

DETERMINATION OF CALCIUM IONS IN WINE**V. Ischenko, A. Ohmakevich***National University of Food Technologies***M. Ischenko***Taras Shevchenko National University of Kyiv***T. Panchuk***National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine***Key words:***Wine**Calcium**Ion-selective electrode***Article history:**

Received 16.09.2020

Received in revised form
30.09.2020

Accepted 13.10.2020

Corresponding author:

V. Ischenko

E-mail:

ischenko_vn@ukr.net

ABSTRACT

The article discusses the chemical composition of wines and describes the factors that affect their composition. Mineral substances of wine, in particular, metal elements and sources of their receipt in wine materials were considered in detail. Data on the quantitative content of metallic elements in wines, influencing on wine properties, were given and methods for determining metals in wines, in particular, the method of atomic absorption spectroscopy, recommended by the International Organization of Grapes and Wines, were described. At the same time, it was noted that some perspective method for determining the content of the metal ions in wines is the use of ion-selective electrodes.

The content of ionic Calcium in dry red wine samples mainly obtained from Cabernet Sauvignon grapes was determined. The wine differed in origin, in particular, wine samples were from different regions of Ukraine, as well as from Italy, Moldova and Georgia and home-made wine, which, unlike brands, did not contain sulfur dioxide as a preservative. Calcium and active acidity (pH) were determined with a pH meter / ionometer pH-150MI (Republic of Belarus). The electrochemical cell consisted of an ion-selective electrode Elice-121Ca (Russian Federation) and a saturated silver chloride reference electrode. The method of determination was described and the obtained results were given. It was found that the Calcium content in the studied wines ranges from $1.34 \cdot 10^{-3}$ to $3.75 \cdot 10^{-3}$ mol/l (53.6 and 150 mg/l, respectively). The lowest content of Calcium was found in home-made wine, the highest — in blended wine. The measured values of ionic calcium in different wine samples almost do not depend on their geographical origin, but are determined by the technology and grape variety. The linear dependence of the Calcium content on the active acidity of wine samples was shown.

ВИЗНАЧЕННЯ ЙОННОГО КАЛЬЦІЮ У ВИНІ

В. М. Іщенко, А. М. Охмакевич

Національний університет харчових технологій

М. В. Іщенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Т. К. Панчук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

У статті проаналізовано хімічний склад вин та охарактеризовано фактори, які впливають на їхній склад. Детально розглянуто мінеральні речовини вина, зокрема металічні елементи та джерела їх надходження у виноматеріали. Наведено дані щодо кількісного вмісту металічних елементів у винах із зазначенням їхнього впливу на властивості вина й охарактеризовано методики визначення металів у винах, зокрема метод атомно-абсорбційної спектроскопії, який рекомендовано Міжнародною організацією винограду і вина для визначення вмісту металічних елементів. Водночас зазначено, що перспективним методом визначення вмісту йонної форми металів у винах є використання йонселективних електродів.

Визначено вміст йонного Кальцію у зразках червоного сухого вина, переважно одержаного із винограду сорту «Каберне Совіньйон». Вино відрізнялось за походженням (різні регіони України, вина Італії, Молдови та Грузії і вино, виготовлене в домашніх умовах, яке на відміну від торговельних марок не містило сульфур діоксиду як консерванту). Кальцій та активну кислотність (рН) визначено на рН-метрі/іонометрі марки рН-150МІ (Республіка Білорусь). Електрохімічна комірка складалась з йонселективного електроду Еліс-121 Са (Російська Федерація) та насиченого хлорид-срібного електроду. Описано методику визначення та наведено одержані результати. Встановлено, що вміст Кальцію в досліджуваних винах знаходиться в межах від $1,34 \cdot 10^{-3}$ до $3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л (відповідно 53,6 та 150 мг/л). Найнижчим вміст Кальцію був у вині, виготовленому в домашніх умовах, найвищим — у купажному вині. Виміряні значення йонного Кальцію в різних зразках вин майже не залежать від їхнього географічного походження, а визначаються технологією та сортом винограду. Показано лінійну залежність вмісту Кальцію від активної кислотності зразків вина.

Ключові слова: вино, Кальцій, йонселективний електрод.

