

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРСОНАЛЬНОГО ИОННОГО АНАЛИЗАТОРА PIA-1000
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕГУЛЯТОРОВ КИСЛОТНОСТИ В НАПИТКАХ**

Юсенко Е.В., Янушкевич Е.Н., к.х.н. Полинцева Е.А.

Научный руководитель - доцент, к.х.н. Калякина О.П.

Сибирский федеральный университет

Центр коллективного пользования «Научно-исследовательские методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» СФУ

Проведено определение цитрат-, тартрат- и ортофосфат-ионов в компотах и винах методом одноколоночной ионной хроматографии на персональном ионном анализаторе PIA-1000.

Регуляторы кислотности составляют самую распространенную группу пищевых добавок. Именно они определяют органолептические показатели готового продукта в целом. В работе изучены наиболее часто используемые в пищевой промышленности регуляторы кислотности – лимонная, винная, фосфорная кислоты. Для определения органических кислот в пищевых продуктах чаще всего используют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза. Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения персонального ионного анализатора PIA-1000, представляющего собой одноколоночный ионный хроматограф, для определения регуляторов кислотности.

Экспериментальная часть

В работе использовали персональный ионный анализатор PIA-1000 фирмы Shimadzu (Япония), снабженном колонкой Shim-pack IC-A1 (4.6мм×100мм). В качестве элюента использовали 2,5 мМ раствор фталевой кислоты с pH=2,88 и буферную смесь состава: 2мМ C₆H₄(COOH)₂ + 1,23 мМ NaOH. Скорость потока элюента составляла 0,7 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл. Серию стандартных растворов тартрат- и цитрат-ионов готовили из навесок винной и лимонной кислот, соответственно. Растворы фосфат-иона готовили из фосфата натрия. Все реактивы имели чистоту ч.д.а. и выше. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду. Для анализа образцы компотов и вин предварительно разбавили в 100 раз водой и отфильтровали через бумажный фильтр «Синяя лента» диаметром 9 см.

Результаты и их обсуждение

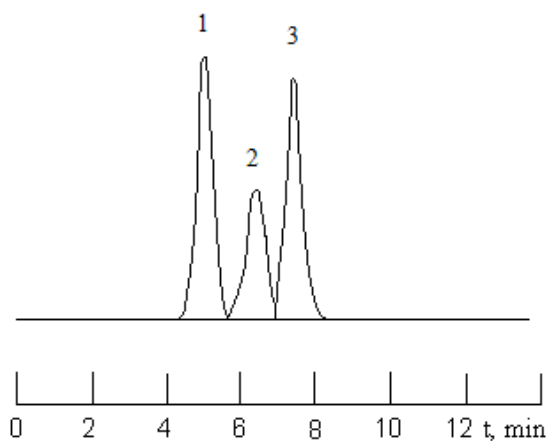
В условиях, оптимальных (согласно паспорту хроматографической колонки) для определения неорганических анионов (pH=2,88), установили времена удерживания фосфат-, тартрат- и цитрат-ионов (таблица 1).

Табл. 1. Времена удерживания изученных анионов при различных значениях pH

Определяемый анион	С, мМ	t _R , мин	
		pH=2,88	pH=3,46
PO ₄ ³⁻	0,5	5,08±0,01	4,91±0,02
Цитрат (C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻)	0,5	4,77±0,03	6,23±0,04
Тартрат (C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻)	1,0	5,19±0,06	7,19±0,01

Как видно из полученных результатов, в данных условиях возможно определение только индивидуальных ионов. Для оптимизации условий селективного определения цитрат-, тартрат- и фосфат-ионов в смеси варьировали pH элюента. Для расчета концентрации ионных форм компонентов элюирующего буферного раствора применяли справочно-информационную систему, разработанную в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск). Как и ожидалось, смещение pH элюента в область, близкую к pK карбоновых ки-

слот, привело к увеличению эффективности их хроматографического разделения. При повышении pH увеличивается доля диссоциированных форм винной и лимонной кислот, что приводит к увеличению времени удерживания соответствующих анионов (таблица 1). Установлено, что оптимальным является следующий состав элюента: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ NaOH (pH=3,46), при этих условиях удалось полностью разделить фосфат-, тартрат- и цитрат-ионы (рисунок 1).



Элюент: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ NaOH, $v = 0,7$ мл/мин, pH = 3,46, T = 33 °C
 Пики: 1 – PO_4^{3-} (C = 0,5 мМ), 2 – $C_6H_5O_7^{3-}$ (C = 0,5 мМ), 3 – $C_4H_4O_6^{2-}$ (C = 1,0 мМ)

Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси кислот

В выбранных оптимальных условиях построены градуировочные графики определения фосфат-, цитрат- и тартрат-ионов методом ионной хроматографии, установлены минимально определяемые концентрации (таблица 2).

Табл. 2. Метрологические характеристики разработанной методики

Определяемый анион	Уравнение градуировочного графика	R^2	$C_{min},$ мг/дм ³
PO_4^{3-}	$y = 36663x + 6107$	0,9938	1,0
$C_4H_4O_6^{2-}$	$y = 82233x - 8841$	0,9912	1,0
$C_6H_5O_7^{3-}$	$y = 10563x - 5142$	0,9920	1,0

Изучено мешающее влияние ряда неорганических и органических анионов на определение исследуемых ионов. Установлено, что определению цитрат-, тартрат-, фосфат-ионов не мешают хлорид-, нитрат-, фторид-, ацетат-, малат-, оксалат-ионы (таблица 3).

