

УДК 543.544.45

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ВИНА НА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТАХ

Ю.Г. Слизов, Л.Е. Каличкина, А.Г. Кузьмина, О.Н. Першина, М.А. Гавриленко

Томский государственный университет

E-mail: dce@mail.ru

Показана возможность селективного концентрирования летучих ароматических компонентов вина на сорбенты с адсорбционным слоем хелата металла. Проведено сравнение ацетилацетоната никеля, ализарината меди и диметилглиоксимата цинка по селективности сорбции отдельных классов кислородсодержащих соединений. Определены оптимальные условия концентрирования летучих сложных эфиров, альдегидов и кетонов и проведен анализ паровой фазы коммерческих сортов французских вин.

Ключевые слова:

Анализ вина, капиллярная газовая хроматография, хелатосодержащие сорбенты.

Определение летучих компонентов напитков и, в частности, вина несколько десятилетий выполняют газохроматографическими методами. Наличие селективных детекторов и легкость подключения к масс-спектрометру для надежной идентификации целевых компонентов делают газовую хроматографию наиболее популярным методом анализа вина и виноматериалов [1].

Методом газовой хроматографии были определены летучие вещества, определяющие аромат белых и красных вин [2, 3]. В дальнейшем, этим же методом в вине обнаружили ряд химических веществ, относящихся к спиртам, простым и сложным эфирам, ацетальдам, алифатическим и ароматическим альдегидам и кетонам, терпеновым соединениям, предельным и непредельным углеводородам, аминам и другим классам органических соединений [4].

Сложность в анализе микрокомпонентов летучей фазы вина создают пары воды. Независимо от сорта, происхождения и качества напитка около 90 % его содержания составляет вода, которая мешает предварительному концентрированию целевых веществ на сорбент путем блокирования центров активности на их поверхности [5]. В связи с этим актуальной является разработка сорбентов, способных концентрировать микроколичества кислородсодержащих летучих соединений, но не ухудшать свои свойства под действием паров воды.

В данной работе предложены сорбенты на основе силикагеля, модифицированные слоями диметилглиоксимата цинка, ацетилацетоната никеля и ализарината меди, показавшие ранее селективные свойства по отношению к кислородсодержащим соединениям [6, 7]. На хелатосодержащих сорбентах изучен состав кислородсодержащих компонентов вин, обеспечивающих его вкусовые и ароматические свойства. В работе применен вариант анализа паровой фазы с непосредственной подачей анализируемой газовой смеси в хроматограф, что позволяет оценить состав летучих компонентов без их потерь.

Экспериментальная часть

Хроматографическое исследование образцов проведено на газовом хроматографе «Agilent Technologies – 6890 N» с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парофазного ввода пробы. Использована капиллярная колонка FFAP (Agilent) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,3 мкм. Начальное давление составляло 16 psi. Температура колонки на начальном этапе 40 °С, затем нагрев в течение 35 мин со скоростью 4 °С/мин до 180 °С, после анализа, выдержка при 200 °С в течение 5 мин. Скорость прохождения газа через колонку 4 мл/мин.

Пробу объемом 50 мл помещали в колбу с барботером (установка для стриппинга) на 100 мл. Через пробу пропускали элюирующий газ (He) со скоростью 45 мл/мин. Концентрирование осуществляли при подогреве пробы до 60...70 °С в течение 30 мин. Затем обработанный концентратор помещали в виал, герметично закрытый пробкой, и выдерживали при 180 °С в течение 20 мин.

После завершения концентрирования проводили обратную продувку гелием для удаления избытка паров воды и этанола.

Результаты и их обсуждение

Для сорбционного концентрирования применили хелатосодержащие сорбенты в сравнении с универсальным полимерным сорбентом тенакс, который часто используют для подобной пробоподготовки [8]. Данные по сравнению эффективности примененных концентраторов представлены в табл. 1. Видно, что хелатосодержащие сорбенты позволяют сорбировать многие кислородсодержащие компоненты вина более эффективно, чем тенакс, вероятно, вследствие специфических межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов и акцепторными ионами металла в хелатах и могут успешно использоваться для концентрирования.

Таблица 1. Содержание летучих веществ (%) после концентрирования с использованием различных сорбентов (силипор 0,75, модифицированный): 1) ацетилацетонатом никеля; 2) диметилглиоксиматом цинка; 3) ализарином меди ($n=3$, $S_r=0,13...0,29$); 4) тенкас

