

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В СУСЛАХ И ВИНАХ

*Аристова Н. И., кандидат технических наук,
Панова Э. П., кандидат химических наук, доцент,
Вяткина О. В., студентка V курса,
Кацева Г. Н., старший преподаватель*

Концентрация и соотношение органических кислот является важной характеристикой, несущей значительную информацию о процессах, проходящих в вине. В нем содержатся шесть основных органических кислот, играющих важную роль в формировании кислого вкуса вина. Винная, яблочная и лимонная кислоты переходят из винограда и обладают чисто кислым вкусом. Янтарная, молочная и уксусная кислоты образуются в результате спиртового или яблочно-молочного брожения [1].

Яблочная кислота является двухосновной, содержащей только одну оксигруппу. Встречается в виде L- и D-оптических изомеров и рацемической, оптически неактивной формы. В винограде распространена L-яблочная кислота. Яблочная кислота образует кислые и средние соли - малаты, из которых труднорастворима средняя кальциевая соль $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5$.

Значительное количество яблочной кислоты содержат незрелые ягоды: до 15 г на 1 кг винограда. Яблочная кислота участвует в дыхательных процессах и к моменту достижения технической зрелости ее содержание снижается до 2-5 г на 1 кг. В северных районах виноградарства, а также при холодной погоде осенью в южных районах виноград может быть излишне кислым из-за избытка яблочной кислоты. Столовые вина из такого винограда имеют привкус так называемой "зеленой кислотности". Под действием дрожжей и бактерий при благоприятных условиях происходит биологическое кислотопонижение, связанное с превращением яблочной кислоты в слабо диссоциированную молочную кислоту. Применяют также химические методы нейтрализации избыточного количества яблочной кислоты в виноградном сусле или вине [2].

В связи с этим контроль над процессом яблочно-молочного брожения необходимо осуществлять с помощью метода определения массовой концентрации яблочной кислоты.

Сравнительный анализ методов определения массовой концентрации яблочной кислоты, основанных на различных принципах показал следующее.

Химический метод определения массовой концентрации яблочной кислоты, основанный на реакции осаждения, применим при отсутствии в вине винной кислоты.[3] Полярнографические и потенциометрические методы являются труднодоступными из-за отсутствия дефицитных реактивов. Достаточно объективным, не требующим специального дорогостоящего оборудования, является фотометрический метод определения массовой концентрации яблочной кислоты с предварительным выделением органических кислот на ионообменной смоле. Это дает возможность определить яблочную кислоту в присутствии других органических кислот: винной и молочной.

Принцип метода состоит в том, что выделенную с помощью анионообменной смолы D,L-яблочную кислоту определяли фотометрически, на основе образования окрашенного в желтый цвет соединения яблочной и хромотроповой кислот в присутствии 96% серной кислоты. Содержащиеся в элюате другие кислоты реагировали с хромотроповой кислотой в присутствии 86% серной кислоты. Путем вычитания величин оптических плотностей окрашенного комплекса, полученных соответственно, в присутствии 96% и 86% серной кислоты, с помощью калибровочного графика, получали фактическое значение массовой концентрации яблочной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В ходе апробации методики определения массовой концентрации яблочной кислоты с предварительным выделением на анионообменной смоле АВ-17 органических кислот сусла и вина уточнены режимы и условия проведения эксперимента: скорость пропускания образца составляет 1 капля в секунду, скорость элюирования – 1 капля в секунду, время нахождения пробирок на водяной бане - 10 минут, период от начала охлаждения до измерения оптической плотности растворов 90 минут. В качестве элюента выбран раствор сульфата натрия с массовой концентрацией 10г/100см³.

Объектом исследований являлись следующие образцы: стандартные растворы яблочной кислоты, сусли из винограда сорта Молдова, столовое вино из винограда сорта Алиготе (ПОХ, урожая 1997 года), крепкий виноматериал из винограда сорта Ркацетели, Портвейн красный Крымский (1996 г), яблочное крепкое вино "Белая скала". Набор экспериментальных данных осуществляли при разработке и апробации в лабораторных условиях метода определения массовой концентрации яблочной кислоты в образцах (табл.1) путем предварительного выделения на анионообменной смоле АВ-17 органических кислот и последующим измерением оптической плотности на концентрационном фотоэлектрическом колориметре КФК-2 при длине волны 420 нм в кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Таблица 1.

Результаты определения массовой концентрации кислот в образцах сусл и вин.

№	Образец	Массовая концентрация кислот, г/дм ³	
		Яблочной	Титруемых
1	Сусли из винограда сорта Молдова	2,2	12,9
2	Столовый материал из винограда сорта Алиготе	5,3	9,9
3	Крепкий виноматериал из винограда Ркацетели	3,9	6,5
4	Крепкое яблочное вино «Белая скала»	1,9	4,1

Калибровочный график был построен после выделения яблочной кислоты на анионообменной смоле АВ-17 из стандартных растворов с массовой концентрацией 2,

3, 4, 5, 6, 8, 10 г/дм³, взаимодействии с хромотроповой и серной кислотой и последующего колориметрирования окрашенного комплекса на КФК-2 при длине волны 420 нм. Массовая концентрация яблочной кислоты после выделения на ионообменной смоле составила 91-95% от массовой концентрации яблочной кислоты в стандартных растворах, то есть потери составили 5-9%.

