

УДК 663.253:543.42

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КАЧЕСТВА ВИНОГРАДНЫХ ВИН

Х. Х. ХОЛИДДИНОВ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Методы спектрофотометрического анализа давно применяются при изучении качества вин и винопродуктов, совершенствовании технологии их производства. К достоинствам этих методов относятся довольно высокая чувствительность, селективность, неразрушающий контроль [1—3]. Особенно удобны такие методы в условиях заводских лабораторий.

Знание спектра поглощения вин позволяет объективно судить об их цвете, что играет немаловажную роль при экспертной оценке продукции [4]. В ряде случаев с помощью спектрофотометрического анализа удается определить степень загрязнения вин вредными примесями, ухудшающими их вкусовые и ароматические свойства [5]. Подробная запись спектров помогает выделить аналити-

ческие интервалы, чувствительные к тем или иным важным признакам, а затем по отдельным спектральным областям с помощью приборов вести за ними контроль.

Вина разных регионов имеют разные спектры, что вызывает необходимость их регистрации применительно к конкретным условиям.

Целью данной работы было изучение спектров разного типа в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, полученных при анализе грузинских и узбекских вин: кагор (красное, креп. 16°, сах. 19%), мускат (красное, креп. 16°, сах. 20%), Токай (красное, креп. 16°, сах. 20%), Узбекистон (красное, креп. 16°, сах. 25%), Алеатико (красное, креп. 16°, сах. 22%), Гуля-Кандоз (креп. 16°, сах. 22%), Ширин (креп. 16°,

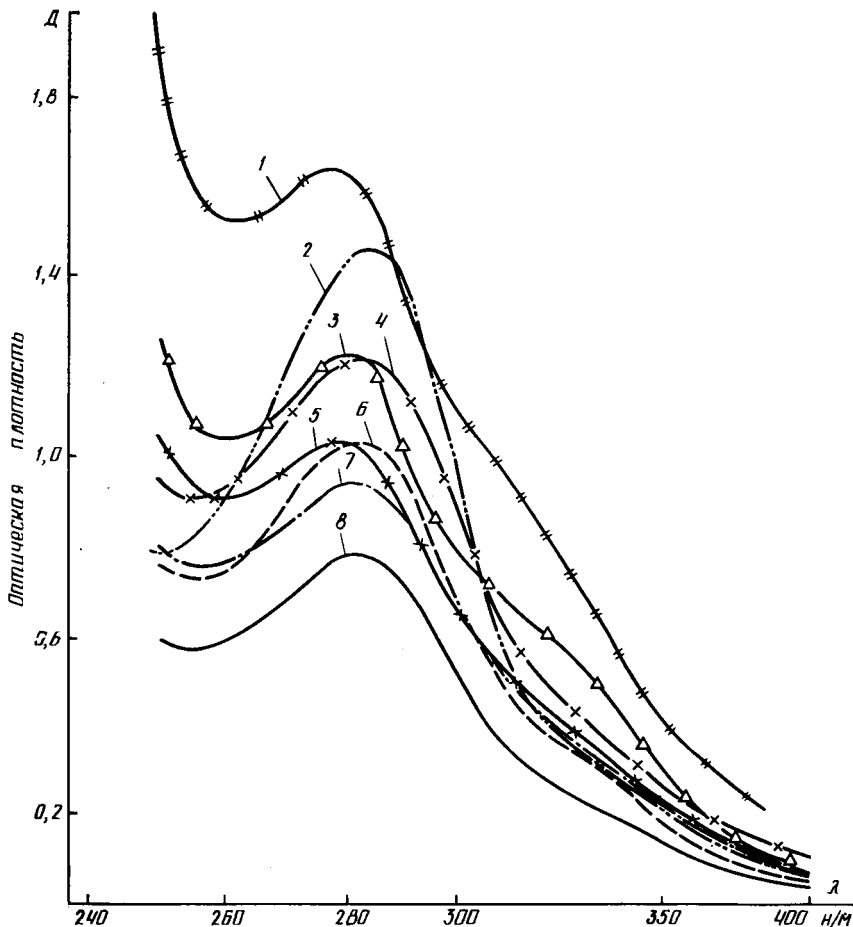


Рис. 1. Спектры поглощения вин производства Узбекистана.

1 — кагор; 2 — Ширин; 3 — Джаус; 4 — Гуля-Кандоз; 5 — мускат; 6 — Чашма; 7 — Токай; 8 — Зарафшан.

