

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ В ВИНОГРАДНЫХ ВИНАХ

Х. Х. ХОЛИДДИНОВ, Л. А. ГРИБОВ
(Кафедра физики)

Исследование ИК-спектров органических соединений, содержащихся в винах и вино-материалах, представляет интерес для идентификации данных соединений с целью последующей регистрации изменений в составе вин, происходящих при их технологической обработке, старении и др. На основе этих спектров, на наш взгляд, можно разработать специальные методики контроля качества вин и их эталонирования.

ИК-спектроскопия при исследовании вин имеет свои достоинства и недостатки. К достоинствам следует отнести возможность получения довольно большого числа полос поглощения, что позволяет располагать информацией о групповом составе органического компонент вин. Заметим, что в видимой и ближней УФ областях спектров число полос, как правило, весьма незначительное. Существенный недостаток связан с тем, что в винах содержится около 80—90 % воды, которая сильно поглощает ИК-радиацию и делает практически невозможной регистрацию ИК-спектров, особенно в длинноволновой области. Поэтому в большинстве случаев изучаются ИК-спектры не натуральных продуктов, а специально приготовленных экстрактов, осадков после лиофильной сушки и др. Причем информация об ИК-спектрах винных образцов относится к винам кавказского региона и главным образом к винам Грузии [1—4]. Вина других регионов, в частности среднеазиатского, методами ИК-спектроскопии, насколько нам известно, не изучались. Между тем в последние годы они получили широкое распространение благодаря целому ряду специфических особенностей, например, повышенной сахаристости. В связи с отмеченным представляет интерес получить ИК-спектры винных образцов среднеазиатского региона, упростив при этом методику регистрации спектров; сравнить их с результатами изучения методами ИК-спек-

троскопии вин другого региона и со спектрами, снятыми по другим методикам; записать спектры в длинноволновом ИК-диапазоне, что прежде не делалось.

Из-за отрицательного действия воды мы ограничились изучением ИК-спектров образцов после их сушки, удаления воды и легколетучих компонент. При этом мы сознательно отказались от нередко используемой в ИК-спектроскопии винопродуктов лиофильной сушки [2], требующей в стандартных условиях заводской лаборатории применения специальной аппаратуры и охлаждения жидким азотом.

В наших экспериментах тонкий слой вин разных марок по каплям наносили на подложку с таким расчетом, чтобы была заполнена вся ее площадь и образовался хорошо выраженный мениск. Затем подложку с мениском помещали в лабораторный сушильный шкаф, где проводилась сушка до полного удаления воды при температуре 40—50°. Подложка, полированная с двух сторон, была изготовлена из чистого кристалла кремния в форме диска диаметром 3 см и толщиной 1 мм. Такая подложка, во-первых, не портится при контакте с водой и некоторыми агрессивными жидкостями, во-вторых, достаточно хорошо пропускает ИК-радиацию в широком диапазоне волновых чисел вплоть до довольно далекой ИК-области, в-третьих, выдерживает нагревание до относительно высокой температуры.

О полном удалении воды судили по значению пиковой интенсивности полосы ее поглощения в области 3400 см^{-1} . Сушка прекращалась, когда пиковая интенсивность полосы поглощения не изменялась. Получающиеся таким образом на поверхности подложки образцы, по которым можно судить о содержании сухих веществ, регистрировались в дальнейшем на спектрофотометрах UR-20 (Цейсс-Йена, ГДР) в области

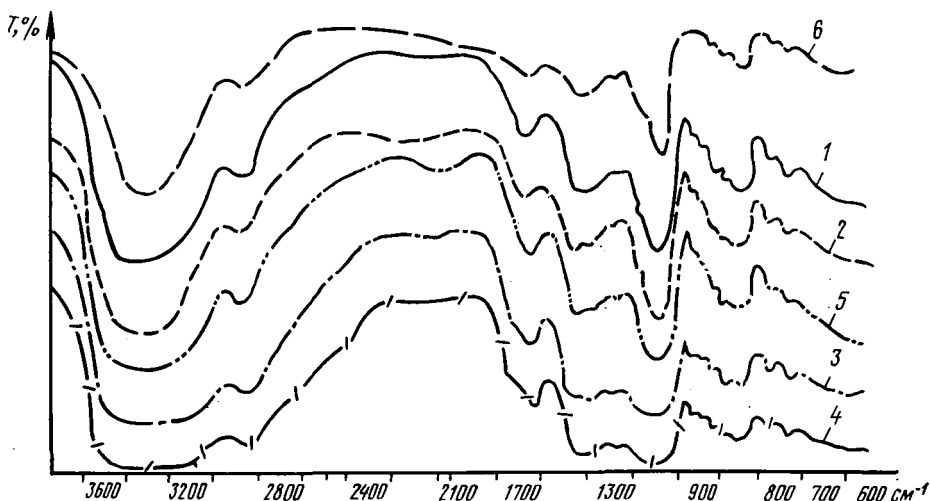


Рис. 1. ИК-спектры сухих остатков вин, зарегистрированные на спектрофотометре UR-20:

1 — Узбекистон (сах. 25 %); 2 — Ширин (сах. 24 %); 3 — Алеатико (сах. 22 %); 4 — Мускат (сах. 20 %); 5 — Токай (сах. 20 %); 6 — Чашма (сах. 7 %).

