

TRANSFORMATION OF THE HYDROXYL PROTONS IN THE PROCESS OF CREATING AQUEOUS ALCOHOLIC MIXTURES

O. Kuzmin, V. Mironchuk

National University of Food Technologies

V. Topol'nik

Donetsk National University of Economics and

Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky

Key words:

vodka,
ethanol,
water,
aqueous alcoholic mixtures,
¹H NMR spectroscopy,
hydroxyl protons

Article history:

Received 8.11.2014

Received in revised
form 9.11.2014

Accepted 17.11.2014

Corresponding author:

kuzmin_ovl@ukr.net

ABSTRACT

The aim of this work is the investigation of transformation mechanisms of hydrogen bonds nets of ethanol and water in the process of making aqueous alcoholic mixtures. Methods: ¹H NMR spectroscopy of aqueous alcoholic mixtures, evaluation methods of physicochemical and organoleptic characteristics of water, ethanol, aqueous alcoholic mixtures. Results: experimental evidence depending speed and nature of thermodynamic equilibrium, and optimum organoleptic characteristics aqueous alcoholic mixtures according to the method of water treatment and contact time components. Scientific novelty: based on this study identified fundamental difference in the behavior of the aqueous alcoholic mixtures received alcohol and water, held various treatments. Practical value: we obtained the system steady and unsteady balance hydroxyl protons in aqueous alcoholic mixtures, which are different in the organoleptic properties.

ТРАНСФОРМАЦІЯ ГІДРОКСИЛЬНИХ ПРОТОНІВ В ПРОЦЕСІ СТВОРЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ СУМІШЕЙ

О.В. Кузьмін, В.Г. Мирончук

Національний університет харчових технологій

В.Г. Топольник

Донецький національний університет економіки

і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського

Експериментально доведена залежність швидкості і характеру встановлення термодинамічної рівноваги, а також отримання оптимальних органолептичних характеристик водно-спиртових сумішей залежно від способу водопідготовки і часу контакту компонентів. Методи: ¹H ЯМР спектроскопія водно-спиртових сумішей, методи оцінки фізико-хімічних та органолептичних показників води, етанолу, водно-спиртових сумішей.

Ключові слова: горілка, етанол, вода, водно-спиртові суміші, ¹H ЯМР спектроскопія, гідроксильні протони.

Вступ. На сьогодні ¹H ЯМР спектроскопія по праву завоювала популярність серед спектроскопічних методів дослідження за рахунок своєї простоти та повноти інформації. При цьому практичне використання ¹H ЯМР спектроскопії має ряд аспектів, пов'язаних із необхідністю врахування взаємного розташування ядер у просторі, хімічним обміном,

анізотропією хімічного зрушення, спин-спіноюю взаємодією та ін. Проте ці ж ефекти несуть унікальну інформацію про внутрішню структуру досліджуваних систем. Тому використання ^1H ЯМР спектроскопії є актуальним при вивченні водневих зв'язків між молекулами води і спирту у водно-спиртових сумішах (ВСС).

Наявність протонного обміну в системі вода-етанол досить відомий факт [1—3]. У ВСС гідроксильний протон етанолу EtOH може обмінюватися з вільними іонами водню H^+ , які генеруються привнесеною водою H_2O , або слідовими кількостями доданих кислот або лугів. Швидкість протонного обміну пропорційна концентрації вільних іонів.

Мета досліджень. Метою роботи є дослідження механізму трансформації гідроксильних протонів етанолу EtOH і води H_2O в процесі створення ВСС.

Матеріали та методи. Для виконання досліджень використовували сертифіковане обладнання на підприємствах: ТОВ «ДЛГЗ «Лік»; ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України; Донецький регіональний випробувальний центр води, комунального підприємства «Компанія «Вода Донбасу».

