

УДК 663.253

РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА В ВИНОПРОДУКЦИИ

Марковский М.Г., канд. техн. наук, Гугучкина Т.И., д-р с.-х. наук,
Агеева Н.М., д-р техн. наук

Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Россельхозакадемии
(Краснодар)

Реферат. Описана актуальность определения кротонового альдегида в винодельческой продукции. Предложена и оформляется методика в виде нормативного документа - Стандарт организации.

Ключевые слова: кротоновый альдегид, фальсификация, газовая хроматография

Summary. The urgency of determining crotonaldehyde in vinodelseskoy products. The offer is made and the methodology in the form of a normative document - Standard Organization.

Keywords: crotonaldehyde, falsification, gas chromatography

Введение. В ходе исследований легколетучих компонентов винопродукции может обнаруживаться кротоновый альдегид.

Кротоновый альдегид (кротональдегид) является токсичной микропримесью, которая не характерна для водки и спирта. Наличие кротональдегида в спирте или водке может свидетельствовать о непищевом происхождении спирта, используемого в процессе производства.

Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» кротоновый альдегид (□-метилакролеин, бут-2-еналь, 2-бутеналь) относится к 3 классу опасности веществ – опасные, лимитирующим признаком вредности данного вещества является санитарно-токсикологический. Максимально допустимый уровень содержания кротонового альдегида в воде питьевой составляет не более 0,3 мг/л. Содержание кротональдегида в винопродукции не нормируется.

Наличие кротональдегида в винодельческой продукции можно объяснить следующими факторами:

- 1) фальсификацией, т.е. использованием при производстве данного вида спиртосодержащей продукции спирта непищевое происхождения, что является нарушением технологии производства;
- 2) возможными химическими превращениями различных компонентов вина, протекающими в процессе его производства;
- 3) наличием на поверхности перерабатываемого винограда плесневых грибов – предшественников кротонового альдегида

Существует мнение, что из сорбиновой (гекса-2,4-диеновой) кислоты, используемой при производстве вин столовых полусухих и полусладких, возможно образование кротонового альдегида. Может иметь значение и тот факт, что в промышленности сорбиновую кислоту синтезируют из кротональдегида, что может способствовать его накоплению при нарушении технологии производства. Сорбиновая кислота используется в виноделии в качестве консерванта для придания винам с остаточным сахаром (вина столовые полусухие/полусладкие) стабильности.

При окислении в растворах или под действием некоторых микроорганизмов сорбиновая кислота может образовывать ряд веществ, причем возможность образования кротональдегида не исследовалась.

Есть сведения о возможности образования кротональдегида за счет конденсации ацетальдегида при отклонениях от технологии производства вин.

В основе изучения причин накопления в винопродукции кротонного альдегида должна находиться методика его обнаружения в пробах разного типа. В настоящее время существуют нормативные документы на определение кротонного альдегида лишь в водах и спиртах, такие как ГОСТ Р 52788-2007 «Спирт этиловый и спиртосодержащая продукция. Газохроматографический метод определения содержания кротонного альдегида (денатурирующей добавки)» и ГОСТ Р 51786-2001 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности». Целью нашего исследования была разработка методики определения кротонного альдегида в винопродукции различного происхождения. В качестве дополнительной задачи была взята проблема подтверждения наличия микропримеси кротонного альдегида в присутствии большого количества прочих летучих компонентов.

Методы исследований. В качестве метода анализа была выбрана газовая хроматография, хорошо зарекомендовавшая себя для анализа летучих микропримесей винопродукции. Применяемое традиционно пламенно-ионизационное детектирование достаточно чувствительно для определения минимальных концентраций кротонного альдегида, но не позволяет подтверждать его наличие иначе, чем методом добавки, что может оказаться недостаточным при плохом разделении от прочих компонентов. Средством для подтверждения наличия именно кротонного альдегида была выбрана хромато-масс-спектрометрия, способная идентифицировать целевое соединение по заранее известному масс-спектру. Таким образом, задача заключалась в подготовке методики, для оперативности максимально унифицированной с обоими применяемыми типами приборов.

