

¹Н ЯМР АНАЛИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОК

Кузьмин О.В., к.т.н.

*Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского, Украина, г. Донецк*

В настоящее время не существует единого подхода к достижению оптимального состава технологической воды, поскольку исходная питьевая вода имеет разнообразный состав, а требования к составу воды часто находятся в противоречии с ее ионным балансом.

В соответствии с требованиями нормативной документацией Украины (ДСТУ 3297:95) водка – алкогольный напиток крепостью от 37,5% до 56% (ДСТУ 4256:2003). Водка получается при смешении спирта этилового ректифицированного (СЭР) по ДСТУ 4221:2003 с подготовленной водой. Данная водно-спиртовая смесь (ВСС) должна быть обработана активным углем марки БАУ-А, с внесением нелетучих ингредиентов или без них.

Для приготовления ВСС в зависимости от способа водоподготовки используют: питьевую воду (фильтрованную, дезодорированную) по ГОСТ 2874-82; умягченную воду, посредством Na-катионирования; деминерализованную воду за счет обратного осмоса по СОУ 15.9-37-237:2005.

Среди физических методов исследования воды, спирта, ВСС на сегодняшний день достойно завоевала популярность спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Около 90 % всех ЯМР исследований приходится на спектроскопию протонного магнитного резонанса (¹Н ЯМР). Большинство из ¹Н ЯМР исследований проводятся в режиме Фурье-преобразования.

Первые ¹Н ЯМР спектры для Н₂О получены в 1946 г. Bloch и др. Первые ¹Н ЯМР спектры для С₂Н₅ОН получены в 1951 г. Arnold и др. На первый взгляд может показаться, что это довольно простые органические молекулы. В то же время, обнаруживается многообразие в таких характеристиках как: химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие, химический обмен.

Молекула этанола состоит из 6 протонов, расположенных в трёх протон-содержащих группах: метильная (СН₃), метиленовая (СН₂) и гидроксильная (ОН). Характеристическая относительная интенсивность СН₃:СН₂:ОН - 3:2:1 пропорциональна числу протонов каждой группы.

Между тремя протон-содержащими группами этанола, имеющими разные частоты резонанса, существует ядерное спин-спиновое взаимодействие. Причем, n эквивалентных протонов (спин 1/2) одной группы расщепляют сигнал соседней группы на (n+1) линий с интенсивностью по треугольнику Паскаля. Возможность наблюдения спин-спиновых взаимодействий зависит от скорости межмолекулярного протонного обмена. При этом гидроксильный протон (ОН) этанола может обмениваться со свободными ионами водорода. Ионы водорода могут генерироваться водой за счет самодиссоциации, либо следовыми количествами кислот, щелочей или диссоциированного этанола. Концентрация свободных ионов

характеризуется уровнем рН.

Поэтому, для более детального изучения внутреннего механизма установления термодинамического равновесия и обеспечения получения высоких характеристик водочных продуктов необходимо проведение дополнительных исследований, - для каждого типа воды отдельно.

Целью данной работы, является реализация одного из этапов, - детальное исследование механизмов трансформации протонов этанола (СЭР) и воды питьевой в процессе создания ВСС.

¹Н ЯМР анализ ВСС проводился в сертифицированной лаборатории Ин-ФООУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины (г. Донецк), физико-химические и органолептические показатели спирта, воды и ВСС проводились в лабораторных условиях на предприятиях: ООО «Донецкий ликеро-водочный завод «Лик»; Донецкий региональный испытательный центр воды коммунальное предприятие «Компания «Вода Донбасса».

¹Н ЯМР анализ ВСС проводился с использованием: Фурье-ЯМР-спектрометра Bruker Avance II с рабочей частотой для ¹Н - 400 МГц; капилляра с дейтерорастворителем (ацетон-d₆); ампул №507-НР для ЯМР-спектроскопии высокого разрешения для частоты 400 МГц; дозатора; СЭР класса «Люкс», используемого ООО «Донецкий ликеро-водочный завод «Лик»; питьевой воды, подготовленной коммунальным предприятием «Компания «Вода Донбасса»; модельной ВСС из СЭР класса «Люкс» и питьевой воды.

Характеристика питьевой воды юго-восточного региона Украины (г. Донецк): сухой остаток – 867 мг/дм³; удельная электрическая проводимость - 1150 мкСм/см; рН - 7,01; окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) - «+» 271 мВ; общая жёсткость - 7,93 ммоль/дм³; окисляемость перманганатная - 4,27 мг О₂/дм³; массовая концентрация (МК) натрия - 90,75 мг/дм³; МК калия - 4,87 мг/дм³; МК аммония - <2,0 мг/дм³; МК кальция - 106,03 мг/дм³; МК магния - 23,91 мг/дм³; общая щёлочность - 5,38 ммоль/дм³.

Характеристики СЭР класса «Люкс»: содержание альдегидов в безводном спирте (б.с.), в пересчете на уксусный альдегид - 1,3 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый - 1,5 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир - 1,3 мг/дм³; содержание метанола в б.с. - 0,0022 об. %.

