

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,  
Ш. И. ШАТИРИШВИЛИ,  
Г. Н. ЗАКАЛАШВИЛИ

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ГРУЗИНСКИХ ВИНМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ

*Якість напоїв значною мірою залежить від вмісту і співвідношення летких компонентів, що входять до їхнього складу. Методом рідинної хроматографії у грузинських винах (білому "Гурджаани" і червоному "Мукузани"), було досліджено амінокислотний склад, а методом іонної хроматографії у цих же зразках вин було визначено органічні кислоти і катіони лужних металів.*

*Non volatile components are the most important for estimation of the quality of beverage. By the method of the liquid chromatography the amino acid composition was analysed in Georgian wines (white "Gurjaani" and red "Mukuzani") and by the method of ion chromatography organic acids and cations of alkali metals were analysed in the same types of wines.*

Состав виноматериалов является основным фактором, определяющим их качество [1]. В настоящее время метод органолептического анализа, используемый для характеристики виноматериалов, не позволяет выявить качественный и количественный состав напитков. Вместе с тем, чтобы правильно осуществить технологический процесс производства алкогольных напитков на всех его стадиях, а также исключить возможность их фальсификации, необходимо точное знание качественного и количественного состава виноматериалов.

Наиболее рационально эта задача может быть решена путем использования различных вариантов хроматографического анализа.

Широко распространенные методы газохроматографического анализа дают существенную информацию лишь о летучих компонентах виноматериалов и вина, в том числе и в паровой фазе над их поверхностью.

Однако подобная информация недостаточна для полной и адекватной характеристики алкогольных напитков, особенно в случае оценки виноматериалов и вин.

С этой целью нам представляется целесообразным определять индивидуальные аминокислоты, входящие в состав виноматериалов путем использования высокоэффективной жидкостной хроматографии [2], а для определения содержания органических кислот и катионов щелочных металлов использовать ионную эксклюзивную распределительную хроматографию в сочетании с ионной хроматографией [3].

Объектом исследования служили типичные грузинские вина: «Гурджаани» (белое) и «Мукузани» (красное) урожая 2001 г.

Для получения воспроизводимых аналитических данных при определении аминокислот образцы вин предварительно обрабатывали несколькими каплями соляной кислоты с доведением до кислой реакции в диапазоне значений  $\text{pH} = 2,0\text{--}2,2$ . В процессе эксперимента также было выявлено, что проводить депротеинизацию, обычно используемую для защиты разделительных колонок, нет необходимости.

Анализ проводился на хроматографе марки «Биотроник» LC-6001 со стандартной колонкой (длина колонки – 40 см, внутренний диаметр колонки – 25 мм), заполненной сорбентом – сульфокатионитом на основе стиролдвинилбензольных полимеров с размерами частиц 10–11 мкм [2]. Элюирование осуществлялось буферным раствором пятимолярного раствора цитрата лития. В качестве детектора применялся фотометр видимой области ( $\lambda = 440$  и 570 нм). Хроматограмму снимали в области 570 нм, за исключением пролина, который, несмотря на высокое содержание в пробе, требует дополнительного измерения в области 440 нм.

Образцы белого и красного вина (после соответствующей обработки соляной кислотой и разбавления водой при соотношении 1:1 в количестве 50 мкл) при помощи специальных дозирующих кранов вводили в хроматографическую колонку.

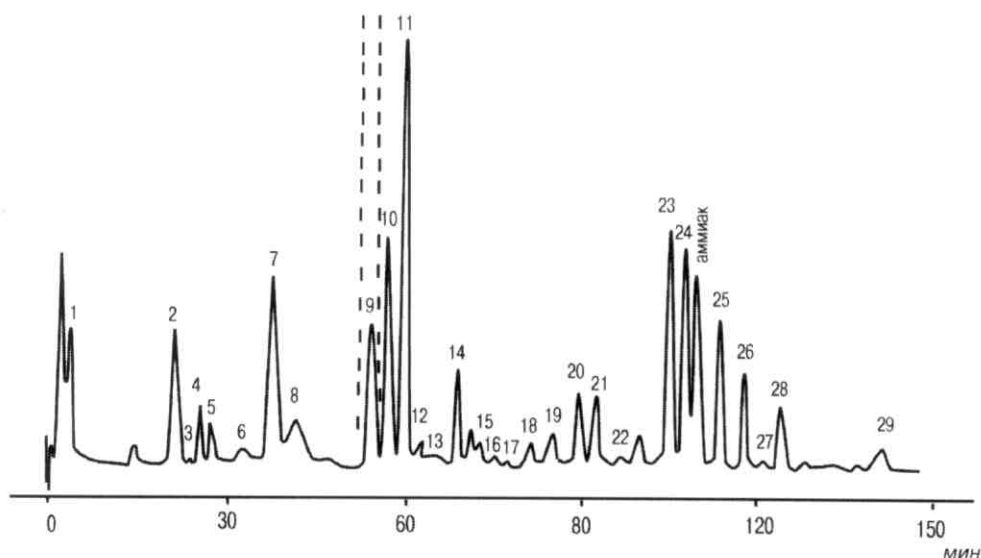
Разделенные аминокислоты переводили в производные, используя специальную гидравлическую схему, устанавливаемую между разделительной колонкой и детектором [2]. Для этого, отдельным насосом, подавался раствор реагента (нингидрина), который смешивался с элюатом. Были подобраны условия, при которых реакция аминокислот с нингидрином могла произойти полностью в течение 1 мин.

