

УДК 663.253.2:542.8

ГИДРАТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВИН ПО ДАННЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Жулякова Т.А.¹, Горобченко О.А.², Николов О.Т.², Аристова Н.И.¹

¹Национальный институт винограда и вина "Магарач" НААН Украины, Ялта, Украина

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина Харьков, Украина

E-mail: golden.heart@mail.ru

Данные диэлькометрии длинноволнового, сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн применены для оценки гидратации этанола, глицерина, глюкозы и сахарозы в воде и водно-спиртовых растворах.

Ключевые слова: свободная и гидратная вода, глицерин, этанол, сахароза, вино.

ВВЕДЕНИЕ

Вода является универсальным растворителем для всех биологических сред. Изменения в количественном и качественном составе водных систем могут проявляться в изменении соотношения между свободной и гидратной водой [1]. В связи с этим изучение гидратного окружения молекул актуально для правильного понимания механизмов межмолекулярных взаимодействий в растворах и биологических средах.

Для контроля влагосодержания различных сред традиционно применяют методы термогравиметрии и Фишера [2, 3], методы прикладной спектроскопии с использованием электромагнитных волн оптического и инфракрасного диапазонов и ЯМР [4, 5], а также освоенные технически последними сантиметровый и миллиметровый диапазоны длин волн ($30 \text{ мм} > \lambda > 1 \text{ мм}$) [6, 7]. Основным преимуществом сантиметровых и миллиметровых волн применительно к контролю влагосодержания является резкое возрастание чувствительности к воде с ростом частоты, практическая независимость поглощения сантиметровых и особенно миллиметровых волн от наличия проводящих примесей (в отличие от более длинных волн) и возможность применения для контроля сред, непрозрачных в инфракрасном и оптическом диапазонах волн.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основным в алгоритме определения влагосодержания (W) является установление взаимосвязи между содержанием воды в изучаемой среде и ее диэлектрической проницаемостью (ДП). Величина ДП зависит от частоты поля, температуры, давления, а также от молекулярной структуры вещества и, в частности, гидратации. Эффект гидратации проявляется в уменьшении ДП водного

раствора за счет исключения из системы в результате взаимодействия с растворенным веществом части молекул воды, способных ориентироваться в переменном электромагнитном поле.

Связь ДП раствора ε с гидратацией на СВЧ описывается различными соотношениями [8, 9]. Для случая малых концентраций C можно считать:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \gamma \cdot C, \quad (1)$$

где ε_0 – ДП растворителя, γ – коэффициент пропорциональности, зависящий от степени гидратации, геометрии гидратируемых молекул, удельного объема, ДП основной среды и включений.

Статическую ДП (ε_0) однокомпонентного водного раствора можно рассчитать по измеренным на СВЧ значениям действительной ε' и мнимой ε'' частей комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) в предположении справедливости уравнений Дебая для воды в разбавленных растворах [8]:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon' + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_\infty = 5,5$ – ДП воды в ИК-диапазоне.

В данной работе результаты измерений КДП на разных частотах были использованы для оценки степени гидратации основных компонентов вин: глюкозы, этанола, глицерина, а также дисахарида сахарозы.

Измерения КДП образцов глицерина (16,67 мас.%) на длине волны 3,4 см выполняли резонаторным методом [8]. Образцы готовили на бидистиллированной воде, удельная электропроводность которой не превышала 10^{-4} См·м⁻¹. Контроль электропроводности осуществляли с помощью моста переменного тока типа Р568 на частоте 10 кГц. Образцы вина с добавкой сахарозы готовили добавлением 30 г/дм³ сахарозы в белое сухое вино с исходной концентрацией сахаров 0,6 г/дм³.

Для оценки гидратации этанола и глицерина на других длинах волн использовали литературные данные измерений статической и КДП в образцах водных растворов с объемной долей этанола и массовыми концентрациями глицерина и глюкозы 10%, водно-спиртовых растворов с объемной долей этанола 10% и массовыми концентрациями сахарозы 10% и глицерина 15% .

