

УДК 66.081:663.2.054
ББК 24.5
С-65

Дунец Р.В., Христюк В.Т., Дунец Е.Г., КубГТУ, г. Краснодар

СОРБЦИЯ ЭНОТАНИНА УГОЛЬНО-МИНЕРАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ВИНМАТЕРИАЛОВ

Представлены экспериментальные данные в виде графиков по динамике окисления и сорбции танина из модельного раствора и виноматериала угольно-минеральными сорбентами (УМС). Приведены физико-химические свойства УМС, полученных на основе отходов пищевой промышленности и палыгорскита. Отмечена взаимосвязь между технологией получения комплексных сорбентов и их сорбционными свойствами по отношению к танину.

Виноградный танин является важным представителем полифенольных веществ в вине, с ним связывают терпкий и вяжущий вкус. При обработке виноматериалов танин также используют совместно с белковыми веществами (ЖКС, альбумин), с которыми образуется седиментирующий комплекс. Естественным путём он переходит в сусло из гребней и семян винограда, особенно при жёстких режимах дробления и при контакте сусла с мезгой. При приготовлении лёгких белых вин, избегают их обогащения танином, в то же время в некоторых типах специальных вин это необходимый компонент, участвующий в различных химических превращениях и формировании вкуса.

Танин, являясь антиокислителем, защищает антоцианы от окисления [1]. Фенольные вещества связывают свободные радикалы и способны замедлять свободно-радикальные процессы. Фенольные вещества также окисляются до хинонов – реакционно-способных соединений, которые способны окислять другие компоненты сусла и вина. Кроме того, танин обладает выраженным инактивирующим действием не только на супероксиданион (O₂⁻), но также и на некоторые ОН-радикалы в специфических реакциях, протекающих в клетках. Например, танины защищают ДНК от деструктивных изменений [11]. Кроме того, виноградный танин является полимерным соединением, состоящим из большого числа конденсированных фенольных форм, разнообразных по составу. Поэтому трудно назвать определённую химическую формулу этой группы химических веществ, а также молекулярную массу. Таким образом, компоненты танина могут вступать в реакции окисления и в свободно-радикальные процессы.

Сорбцию танина из модельных растворов и виноматериалов изучали на полученных нами образцах угольно-минеральных сорбентов (УМС), на основе палыгорскита и термообработанной (500-850°С) части растительного происхождения (помидорной выжимки и отрубей). Последующая термообработка УМС проводилась при 400-450°С, в течение 15-60 минут, без доступа кислорода воздуха [2].

Физико-химические свойства полученных УМС приведены в таблице 1. В качестве контроля использовали палыгорскит черкасский и активированный уголь марки АГС – 4, применяемый для очистки сиропов от красящих веществ в сахарной промышленности.

Таблица 1 – Физико-химические свойства сорбентов

Обозначение	Состав	S, м ² /г по уксусной кислоте	Влажность, %	Зольность, %	Выгораемая часть, %	Потеря массы минеральной части, %
УМС 1	Помидорная выжимка и палыгорскит (1/1)	295	9,5	74,5	20,5	5,0
УМС 2	Помидорная выжимка и палыгорскит (1/1)	320	7,0	76,6	19,4	5,0
УМС 3	Отруби и палыгорскит (1/2)	205	2,2	60,0	33,4	6,6
УМС 4	Помидорная выжимка и палыгорскит (1/3)	172	1,9	78,0	14,5	7,5
АУ	Активированный уголь на основе кокса	1005	7,2	2,0	98,0	-
П	Палыгорскит черкасский	87	10,0	90,0	-	10,0

В качестве модельного был взят водный раствор (рН=3,0), содержащий 258 мг/дм³ энтанина, что соответствует среднему содержанию фенольных веществ в белых винах. При определении содержания фенольных веществ использовали фотоколориметрический метод с применением реактива Фолина-Чокальтеу [3].

Для выявления действия кислорода воздуха раствор танина (200 см³) барботировался в течение 180 минут с помощью титанового микробарботёра (при давлении воздуха 0,02 МПа). Скорость уменьшения концентрации фенольных групп танина при барботировании представлена на рисунке 1.