Для количественной оценки полученных результатов в колонку хроматографа вводилась модельная смесь, которая содержала по 10 нм каждой из определяемых аминокислот.

Качественный анализ производился сопоставлением полученных данных с величинами удерживаемых объемов индивидуальных аминокислот.

Приведенная в тексте хроматограмма (рис.1) свидетельствует о полном разделении анализируемой смеси.

Всего зафиксировано 37 отдельных пиков, большинство из которых идентифицировано и количественно оценено. Продолжительность анализа – 2,5 ч.



**Рис. 1. Хроматограмма аминокислотного состава белого вина «Гурджаани»:**

- 1 – таурин, 2 – аспарагиновая кислота, 3 – гидроксипролин,  
 4 – треонин, 5 – серин, 6 – аспарагин,  
 7 – глутаминовая кислота, 8 – глутамин, 9 – пролин,  
 10 – глицин, 11 – аланин,  
 12 – цитрулин, 13 –  $\alpha$ -аминомолочная кислота, 14 – валин,  
 15 – цистин, 16 – метионин, 17 – цистатионин, 18 – изолейцин,  
 19 – лейцин, 20 – тирозин, 21 – фенилаланин, 22 –  $\beta$ -аланин,  
 23 –  $\gamma$ -аминомасляная кислота, 24 – этаноламин,  
 25 – орнитин, 26 – лизин, 27 – 1-метилгистидин, 28 – гистидин,  
 29 – аргинин

Штрихами показан пик пролина, снятый в области 440 нм.

Из анализа полученных данных (таблица 1) следует, что содержание пролина в обоих образцах вин, по сравнению с содержанием других аминокислот, в значительной степени повышено.

При этом в красном вине его содержание в три раза превосходит содержание этой аминокислоты в белом вине.

Содержание в красном вине остальных аминокислот, по сравнению с белым вином, в большинстве случаев (в той или иной степени) повышено.

Таблица 1

*Содержание аминокислот в грузинских винах*

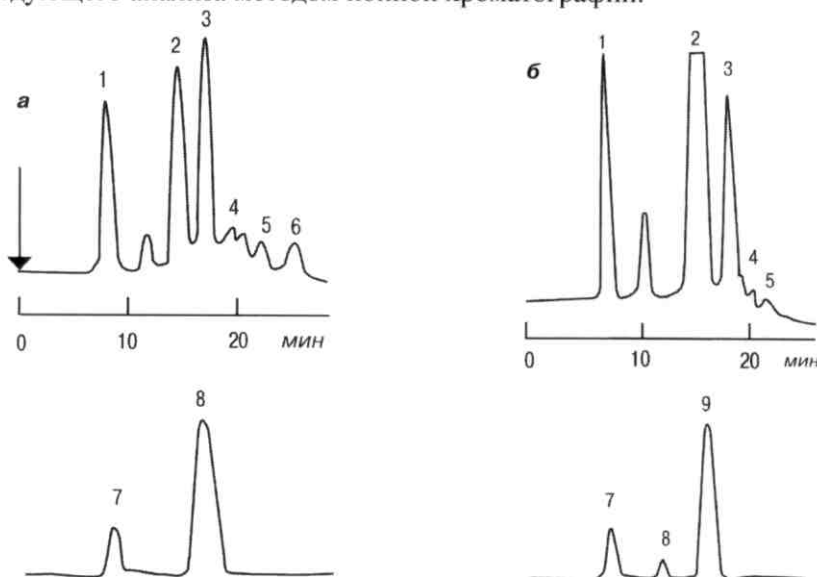
| Пор № | Наименование вещества            | Содержание, нм/мл         |                            |
|-------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|
|       |                                  | белое вино<br>“Гурджаани” | красное вино<br>“Мукузани” |
| 1     | Таурин                           | 63,6                      | 80,0                       |
| 2     | Аспарагиновая кислота            | 63,2                      | 117,6                      |
| 3     | Гидроксипролин                   | Следы                     | Следы                      |
| 4     | Треонин                          | 31,8                      | 63,6                       |
| 5     | Серин                            | 64,2                      | 73,6                       |
| 6     | Аспарагин                        | 72,0                      | 44,0                       |
| 7     | Глутаминовая кислота             | 98,8                      | 255,5                      |
| 8     | Глутамин                         | 78,6                      | 112,2                      |
| 9     | Пролин                           | 2648,0                    | 8320,0                     |
| 10    | Глицин                           | 146,6                     | 276                        |
| 11    | Аланин                           | 299,2                     | 515,6                      |
| 12    | Цитрилин                         | 5,4                       | 13,2                       |
| 13    | $\alpha$ -Аминомасляная кислота  | 3,8                       | 3,2                        |
| 14    | Валин                            | 46,0                      | 97,2                       |
| 15    | Цистин                           | 8,0                       | 23,2                       |
| 16    | Метионин                         | 8,4                       | 9,2                        |
| 17    | Цистатионин                      | Следы                     | Следы                      |
| 18    | Изолейцин                        | 16,0                      | 24,4                       |
| 19    | Лейцин                           | 61,6                      | 58,8                       |
| 20    | Тирозин                          | 51,2                      | 60,4                       |
| 21    | Фенилаланин                      | 41,0                      | 51,2                       |
| 22    | $\beta$ -Аланин                  | 18,0                      | 47,2                       |
| 23    | $\gamma$ -Амино-масляная кислота | 126,0                     | 269,6                      |
| 24    | Этаноламин                       | Следы                     | Следы                      |
| 2     | Орнитин                          | 58,0                      | 159,6                      |
| 26    | Лизин                            | 88,4                      | 107,6                      |
| 27    | 1-Метилгистидин                  | 1,6                       | 4,0                        |
| 28    | Гистидин                         | 32,8                      | 48,0                       |
| 29    | Аргинин                          | 61,8                      | 27,2                       |