Використані прилади, матеріали та сировина:

— Фур'є ЯМР спектрометр Bruker Avance II — 400 МГц; капіляр з дейтероацетоном; ампули №507 — НР; мірна піпетка; дозатор;

— спирт етиловий ректифікований (СЕР) класу «Люкс»: масова концентрація (МК) альдегідів у безводному спирті (б.с.) — 1,3 мг/дм³; МК сивушних масел у б.с. — 1,5 мг/дм³; МК естерів у б.с. — 1,3 мг/дм³; об'ємна частка метанолу у б.с. — 0,0022 об. %;

— вода питна: сухий залишок — 867 мг/дм³; питома електрична провідність — 1150 мкСм/см; рН — 7,01; ОВП — «+» 271 мВ; твердість загальна — 7,93 ммоль/дм³; окислюваність перманганатна — 4,27 мг O_2 /дм³; МК натрію — 90,75 мг/дм³; МК калію — 4,87 мг/дм³; МК амонію — <2,0 мг/дм³; МК кальцію — 106,03 мг/дм³; МК магнію — 23,91 мг/дм³; загальна лужність — 5,38 ммоль/дм³;

— вода зм'якшена за рахунок Na-катіонування: сухий залишок — 695 мг/дм³; питома електрична провідність — 1070 мкСм/см; рН — 6,71; ОВП — «+» 288 мВ; твердість загальна — <0,05 ммоль/дм³; окислюваність перманганатна — 2,36 мг O_2 /дм³; МК натрію — 266,1 мг/дм³; МК калію — <2,0 мг/дм³; МК амонію — <2,0 мг/дм³; МК кальцію — <2,0 мг/дм³; МК магнію — <2,0 мг/дм³; загальна лужність — 4,12 ммоль/дм³;

— вода демінералізована зворотним осмосом: сухий залишок — 15 мг/дм³; питома електрична провідність — 20,7 мкСм/см; рН — 5,05; ОВП — «+» 393 мВ; твердість загальна — <0,05 ммоль/дм³; окислюваність перманганатна — 0,46 мг O_2 /дм³; МК натрію — 11,60 мг/дм³; МК калію — <2,0 мг/дм³; МК амонію — <2,0 мг/дм³; МК кальцію — <2,0 мг/дм³; МК магнію — <2,0 мг/дм³; загальна лужність — 0,15 ммоль/дм³;

— ВСС із СЕР класу «Люкс» і питної води: міцність — 39,94 % об.; питома електрична провідність — 183 мкСм/см; ОВП — «+» 37 мВ; рівень рН — 8,32; МК альдегідів у б.с. — 1,5 мг/дм³; МК сивушних масел у б.с. — 1,1 мг/дм³; МК естерів у б.с. — 1,2 мг/дм³; об'ємна частка метанолу у б.с. — 0,0022 об. %; лужність — 2,5 см³ 0,1 М соляної кислоти на титрування 100 см³ сортівки; проба на окислюваність — 13,5 хв.; дегустаційна оцінка — 9,43 бал.;

— ВСС із СЕР класу «Люкс» і зм'якшеної води за рахунок Na-катіонування: міцність — 39,85 % об.; питома електрична провідність — 255 мкСм/см; ОВП — «-» 35 мВ; рівень рН — 7,84; МК альдегідів у б.с. — 1,3 мг/дм³; МК сивушних масел у б.с. — 1,4 мг/дм³; МК естерів у б.с. — 1,4 мг/дм³; об'ємна частка метанолу у б.с. — 0,0020 об. %; лужність — 2,4 см³ 0,1 М соляної кислоти на титрування 100 см³ сортівки; проба на окислюваність — 9 хв.; дегустаційна оцінка — 9,49 бал.;

— ВСС із СЕР класу «Люкс» і води демінералізованої зворотним осмосом: міцність — 39,92 % об.; питома електрична провідність — 3,5 мкСм/см; ОВП — «-» 98 мВ; рівень рН — 7,60; МК альдегідів у б.с. — 1,8 мг/дм³; МК сивушних масел у б.с. — 1,4 мг/дм³; МК складних ефірів у б.с. — 1,4 мг/дм³; об'ємна частка метанолу у б.с. — 0,0021 об. %; лужність — 0,4 см³ 0,1 М соляної кислоти на титрування 100 см³ сортівки; проба на окислюваність — 9 хв.; дегустаційна оцінка — 9,30 бал.

Методика виконання роботи: за допомогою дозатора готується ВСС із заданою міцністю ($40,0 \pm 0,2$) % об. (0,3 мл). Необхідний для роботи системи LOCK'a — дейтерієвій стабілізації ЯМР спектрометра дейтероацетон — зовнішній стандарт, який відокремлений від досліджуваної речовини, вноситься до ампули в капілярі спеціальної форми; відповідно до методики запису ^1H ЯМР спектрів записується спектр зразка ВСС в дейтероацетоне та обробляється за допомогою програмного комплексу MestRe-C 2.3a або TopSpin Bruker™.