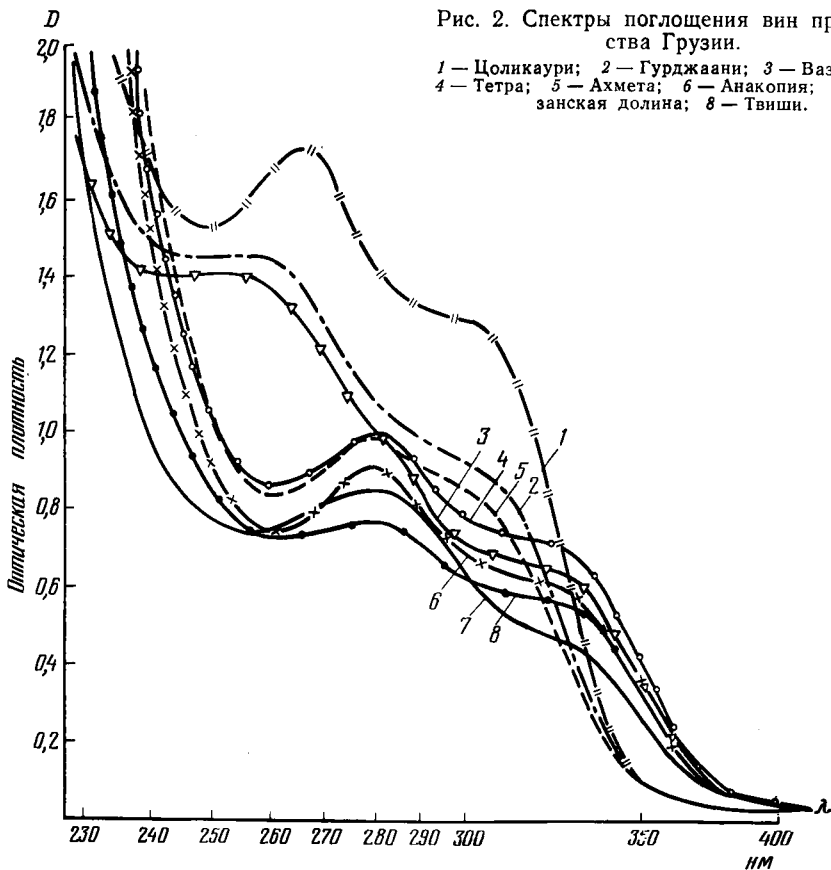


Рис. 2. Спектры поглощения вин производства Грузии.

1 — Цоликаури; 2 — Гурджаани; 3 — Вазисубани; 4 — Тетра; 5 — Ахмета; 6 — Анакопия; 7 — Алазанская долина; 8 — Твиши.

сах. 24%), Чашма (креп. 19°, сах. 7%) Хосилот (белое, креп. 9—12°, сахара нет), Баян-Ширей (белое, креп. 9°, сахара нет), Ркацители (белое, креп. 9—12°, сахара нет), Зарафшан (белое, креп. 18°, сах. 7%), Гурджаани, Цинандали, Бахтриони, Напареули, Цоликаури, Вазисубани, Мукузани и др.

Спектры поглощения вин узбекского производства представлены на рис. 1, грузинских — на рис. 2. Спектры регистрировались на спектрофотометре SPECORD M-40 UV-VIS (ГДР, Иена) в диапазоне 200—600 нм с кюветами 0,1—1 см. Следует отметить, что в диапазоне 400—600 нм селективное поглощение наблюдается лишь при большом оптическом пути. В связи с этим на рис. 1 и 2 приведены спектры в диапазоне 250—400 нм, где поглощение начинает резко возрастать.

Известно, что общий вид спектров определяется наложением нескольких полос поглощения. Поэтому с целью выяснения числа последних, определения положения их максимумов, оценки относительных интенсивностей для сравнения вин разных марок проводили разложение перекрытых спектров на составляющие по программе, специально созданной для ЭВМ. Спектральная кривая кодировалась 50—100 точками в координатах процент пропускания — волновое число. Поскольку в диапазоне до 600 нм поглощение постепенно спадало до нуля, в качестве базовой линии принимали нулевую. Правильность данного решения подтвердилась и специально зарегистрированным спектром чистой дистиллированной воды, где наблюдался незначительный рост поглощения в обла-

сти, близкой к 240 нм. Каждая индивидуальная компонента спектра была представлена гуссовской кривой с варьируемой амплитудой D_k , параметром полуширины σ_k и положением максимума ν_{0k} . Полная кривая $D(\nu)$ имела следующий аналитический вид:

$$D(\nu) = \sum_k D_k e^{-\sigma_k (\nu - \nu_{0k})^2} \quad (1)$$

В результате сопоставления данной кривой с экспериментальной для каждого значения волнового числа получилось свое уравнение

$$D_{\text{экс}}(\nu_i) = \sum_k D_k e^{-\sigma_k (\nu_i - \nu_{0k})^2}, \quad (2)$$

а для всей совокупности точек на шкале волновых чисел — система нелинейных уравнений относительно неизвестных параметров D_k , σ_k и ν_{0k} . Число этих уравнений определяется большим числом неизвестных, что и достигается в нашем случае: судя по общему виду спектра количество полос в обсуждаемой области вряд ли может быть более 5. Дальнейшее решение системы уравнений производилось по методу наименьших квадратов в его нелинейной модификации, предложенной Левенбергом [6]. Затем находили неизвестные D_k , σ_k и ν_{0k} , по которым строили спектр индивидуальных компонент.