4000—500 cm^{-1} при скорости сканирования 160 $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$ и щелевой программе № 4 и на спектрофотометре IR-75 той же фирмы. Спектры в области 400—150 cm^{-1} снимались на фурье-спектрометре IFS-1/3V фирмы Брукер (ФРГ).

Описанная методика приготовления образцов позволяет легко регулировать путем изменения толщины мениска количество вина, нанесенного на подложку, и, следовательно, толщину слоя сухого остатка. При необходимости получения очень тонкого слоя этого остатка на подложку можно нанести не натуральное вино, а разбавленное дистиллированной водой в нужной пропорции. Этот простой прием обеспечивает

широкую вариацию условий регистрации ИК-спектров сухих остатков. Поскольку сухой остаток после выпаривания покрывает всю подложку достаточно ровным слоем, диаметр которого равен диаметру подложки, не составляет труда, точно взвешивая подложку со слоем вещества, сравнивать между собой эти слои по массе вещества, приходящейся в среднем на единицу поверхности. Если считать, что плотность сухого остатка после полного упаривания не меняется, то легко найти и толщину слоя сухого вещества. Это в принципе может быть положено в основу методики не только качественных, но и количественных измерений ИК-спектров содержания сухих веществ в винах разных марок.

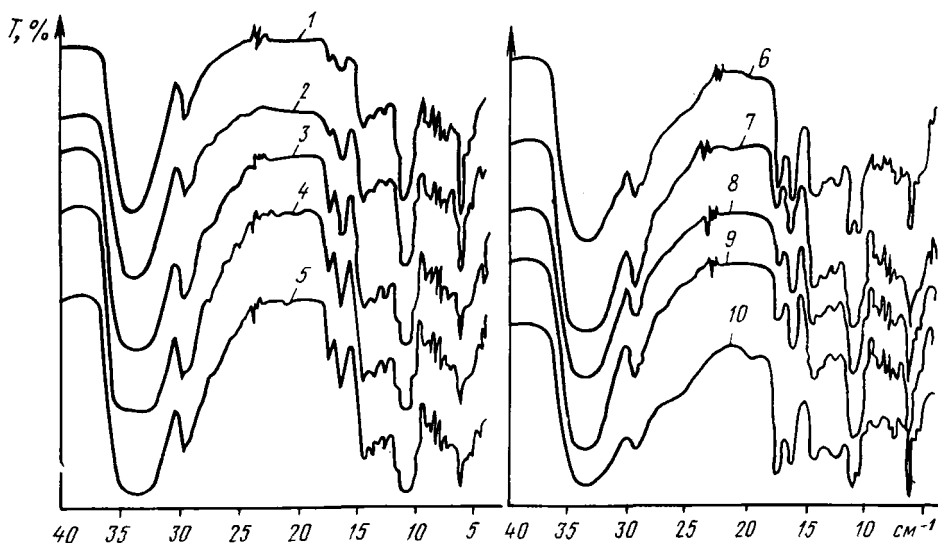


Рис. 2. ИК-спектры сухих остатков вин, зарегистрированные на спектрофотометре IR-75:

1 — Херес крепкий (сах. 4 %); 2 — Ркацитгели (сахара нет); 3 — Токай (сах. 20 %); 4 — Мадера (сах. 4 %); 5 — Хосилот (сахара нет); 6 — Зарафшан (сах. 6 %); 7 — Чашма (сах. 7 %); 8 — Гуля-Кадоз (сах. 22 %); 9 — Кагор (сах. 19 %); 10 — Ширин (сах. 24 %).

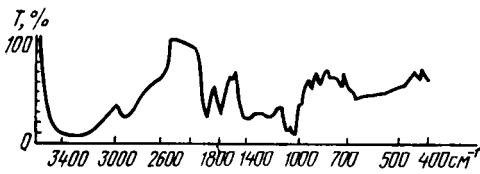


Рис. 3. ИК-спектр экстрагированного винного образца Телияни (красное), урожай 1914 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены узбекские вина следующих марок:

Ркацители и Хосилот — белые столовые вина, от светло-соломенного до светло-золотистого цвета, крепость — 9—12°;

Гуля-Кандоз — марочное десертное вино золотистого цвета, крепость — 16°, содержание сахара — 22 %, кислотность — 4—5 г/л;

Алеатико — марочное десертное вино темно-гранатового цвета, содержание сахара — 22 %, кислотность — 4—5 г/л;

Узбекистон — марочное десертное вино, цвет вина темно-рубиновый, содержание сахара — 25 %, кислотность — 5 г/л;

Мускат Узбекский и Токай — ординарное вино от золотистого до янтарного цвета, содержание спирта — 16 %, сахара — 20 %, кислотность — 4—5 г/л;

Кагор — десертное красное вино темно-гранатового цвета, содержание спирта — 16 %, сахара — 19 %, кислотность — 4—6 г/л.