С этой целью анализировались следующие параметры анализа:

- пробоподготовка;
- параметры проведения анализа;
- особенности градуировки.

В качестве пробоподготовки было выбрано разведение дистиллированной водой в два раза. Такое разведение оставляет концентрацию кротонного альдегида стабильной и достаточной для воспроизводимого анализа, уменьшает вредное действие нелетучих макрокомпонентов пробы на аналитическую систему.

Проведение анализа основано на разделении компонентов пробы на полярной капиллярной колонке, например AgilentFFAP или PerkinElmerElite-WaxETR. В то же время необходимо отметить, что колонки такого типа не всегда применяются в хромато-масс-спектрометрах, что может потребовать адаптации анализа в случае наличия другой колонки.

Градуировка отклика детектора пламенно-ионизационного типа, как правило, проводится методом абсолютной градуировки или внутреннего стандарта. Для масс-детекторов более характерен метод внутреннего стандарта. С учетом этого было решено остановиться на последнем варианте градуировки, причем в качестве внутреннего стандарта был выбран циклогексанол, широко применяемый при хромато-масс-спектрометрическом исследовании винопродукции.

Обсуждение результатов. Хроматограмма градуировочного стандарта кротонного альдегида представлена на рисунке.

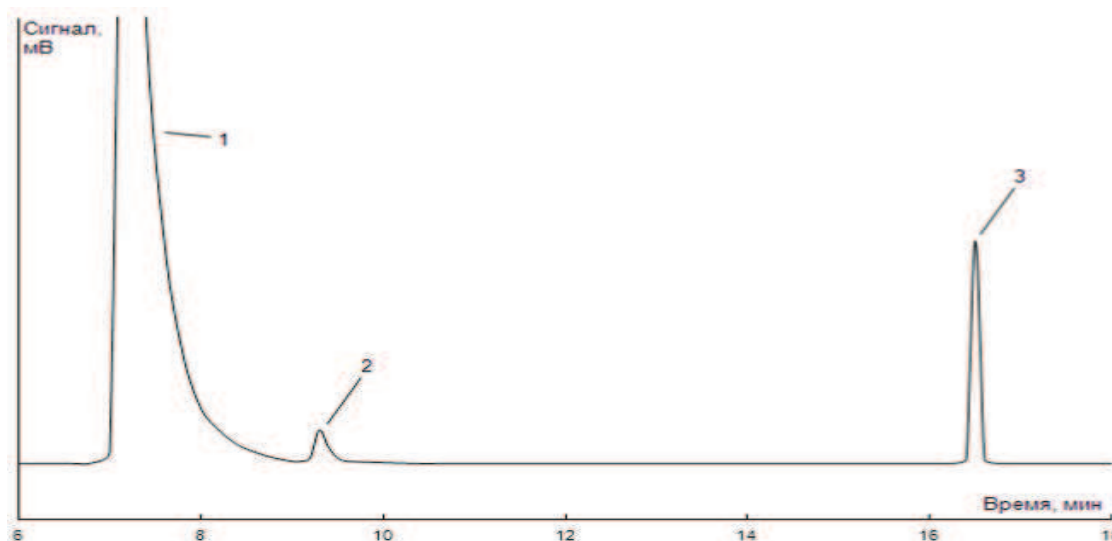


Рисунок 1 –Хроматограмма анализа градуировочной смеси, полученная на хроматографе, оснащенном капиллярной колонкой НР-FFAP
1 – этанол, 2 – кротоновый альдегид, 3 – циклогексанол.

Полученные результаты показали, что применение разработанной методики обеспечивает получение четкого пика кротонового альдегида со временем выхода 9,4 минуты. Проверка эффективности разработанной методики на образцах виноградных вин показала ее эффективность, хорошую воспроизводимость и достоверность полученных результатов.

Предложенная методика в настоящее время оформляется в виде нормативного документа - Стандарт организации.

Выводы. Разработана эффективная методика определения наличия и концентрации кротонового в виноградных винах.