В результате барботирования количество функциональных групп танина уменьшается в среднем на 9,4%, что может быть вызвано их окислением. Отмечено [4], что в сопряжённой окислительно-восстановительной системе трансформация катехинов носит характер циклических колебаний с постепенным уменьшением концентрации полифенола. Возможно, что в первую очередь окисляются наиболее доступные функциональные группы, а затем - более устойчивые, после чего система приближается к равновесному состоянию.

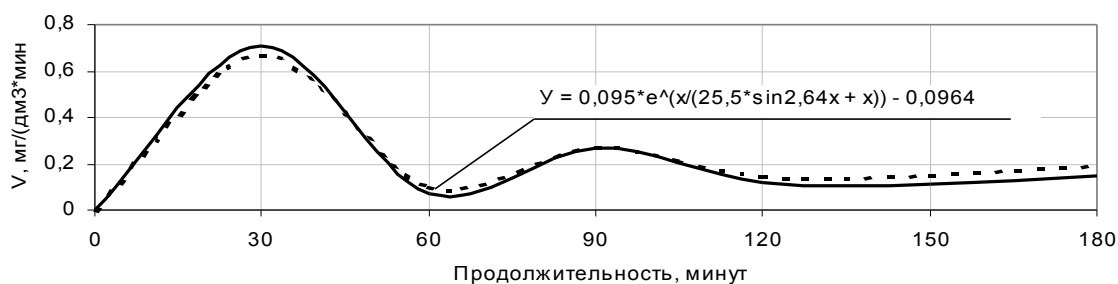
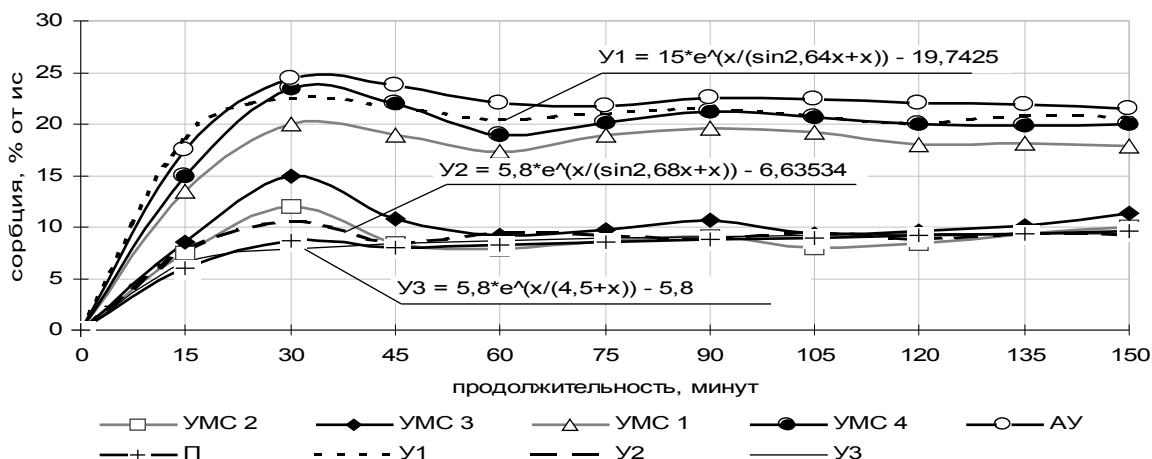


Рис. 1. Скорость уменьшения содержания танина (фенольных групп) при барботировании

На рисунке 2 отражена динамика сорбции танина из модельного раствора (температура 20°C) при непрерывном перемешивании.

По данным рисунка 2 можно выделить условно две группы сорбентов: П, УМС 2 и УМС 3, сорбирующие 8 – 11 %; УМС 1 и УМС 4, АУ сорбирующие 20 – 24 % танина. УМС 4 содержит 14,5 % органической части, но обладает лучшими сорбционными свойствами, чем образцы УМС 1, УМС 2 и УМС 3, содержащие её 19,4 – 33,4 %. Кроме того, УМС 4 обрабатывали при температуре 450 °С, в течение 30 минут, что положительно сказалось на его сорбционной способности. Максимальная сорбция танина происходит спустя 30 минут, в это же время возникает максимальное уменьшение функциональных групп при окислении (рисунок 1), эти процессы происходят совместно, учитывая окислительную способность углеродсодержащих сорбентов.