Результати досліджень. На рис. 1 приведені одномірні протонні спектри ВСС, приготованої на питній воді і СЕР класу «Люкс», залежно від часу функціонування системи (год.) і хімічного зрушення групи протонів (ppm).

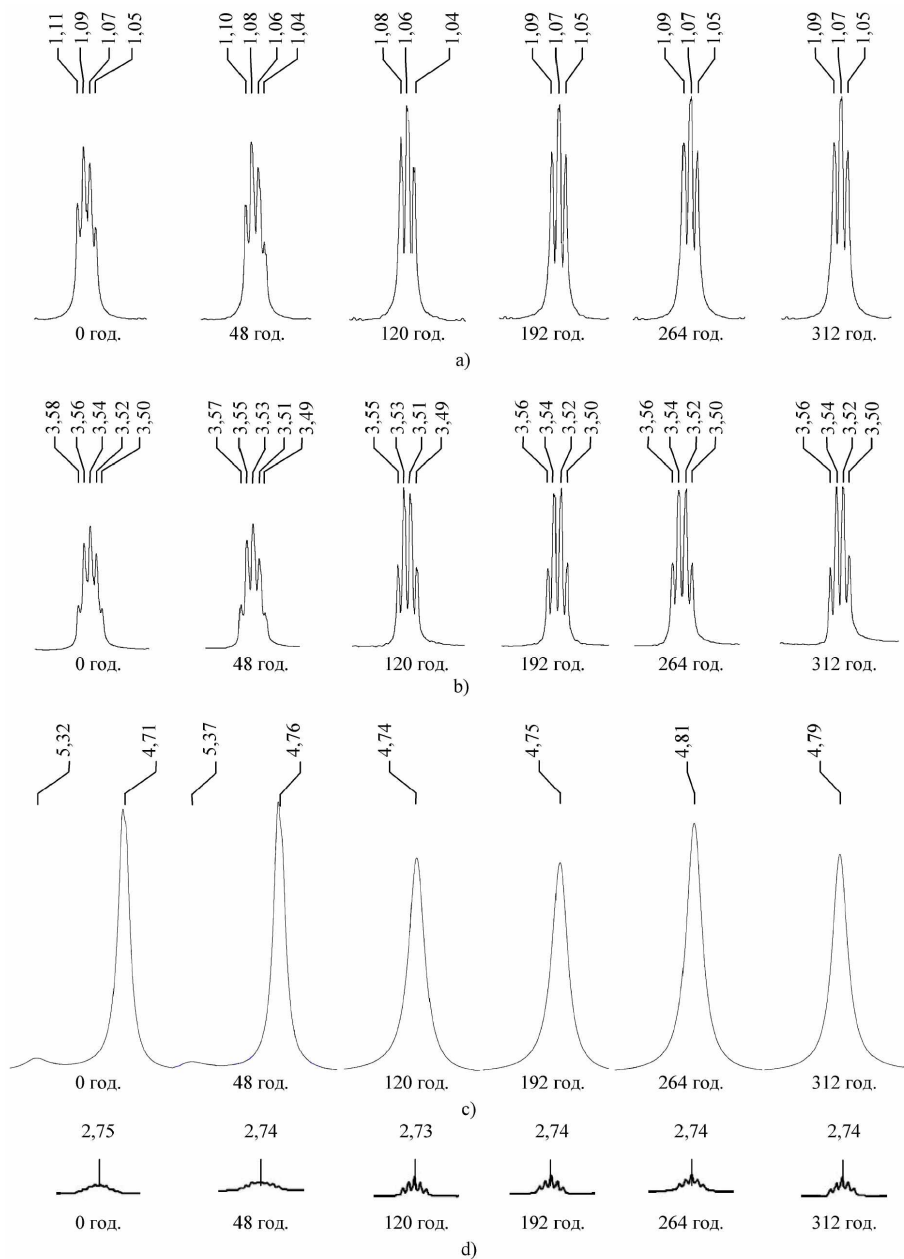


Рис. 1. Видозміни ¹H ЯМР спектрів протонних груп ВСС, приготованої на питній воді і СЕР класу «Люкс»:
 а — CH₃; б — CH₂; в — EtOH+H₂O; д — дейтероацетон