Подготовка ионообменной колонны.

Подготовку ионообменной колонны проводили следующим образом: сток стеклянной колонны покрывали увлажненным войлоком, заполняли подготовленным к работе ионитом до высоты 100 мм. При полностью открытом кране колонны сливали уксусную кислоту с массовой концентрацией 30г/100 см³ до положения чуть выше поверхности ионита и промывали раствором уксусной кислоты с массовой концентрацией 0,5г/100см³ и объемом 50 см³.

Выделение D,L-яблочной кислоты.

Выделение D,L-яблочной кислоты из стандартных растворов, сусел и вин проводили следующим образом: 10 см³ образца вносили на подготовленный к работе анионит и пропускали со скоростью 1 капля в секунду. Затем промывали колонку с такой же скоростью 50 см³ раствора уксусной кислоты с массовой концентрацией 0,5 г/100см³, а затем 50 см³ дистиллированной воды. Связанные с анионитом кислоты элюировали со скоростью 1 капля в секунду 100 см³ раствора сульфата натрия с массовой концентрацией 10 г/100см³. Элюат собирали в мерную колбу вместимостью 100 см³ до метки. Затем в две пробирки вместимостью по 25 см³, обозначаемые А и В, добавляли по 1 см³ элюата и 1 см³ раствора хромотроповой кислоты с массовой концентрацией 5г/100см³. В пробирку А наливали по 10 см³ раствора 86% серной кислоты (холостая проба), а в пробирку В - 10 см³ 96% серной кислоты (измеряемая проба). Пробирки помещали на 10 минут в бурно кипящую водяную баню и после этого охлаждали в темном месте до температуры 20°С. Через 90 минут после начала охлаждения измеряли оптическую плотность окрашенного раствора в пробирке В против холостой пробы в пробирке А на фотоэлектроколориметре при длине 420 нм в кювете на 10 мм.

Построение калибровочного графика.

В мерные колбы вместимостью 50 см³ добавляли соответственно 5, 10, 15, 20 см³ стандартного раствора яблочной кислоты с массовой концентрацией 0,5 г/дм³ и доводили до метки раствором сульфата натрия с массовой концентрацией 10г/100см³. Полученные растворы соответствовали элюатам вин, в которых массовая концентрация D,L-яблочной кислоты соответственно составляла 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 г/дм³. Далее проводили колориметрирование и выполнение измерений как указано выше. Полученные значения оптических плотностей растворов наносили на график против соответствующих значений концентраций яблочной кислоты. Калибровочный график представлял прямую линию.

Результаты измерений.

Массовую концентрацию D,L-яблочной кислоты (г/дм³) установили по калибровочному графику с помощью полученного значения оптической плотности.

На основании проведенных исследований и в соответствии с ГОСТ 8.504 [4] разработана методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации

яблочной кислоты в сулах и винах. Метрологическая экспертиза разработанной научно-технической документации осуществлена метрологической службой ИВиВ "Магарач". Проведена метрологическая аттестация разработанной МВИ согласно ГОСТ 8.505 [5]. Математическая обработка полученных результатов проведена в условиях автоматизированной системы научных исследований "Магарач". В результате проведения аттестации МВИ (РД 0334830 011-98) [6] определены следующие метрологические характеристики:

1. В диапазоне измерения массовой концентрации яблочной кислоты от 0 до 15 г/дм³ суммарная абсолютная погрешность измерений (показатель точности) равна 0,16 г/дм³ при норме точности 0,69 г/дм³.
2. Расхождение между двумя параллельными определениями одной пробы (норма сходимости) равно 0,20 г/дм³.
3. Расхождение между определениями одной пробы в различных лабораториях (норма воспроизводимости) равно 0,26 г/дм³.

ВЫВОДЫ.

1. Метрологическая аттестация МВИ массовой концентрации яблочной кислоты с предварительным выделением суммы органических кислот с помощью анионообменной смолы АВ-17 и последующим фотометрированием показали, что метод достаточно точен, отличается хорошей воспроизводимостью и не требует дорогостоящего оборудования.
2. Разработанная методика выполнения измерений позволяет определять яблочную кислоту в присутствии других органических кислот.

Литература

1. Риборо-Гайон Ж., Пейно Э., Риборо-Гайон П., Сюдро П. Теория и практика виноделия. т.2.– Москва: Пищевая промышленность, 1981. – т.4 – 485 с.
2. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. – Москва: Пищевая промышленность, 1976.– 312 с.
3. Агабальянц Г.Г. Химико-технологический контроль виноделия. – Москва: Пищевая промышленность, 1969. – 203 с.
4. ГОСТ 8.504-84 ГСИ Требования к построению, содержанию и изложению документов, регламентирующих методики выполнения измерений содержания компонентов проб вещества и материалов. 1984. 16 с.
5. ГОСТ 8.505-84 ГСИ Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержания компонентов проб вещества и материалов. 1984. 7с.
6. Методика выполнения измерений массовой концентрации яблочной кислоты в сулах и винах. РД 0334830 011-98, ИВиВ "Магарач", 1998.