Характеристика ВСС из СЭР класса «Люкс» и питьевой воды: крепость - 39,94 % об.; удельная электрическая проводимость – 183 мкСм/см; ОВП - «+» 37 мВ; уровень рН - 8,32; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид - 1,5 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый - 1,1 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир - 1,2 мг/дм³; содержание метанола в б.с. - 0,0022 об. %; щелочность - 2,5 см³ 0,1 М соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость - 13,5 мин; дегустационная оценка – 9,43 бал. (внешний вид - бесцветная жидкость с осадком; запах – резкий спиртовой; вкус - тяжелый).

На рис. 1 приведены одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на питьевой воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функцио-

нирования (жизни после смешения) системы (часы) и химического сдвига группы протонов (ppm).

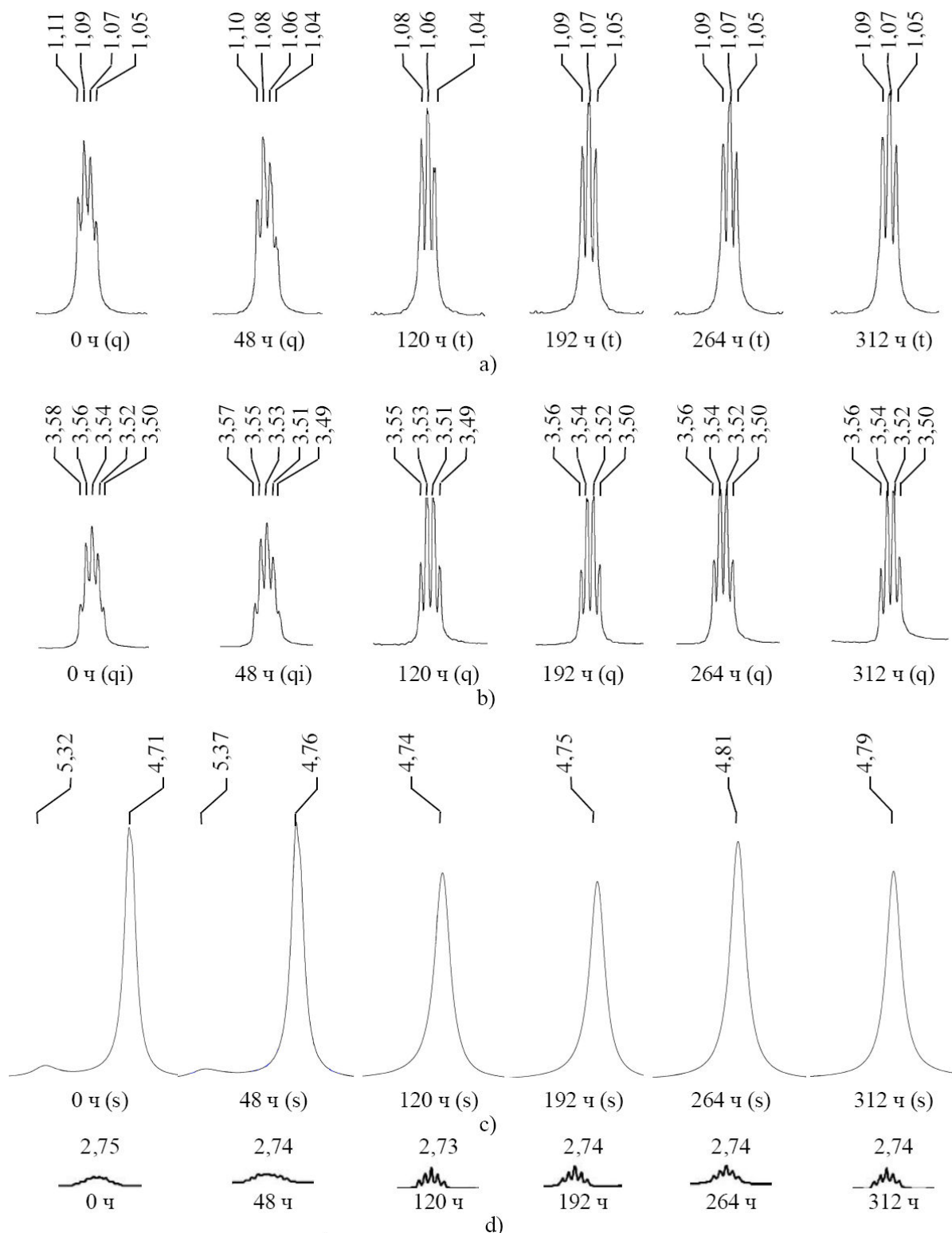


Рисунок 1. Видоизменения ^1H ЯМР спектров протонных групп ВСС, приготовленной на питьевой воде и СЭР класса «Люкс»: а - CH_3 ; б - CH_2 ; с - $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$; д - внешний стандарт (ацетон- d_6), в зависимости от времени функционирования системы

Рассмотрим спектры гидроксильной группы воды (H_2O), спирта (EtOH),

ВСС ($\text{H}_2\text{O}+\text{EtOH}$), приготовленной на питьевой воде и СЭР класса «Люкс» в разные моменты времени функционирования (жизни после смешения) системы.