Соединение	1	2	3	4
Этаналь	0,91	1,62	1,21	0,22
Этилметаноат	0,09	–	0,03	–
Метилэтанат	0,01	–	–	–
Этилэтанат	0,16	0,18	0,17	0,04
Метанол	1,06	1,35	1,12	1,64
Пропанол-2	0,04	0,06	0,07	–
2,3-бутандион	0,02	0,03	0,03	0,05
Бутанол-2	–	0,03	0,03	0,05
Пропанол	0,06	–	–	–
Этил-3-метилбутаноат	0,03	0,02	0,06	0,07
3,3-диметилпропилэтанат	0,01	–	0,01	–
2-метил-1-пропанол	0,41	0,47	0,88	0,76
Бутанол	0,01	0,02	0,03	0,01
3-метил-1-бутанол	1,04	1,85	1,32	1,32
3-метил-2-бутанол	0,19	–	0,10	0,05
Гексанол	0,07	–	0,08	0,02
Этил-2-гидроксипропаноат	0,03	–	0,01	–
Этановая кислота	0,03	0,22	0,18	0,22
Этилоктаноат	0,02	0,01	0,01	–
Бензальдегид	0,01	–	0,01	–
2-метилпропановая кислота	0,25	–	–	0,03
Пентановая кислота	0,01	–	0,01	–
4-бутанолид	1,91	0,13	0,70	0,17
Бутановая кислота	0,02	–	0,02	0,01
3-метилбутановая кислота	0,02	–	0,02	0,01
Гептановая кислота	0,15	–	0,07	0,01
Этилфенилэтанат	0,86	0,44	0,55	0,54
Гексановая кислота	0,01	–	0,01	0,01

Диметилглиоксимат цинка менее эффективно сорбирует кислородсодержащие вещества, по сравнению с ацетилацетонатом никеля и ализарином меди. Это можно объяснить растворимостью указанного комплекса в этиловом спирте. При элюировании паров спиртовой смеси через сорбент, содержащий диметилглиоксимат никеля, последний разрушается, и чем длительнее этот процесс, тем менее воспроизводим результат анализа.

Показано, что вещества, обладающие склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию, к которым относятся большинство кислородсодержащих соединений вина, более прочно удерживаются на хелатных комплексах вследствие образования ассоциата с электронодефицитной частью комплекса металла. На хелатосодержащих сорбентах было определено и идентифицировано около 40 кислородсодержащих компонентов, входящих в состав белых и красных вин, табл. 2.

Из приведённых в табл. 2 данных видно, что основное количество идентифицированных компонентов в исследованных образцах приходится на долю сложных эфиров, спиртов, альдегидов (этаналь, метилэтанат, этилэтанат, пропанол-2, ме-

танол, этанол, 3-метилпропилэтанат, бутанол-1, гексанол, фурфураль). Эти вещества характерны для всех исследованных марок вина. Они количественно преобладают над другими веществами, входящими в состав вин. Кроме того, характерными составляющими аромата и вкуса вина могут быть этилпропаноат, 3-метил-2-бутанол, 3-метил-1-бутанол, пропанол-1, пропановая кислота, 2-метилпропановая кислота, пентановая кислота, бутанол-2 и пентанол-2. Остальные идентифицированные соединения встречаются не во всех исследованных сортах вина.

Ароматические соединения, такие как терпеноиды, придают вину «цветочный» аромат; 2-фенилэтанол придаёт вину «сладкий», «благоуханный» аромат; эфиры уксусной кислоты – «сладкий», «фруктовый», «банановый» аромат; большинство эфиров имеют аромат «яблока», «фруктов», «сладкого»; их оценивают как соединения, придающие вину приятный аромат. Чем больше этих соединений в вине, тем более приятным ароматом оно обладает. Высшие спирты придают вину «алкогольный», «удушливый» запах, так, 3-метилбутанол придает запах алкоголя, гексанол-1 – «терпкий», «острый»; метанол – запах «кипящей» капусты, что вносит негативный вклад в аромат вещества [2].

Из этого можно сделать вывод, что вина «Барон де Тур Бордо» 2006 г., «Шато Ла Сер» 2002 г. имеют более приятный, цветочный, фруктовый, сладкий аромат, чем в другие проанализированные вина вследствие большего содержания таких соединений, как метилэтанат, 2-метилпропилэтанат, этилэтанат.

Помимо ацетатов, эфиров и альдегидов некоторые образцы имеют в своём составе терпеноиды, например, «Шато Дю Гайон Бордо» 2004 г. и «Шато Помпред Бордо» 2006 г. обладают более насыщенным ароматом и вкусом, а также имеют меньшее содержание высших спиртов.

Выводы

Методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии с применением предварительного концентрирования на хелатсодержащий сорбент изучен качественный и количественный состав летучих компонентов образцов виноградных вин производства Франции. Показано, что сорбенты с комплексами металлов проявляют большую селективность к летучим кислородсодержащим соединениям. Наиболее эффективным представляется использование сорбента на основе ацетилацетоната никеля, который позволяет сорбировать максимальное число летучих компонентов и проявляет стабильность при воздействии паров спирта и воды.

