

УДК 663.253.2:547.477(047.31)

Н. И. Аристова, Т. А. Жилякова, Е. А. Слатья, Э. П. Панова, Г. Н. Кацева

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ В СУСЛАХ, ВИНАХ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФЕКТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Одной из важных задач в технологии виноделия является контроль за качеством вина и другой продукции. Массовая концентрация лимонной кислоты в сусле составляет от 0,2 до 0,5 г/дм³ [1].

Лимонная кислота является синергистом антиоксидантов и усиливает действие последних по предохранению антоцианов от окисления [2], блокирует железо в стабильные комплексы, ограничивает его действие как катализатора окисления и задерживает покоричневения вина, предотвращает бактериальные заболевания, оказывает влияние на стабильность вина и протекание ферментативных процессов [3]. В некоторых странах (Франции, Греции, Португалии, Испании, Венгрии, Украине) добавление лимонной кислоты в вино разрешено в количестве до 2 г/дм³ как в целях подкисления, так и стабилизации для предотвращения железного касса. В современных условиях это требует наличия достаточно быстрого и достоверного метода определения лимонной кислоты. Методы определения лимонной кислоты Крезе, Микко, Классена, Альбахари, Клингера-Бужарда, Неслера-Барда, основанные на реакциях осаждения в виде солей кальция и бария, метод Шейле- в виде лимоннокислого аммония, метод Робона- в виде лимоннокислого кобальта, Деварда- в виде лимоннокислой ртути, Меслингера- в виде лимоннокислого свинца [4], а также методы Кометиани, Хартмана-Хиллинга, Блейера, Швайцбольда, Когана, основанные на реакциях окисления лимонной кислоты до пентабромацетона или ацетона, характеризуются трудоемкостью, низкой воспроизводимостью, большой длительностью. Более объективными являются физико-химические методы анализа, основанные на принципах хроматографии [5], электродиализа, колориметрии.

Нами разработана методика выполнения измерения (МВИ) массовой концентрации лимонной кислоты в суслах, винах и безалкогольных напитках методом жидкостного хроматографического разделения органических кислот на колонке с обращенно-фазовым сорбентом "Нуклеосил С-18" с использованием высокоэффективного жидкостного микроколоночного хроматографа "Миличром-4" со спектрофотометрическим детектором в ультрафиолетовой области при длине волны 210 нм в режиме изокротического элюирования. Произведен анализ следующих объектов исследования: стандартных растворов лимонной кислоты, столового вина Шардоне (совхоз-завод им. С. Перовской Севастопольской зоны),

крепкого вина "Мадера" (ОПБ "Магарач"), десертного вина "Мускат розовый", безалкогольного напитка "Цитрон" фирмы "Премьера".

Разработан способ подготовки патрона "Диапак С-18". Для подготовки проб соединяли патрон "Диапак С-18" со шприцом на 2 см³ и подготавливали патрон промыванием последовательно 2 см³ метанола и 6 см³ бидистиллята, затем патрон сушили пропуская воздух. Подготовка хроматографической колонки "Нуклеосил С-18" проводилась путем пропускания 5 см³ подвижной фазы. Регенерацию колонки производили после десяти анализов путем прокачивания 2 см² метанола и последующего пропускания через колонку 5 см³ подвижной фазы.

В качестве подвижной фазы использован состав, состоящий из этилендиамина, бидистиллята и ортофосфорной кислоты.

Разработан способ пробоподготовки, состоящий в следующем: аликвоту 100 см³ пробы, отобранной в соответствии с правилами отбора по ГОСТ 14137 или ГОСТ 26313, упаривали на водяной бане до ½ объема. Затем жидкость переносили в колбу вместимостью 100 см³ и доводили до метки бидистиллятом. После этого раствор дегазировали в ультразвуковой ванне УВМ-5. Затем через патрон отбирали 2 см³ пробы, отбрасывая первые 0,5 см³. Очищенную от красящих и фенольных соединений пробу анализировали на хроматографе "Милихром-4".

Градуировку хроматографа проводили путем ввода в автоматическом режиме стандартных растворов лимонной кислоты в соответствующем режиме хроматографического анализа. Процедуру повторяли не менее трех раз, вычисляя площадь пика лимонной кислоты в соответствии с разделом "Методы сбора и обработки данных" руководства по использованию хроматографа "Милихром-4". Полученные результаты обесчитывали по методу наименьших квадратов, который позволяет вычислить коэффициенты А и К градуировочной прямой вида

$$S = A + K \cdot C \quad (1).$$

Затем через колонку пропускали пробы образцов. Идентификацию пиков производили, определяя время выхода (t, мин.) стандартов. Площади пиков рассчитывали с помощью системы автоматического анализатора хроматографа или вручную. Количественное определение лимонной кислоты проводили по площади пика, используя метод абсолютной градуировки. Массовую концентрацию лимонной кислоты в пробах определяли по формуле:

$$C = S/K, \quad (2).$$

где С – массовая концентрация лимонной кислоты в пробе, г/дм³
 S – площадь пика лимонной кислоты на хроматограмме в пробе, отн. ед.
 К – коэффициент пересчета площади пика в концентрацию.

Вычисления проводили с округлением до второго десятичного знака. За результат анализа принимали среднее арифметическое значение трех параллельных определений. Полученные данные представлены в таблице.

Таблица.
Массовая концентрация лимонной кислоты,
определённая методом ВЭЖХ на хроматографе “Милихром-4”.

Образец	Массовая концентрация лимонной кислоты, г/дм ³
Столовое вино Шардоне, с-з им. С.Перовской	0,16±0,004
Крепкое вино “Мадера” ОПБ ”Магарач”	0,49±0,010
Десертное вино “Мускат розовый”	0,57±0,016
Безалкогольный напиток “Цитрон”	2,13±0,060

Результаты проведенной метрологической аттестации методики выполнения измерения (МВИ) массовой концентрации лимонной кислоты в сусле, винах и безалкогольных напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии показали, что указанная методика обеспечивает измерение концентрации лимонной кислоты в объектах исследования с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа в диапазоне от 0,02 (при отношении сигнал/шум = 5) до 3,00 г/дм³.

Таким образом, данная методика выполнения измерения массовой концентрации лимонной кислоты в сусле, винах и безалкогольных напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии характеризуется достаточной объективностью, высокой чувствительностью, малой относительной ошибкой и может быть применима для контроля качества винодельческой и безалкогольной продукции.

Список литературы

1. Шольц Е.П., Пономарев В.Ф. Технология переработки винограда. – М.: Агропромиздат, 1990. – С. 447.
2. Валушко Г.Г. Биохимия и технология красных вин. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – С. 128-135.
3. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. – М.: ВО Агропромиздат. 1988. – 253 с.
4. Родопуло А.К. Основы биохимии вина. – М.: Пищевая промышленность, 1983. – С. 240.
5. Иванова И.Н. Определение лимонной, винной и яблочной кислот в винах методом газо-жидкостной хроматографии // Биотехнология. – 1988. – №1. – С. 57-61.

Поступила в редакцию 13.06.2002 г.