Гидратацию исследованных веществ выражали числом гидратации H – количеством молекул воды, связываемым одной молекулой растворенного вещества. Для расчета гидратации использовали формулу [8]:

$$H = \frac{1000 \cdot \gamma}{\varepsilon_0 \cdot M}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса воды, $\gamma = (\varepsilon_0 - \varepsilon)/C$, ε_0 – статическая ДП чистой воды, ε – статическая ДП раствора при молярной концентрации растворенного вещества C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты расчета чисел гидратации глицерина в воде и сахарозы в белом сухом вине ($\Delta\epsilon_0 = \epsilon_0 - \epsilon$) по данным измерений КДП в диапазоне длин волн ($\lambda = 3$ см).

Таблица 1.

Параметры гидратации глицерина и сахарозы

Раствор	$\Delta\epsilon_0$	γ	H
Глицерин – вода (22 °С)	7,85	4,33	3,0
Сахароза – белое сухое вино (19 °С)	1,68	20,05	20,4 (10,2*)

* в расчете на мономер (глюкозу/фруктозу)

Из представленных в таблице 1 данных следует, что гидратация сахарозы значительно выше, чем глицерина: в расчете на одно моносхаридное звено сахарозы – в 3,4 раза.

Результаты расчета гидратации спиртов и сахаров на основе имеющихся литературных данных измерения КДП на разных длинах волн представлены в таблице 2. Для расчета использовали данные измерений на длине волны 16,7 км [10], в диапазоне длин волн 0,02–2 м [11] и 9,4 мм [12]. Как следует из данных таблиц 1 и 2, гидратация сахарозы и глюкозы в воде и белом сухом вине очень близки, отличаясь на 1–2 молекул воды, а гидратация сахарозы превышает гидратацию глюкозы в 1,9 раза, что отражает дисахаридную структуру молекулы сахарозы, состоящей из остатков глюкозы и фруктозы.

Таблица 2.

Параметры гидратации спиртов и сахаров по данным измерений ϵ^* на разных длинах волн (25 °С)

Раствор	Длина волны	$\Delta\epsilon_0$	γ	H
Этанол – вода	16,7 км	5,56	3,1	2,1
Этанол – вода (23 °С)	0,02–2 м	5,36	3,0	2,0
Этанол – вода	9,4 мм	13,41	7,71	5,6
Глицерин – вода	9,4 мм	4,82	8,93	6,4
Глюкоза – вода	9,4 мм	4,66	16,64	12,0
Глицерин – этанол (10 % об.) – вода	9,4 мм	9,43	5,79	5,1
Сахароза – этанол (10 % об.) – вода	9,4 мм	7,06	25,31	22,4 (11,2*)

* в расчете на моносхаридную единицу (глюкозу/фруктозу)

Из полученных результатов следует, что глицерин связывает приблизительно на 1 молекулу воды больше, чем этанол. По абсолютной величине вычисленные числа гидратации спиртов при измерениях на миллиметровых длинах волн больше в 2–3 раза. Этот результат согласуется с данными о превышении в 1,8 раза гидратации мономера полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой $M = 37400$, рассчитанной по спектральным измерениям в диапазоне от 300 до 8,6 мм (5,4 молекулы воды на мономерное звено ПЭГ) в сравнении с полученной нами ранее гидратацией мономера ПЭГ по данным измерений на 340 мм ($\approx 3,0$ молекулы воды на оксиэтильное звено ПЭГ и 2,6 молекул воды на молекулу этиленгликоля [8]). Следовательно, измерения КДП спиртов в миллиметровом диапазоне позволяют зафиксировать большее количество воды с измененной в сравнении с обычной водой структурой по сравнению с измерениями в сантиметровом диапазоне длин волн.

Гидратация глюкозы и сахарозы при измерениях в миллиметровом диапазоне превышает аналогичные данные, полученные в сантиметровом диапазоне длин волн, незначительно – в 1,1 раза.

Авторами работы [9] при исследовании водно-этанольных растворов на еще более короткой длине волны (2 мм) показано, что гидратация этанола складывается из двух частей – гидрофильной гидратации группы ОН ($\approx 2,0$ молекулы воды) и гидрофобной гидратации этильной группы ($\approx 2,5$ молекул воды), в сумме составляя 4,5 молекул воды на молекулу этанола. Под гидрофобной гидратацией при этом понимается изменение структуры воды в ближайшем окружении углеводородного радикала, связанное или с увеличением количества Н-связей между молекулами воды или с их упрочнением. Этот результат близок к полученной нами оценке гидратации этанола по измерениям КДП на длине волны 9,4 мм (5,6 молекул воды, табл. 2), что свидетельствует о том, что данные миллиметровой диэлектротрии позволяют оценить максимальное количество воды с измененной в результате взаимодействия с растворенным веществом структурой.