Таким образом, суммарное содержание аминокислот в красном вине составляет 10662 нм/мл, а в белом – 5194 нм/мл.

Вкусовые и пищевые свойства спиртных напитков также определяются содержанием в них органических кислот и катионов щелочных металлов. Однако их идентификация значительно осложнена из-за большего числа других компонентов, присутствующих в виноматериалах. Из существующих в настоящее время физико-химических методов анализа эта задача с успехом может быть решена: в первом случае – путем использования эксклюзивного варианта ионной хроматографии, во втором случае – применения ионной

хроматографии [3]. Основной принцип эксклюзивной хроматографии, состоит в том, что ионизированные соединения «отторгаются» набивкой хроматографической колонки (смолой) и не удерживаются разделительной колонкой, а неионизированные продукты (органические кислоты, сахара, фенолы) удерживаются ею и разделяются [3]. Схема проведения анализа следующая. Образец разбавленного водой вина в количестве 100 мкл вводится в колонку для эксклюзивного разделения, Параметры этой колонки – 9 см x 250 мм, вычитающей колонки – 4 см x 140 мм; подвижная фаза – 0,01 М HCl; скорость потока – 0,85 мл/мин. Набивка колонки – гелеобразный сульфированный стиролдивинилбензолный сополимер с высокой емкостью и размерами частиц не более 15 мкм.

На этой колонке имеет место разделение органических кислот, фиксация которых осуществляется УФ-детектором при 210 нм по шкале оптической плотности в диапазоне 0...0,2 (рис. 2). Что касается ионизированных соединений (анионы сильных кислот, катионы щелочных металлов), то они не разделяются. Последние собираются в концентрирующей колонке для последующего анализа методом ионной хроматографии.



**Рис. 2. Хроматограмма определения органических кислот и катионов щелочных металлов на ионном хроматографе:**

**а** – вино “Мукузани”, **б** – вино – “Гурджаани”

1 – смесь анионов сильных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.), 2 – винная кислота, 3 – яблочная кислота, 4 – молочная кислота, 5 – муравьиная кислота, 6 – пропионовая кислота, 7 –  $\text{Na}^+$ , 8 –  $\text{K}^+$ , 9 –  $\text{NH}_4^+$

Предназначенная для анализа катионов щелочных металлов разделительная колонка заполнена катионообменной смолой. Параметры колонки: 6 см x 250 мм, элюирование производилось 0,005 молярным раствором азотной кислоты, скорость потока подвижной фазы – 2,4 мл/мин. Регистрация разделенных катионов производилась детектором по измерению электропроводности, с устранением мешающего влияния подвижной фазы путем подавляющей реакции. Время анализа – до 40 мин.

Из анализа хроматограммы (рис. 2) явствует, что в белом вине, в отличие от красного, содержится большое количество винной кислоты, а также обнаружено присутствие катионов аммония, которые отсутствуют в красном вине.

Таким образом, полученные результаты, свидетельствуют о целесообразности использования различных методов хроматографического анализа для качественной оценки алкогольных напитков.

### *Литература*

1. *Шатиришвили И. Ш.* Хроматография грузинских вин, – Тбилиси, издательство «Ганатлеба», 1988 – 170 с.
2. *Сакодынский К. И., Бражников В. В.* и др. Аналитическая хроматография – М. изд. «Химия». 1993– 464 с.
3. *Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография – М. изд. «Мир», 1984 – 224 с.

*Грузинский государственный аграрный университет,  
Грузия, Тбилиси, 13 км аллея Д. Азмашенебели  
Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили АН Грузии,  
Грузия, Тбилиси, ул. Джикия, 5*

*E-mail: tengiz.urushadze@mailcity.com*

*Надійшла до редакції 10.12.2004*