

А. Б. Ларионов, Н. Н. Сарварова, И. А. Марченко,
Д. Г. Токмин, М. К. Герасимов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В КАГОРАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфурол, определение методом ВЭЖХ, статистическая обработка.

Исследовано наличие, количественное содержание 5-гидроксиметилфурфурола в специальных и столовых винах. Представлен метод его количественного определения, статистическая обработка полученных результатов.

Keywords: 5-Hydroxymethylfurfural, identification by HPLC and statistical processing.

Investigated the presence, the quantitative content of 5-hydroxymethylfurfural in special and table wines. A method for its quantification, statistical analysis of the results.

Введение

Известно, что при воздействии повышенных температур или при взаимодействии с аминокислотами гексозы и пентозы превращаются в производные фурана – 5-гидроксиметил-фурфурол (5-ГМФ), 5-метилфурфурол и фурфурол. Присутствие 5-ГМФ в пищевых продуктах нежелательно по следующей причине: фурановые производные являются ядами, большие дозы их вызывают судороги и паралич, малые дозы угнетают нервную систему. Эти простые и комплексные соединения организм человека не может метаболизировать, что приводит к накоплению их в печени человека и к нарушению биохимических процессов в организме.[1-3] Токсическое действие 5-гидроксиметилфурфурола обосновывает необходимость нормирования его максимального количества в продуктах. Нормативной документацией его содержание установлено: для меда натурального – не более 25 мг/л; [4] для соковой продукции из фруктов и овощей – не более 20 мг/л; [5] для соков, нектаров, консервов для питания детей раннего возраста – не более 10 мг/л [6].

5-ГМФ также может образовываться в винах, подвергающихся интенсивному тепловому воздействию, такое как нагрев сусла на мезге (рис. 1). Особенно актуальным этот вопрос является для специальных вин. В России и в странах ЕС этот показатель не регламентируется. Авторам известно о нормативной документации Республики Молдова, где содержание 5-ГМФ установлено на уровне 25 мг/л [7].

При производстве напитков из растительного сырья и продуктов его переработки в них накапливаются (ГМФ) или (Ф), а также их смеси. Содержание каждого из этих соединений нормируется в продуктах питания. (ГМФ), например, международная федерация производителей соков (IFFJP) рекомендует предельную концентрацию (ГМФ) 5–10 мг/дм³ во фруктовых соках и 25 мг/дм³ в концентрированных соках. В винах содержание 5-гидроксиметилфурфурола находится в пределах от 2 до 25 мг/дм³, фурфурола 0,1–10 мг/дм³, метилфурфурола – до 1 мг/дм³. При брожении количество фурановых альдегидов практически не меняется и в сухих винах их содержится до 5 мг/дм³, в ликерных – до 25 мг/дм³. Вина, в при-

готовлении которых используют вакуум-сусло, содержится до 100 мг/дм³ (ГМФ). При содержании (ГМФ) в меде более 15 мг/дм³ его используют только для переработки.

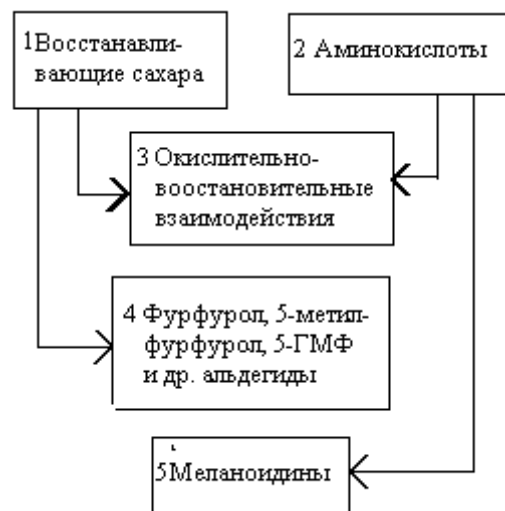


Рис. 1 - Схема образования красящих и ароматических веществ

Согласно рецептуре, сусло нагревается продолжительное время на мезге при температуре 50–60°C, то есть образование 5-ГМФ при данных условиях весьма вероятно. Кроме того, из всех образующихся фурановых соединений, количество образующегося 5-ГМФ больше и идентификация его более надежна. Данное исследование затрагивает определение содержания 5-ГМФ в кагорах.

5-гидроксиметилфурфурол может быть идентифицирован спектрометрически. При длине волны 284 нм он имеет максимальную степень поглощения. Надежным и точным является метод определения на жидкостном хроматографе с разделением в колонке ODS и спектрометрическим детектированием. Для данного исследования был выбран именно этот метод [8].

1. Экспериментальная часть

1.1. Стандарты, образцы и оборудование

В качестве стандарта для проведения испытаний использовался 5-ГМФ фирмы «Alfa Aesar»

производства Великобритании, имеющий чистоту 98%.