Перші два спектри ($\tau = 0$ год. та $\tau = 48$ год.) представлені двома роздільними сигналами гідроксильних протонів етанолу EtOH і води H₂O. Компонента EtOH представлена у вигляді синглету (s) округлої форми з хімічним зрушенням $\delta_{\text{EtOH}} = 5,32$ ppm ($\tau = 0$ год.) та $\delta_{\text{EtOH}} = 5,37$ ppm ($\tau = 48$ год.). Форма сигналу H₂O — викривлена гаусова, з розширеною основою і певною асиметрією з $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,71$ ppm ($\tau = 0$ год.) та $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,76$ ppm ($\tau = 48$ год.). Різниця в хімічних зрушеннях між EtOH і H₂O в обох випадках складає $\Delta\delta = 0,61$ ppm.

Спектри з третього ($\tau = 120$ год.) по шостий ($\tau = 312$ год.) характеризується одним сумарним піком EtOH + H₂O з хімічним зрушенням від $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}} = 4,74$ ppm до $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}} = 4,79$ ppm. Форма сумарного протона EtOH+H₂O — симетрична з розширеною основою і вершиною правильної форми.

Можна зробити перший висновок, що в процесі створення ВСС на питній воді з рівнем pH = 7,01 і СЕР класу «Люкс» отримана ВСС має рівень pH = 8,32, що характеризує понижений вміст вільних іонів H⁺ відносно OH⁻. У перші 48 год. при постійній концентрації спирту (міцність ВСС — 39,94 % об.) і термостатуванні системи ($t = +23,5$ °C), швидкість обміну EtOH знаходиться в проміжній області, з можливістю роздільного спостереження сигналів. У інтервалі від $\tau = 48$ год. до 120 год. за рахунок перебудови структури системи протонний обмін прискорюється і починаючи з 120 год. спостерігається тільки один загальний сигнал рухливих протонів несиметричної форми. Величина хімічного зрушення сумарного сигналу $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}} = 4,74$ ppm ($\tau = 120$ год.) починає поступово переходити в «слабкіші поля» до величини $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}} = 4,79$ ppm ($\tau = 312$ год.).

Сигнал метильної групи CH₃ зазнає істотні зміни від аномального квартету (q) з відносною інтенсивністю (1:3:3:1) і середньою величиною $\delta_{\text{CH}_3} = 1,08$ ppm ($\tau = 0$ год.) — до триплету (t), з положенням — $\delta_{\text{CH}_3} = 1,07$ ppm ($\tau = 312$ год.).

Сигнал метиленової групи CH₂ також зазнає зміни — від аномального квінтету (qi) з інтенсивністю (1:4:6:4:1) і середньою $\delta_{\text{CH}_2} = 3,54$ ppm ($\tau = 0$ год.) — до квартету (q) з середнім значенням $\delta_{\text{CH}_2} = 3,53$ ppm ($\tau = 312$ год.).

На рис. 2 приведені однакові протонні спектри ВСС, приготованої на демінералізованій зворотним осмосом воді і СЕР класу «Люкс».

Перший спектр ($\tau = 0$ год.) характеризується сумарним сигналом EtOH+H₂O, який представлено у вигляді синглету (s) з $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}} = 4,73$ ppm.

З другого ($\tau = 48$ год.) по п'ятий спектр ($\tau = 264$ год.) гідроксильні протони характеризуються двома роздільними сигналами EtOH та H₂O. Компонента EtOH представлена у вигляді опуклості, яка знаходиться в слабкішому полі з $\delta_{\text{EtOH}} = 5,35$ ppm ($\tau = 48$ год.) та $\delta_{\text{EtOH}} = 5,38$ ppm ($\tau = 264$ год.). Компонента H₂O представлена у вигляді симетричного синглету (s) з $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,78$ ppm ($\tau = 48$ год.) та $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,80$ ppm ($\tau = 264$ год.). Різниця в хімічних зрушеннях між EtOH і H₂O складає $\Delta\delta = 0,57$ ppm ($\tau = 48$ год.) та $\Delta\delta = 0,58$ ppm ($\tau = 264$ год.).