Таблица 2. Содержание идентифицированных веществ (г/см^3) во французских винах: 1) «Шато Ла Серре 2002 г.»; 2) «Шато Дю Гайон Бордо 2004 г.»; 3) «Шато Гаррита Сэн Мартэн 2005 г.»; 4) «Шато Гаррита Сэн Мартэн 2006 г.»; 5) «Шато Пом-пред Бордо 2006 г.»; 6) «Барон де Тур Бордо 2006 г.»; 7) «Шевалье Де Бур 2007 г.» ($n=2-5$, $S_r=0,41...0,88$)

Соединение	1	2	3	4	5	6	7
Этаналь	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$6,12 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-6}$	$8,27 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$
Метилэтанол	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \cdot 10^{-5}$	$6,44 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$7,82 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$9,49 \cdot 10^{-6}$
Этилэтанол	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$
Метанол	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,68 \cdot 10^{-4}$
Пропанол-2	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-5}$	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	—	—	$3,99 \cdot 10^{-5}$
Этил-2-метилпропаноат	—	—	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	—	—
2,3-бутандион	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-6}$	—	$5,64 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
2-метилпропилэтанол	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$4,35 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$5,58 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$
Этилпропанол	$7,35 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	—	—
1-Метилпропанол	$5,88 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$
Этил-3-метилбутаноат	$7,35 \cdot 10^{-8}$	—	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$6,44 \cdot 10^{-7}$	$6,21 \cdot 10^{-8}$	—	—
Пропанол	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-6}$	$8,56 \cdot 10^{-6}$	—	$2,18 \cdot 10^{-5}$
3,3-диметилпропилэтанол	—	—	—	$5,79 \cdot 10^{-7}$	—	$2,26 \cdot 10^{-6}$	—
2-Метил-пропанол	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$4,34 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	—	$3,64 \cdot 10^{-6}$
Бутанол-1	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$
3-Метилбутанол	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$6,81 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	—	$4,17 \cdot 10^{-4}$
Пентанол-1	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-6}$	$6,08 \cdot 10^{-6}$	—	—
Гексанол	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$3,45 \cdot 10^{-5}$	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$
Этановая кислота	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-5}$
Фурфураль	$2,65 \cdot 10^{-6}$	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-5}$	$7,61 \cdot 10^{-5}$	$7,37 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
Бензальдегид	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$4,49 \cdot 10^{-6}$	$9,78 \cdot 10^{-6}$	$9,27 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$5,06 \cdot 10^{-6}$
Пропановая кислота	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$6,33 \cdot 10^{-7}$
2-Метилпропановая кислота	$1,47 \cdot 10^{-7}$	—	—	$6,44 \cdot 10^{-7}$	$6,21 \cdot 10^{-8}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$	—
Пентановая кислота	$3,68 \cdot 10^{-6}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$9,79 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-7}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$5,38 \cdot 10^{-6}$
4-бутанолид	$2,94 \cdot 10^{-7}$	—	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$6,21 \cdot 10^{-8}$	—	—
Гексановая кислота	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,49 \cdot 10^{-6}$	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$6,43 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-7}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$	—
Бензиловый спирт	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	—	$7,73 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	—	$1,58 \cdot 10^{-8}$
Гептановая кислота	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$
Этилфенилэтанол	$2,21 \cdot 10^{-7}$	—	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
2-Фенилэтанол	—	$5,80 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—
3,7-диметил-1,6-октадиен-3	—	$4,71 \cdot 10^{-6}$	—	—	$6,21 \cdot 10^{-8}$	—	—
Диэтилсукцинат	—	$4,71 \cdot 10^{-6}$	—	—	$6,21 \cdot 10^{-8}$	—	—
Гексилэтанол	—	$4,71 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	$4,81 \cdot 10^{-6}$	$6,33 \cdot 10^{-7}$
Этил-2-гидроксипропаноат	—	$4,71 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—
3-Метилбутановая кислота	—	$4,71 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—
Терпинол	—	$4,71 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—
2-Этилгексанол	—	$5,68 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеева Е.В., Анисимова Л.С., Хахенберг Х., Шмидт Л. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. — М.: Мир, 1979. — 160 с.
2. Falque E., Fernandez E., Dubordieu D. Differentiation of white wines by their aromatic index // Talanta. — 2001. — № 54. — P. 271–281.
3. Jan C.R., Demyttenae R., Dagher C. et al. Flavour analysis of Greek white wine by solid-phase microextraction-capillary gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. — 2003. — V. 985. — P. 233–246.
4. Позняковский В.М., Помозова В.А., Киселёва Т.М. Экспертиза пищевых продуктов и продовольственного сырья. Экспертиза напитков. — Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1999. — 276 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязнения биосред и пищевых продуктов: практическое руководство. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 294 с.
6. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // Журнал координационной химии. — 2002. — Т. 28. — № 10. — С. 783–800.
7. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. — СПб.: Спецлит, 2003. — 140 с.
8. Бетхер В.Н., Кабина Е.А., Георгиади-Авдиенко К.А. Парофазная экстракция органических веществ из водных сред // Журнал аналитической химии. — 2007. — Т. 62. — № 4. — С. 342–349.

Поступила 12.05.2008 г.