины методами капиллярного электрофореза и атомно-абсорбционной спектроскопии.
3. Показана хорошая воспроизводимость результатов с коэффициентом корреляции 0,986 между двумя методами.

Список литературы

1. Теория и практика виноделия. Т. 2. / Ж. Рибера-Гайон, Э. Пейно, П. Рибера-Гайон [и др.]. – М. : Пищевая промышленность, 1979. – 352 с.
2. Справочник по виноделию / [Под ред. Г.Г. Валуйко, В.Т. Косюры]. – Симферополь : Таврида, 2005. – 590 с.
3. Кишковский З.Н. Химия вина. / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М. : Агропромиздат, 1988. – 254 с.
4. Минеральный состав виноградных вин – признак их аутентичности / Н.С. Аникина, Т.А. Жилякова, В.Г. Гержикова [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2010. – № 1. – С. 33–34.
5. Svec F. Capillary Electrochromatography: A Rapidly Emerging Separation Method / F. Svec // *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. – 2002. – V. 76. – P. 1–47.
6. Compendium of international methods of wine and must analysis. Volume 1. / [Edition 2014]. – Paris : International Organisation Of Vine And Wine, 2013. – 497 p.
7. Об идентификации подлинности виноградных вин / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, Ю.Ф. Якуба [и др.] // *Индустрия напитков*. – 2003. – № 5. – С. 4–6.
8. Агеева Н.М. Анализ катионов металлов в винах Кубани методом капиллярного электрофореза / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, А.А. Гугучкин // *Виноград и вино России*. – 2001. – №4. – С. 47–48.
9. Исследование динамики катионного состава в виноматериалах для игристых вин, выработанных из новых сортов винограда селекции НИВиВ «Магарач» / А.С. Макаров, И.П. Лутков, Т.Р. Шалимова // *Магарач. Виноградарство и виноделие*. – 2012. – № 2. – С. 30–32.
10. Методичні вказівки МВВ масової концентрації катіонів (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) у винах і виноматеріалах методом КЕФ. КД 00334830.083-2012. – Ялта: НІВіВ «Магарач», 2012. – 16 с.
11. Методичні вказівки МВВ масової концентрації аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) у винах і виноматеріалах методом КЕФ. КД 00334830.082-2012. – Ялта : НІВіВ «Магарач», 2012. – 16 с.

Жилякова Т.О. Визначення мінерального складу вина та виноматеріалів методом капілярного електрофорезу / Т.О. Жилякова, Н.І. Аристова, Д.О. Панов, Г.П. Зайцев // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2014. – Т. 27 (66), № 1. – С. 270-276.

Розроблені та апробовані методики визначення масової концентрації катіонів та аніонів у винах і виноматеріалах Кримського та Одеського регіонів методом капілярного електрофорезу на приладі фірми «Agilent Technologies» (Німеччина).

Ключові слова: виноматеріали, вина, капілярний електрофорез, атомно-адсорбційна спектроскопія.

DETERMINATION OF MINERAL COMPOSITION IN WINE AND WINE MATERIALS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

*Zhilyakova T.A.¹, Aristova. N.I.¹, Panov D.A.², Zaitcev G.P.¹*¹*National Institute for Vine and Wine "Magarach", Yalta, Crimea, Ukraine;*²*Tavrida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine**E-mail: golden.heart@mail.ru*

At present alcohol market is supplied defective and sometimes falsified wine products. Inorganic anions and cations in the passing of wine from grapes are an important characteristic of the composition, and hence, the naturalness and authenticity wines. At the moment, to develop control methods is the actual tasks that allow determining the authenticity of wines and wine materials, with minimal time, consumables and labor. Existing methods for the analysis of cation-anion composition require preliminary sample preparation, which increases the cost and time of analysis. One promising noted in the literature is the method of capillary electrophoresis (CE) – method is fast, simple of sample preparation, low spending of reagents and almost unlimited service life of the capillary, which allows for a minimal production cost of analysis. According to published data, this method is widely used by scientists T.I. Guguchkina and N.M. Ageeva and others when determining the authenticity of the wines produced in the south of Russia.