Шостий спектр ($\tau = 312$ год.) характеризується одним сумарним піком, який представлений у вигляді розширеного синглету (s) з $\delta_{\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})} = 4,82$ ppm.

Спостережувана картина свідчить про складну динаміку процесів досягнення рівноваги у розчині для ВСС, отриманої при змішуванні води демінералізованої зворотним осмосом з рівнем pH = 5,05 і СЕР класу «Люкс». При цьому отримана сортівка має слаболужне середовище (pH = 7,60).

В інтервалі часу від 48 до 264 год. після змішування, при постійній концентрації спирту (міцність ВСС — 39,92 % об.) і термостатуванні системи ($t = +23,5$ °C), спостерігається «відновлення» положення сигналу EtOH. Можна припустити, що первинний розподіл сигналів пов'язаний з процесом відновлення структури води, порушеної при демінералізації зворотним осмосом. Далі, йде вже звичайний процес утворення стійкої системи спирт/вода з високою мірою усуспільнення протонів і характерними для неї швидкостями обміну.

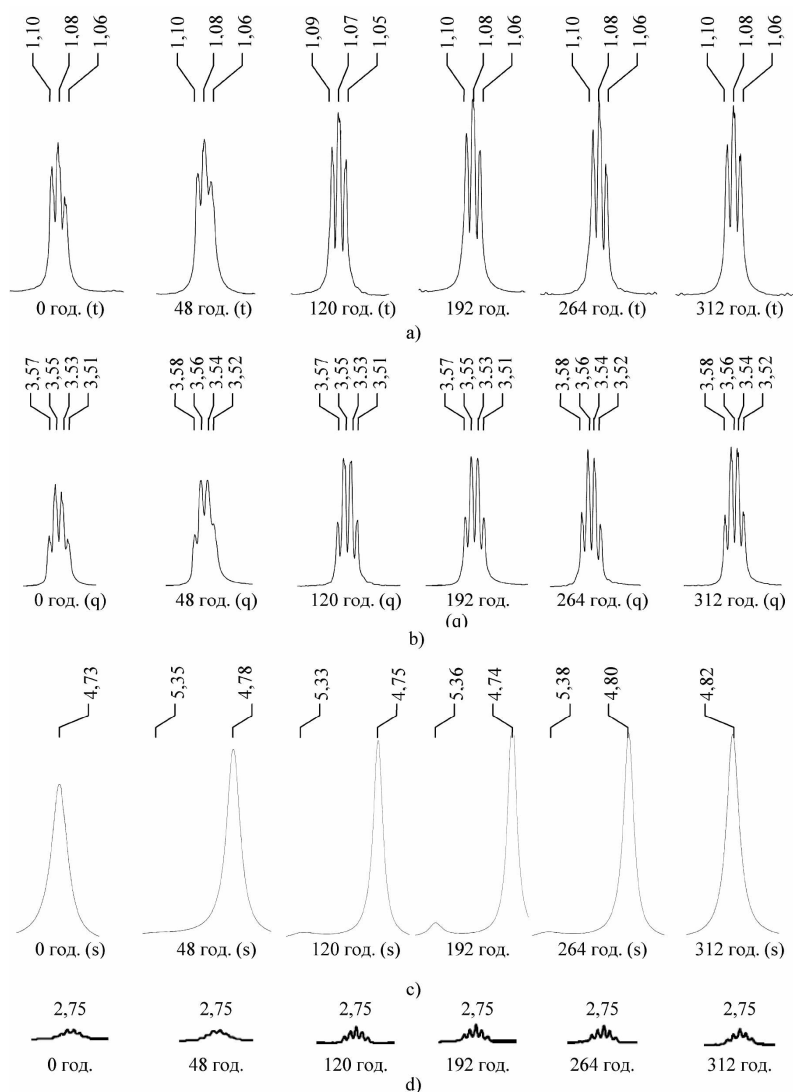


Рис. 2. Видозміни ^1H ЯМР спектрів протонних груп ВСС, приготованої на демінералізованій зворотнім осмосом воді і СЕР класу «Люкс»:
 а — CH_3 ; б — CH_2 ; в — $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$; д — дейтероацетон

CH_3 сигнал представлений у вигляді триплета (t) з середньою $\delta_{\text{CH}_3} = 1,08$ ppm ($\tau = 312$ год.). Власні характеристики хімічного зрушення $\delta_{\text{CH}_3} = (1,10; 1,08; 1,06)$ ppm. Кожен пік триплета знаходиться на відстані один відносно одного на $0,02$ ppm.