Кагоры для испытаний были приобретены в магазинах розничной торговли. Физико-химические показатели вин приведены в таблице 2. Образцы перед введением в хроматограф фильтровались через 0,45 мкм фильтр.

Исследования проводились на жидкостном хроматографе фирмы Shimadzu LC-20, оснащенном насосом для работы в изократическом режиме, устройством дегазации, устройством ввода образца, диодноматричным детектором, работающим при длине волны 284 нм. Хроматографическое разделение проводилось на хроматографической колонке ReproSil-Pur C18-AQ (250x4,6 мм, размером пор 5 мкм) термостатируемой при 25°C.

1.2. Хроматографический анализ

Условия разделения следующие:

Подвижная фаза – Вода: Ацетонитрил: Уксусная кислота – 84:15:1 по объему

Скорость потока 1,0 мл/мин

Детектирование при длине волны 284 нм

Вводимый объем пробы 10 мкл

Ориентировочное время удерживания 5-гидроксибензилфурфура 5,1 мин.

1.3. Идентификация и количественное определение

Идентификация проводилась в сравнении времен удерживания стандартных растворов и образцов. Количественное определение выполнялось на основе линейной калибровки зависимости площади пика и концентрации. На рис. 2,3 представлены хроматограммы двух кагор.

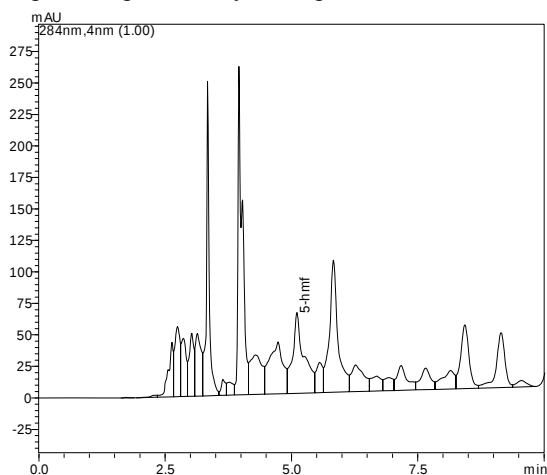


Рис. 2 - Хроматограмма Кагора «Южнобережного»

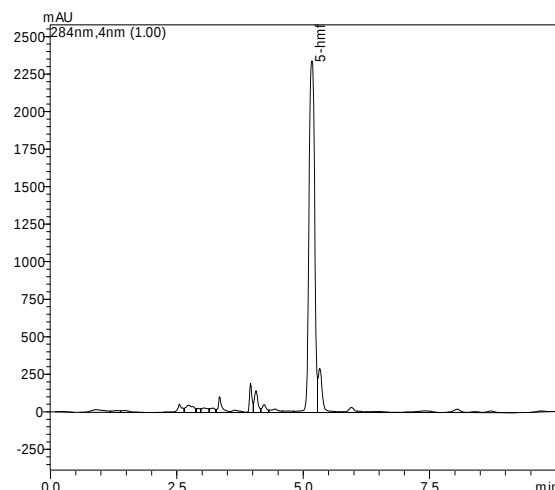


Рис. 3 - Хроматограмма Кагора 32

2. Результаты и обсуждения

3.

Исследования показали, что во всех представленных кагорах имеется 5-гидроксибензилфурфура. Результаты сведены в таблицу 1 [8].

Содержание 5-ГМФ в винах выше нормы (25 мг/л) дает основание полагать, что производственный процесс велся при чрезмерном нагреве сусле.

Кроме того, было рассчитано уравнение множественной регрессии и представлена матрица парных коэффициентов корреляции (табл. 2), из которой видно сильное влияние содержания 5-ГМФ (X9) на дегустационную оценку. Высокое значение коэффициента корреляции (Y-X9) объясняется тем, что ГМФ входит в количество приведенного экстракта.

Таблица 2. Матрица парных коэффициентов корреляции.

-	y	X1	X2	X3	X4	X5
y	1	0,0201	0,35	-0,24	-0,42	-0,52
X1		1	0,22	-0,33	0,55	-0,13
X2			1	-0,31	-0,003	-0,34
X3				1	-0,091	-0,025
X4					1	0,53
X5						1
-	Y	X6	X7	X8	X9	
Y		0,7	-0,18	-0,12	-0,68	
X1		-0,029	-0,29	-0,36	-0,18	
X2		0,71	0,16	0,25	-0,12	
X3		-0,11	-0,14	-0,11	0,46	
X4		-0,49	0,29	-0,34	0,6	
X5		-0,41	0,49	-0,019	0,44	
X6		1	-0,014	0,0983	-0,57	
X7			1	-0,3	0,34	
X8				1	0,041	
X9					1	

Таким образом, необходимость нормирования 5-ГМФ в винной продукции является более чем очевидной.