На рис. 1 и 2 представлены спектры в диапазоне 3800—500 см⁻¹, а на рис. 3 — спектр, заимствованный из работы [2]. Сравнение спектров (рис. 1—3) показывает, что общая закономерность спектрального распределения коэффициента поглощения практически не менялась при использовании различных методик приготвления образцов. Это дает основание утверждать, что предлагаемая нами сравнительно простая методика получения слоев сухого остатка вин и регистрации их ИК-спектров является вполне приемлемой. Инфракрасные спектры в основном не меняются также при переходе от белых вин к красным. Отсюда следует, что их окраска не связана с какими-либо существенными различиями в органическом составе вин. Отметим, однако, что в спектрах, полученных при исследовании некоторых вин Узбекистана, дублет в области 1500—1800 см⁻¹, хорошо разрешенный в спектре, представленном в работе [2], проявляется хуже; из-за наложения полос он, по-видимому, более чувствителен к условиям съемки. Судя по интенсивности полосы поглощения воды в области 3400 см⁻¹ степень осушения как при лиофильной сушке (гораздо более сложной в экспериментальном отношении), так и при использовании нашей методики (более простой) примерно одинаковая.

Полоса в области 3400 см⁻¹ относится к остаточной воде. Полоса в области 2950 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям СН связей, характеризует суммарное количество органического вещества в сухом остатке вина. Слабая полоса в области 2000—2100 см⁻¹ относится к обертоному поглощению ароматических соедине-

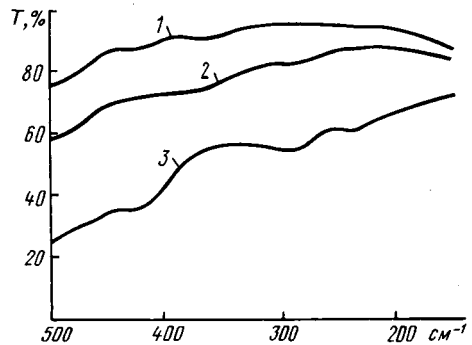


Рис. 4. ИК-спектры поглощения в длинноволновой области для некоторых образцов сухих остатков вин.

1 — Хосилот; 2 — Ркацители; 3 — Херес крепкий.

ний. Полосы в области 1720—1650 см⁻¹, в некоторых образцах вин проявляющие четко выраженную дублетную структуру, отражают колебания двойной С=О связи в карбонилах и, возможно, С=С связи в олефинах. Группа сильно перекрытых полос в области 1500—1200 см⁻¹ — это результат разного рода деформационных колебаний СН связей органического вещества. Интенсивная полоса в области 1100 см⁻¹ с наибольшей вероятностью может быть отнесена к колебанию связи Р=О. Группа полос в интервале 900—750 см⁻¹ с наибольшей вероятностью характеризует различные типы деформационных колебаний спиртов, эфиров, фенолов, ацеталей, кеталей и других сложных органических соединений.

При сравнении спектров органических соединений в сухих остатках разных вин, например сухого Ркацители и крепленых, можно видеть изменение относительных интенсивностей полос поглощения в области колебаний карбонильной связи и деформационных СН, а также скелетных колебаний органических молекул.

Спектры поглощения в длинноволновой области — до 100 см⁻¹ — (рис. 4) имеют сильно диффузный вид, структура их мало развита. Наблюдаются отдельные широкие полосы малой интенсивности в области 450, 420, 280, 240 см⁻¹. Такой вид спектра, на наш взгляд, объясняется тем, что поглощение в более отдаленном ИК-диапазоне вызвано перекрывающимися широким диапазоном колебаниями скелетных структур органических молекул. Это при сложном составе сухого остатка вин приводит к сильным перекрываниям и к общему размытию спектра. В целом анализ ИК-поглощения в диапазоне от 4000 до 150 см⁻¹ показывает, что наиболее рациональной аналитической характеристикой сухих остатков вин разных марок должно быть отношение интенсивностей полос поглощения в области колебаний С=О и Р=О связей, которое заметно различается при переходе от одного образца к другому. По-видимому, в этом направлении и надо развивать дальнейшие исследования с целью создания количественного аналитического метода контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авраменко В. Н., Есельсон М. Н. Спектральный анализ в пищевой промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1979. — 2. Мошновский Ю. Ш., Киссин Ю. В., Сихарулидзе Т. Г., Беридзе Г. И. Зависимость интенсивности некоторых полос инфракрасного спектра вин от степени выдержки. — Виноградарство и виноделие, 1972, № 7, с. 58—60. — 3. Сихарулидзе Т. Г. Полосовая характеристика ИК-спектров вин коллекционной выдержки. — Сообщения АН ГССР, 1977. т. 87, № 2, с. 97—99. — 4. Сихарулидзе Т. Г. Каталог инфракрасных спектров вин. Тбилиси: Мецниереба, 1981.

Статья поступила 24 мая 1985 г.

SUMMARY

Absorption spectres of Uzbek wines dry residues have been obtained and identified for the first time. According to the analysis of IR-absorption in the range of 4000 to 150 cm^{-1} , the most reasonable analytic characteristic of dry residues of different wine brands is the intensity ratio of absorption bands in the area of oscillations C=O and P=O bonds.