CH_2 сигнал представлений у вигляді квартету (q) з величиною $\delta_{\text{CH}_2} = 3,55$ ppm ($\tau = 312$ год.) та власними зрушеннями $\delta_{\text{CH}_2} = (3,58; 3,56; 3,54; 3,52)$ ppm.

На рис. 3 приведені одновимірні протонні спектри ВСС, приготованої на зм'якшеній воді за рахунок Na -катіонування та СЕР класу «Люкс».

Усі шість спектрів характеризуються одним сумарним піком — $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$, який представлено у вигляді симетричного синглета (s) з хімічним зрушенням від $\delta_{\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}} = 4,76$ ppm

($\tau = 0$ год.) до $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}} = 4,80$ ppm ($\tau = 312$ год.). Форма сумарного сигналу — симетрична з розширеною основою і вершиною неправильної форми. Вершина має основний пік і додатковий високопольний пік. Із збільшенням часу «життя» системи сигнал згладжується.

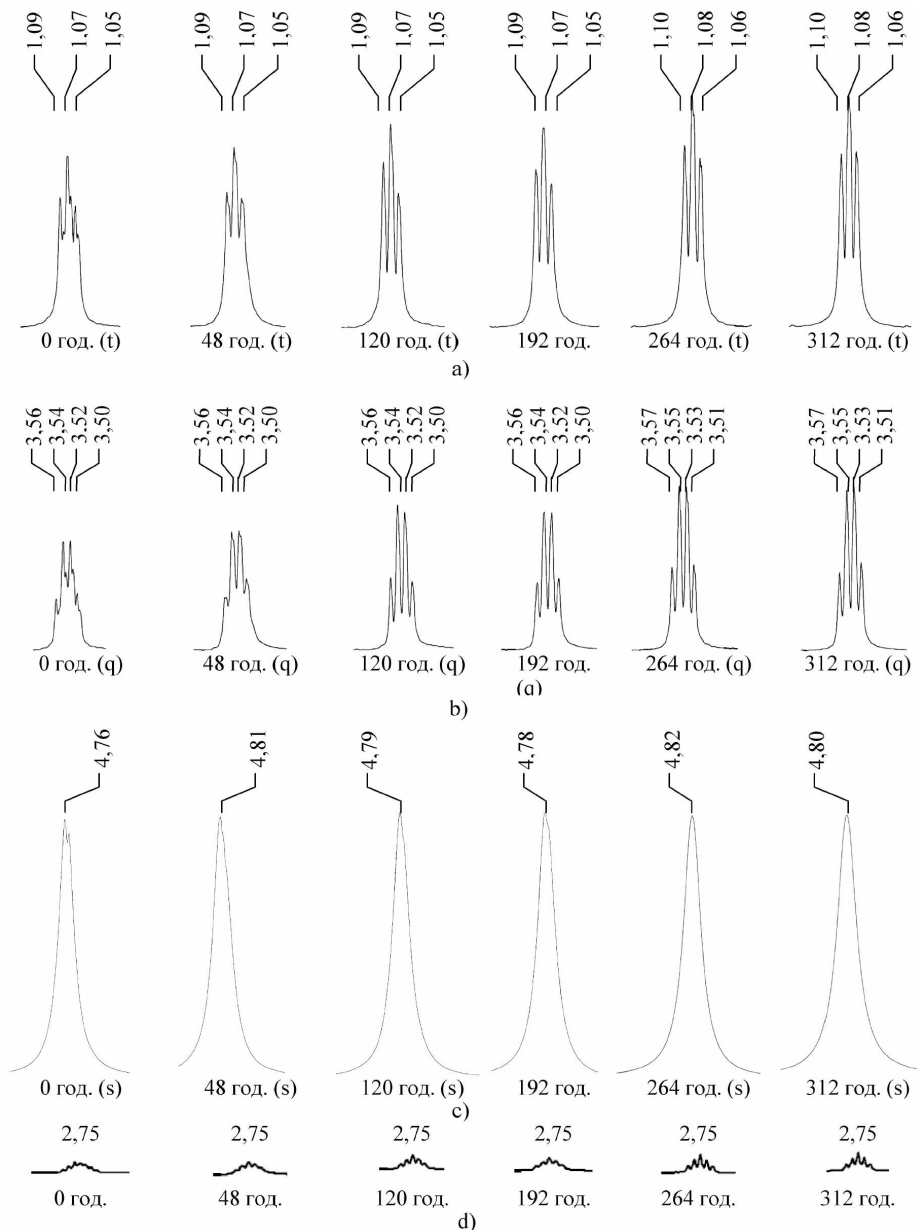


Рис. 3. Видозміни ^1H ЯМР спектрів протонних груп ВСС, приготованої на зм'якшеній воді за допомогою Na -катіонування і СЕР класу «Люкс»: а — CH_3 ; б — CH_2 ; в — $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$; д — дейтероацетон

Таким чином, в процесі створення ВСС на зм'якшеній за рахунок Na-катіонування воді з рівнем pH = 6,71 та СЕР отримано сортівку з рівнем pH = 7,84. Швидкість протонного обміну в систем спочатку висока і роздільні сигнали гідроксилу і води не спостерігаються навіть відразу після змішування.

Метильна група протонів (CH₃) представлена у вигляді триплету (t) з середньою величиною $\delta_{\text{CH}_3} = 1,08$ ppm, який має власні характеристики $\delta_{\text{CH}_3} = (1,10; 1,08; 1,06)$ ppm — для 312 год.

Метиленова група протонів (CH₂) представлена у вигляді квартету (q) з середньою величиною $\delta_{\text{CH}_2} = 3,54$ ppm та власними характеристиками $\delta_{\text{CH}_2} = (3,57; 3,55; 3,53; 3,51)$ ppm — для 312 год.

Висновки. На підставі проведеного дослідження встановлена принципова відмінність поведінки ВСС, отриманих із СЕР і води, що пройшла різну обробку. Система з несталою рівновагою характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і питної води, що має відмітні органолептичні властивості — дегустаційну оцінку — 9,43 бали; для ВСС із СЕР класу «Люкс» і демінералізованої води за допомогою зворотного осмосу та дегустаційною оцінкою — 9,30 бали.