Таблица 1 - Физико-химические показатели кагоров

Наименование	Изготовитель	Физико-химические показатели									
		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	У
Вина специальные											
"Кагор Свяжский. Церковное вино"	Филиал ОАО "Татспиртпром" "Винзавод "Казанский"	16,1	157,3	6,0	0,26	76,0	28,9	0,016	0,42	26,4	82
"Кагор"	Филиал ОАО "Татспиртпром" "Винзавод "Казанский"	16,0	157,	6,2	0,24	78,0	28,3	0,01	0,5	24,5	77
"Кагор 32"	ООО "Бахус" г. Краснодар	16,1	157,0	5,9	0,5	73,0	19,8	0,03	0,50	973	73
"Кагор"	ООО "Вино-Гранде", Тверская область	15,8	153,0	5,6	0,45	132,0	22,4	0,099	0,35	730	72
"Кагор Крымский"	ООО "Крымский винный завод"	16,5	145,0	5,5	0,5	82,0	19,1	0,041	0,1	343	71
"Кагор Новый Афон"	ООО "Вина и воды Абхазии"	16,2	155,0	4,4	0,39	102,0	21,8	0,031	0,64	84,4	76
"Кагор Тамани"	ООО "Кубань-Вино", Краснодарский край	16,0	135,0	5,4	0,33	83,0	20,8	0,032	0,24	17,7	89
"Монашеский орден. Кагор"	ООО "Кубанские вина", Краснодарский край, г. Темрюк	15,9	162,0	5,1	0,2	44,0	26,7	0,056	0,32	27,7	85
Кагор «Южно-бережный»	ГК «НПАО «Мас-сандра» Украина	16,0	155,2	5,4	0,33	75,0	25,6	0,02	0,24	13,1	94
Вина столовые											
"Кагор Канонический номерной резерв"	ОАО АПФ "Фанагория", Краснодарский край	11,7	71,6	6,0	0,89	140,0	26,8	0,053	0,37	216	88
"Кагор Канонический"	ОАО АПФ "Фанагория", Краснодарский край	11,5	70,0	6,0	0,88	145,0	25,6	0,042	0,56	213	85
"Кагор Особый""	А.О. "Мигдал-П", Молдова г. Кишинев	11,9	77,0	5,6	0,65	194,6	22,8	не обн.	0,8	178	92

Где X1 – Крепость, %; X2 - Массовая концентрация сахаров, г/дм³; X3 - Массовая концентрация титруемых кислот, г/дм³; X4 - Массовая концентрация летучих кислот, г/дм³; X5 - Массовая концентрация общей сернистой кислоты, мг/дм³; X6 - Массовая концентрация приведённого экстракта, г/дм³; X7 - Содержание свинца, мг/дм³; X8 - Массовая концентрация лимонной кислоты, г/дм³; X9 - Содержание 5-ГМФ, мг/дм³; У - Дегустационный балл

Литература

1. Малтабар В.М., Фертман Г. И. Технология коньяка. — 2-е изд. — Москва, 1971, с – 174;
2. Кишковский З. Н., Скурихин И. М. Химия вина. — Москва, 1996. М. М.Гециу, Кишинев, с – 212;
3. Труды БГУ 2008, том 3, часть 1. Статистические данные по фенольным и фурановым компонентам коньячной продукции, импортируемой в Республику Беларусь;
4. ГОСТ 19792-2001 Мед натуральный. Технические условия;
5. ГОСТ 53694-2009 Продукция соковая. Определение 5-гидроксиметилфурфурола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии;

6. ГОСТ 29032-91 Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения оксиметилфурфурола;
7. Постановление Правительства Республики Молдова № 708 от 20.09.2011 об утверждении Технического регламента «Методы анализа в области производства вин»;
8. Сысоев В.А., Халитова Д.А. Хроматографическое изучение фенольного состава сухого экстракта из листьев мушмулы. Вестник Казанского технологического университета №10 2012г;
9. Данные дегустации кагоров от 24.03.2012г., предоставленные Госалкогольинспекцией РТ.

© **А. Б. Ларионов** – асп. каф. оборудования пищевых производств КНИТУ, larionov.artur@mail.ru; **Н. Н. Сарварова** – нач. отдела контроля качества товаров народного потребления Госалкогольинспекции РТ, sarvarova@tatalc.ru; **И. А. Марченко** – канд. экон. наук, руководитель Госалкогольинспекции РТ; **Д. Г. Токмин** – руководитель Республиканского центра независимой экспертизы и мониторинга потребительского рынка; **М. К. Герасимов** – д-р техн. наук, проф. каф. оборудования пищевых производств КНИТУ.