Таблица 3 – Времена удерживания изученных анионов (t_R , мин)

Анион	PO_4^{3-}	NO_3^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_4H_4O_5^{2-}$	$C_4H_4O_6^{2-}$
t_R , мин	4,91±0,02	15,00±0,04	2,64±0,04	4,30±0,05	7,19±0,01
Анион	Cl^-	F^-	$C_6H_5O_7^{3-}$	$C_2O_4^{2-}$	
t_R , мин	8,24±0,02	4,05±0,01	6,23±0,04	9,81±0,09	

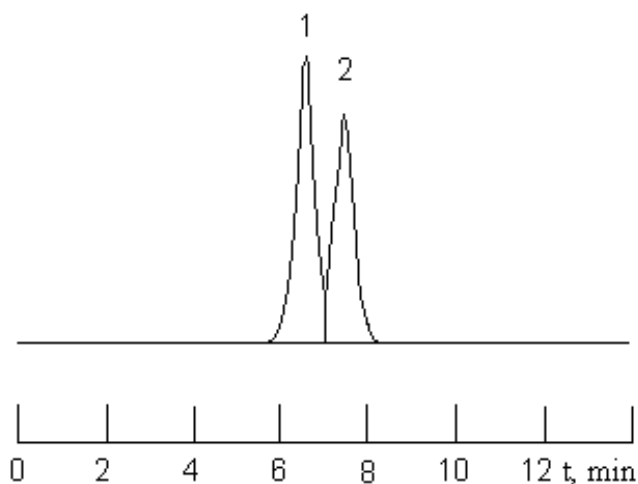
Таким образом, при использовании персонального ионного анализатора PIA-1000 возможно селективное и чувствительное определение фосфат-, цитрат- и тартрат-ионов в смеси на фоне многократного избытка хлорид-, нитрат- и фторид-ионов и эквивалентного количества других пищевых кислот, что позволяет рекомендовать данный прибор для определения основных регуляторов кислотности в пищевых продуктах.

Разработанная методика апробирована нами при анализе консервированных компотов и вин, результаты представлены в таблице 4. На рисунке 2 в качестве примера представлена хроматограмма компота «Клубника».

Идентификацию пиков по хроматограммам проб осуществляли, используя времена удерживания модельных растворов кислот. Содержания анионов рассчитывали, исходя из соотношения площадей пиков стандартных растворов и исследованных образцов.

Табл. 4. Результаты определения регуляторов кислотности в образцах компотов и вин (n = 3, P = 0,95)

Название кислоты (иона)	Компот ПДС, г/л	Вино ПДС, г/л	Наименование продукта			
			Компот «Клубника»	Компот «Персик»	Вино «Токкай»	Вино «Портвейн»
			С, г/л			
Винная (Тартрат)	1,00	5,00	11,43±0,16	2,55±1,46	17,52±5,86	23,41±4,04
Лимонная (Цитрат)	20,00	2,00	3,03±0,07	1,38±0,19	18,45±2,06	14,52±0,44
Фосфорная (Фосфат)	0,60	0,60	–	–	0,85±0,15	–



Элюент: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ NaOH, $\nu = 0,7$ мл/мин, pH = 3,46, T = 33 °C
 Пики: 1 – $C_6H_5O_7^{3-}$, 2 – $C_4H_4O_6^{2-}$

Рис. 2. Хроматограмма образца компота «Клубника»

Установлено, что в компоте «Клубника» (фирма «Lorado») содержание винной кислоты превышает ее предельно допустимое содержание (ПДС) во фруктовых консервах в 11 раз, в компоте «Персик» (фирма «Lutik») – в 2 раза. Применение винной кислоты в качестве регулятора кислотности в данном виде консервированных продуктов разрешено, но при употреблении компота со столь значительным превышением ПДС, по литературным данным, возможно раздражение оболочки желудочно-кишечного тракта. Превышения ПДС по лимонной кислоте в исследуемых компотах не наблюдаются.

Согласно литературным данным в виноградных винах преобладают винная и яблочная кислоты. Неорганические анионы (Cl^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) могут вноситься в вино с исходной водой, используемой при производстве. Фосфорная кислота добавляется в

производстве вина для связывания ионов Fe^{3+} , которые ухудшают вкусовые качества напитков.

В ходе работы проведен анализ вин «Токай» и «Портвейн» (Массандра). Установлено, что в исследуемых образцах содержание органических кислот завышено. Так, в вине «Токай» содержание винной, лимонной кислот превышено в 4 и 9 раз, соответственно; в вине «Портвейн» - в 5 и 8 раз. Повышенное содержание лимонной кислоты может быть обусловлено образованием ее как вторичного продукта при спиртовом брожении, которое может наблюдаться при неправильном хранении вина. Повышенные количества винной кислоты может быть обусловлено тем, что производитель, таким образом, пытался предотвратить помутнение вина. Превышение ПДС по винной и лимонной кислотам может служить косвенным признаком фальсификации вин.

Выводы

1. Показана возможность использования персонального ионного анализатора PIA-1000 для определения регуляторов кислотности в напитках.
2. Разработана методика одновременного определения фосфат-, тартрат- и цитрат-ионов методом одноколоночной ионной хроматографии, позволяющая селективно определять указанные ионы на уровне 1 мг/дм^3 .
3. С применением разработанной методики установлено превышение ПДС по винной кислоте в компотах «Клубника» (фирма «Lorado») и «Персик» (фирма «Lutik») и повышенное содержание винной и лимонной кислот в винах «Токай» и «Портвейн» (Массандра).