Постановка проблеми. «*In vino veritas*» — відома фраза з латини, що означає «істина у вині». Дійсно, цей напій відігравав та продовжує відігравати важливу роль у різних культурних, суспільних і релігійних заходах. Як відмічають автори [1], «вино — вираження культури людства. За більш ніж 8000-річну історію цей напій виявив себе як найбагатший продукт сучасної цивілізації... З перших записів про людські справи вино — це складова частина кожної події».

На базовому рівні вино являє собою суміш близько тисячі різних речовин. Їх можна класифікувати таким чином:

1. Сполуки, які надходять у вино з винограду (вода, зв'язані кислоти, цукри, феноли, пектини, нітрогеновмісні сполуки, мінеральні сполуки, клейкі речовини, ферменти, ароматичні сполуки, вітаміни).

2. Сполуки, що утворюються у процесі спиртового бродіння (етанол, вищі спирти, багатоатомні спирти, зв'язані та вільні кислоти, кетони, альдегіди, етери та вуглекислий газ).

3. Сполуки, які додають до вина у процесі ферментації (сульфур діоксид, компоненти спеціальних вин), та сполуки, що утворюються під час дозрівання вина в результаті інших, ніж спиртове бродіння, процесів (органічні кислоти — продукти яблучно-молочнокислого та оцтовокислого бродіння).

Вміст та концентрація цих речовин обумовлюються такими факторами, як сорт винограду, географічне походження сировини та погоди, яка була у відповідний сезон, агротехнічних умов, технологічними особливостями виробництва, включаючи те, як зберігали пляшки з напоєм. В останні роки у виноробстві постала велика проблема наявності на ринку збуту фальсифікованих вин [2]. Не завжди вміст пляшки відповідає етикетці на ній. Для оцінки якості й автентичності вина використовують різні хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. Проте, навіть провівши повний лабораторний аналіз продукту, не завжди можна зробити висновок про його відповідність еталону. Наразі перед хіміками стоїть завдання набрати великий масив даних аналізу харчового продукту різними методами. Тільки маючи великий набір різнопланових експериментальних даних, можна обрати найбільш важливі показники для визначення таких характеристик, як географічне походження, сорт, вміст різних компонентів і домішок.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Переважна більшість публікацій присвячена визначенню органічних складових вина [3]. Водночас мінеральним складовим приділяється значно менше уваги, хоча, як відмічають автори зазначеної монографії, визначення вмісту металів у вині із подальшою хеометричною обробкою даних дає змогу надійно встановити географічне походження напою, тобто його автентичність.

Джерела металів у вині різноманітні і залежать від ґрунтів та сорту винограду, спреїв, якими обробляють виноградну лозу, екзогенних забруднювачів (наприклад, Плюмбум), антиоксидантних добавок, виноробного обладнання тощо. Метали наявні у вині в органічній (зв'язаній у комплекси) і неорганічній (йонній) формах. У табл. 1 представлені дані про вміст металічних елементів у винах із зазначенням їхнього впливу на властивості вина.

Таблиця 1. Ступені окислення, орієнтовні діапазони концентрацій і вплив на властивості вина металів, що переважають у вині, [3]

Метал	Ступінь окиснення	Область концентрацій (мг/дм ³)	Вплив на властивості вина
1	2	3	4
Al	+3	НВ*—14	Утворення помутніння, вплив на поліфенольний комплекс, смак
Ca	+2	7—310	Утворення осаду при зміні рН

1	2	3	4
Cu	+2,+1	НВ*—3	Участь у процесах окиснення, утворення помутніння, зв'язування сполук Сульфуру, вплив на поліфенольний комплекс, смак
Fe	+2,+3	0,06—55	Участь у процесах окиснення, утворення помутніння, вплив на поліфенольний комплекс
K	+1	125—3060	Утворення осаду при зміні рН, зменшення титрованої кислотності
Mg	+2	8—720	Утворення помутніння, вплив на поліфенольний комплекс
Mn	+2,+3,+4,+6,+7	0,1—6	Участь у процесах окиснення
Na	+1	НВ*—320	Смак
Pb	+2,+4	НВ*—1,25	Потенційні наслідки для здоров'я
Zn	+2	НВ*—9	Утворення помутніння, смак

Примітка: НВ* — мінімальна концентрація не визначена.

