



Т.А.Жулякова, к.б.н., зав. лабораторией аналитических исследований,
Н.И.Аристова, к.т.н., с.н.с. лаборатории аналитических исследований,
Е.В.Дерновая, с.н.с. отдела экономики, интеллектуальной собственности и стандартизации,
Ю.Л.Ольховой, с.н.с. отдела экономики, интеллектуальной собственности и стандартизации,
И.П.Гусева, вед. инженер отдела экономики, интеллектуальной собственности и стандартизации
Г.П.Зайцев, химик-аналитик испытательного центра «Магарач»
А.В.Семенчук, инженер лаборатории аналитических исследований
 Национальный институт винограда и вина «Магарач»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВИНОПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Гармонизация стандартов на алкогольную продукцию защищает внутренний рынок от фальсифицированных продуктов и предоставляет возможность Украине стать полноправным торговым партнером в мире. Положительные изменения в аспекте оценки качества винодельческой продукции являются результатом оснащения производственных и научных лабораторий современным аналитическим оборудованием, приборами, которые позволяют определять, используя международные методы, практически все компоненты винопродукции и напитков и гарантировать их качество и безопасность.

В течение последних десяти лет в НИВ Вив «Магарач» проводится целенаправленная работа по оснащению Испытательного центра «Магарач» современным аналитическим оборудованием фирмы Agilent Technologies, отличительной чертой которого является универсальность моделей, обеспечивающая их применение в решении широкого круга научных задач. В результате полностью сформирована экспериментальная база для изучения летучих и растворимых компонентов вина: газовая хроматография с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием, высокоэффективная жидкостная хроматография с диодно-матричным, рефрактометрическим, кондуктометрическим и нефелометрическим детектированием, капиллярный электрофорез с диодно-матричным детектированием, а также разработаны и апробированы соответствующие методики выполнения измерений [1-3].

В данной работе приводятся результаты анализа методом капиллярного электрофореза (далее - КЭФ) минерального состава виноматериалов и вин и сравнение данных по определению катионов металлов методом КЭФ с данными, полученными стандартизированным атомно-абсорбционным методом.

Стремительное развитие и усовершенствование электрофорезных методов, обусловленное, в частности, необходимостью быстрого разделения и идентификации продуктов полимеразной цепной реакции, привели к появлению экспериментального оборудования по капиллярному электрофорезу, способного решать проблемы контроля широкого спектра веществ, находящихся в пищевых продуктах в ионизированном состо-

Разработаны и апробированы методики определения массовой концентрации катионов и анионов в винах и виноматериалах методом капиллярного электрофореза с помощью системы капиллярного электрофореза Agilent CE.

Ключевые слова: виноматериалы, вина, минеральный состав, КЭФ, электрофорезграмма.

янии [4]. Ведущие фирмы мира («Beckman Coulter», «Agilent Technologies», «Prince Technologies», «Люмэкс») поставляют на рынок приборы капиллярного электрофореза разной степени универсальности. В сборнике методов МОВВ капиллярный электрофорез применен для анализа сорбиновой (МА-Е-AS313-18-SORCAP) и органических кислот (МА-Е-AS313-19-ACORG2) [5]. Широкое применение в исследовании винопродукции метод КЭФ получил в России благодаря использованию аппаратных и методических разработок фирмы «Люмэкс» работающими в области контроля качества и подлинности винопродукции российскими исследователями [6-9].

Отсутствие в Украине методической базы для КЭФ-анализа компонентов вина обуславливает необходимость ее разработки путем распространения предлагаемых производителями приборов КЭФ вариантов методик на винопродукцию.

Целью данных исследований стала адаптация и апробация методик определения катионов и анионов в винах и виноматериалах методом капиллярного электрофореза на приборе фирмы Agilent Technologies. Объектами исследований были образцы столовых виноматериалов, произведенные на предприятиях Украины.

В таблице 1 приведены диапазоны массовых концентраций катионов и анионов в сусле и винах согласно литературным данным [10, 11].

Значительный – до 1-2 порядков – разброс данных по каждому иону отражает общеизвестный факт зависимости содержания минеральных веществ в винограде и вине от сорта винограда, степени его зрелости, климатических условий, состава почвы, приемов агротехники, технологии переработки винограда и других факторов [10, 11].