При решении системы уравнений было испытано несколько вариантов с разным числом компонент и разными начальными условиями. Лучшие результаты получены при разложении наблюдаемого спектра на три

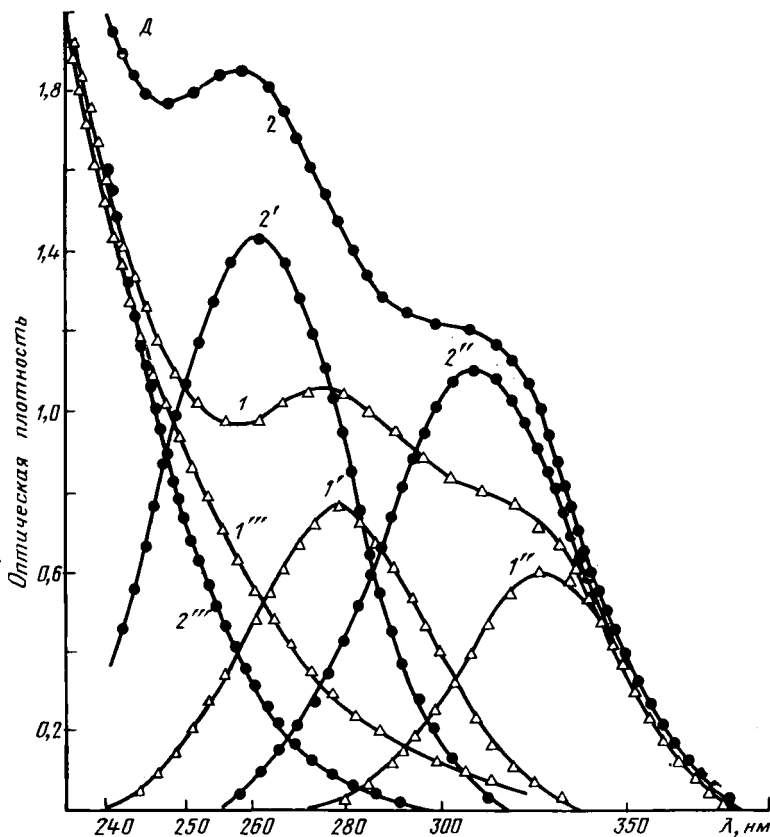


Рис. 3. Результаты анализа составляющих перекрытых УФ-спектров. 1 — суммарный спектр вина Хосилот; 1', 1'' и 1''' — индивидуальные полосы поглощения, формирующие наблюдаемый спектр; 2 — суммарный спектр вина Ркацители; 2', 2'', 2''' — индивидуальные полосы поглощения компоненты сложного спектра.

компоненты. На рис. 3 хорошо видно, что наблюдаемый спектр вин в области 250—400 нм образуется вследствие наложения трех индивидуальных полос поглощения с максимумами (для двух выраженных компонент), лежащими в интервалах 270—280 и 310—330 нм. У разных марок вин положение максимумов различно. На экспериментальной кривой (суммарный спектр) максимумы полос могут быть сдвинуты на 10—30 нм. По интенсивности полос поглощения особенно значительно различаются расчетный и экспериментальный спектры. Полосы в интервалах 270—280 и 310—330 нм близки по интенсивности. В то же время на экспериментальном спектре видно, что интенсивность полосы 270—280 нм больше, чем полосы 310—330 нм. Это обусловлено наложением интенсивного коротковолнового крыла.

С целью идентификации наиболее интенсивных полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях были зарегистрированы также спектры спиртовых растворов, растворов сахарозы, глюкозы и др. Для более контрастной записи спектров сняты спектральные кривые разбавленных дистиллированной водой вин и винных остатков после упаривания воды. Полученные спектры и литературные данные дают основание отнести коротковолновое крыло к поглощению соединений, относящихся к альдегидной группировке. Полоса с максимумом в обла-

сти 270—280 нм связана с сивушными маслами (фурфуролом, его производными и продуктами полимеризации и возможной ароматикой), полоса в области 330—310 нм характеризует поглощение эфирных масел.