Следует отметить, что фотоколориметрический метод определения фенольных веществ даёт систематически завышенные результаты [1, 5], так как реактив Фолина-Чокальтеу (смесь молибдо - и вольфрамфосфатов) реагирует помимо фенольных соединений ещё и с белками и другими редуцирующими реагентами [5]. Следовательно, после обработки раствора танина углеродсодержащими сорбентами возможно изменение количества функциональных редуцирующих групп, что может быть вызвано как окислением танина, так и обменными реакциями его компонентов с углеродными кольцами



сорбентов [6].

Рис. 2. Динамика сорбции танина из раствора

Сорбционную способность образцов по фенольным веществам проверяли на белом и красном сухом вино материале, данные по которым представлены в таблице 2.

Дозировка сорбентов - 1 г/дм³, время контакта - 24 часа, размер фракции - 0,25-0,50 мм (пальгорскит задавался в виде 20 % водной суспензии). На рисунке 3 представлены результаты сорбции фенольных веществ (танина) из вино материалов (% от общего количества).

По данным, представленным на рисунке 3, можно указать, что лучшими сорбционными свойствами обладают: АУ, УМС 4 и УМС 1, удаляющие 32 – 34 % фенольных веществ из белого вино материала и 17,5 – 19,6 % из красного. Хуже фенольные вещества из вино материала удаляют П, УМС 2 и УМС 3 – на 8 – 15 %.

Таблица 2 – Состав вино материалов

Тип вино материала	Сорт винограда	Содержание спирта, % об	Титруемая кислотность, г/дм ³	pH	Содержание фенольных веществ (Ф), мг/дм ³	Содержание красящих веществ (К), мг/дм ³
Белый сухой	Жемчуг Зала	10,1	7,8	3,35	183	-
Красный сухой	Каберне	10,2	7,1	3,48	1640	421

Следует отметить, что в полученных нами УМС на основе пальгорскита и карбонизированной органической части путём механического смешивания, минеральная матрица имеет значительную удельную часть - 60-78 %, и, не смотря на довольно значительную для пальгорскита температуру активации (400-450°С), сохраняются его катионообменные свойства, хотя и в меньшей степени [7].

Кроме того, при получении сорбентов применялась парогазовая активация карбонизированного органического вещества (по аналогии с активированными углями), под действием присутствующих паров Н₂О и выделяющегося СО₂ [8, 9]:

- экзотермические реакции; $C + O_2 = CO_2 + 284 \text{ кДж}$; $2C + O_2 = 2CO + 226 \text{ кДж}$;
- эндотермические реакции; $C + H_2O = CO + H_2 - 130 \text{ кДж}$; $C + CO_2 = 2CO - 136 \text{ кДж}$.

При этом могут образоваться окислы различного характера:

а) при обычной температуре и пониженном давлении - окислы основного характера, способные к обмену гидроксильных групп на анионы сильных кислот или солей;

б) при повышенной температуре (200-800°C) - окислы кислого характера, адсорбирующие сильнее щёлочи и полярные вещества основного характера, при этом адсорбция сводится к обмену атома водорода поверхностных карбоксильных групп на катионы основания [8].

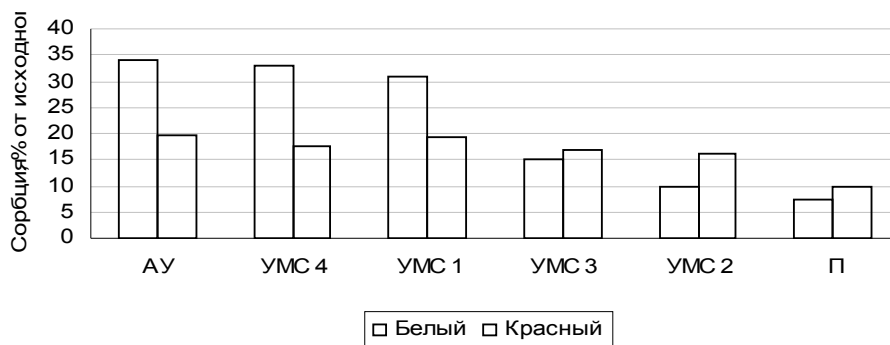


Рис. 3. Сорбция фенольных веществ из виноматериалов

В работе [9] указывается, что в присутствии кислорода воздуха, при температуре 800 - 850°C образуется окисел основного характера, который в водном растворе образует гидроксильные группы, а при температуре 300 - 550°C образуется окисел кислого характера.