Методики КЭФ-определения катионов и анионов в жидких средах основаны на миграции ионов в электролите и разделении под действием электрического поля вследствие разной электрофоретической

подвижности в электролите, который заполняет кварцевый капилляр. Идентификацию и количественное определение проводят косвенным методом, который определяется типом используемого детектора. В реализованном нами варианте методики использовалась система капиллярного электрофореза Agilent CE с диодно-матричным детектором. Для разделения катионов использовался кварцевый капилляр G1600-61232 с общей длиной 65,5 см, эффективную длину 56 см и внутренним диаметром 50 мкм; рабочее напряжение – минус 30 кВ. Для разделения анионов использовался кварцевый капилляр G1600-62211 с общей длиной 80,5 см, эффективной длиной 72 см и внутренним диаметром 50 мкм; рабочего напряжение – минус 30 кВ. Измерения выполнялись при температуре 25°C. Количественное определение ионов проводили методом абсолютной градуировки с использованием градуировочных растворов катионов калия (K^+), натрия (Na^+), кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}), аммония (NH_4^+) в концентрации 100 мг/дм³ и анионов хлора (Cl^-), сульфата (SO_4^{2-}) и нитрата (NO_3^-) в концентрации 1000 мг/дм³. Подготовку пробы к измерениям проводили путем разведения образца вина или виноматериала бидистиллированной водой для работы в линейном диа-

Таблица 1
Массовые 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

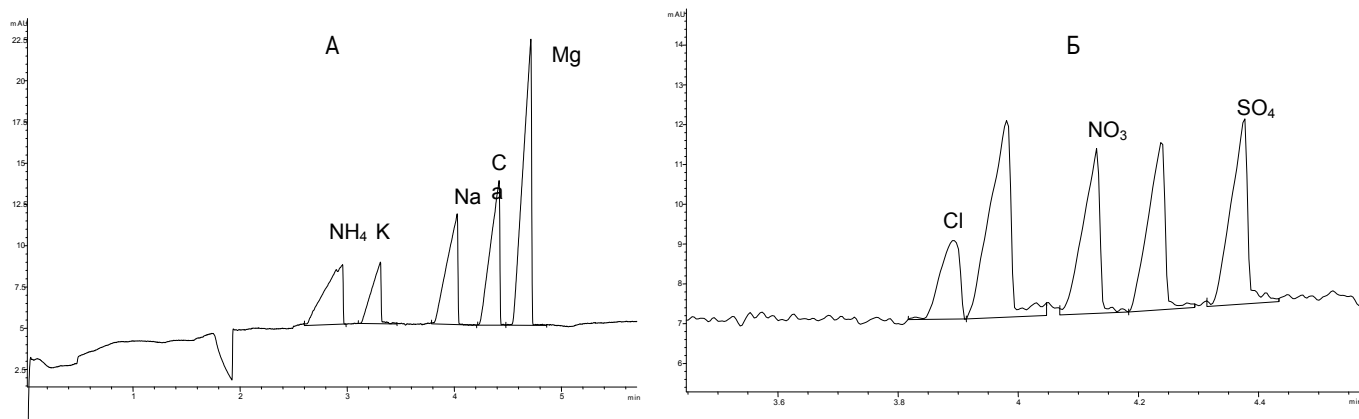


Рис. 1. Электрофореграммы градуировочных растворов катионов (А) и анионов (Б) с массовой концентрацией 10 мг/дм³.

пазоне детектирования.

На рис. 1 приведены электрофореграммы градуировочных растворов исследованных компонентов. Время выхода катионов и анионов составляет около 5 минут.

Результаты определения массовой концентрации катионов и анионов в виноматериалах методом КЭФ представлены в табл. 2.

Полученные экспериментальные данные массовых концентраций катионов и анионов (табл. 2) в виноматериалах из винограда крымской винодельческой зоны соответствуют усредненным интервалам их содержания в вине (табл.1). Повышенное содержание хлорид-иона и натрия в виноматериале из винограда сорта Ркацители одесской винодельческой зоны объясняется тем, что виноград, из которого получен образец виноматериала, выращен вблизи моря и на засоленных почвах, что согласуется с источниками литературы [10, 11].