Как уже указывалось об оптических свойствах вин и винопродуктов можно судить не только по спектрам поглощения, но и по спектрам люминесценции. В литературе нет рекомендаций по использованию спектров такого типа для характеристики вин. Между тем современная аппаратура позволяет регистрировать наряду с простыми спектрами люминесценции и так называемые спектры возбуждения и синхронные спектры.

Нами были зарегистрированы спектры люминесценции и возбуждения на спектрофлуориметре «JY3CS» (Франция). При получении спектров люминесценции образец облучали светом с постоянной длиной волны и записывали (сканировали) спектральное распределение возникающего при этом излучения. Можно путем изменения длины волны облучающего света следить за интенсивностью вторичного излучения на определенной длине волны. В этом случае получают спектры возбуждения. Чем больше при данной длине волны поглощается энергии падающего света, тем больше излучается энергии в любом диапазоне, где имеет место вторичное излучение. Спектр возбуждения сходен со спектром поглощения, но при разных условиях наблюдения аналитические возможности

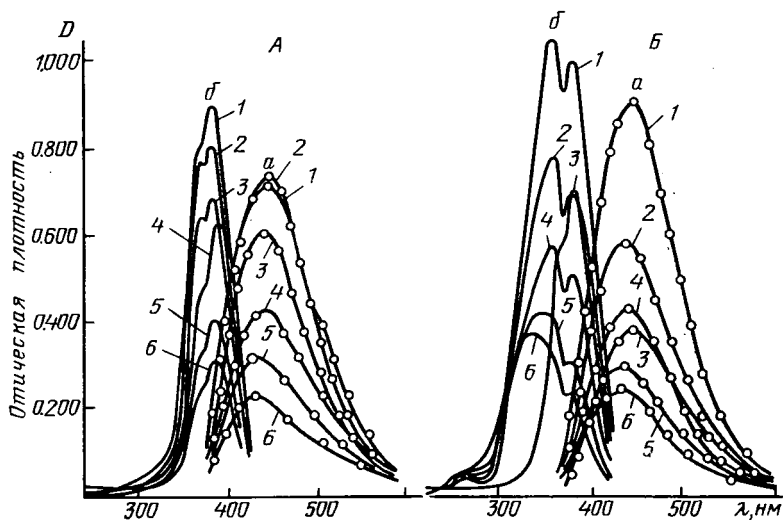


Рис. 4. Спектры флуоресценции (а) и возбуждения (б).

А — грузинские вина: 1 — Гурджаани; 2 — Напареули; 3 — Цинандали; 4 — Иверия; 5 — Карданахи; 6 — Анага; Б — узбекские вина: 1 — Ширич; 2 — Гуля-Кандоз; 3 — Хосилот; 4 — Токай; 5 — Чашма; 6 — Зарафшан.

этих двух спектральных методов различны. В аналитических целях можно использовать и отношение интенсивностей полос в спектрах люминесценции и возбуждения.

На рис. 4 видно, что для некоторых вин максимумы полос люминесценции и возбуждения смещены относительно друг друга. Наблюдается перераспределение относитель-

ных интенсивностей в максимумах полос люминесценции и возбуждения. Различны также и интенсивности полос. Если спектры люминесценции и возбуждения сравнить со спектрами поглощения, то становится ясным, что использование первых двух типов спектров предпочтительнее для экспертных оценок вин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллен А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М.: Пищевая промышленность, 1957. — 2. Кишковский З. Н., Скурихин И. М. Химия вина. М.: Пищевая промышленность, 1976. — 3. Одорюдько Н. И., Петрушевский В. В., Островская А. А. и др. К вопросу концентрирования фруктозных сиропов. — Пищевая промышленность, 1983, № 4, с. 32—33. — 4. Михайлов С. К., Скурихин И. М. Совре-

менные объективные методы измерения цвета коньяков (обзор). М.: ЦНИИТЭИ пищепром, 1971, с. 47. — 5. Подлубная Е. Т., Степная В. Е., Сушинская Г. В. и др. УФ-спектры примесей и фракций этилового спирта. — Ферментная и спиртовая промышленность, 1984, № 4, с. 10—12. — 6. Levenberg K. — Quarterly Appl. Math., 1944, vol. 2, N 2, p. 164—168.

Статья поступила 31 мая 1985 г.

SUMMARY

The work is devoted to the study of various types of spectres in visible and proximate ultra-violet fields under spectre-photometric analyses of dry, strong red and white wines with various sugar content. Scanning of overlapping spectres into components is carried out according to specially created computer programme. Luminescence spectres are registered.