The objects of investigation were samples of table wine produced from grapes Crimea and Odessa regions by capillary electrophoresis on the Agilent CE device (company by «Agilent Technologies»). During this study were adapted and optimized parameters CE-separation of cations and anions in wines and wine materials enterprises of Ukraine: capillary diameters and lengths, the range of operating voltage variation and temperature. Time of cations determination was about 5 minutes, anions – about 7 minutes.

The obtained experimental content of the cations concentration (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+) and anions (SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^-) by EC in samples of table wines and blended wine materials from grapes Crimea and Odessa regions are consistent with the literature data, and adapted EC-separation method meets the requirements of International Organisation Of Vine And Wine (OIV). The exception is the high content of chloride ions and potassium cations in wine materials from grapes Rkatsitelli grown in Odessa region near the sea and on saline soils.

The comparison of experimental data to determine the cations in wine materials southern Ukraine by capillary electrophoresis and atomic absorption spectroscopy shows good reproducibility of results, and the correlation coefficient was 0,986.

Developed a technique of measuring mass concentrations of cations and anions in wines and wine materials by the method EC have been approbate in the test center of the National Institute for Vine and Wine "Magarach" (Yalta, Crimea, Ukraine).

Keywords: wine materials, wine, capillary electrophoresis, atomic absorption spectroscopy.

Reference

1. Ribero-Gayon J., Payne E. Ribero-Gayon P., Sudre P., *Theory and practice of winemaking*, **2**, 352 p. (Food Industry, Moscow, 1979).
2. *Directory of winemaking*, ed. Valuyko G.G., Kosyura, **2**, 590 p. (Taurida, Simferopol, 2005).
3. Kishkovsky Z.N., Skurihin I.M., *Chemistry vina*, 254 p. (Agropromizdat, Moscow, 1988).
4. Anikin N.S., Zhilyakova T.A., Gerzhikova V.G., Vladimirov L.G., Semenchuk A.V., Cherkashina A.F., Sarvarova N.N., Gorbunova E.V., Mineral composition of wines – a sign of their authenticity, *Magarach. Viticulture and winemaking*, **1**, 33 (2010).
5. Svec F., Capillary Electrochromatography: A Rapidly Emerging Separation Method, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, **76**, 1 (2002).
6. *Compendium of international methods of wine and must analysis*, **1**, 497 p. (International Organisation Of Vine And Wine, Paris, 2013).
7. Ageeva N.M., Guguchkina T.I., Yakub Y.F., Markowski M.G., On identifying the authenticity of wines, *Drinks Industry*, **5**, 4 (2003).
8. Ageeva N.M., Guguchkina T.I., Guguchkin A.A., Analysis of the metal cations in the Kuban wines by capillary electrophoresis, *Grapes and wine in Russia*, **4**, 47 (2001).
9. Makarov A.S., Lutkov I.P., Shalimov T.R., Zhilyakova T.A., Aristova N.I., Study of the dynamics in the cationic composition of base wines for sparkling wines produced from new varieties of grapes selection NIViV "Magarach", *Magarach. Vinogradarstvo and vinodelie*, **2**, 30 (2012).
10. *Metodichni vkazivki MBB masovoi kontsentratsii kationiv (K^+ , Na^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , NH_4^+) in the wines i vinomaterialah by KEF. CD 00334830.083-2012*, 16 p. (NIViV "Magarach", Yalta, 2012).
11. *Metodichni vkazivki MBB masovoi kontsentratsii anioniv (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) in wines i vinomaterialah by KEF. CD 00334830.082-2012*, 16 p. (NIViV "Magarach", Yalta, 2012).

Поступила в редакцию 23.01.2014 г.