Офіційно визнані методи визначення концентрації металічних елементів у вині, рекомендовані Міжнародною організацією винограду і вина, засновані на методі атомно-абсорбційної спектроскопії, адже цей метод характеризується хорошою селективністю, високою чутливістю, а також не потребує складної пробопідготовки. Полуменева атомно-абсорбційна спектрометрія (ПААС), електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія (ЕААС), атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) широко використовуються для визначення металів у кількостях від мікрограм на літр до міліграм на літр.

У методах атомної спектроскопії, як правило, перешкоди, викликані органічними сполуками, усуваються шляхом використання високих температур атомізації. Задовільні результати з використання методів ПААС та ЕААС були одержані в працях [4—6].

Наразі в кількісному хімічному аналізі визначення йонів металів у харчовій продукції все частіше починають використовувати йонселективні електроди [7]. Метод значно простіший і дешевший порівняно з атомною абсорбцією, дає змогу визначити концентрацію його йонної форми або загальну концентрацію після відповідної пробопідготовки. Крім того, на відміну від інших електродів, йонселективні електроди, як правило, не «отруюються» білками, тому ідеально підходять для використання в біологічних середовищах. Літературних даних про використання Са-йонселективного електроду для визначення Кальцію у вині не знайдено

Метою дослідження є йонселективне визначення вмісту Кальцію у червоних винах і вивчення впливу таких факторів, як географічне положення, технологія сульфитування та кислотність виноматеріалів на вміст Кальцію.

Викладення основних результатів дослідження. Об'єктом досліджень були зразки червоного сухого вина, переважно одержаного із винограду сорту «Каберне Совіньйон». Вино відрізнялось за походженням (з різних регіонів

України, вина Італії, Молдови та Грузії). Вина були придбані в супермаркетах м. Києва і, зокрема, містили інформацію про вміст в них сульфур(IV) оксиду як антиоксиданту. Для аналізу також було обране вино, виготовлене в домашніх умовах із винограду сорту «Каберне Совіньйон». Кальцій визначали на рН-метрі/іонометрі марки рН-150МІ (Республіка Білорусь). Електрохімічна комірка складалась з йонселективного електроду Еліс-121 Са (Російська Федерація) та 3,0М хлорид-срібного електроду порівняння.

Розчин CaCl_2 для калібрування електроду з концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ готували таким чином: в колбі ємністю 500 см^3 розчиняли $2,503 \text{ г}$ CaCO_3 в 180 мл дистильованої води, додавали 50 см^3 хлоридної кислоти з концентрацією 1 моль/дм^3 . Розчин кількісно переносили в мірну колбу ємністю 250 см^3 . Доводили до мітки водою, ретельно перемішували. Калібрувальні розчини CaCl_2 з концентраціями $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ готували розбавленням розчину з початковою концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Для приготування буферу для підтримання йонної сили в стакані ємністю 500 см^3 розчиняли $37,28 \text{ г}$ калій хлориду кваліфікації «х. ч.» в 200 см^3 дистильованої води. Розчин кількісно переносили в мірну колбу ємністю 500 см^3 . Доводили до мітки водою, ретельно перемішували.

Визначення вмісту йонного Кальцію у зразках проводили таким чином: у стакан вносили 5 мл вина та 1 мл буфера для підтримання сталої йонної сили. Ретельно перемішували і вимірювали потенціал комірки. Для побудови градуального графіка готували серію розчинів. У чотири стакани вносили по 20 мл розчинів CaCl_2 з концентраціями $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Після чого додавали 4 мл буфера для підтримання сталої йонної сили. Ретельно перемішували й вимірювали потенціал комірки; крутизна електродної функції становила $29,0 \text{ мВ/рС}$ ($98,3\%$ від теоретичної). Концентрацію кальцію визначали методом добавок, обчислення проводили за формулами наведеними у [8]. рН зразків вимірювали на рН-метрі/іонометрі марки рН-150МІ. Одержані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення йонного Кальцію і рН у різних зразках вин