Сравнения результатов КЭФ-анализа катионов в столовых виноматериалах с данными, полученными стандартизированным методом [12], иллюстрируются рис. 2.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2А и 2Б, между результатами сравниваемых методов была обнаружена достаточно хорошая корреляция. Так, коэффициенты корреляции составили 0,9384 и 0,9845 при $p < 0.0001$ при сопоставлении метода КЭФ и атомно-абсорбционного ме-

Таблица 2
Массовая концентрация катионов и анионов в образцах сортовых и купажных столовых виноматериалов, полученных из винограда крымской (К) и одесской (О) зон

Образец	Массовая концентрация, мг/дм ³							
	Сульфат (SO ₄ ²⁻)	Хлорид (Cl ⁻)	Нитрат (NO ₃ ⁻)	Калий (K ⁺)	Натрий (Na ⁺)	Кальций (Ca ²⁺)	Магний (Mg ²⁺)	Аммоний (NH ₄ ⁺)
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
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

тода анализа магния и кальция, соответственно. Очень хорошее совпадение данных КЭФ-анализа анионов хлора наблюдалось с данными потенциометрического метода [5, MA-E-SA321-02-CHLORU]: уравнение регрессии представлено выражением $Y = 6,18 + 0,9346 \cdot X$ с коэффициентом корреляции $R=0,9917$ и стандартным отклонением $SD=14,32$ ($N=3$; $p<0,0001$).

В целом можно заключить, что применение КЭФ позволяет существенно облегчить процедуру анализа, сокращая его время и трудоемкость, затрачиваемые при атомно-абсорбционных или потенциометрических методах.

В целом можно заключить, что применение КЭФ позволяет существенно облегчить процедуру анализа, сокращая его время и трудоемкость, затрачиваемые при атомно-абсорбционных или потенциометрических методах.

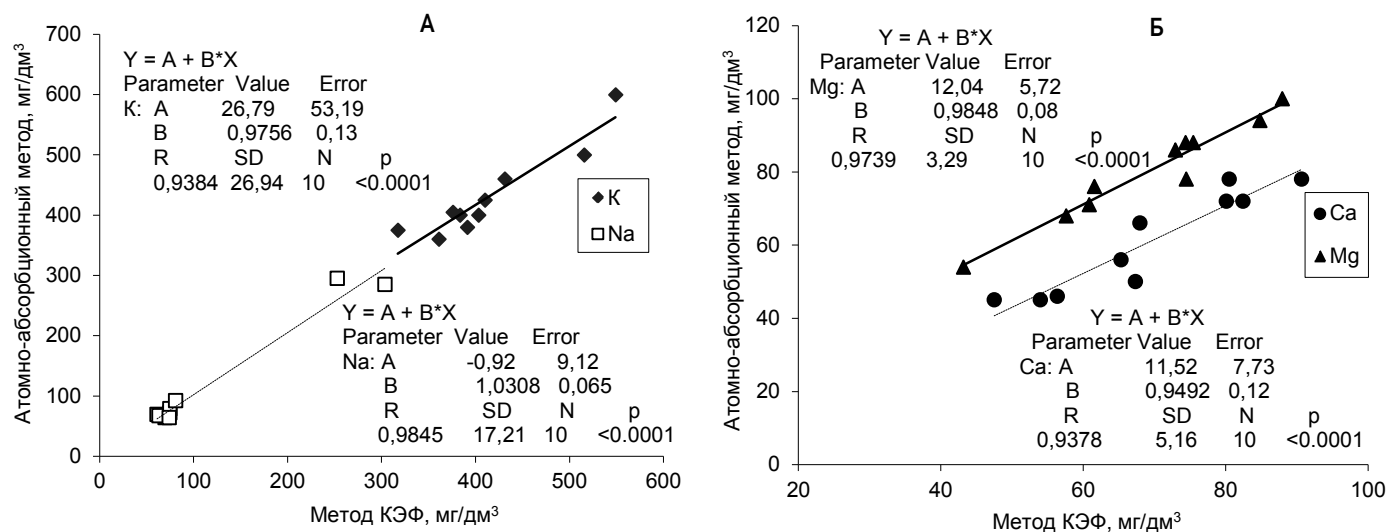


Рис. 2. Корреляционная зависимость между результатами определения массовой концентрации катионов металлов в винах с помощью метода КЭФ и стандартным методом (атомно-абсорбционная спектроскопия) (А – калий, натрий; Б – магний, кальций). Приведены параметры линий регрессии корреляционной зависимости $Y=A + B \cdot X$, где X – массовая концентрация металла (мг/дм³), определяемая методом КЭФ; Y – концентрация металла (мг/дм³), определяемая атомно-абсорбционным методом; B – величина наклона прямой, R – коэффициент корреляции, SD – стандартное отклонение, N – число данных, p – вероятность гипотезы «R = 0».