Система із сталою рівновагою характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і води технологічної — зм'якшеною за рахунок Na-катіонування, яка відрізняється найкращими органолептичними властивостями та найбільшою дегустаційною оцінкою — 9,49 бали.

Таким чином, в роботі отримані експериментальні докази залежності як швидкості і характеру встановлення термодинамічної рівноваги так і отримання оптимальних органолептичних характеристик ВСС від способу водопідготовки і часу контакту компонентів ВСС в процесі виробництва горілки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Richards S.A. Essential practical NMR for organic chemistry / S.A. Richards, J.C. Hollerton. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — 216 p.
2. *Structurability: A collective measure of the structural differences in vodkas* / N. Hu, D. Wu, K. Cross [and other] // Journal of agricultural and food chemistry. — 2010. — № 58 — P. 7394—7401.
3. *Hydrogen bonding in alcoholic beverages (distilled spirits) and water-ethanol mixture* / A. Nose, T. Hamaşaki, M. Hojo [and other] // Journal of agricultural and food chemistry. — 2005. — № 53 — P. 7074—7081.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ПРОТОНОВ В ПРОЦЕССЕ СОЗДАНИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ

О.В. Кузьмин, В.Г. Мирончук

Национальный университет пищевых технологий

В.Г. Топольник

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского

Експериментально доказана зависимость скорости и характера установления термодинамического равновесия, а также получение оптимальных органолептических характеристик водно-спиртовых смесей в зависимости от способа водоподготовки и времени контакта компонентов. Методы: ¹H ЯМР спектроскопия водно-спиртовых смесей, методы оценки физико-химических и органолептических показателей воды, этанола, водно-спиртовых смесей.

Ключевые слова: водка, этанол, вода, водно-спиртовые смеси, ¹H ЯМР спектроскопия, гидроксильные протоны.