№ зразка	Сорт винограду	Географічне походження	Технологія (сульфітування)	С (Ca^{2+}), $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$	рН зразків
1	«Каберне Совіньйон»	Україна, Одеса	+	2,29	3,48
2	«Каберне Совіньйон»	Молдова	+	2,29	3,41
3	«Каберне Совіньйон»	Грузія	+	1,88	3,57
4	«Каберне Совіньйон»	Італія	+	2,85	3,38
5	Купаж: «Каберне, Мерло»	Україна, Херсонська область	+	3,75	3,04
6	«Каберне Совіньйон»	Україна, Черкаська область	Домашнє, без сульфитування	1,34	3,61

Як видно з наведених даних, вміст Кальцію був найнижчим у вині, виготовленому в домашніх умовах, найвищим — у купажному вині, тобто вплив на вміст

Кальцію має технологія виготовлення та сорт винограду. Водночас географічне походження майже не впливає на вміст Кальцію. Також спостерігалась кореляція між вмістом Кальцію та кислотності зразків (рис.), що може бути пояснено впливом рН на рівноваги утворення комплексних сполук Кальцію з компонентами матриці вина.

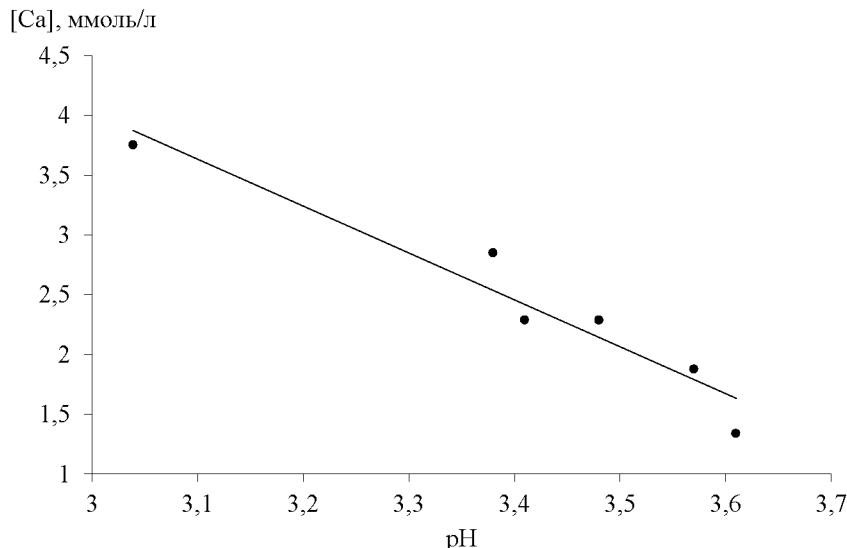


Рис. Залежність концентрації Кальцію у різних винах від рН ($R^2 = 0,928$)

Висновки

Як показали дослідження, використана йонселективна методика визначення Кальцію у вині придатна для поставлених цілей. Виміряні значення йонного Кальцію в різних зразках вин майже не залежать від їхнього географічного походження, а визначається сортом винограду й технологією виготовлення напою. Вміст Кальцію знаходиться в межах від 53,6 та 150 мг/дм³. Показана лінійна залежність вмісту Кальцію від активної кислотності зразків, тому для проведення надійного розділення зразків вин за їхнім географічним положенням потрібне застосувати інші аналітичні методи.

Література

1. Кічура Д. Б., Никулишин І. Є., Дзіняк Б. О. Сучасний погляд на технохімічний контроль продукції виноробства. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2019. Том 2. № 2. С. 85—90.
2. Горюшкіна Т. Б., Дзядевич С. В. Виноградні вина. Хімічний склад та методи визначення. *Біотехнологія*. 2008. Т. 1. № 2. С. 24—38.
3. Andrew L. Waterhouse, Gavin L. Sacks, David W. Jeffery. *Understanding Wine Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2016. 464 p.
4. Ajtony Z., Szoboszlai N., Suskó E. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. *Talanta*. 2008. Vol. 76. P. 627—634.

5. Šelih V. S., Šala M., Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. *Food Chemistry*. 2014. Vol. 153. P. 414—423.
6. Aceto M., Abollino O., Bruzzoniti M. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. *Food Add Contam.* 2002. № 19. P. 126—133.
7. Electroanalytical chemistry : principles, best practices, and case studies / Gary A. Mabbott, First edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2020.
8. Кристиан Г. Аналитическая химия: в двух томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013, Т. 1. 623 с.