трических определениях. Малый расход пробы и буферов, практически неограниченный срок службы кварцевого капилляра в силу отсутствия в нем носителя, исключаяющего неспецифическое связывание и проблему старения, позволяют достичь минимальную себестоимость анализа.

Методики выполнения измерений массовой концентрации катионов и анионов в винах и виноматериалах методом КЭФ дают возможность отраслевым лабораториям качества и испытательным центрам быстро и с минимальными затратами определять дополнительные показатели качества виноматериалов и вин, помимо показателей, установленных национальными стандартами, с большей эффективностью контролировать подлинность заявленного товара, не допуская попадания некачественного сырья и готовой винопродукции на отечественный рынок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Визначення метанолу, вищих спиртів, альдегідів, естерів, фурфуролу у винах, виноматеріалах, коньяках та коньячних спиртах методом ГХ та катіонів і аніонів у винах виноматеріалах методом КЕФ/Огай Ю.О., Соловйова Л.М., Виноградов Б.О., Зайцев Г.П., Дернова О.В., Беляєв В.І., Жиллякова Т.О., Арістова Н.І., Ольховой Ю.Л., Гусева І.П. // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2011. – № 4. – С.36.
2. Визначення дев'яти основних антоціанів, органічних кислот (яблучна, винна, лимонна, шикимова, оцтова, молочна, бурштинова, фумарова), сорбінової, бензойної, саліцилової кислот, синтетичних підсолоджувачів (аспартам, ацесульфам К і сахарин) і барвників у винах, виноматеріалах, алкогольних та безалкогольних напоях методом ВЕРХ / Огай Ю.О., Соловйова Л.М., Зайцев Г.П., Дернова О.В., Беляєв В.І., Жиллякова Т.О., Арістова Н.І., Ольховой Ю.Л., Гусева І.П. // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2011. – № 4. – С.37.
3. Розроблення методик виконання вимірювань методом газової хроматографії (ГХ): ваніліну, бузкового, коніферилового, синапового альдегідів в спиртах і спиртних напоях та дибутилфталату у винах і виноматеріалах / Жиллякова Т.О., Виноградов Б.О., Дернова О.В., Арістова Н.І., Ольховой Ю.Л., Гусева І.П. // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2012. – № 4. – С.39.
4. Capillary Electrochromatography: A Rapidly Emerging Separation Method Frantisek Svec. Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720-1460, USA. Receive. d:July 2001. 251 p.
5. Recueil des methodes internationales d'analyse des vins et des mouts. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Edition 2008 Volume 1, 2.
6. Гугучкина Т.И., Агеева Н.М., Якуба Ю.Ф. Оценка подлинности вина с использованием метода капиллярного электрофореза // Идентификация качества и безопасности алкогольной продукции. Пущино, 1999. – С.54.
7. Гугучкина Т.И., Агеева Н.М., Якуба Ю.Ф. Определение подлинности винодельческой продукции // Партнеры и конкуренты. – 2002. – №3. – С.25-28.
8. Анализ катионов металлов в винах Кубани методом капиллярного электрофореза / Агеева Н.М., Гугучкина Т.И., Гугучкин А.А. // Виноград и вино России. – 2001. – № 4. – С.47-48.
9. Лунина Л.В. Разработка способов оценки качества и идентификации виноградных вин и винных напитков. Диссертация на соискание кандидата технических наук. Краснодар, 2005. – 204 с.
10. Справочник по виноделию. Под ред. Г.Г. Валуйко, В.Т. Косюры. – Симферополь: Таврида, 2005. – 590 с.
11. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.
12. Методические указания МВИ массовой концентрации магния, калия, натрия, кальция в виноматериалах и винах. РД 00334830.009-98. – Ялта, ИВиВ «Магарач». – 1998. – 12 с.

Поступила 07.11.2013

© Т.А.Жиллякова, 2013

© Н.И.Аристова, 2013

© Е.В.Дерновая, 2013

© Ю.Л.Ольховой, 2013

© И.П.Гусева, 2013

© Г.П. Зайцев, 2013

© А.В.Семенчук, 2013