Необходимо учитывать, что углеродные (углеродсодержащие) сорбенты за счёт хорошо развитой поверхности способны не только к адсорбции органических веществ, но и к их каталитическому превращению, протекающему в адсорбированной фазе: окислению непредельных соединений, спиртов и альдегидов, этерификации кислот и омылению сложных эфиров [10].

В случае получения наших УМС, применяли температуру 400-450°C, в течение 15-60 минут, без доступа кислорода воздуха. По окончании обработки образцы остывали при пониженном давлении, что, возможно, привело к образованию окислов основного характера, о чём свидетельствует щёлочной рН водной вытяжки УМС. Такая температура и время обработки приводят, по нашему мнению, к образованию системы пор, способной к сорбции крупноразмерных молекул танина.

Выводы:

1. Обработка модельного раствора танина сорбентами приводит к его уменьшению на 8 – 24 %. Среди УМС наилучшими сорбционными свойствами обладают образцы УМС 4 и УМС 1, сорбирующие 20 – 24 %. Хуже танин удаляют образцы УМС 3 и 2 – на 9 – 11 %.

2. При обработке виноматериалов фенольные вещества среди УМС лучше удаляли образцы УМС 4 и УМС 1 – 32 – 34 % из белого и 17,5 – 19,6 % из красного, хуже – образцы УМС 2 и УМС 3 - на 10 – 15 %.

3. Оптимум сорбции танина наблюдается спустя 30 минут после контакта сорбентов с модельным раствором (при постоянном перемешивании).

4. При обработке виноматериалов и модельного раствора, сорбционные свойства УМС 1 и УМС 4 по танину близки к АУ (АГС-4), хотя эти образцы содержат всего 14,5 – 20,5 % органической части. Это вызвано, на наш взгляд, тем, что при термообработке комплексных сорбентов развивается система пор, локализованная по поверхности минеральной матрицы. В результате чего эта поверхность максимально используется.

Литература

1. Валуйко Г.Г. Биохимические основы технологии красных вин: 05.366: Автореферат дис. ... докт. техн. наук. - Краснодар, 1972. - 74 с.

2. Христюк В.Т., Тарасевич Ю.И., Дунец Р.В. Получение угольно-минеральных сорбентов из отходов пищевой промышленности / Известия вузов. Пищевая технология.- 2001, № 2-3. - С. 44-47.

3. Сборник технологических инструкций, правил и нормативных материалов по винодельческой промышленности. Изд. 6^е перераб. и доп.. Под ред. д. т. н., проф. Г. Г. Валуйко, - М.: Агропромиздат, 1985.

4. Черепнин С.А. Полифенолы винограда и их трансформация при производстве напитков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 1988. – 25 с.

5. Георгиян С. А. Дифференцированное исследование фенольных соединений в плодово-ягодных винах и виноматериалах: 02.00.02: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. - Москва, 1981. - 28 с.

6. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. - Киев: Наукова думка, 1983. - 240 с.

7. Тарасевич Ю. И. Угольно - минеральные сорбенты: их получение, свойства и применение в водоочистке// Химия и технология воды. - 1989. - Т.11. - № 9.

8. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. - М.: Химия, 1976. - 192 с.

9. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли (справочник). - Л.: Химия, 1972. - 75 с.

10. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.

11. Saint - Cricg de Ganlejac Nathalie, Provost Christian, Vivas Nicolas. Comparative study of poliphenol scavenging activitie assessed by different method// J. Agr. and Food Chem. - 1999. - 47. - №2. - S. 425 - 431.