ВЫВОД

На основании полученных результатов найдено, что гидратация сахарозы и глюкозы происходит преимущественно по гидрофильному типу и значительно превышает гидратацию исследованных спиртов.

Установлено, что гидратация спиртов является следствием различных молекулярных механизмов их взаимодействия с растворителем, и по диэлектрическим измерениям в микроволновом и сантиметровом диапазонах длин волн возможно разделение вкладов гидратационных эффектов разной природы в суммарную гидратацию спиртов.

Список литературы

1. Аксенов С.И. Вода и ее роль в регуляции биологических процессов / Аксенов С.И. – М. : Наука, 1990. – 117 с.
2. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения сухих веществ или влаги : ГОСТ 28561-90. – [Действующий от 2010-06-25]. – М. : ИПК Изд. Стандартов, 2010. – 12 с.

3. Lage M.A. Contribucion a la tipificacion de vinos Gallegos : ribeiro, valdeorras y albarino. I. Determinacion de aqua / M.A. Lage, J. Simal, G. Salgado // Alimentaria. – 1988. – Vol. 25, № 192. – P. 67–69.
4. Финч А. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / Финч А., Гейтс П., Редклиф К. – М.: Мир, 1973. – 286 с.
5. Семена масличных культур. Одновременное определение содержания масла и влаги. Спектрометрический метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ISO 10565:1998, IDT) : ДСТУ ISO 10565:2003. – [Действующий от 2005-01-07]. – К.: Госпотребстандарт Украины, 2005 – с. 14.
6. Мериакри В.В. Контроль влагосодержания в средах и материалах с помощью миллиметровых волн / В.В. Мериакри, И.П. Никитин, Е.Е. Чигряй // Радиотехника. – 1996. – № 2. – С. 98–101.
7. Мериакри В.В. Определение содержания спирта и сахара в водных растворах с помощью сантиметровых и миллиметровых волн. / В.В. Мериакри, Е.Е. Чигряй // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2004. – Т. 9, № 1. – С. 55–58.
8. Жилякова Т.А. Диэлектрические свойства водных растворов полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами / Т.А. Жилякова, О.Т. Николов, В.Я. Малеев // Журн.физ.хим. – 1993. – Т. 67, № 7 – С. 1396–1400.
9. Завизион В.А. Исследование молекулярных взаимодействий в растворах методом миллиметровой спектроскопии. Сообщение 2. Водные растворы этанола / В.А. Завизион, В.А. Кудряшова, Ю.И. Хургин // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1983. – С.1758–1763.
10. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов / Ахадов Я.Ю. – М.: Наука, 1977. – 400 с.
11. Mashimo S. The dielectric relaxation of mixtures of water and primary alcohol / S. Mashimo, Sh. Kuwabara // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90, № 6 – P. 3292–3294.
12. Complex Permittivity Measurement of High Loss Liquids and its Application to Wine Analysis / Z.E. Eremenko, V.N. Skresanov, A.I. Shubnyi [at all.] // in the book: Electromagnetic Waves. Ed.by Dr. Vitaliy Zhurbenko. – Croatia: Published by in Tech. Janeza. – 2011. – Chapter 19. – P. 403–422.

Жилякова Т.О. Гідратація основних компонентів вин за даними діелектричних вимірів / Т.О. Жилякова, О.О. Горобченко, О.Т. Ніколов, Н.І. Арістова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 2. – С. 228-232.

Дані діелькометрії довгохвильового, сантиметрового і міліметрового діапазонів довжин хвиль застосовані для оцінки гідратації етанолу, гліцерину, глюкози і сахарози у воді і водно-спиртових розчинах.

Ключові слова: вільна і гідратна вода, гліцерин, етанол, сахароза, вино.

Zhilyakova T.A. Hydration of the wines basic components from data of the dielectric measuring / T.A. Zhilyakova, O.A. Gorobchenko, O.T. Nikolov, N.I. Aristova // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 2. – P. 228-232.

Data of dielcometry long-wave, centimeter and millimeter ranges of waves lengths applied for the estimation of ethanol, glycerin, glucose and sucrose hydration in water and aqueous-alcoholic solutions.

Keywords: free and hydrate water, glycerin, ethanol, sucrose, wine.

Поступила в редакцію 15.05.2012 г.