В первоначальный момент образования ВСС ($\tau=0$ ч) гидроксильная группа протонов представлена двумя отдельными пиками (рис. 1, с). Компонента мультиплета гидроксильного (ОН) протона этанола (EtOH) представлена в виде отдельного уширенного синглета округлой формы, который находится в более «слабом поле» с химическим сдвигом $\delta_{\text{EtOH}}=5,32$ ppm. Компонента протона воды (H_2O) представлена в виде синглета с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,71$ ppm. Форма сигнала протонов H_2O - искаженная гауссова кривая, с уширенным основанием и некоторой асимметрией. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном (EtOH) и протоном воды (H_2O) в первоначальный момент «жизни системы» составляет $\Delta\delta=0,61$ ppm.

Второй спектр ($\tau=48$ ч) также характеризуется двумя отдельными пиками – ОН этанола и воды. Компонента мультиплета EtOH представлена в виде отдельного синглета округлой формы с химическим сдвигом $\delta_{\text{EtOH}}=5,37$ ppm. Компонента H_2O протонов представлена в виде синглета, который также находится в слабом поле с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,76$ ppm. Форма протона H_2O несколько несимметричная, с уширенным основанием и вершиной неправильной формы, пик которой смещен влево относительно осевой линии. Разница в химических сдвигах между ОН-протонами этанола и воды составляет $\Delta\delta=0,61$ ppm.

С третьего по шестой спектр ($\tau=120\dots312$ ч) гидроксильный протон характеризуется одним суммарным пиком – ОН этанола (EtOH) и воды (H_2O). Компоненты ОН-протона H_2O и ОН-протона $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ представлены в виде общего синглета $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$, с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})}=4,74\dots4,79$ ppm. Форма суммарного синглета симметричная с уширенным основанием и вершиной правильной формы.

Анализ ^1H ЯМР-спектров метильной группы протонов (CH_3) ВСС позволяет констатировать следующее. В первоначальный момент времени функционирования системы $\tau=0$ ч метильная группа протонов представлена в виде квартета (q) с относительной интенсивностью (1:3:3:1), что в свою очередь являются аномалией, т.к. исходя из спин-спинового взаимодействия группы протонов сигнал метильной группы (CH_3) должен быть расщеплен протонами соседней метиленовой группы (CH_2) в триплет (t), согласно треугольника Паскаля, с соотношением интенсивностей (1:2:1). Кроме метиленовой группы (CH_2) на данный спектр метильной группы (CH_3) не может влиять ни одна группа протонов. Так, метильная группа протонов (CH_3) находится в сильном поле со средней величиной химического сдвига $\delta_{\text{CH}_3}=1,08$ ppm, который имеет частные характеристики химического сдвига пиков $\delta_{\text{CH}_3}=(1,11; 1,09; 1,07; 1,05)$ ppm; каждый пик квартета находится на расстоянии друг от друга на 0,02 ppm.

По истечению 8 суток (192 ч) происходит полное структурирование сигнала метильной группы (CH_3) как по форме – триплет (t) так и по положению – $\delta_{\text{CH}_3}=1,07$ ppm. Если сравнивать его среднее положение относительно первоначального положения ($\tau=0$ ч), то он находится на 0,01 ppm в более сильном поле, а расстояние между пиками остается неизменным – 0,02 ppm. Частные пики триплета имеют химический сдвиг $\delta_{\text{CH}_3}=(1,09; 1,07; 1,05)$ ppm.

Анализ ^1H ЯМР-спектров метиленовой группы протонов (CH_2) свидетельствует о следующем. В начале образования ВСС ($\tau=0$ ч) метиленовая группа протонов (CH_2) представлена в виде квинтета (q_1) с интенсивностью (1:4:6:4:1), что является аномальным, т.к. исходя из спин-спинового взаимодействия протоны метильной (CH_3) группы должны расщепить сигнал метиленовой группы (CH_2) на четыре компоненты – сформировать кватрет (q) с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. В свою очередь протоны гидроксильной (OH) группы должны расщепить каждую компоненту кватрета метиленовой (CH_2) группы на две компоненты с образованием двойного кватрета. Отсутствие же спин-спинового взаимодействия между гидроксильной (OH) и метиленовой (CH_2) группами за счет химического обмена должно привести к тому, что сигнал метиленовой (CH_2) группы должен остаться кватретом.

По истечению 8 суток ($\tau=192$ ч) происходит полное структурирование сигнала метиленовой группы (CH_2): форма сигнала – кватрет (q) и положение – химический сдвиг со средним значением $\delta_{\text{CH}_2}=(3,53)$ ppm.

В процессе жизни системы ВСС имеют следующие органолептические показатели: при $\tau=0$ ч – 9,40 балла; при $\tau=48$ ч – 9,41 балла; при $\tau=120\dots312$ ч – 9,43 балла.

Основываясь на экспериментальных данных, можно утверждать, что между характеристиками ^1H ЯМР-спектров ВСС прослеживается связь: полученные значения в протонных группах соотносятся между собой. Т.е. наличие таких признаков как отдельные сигналы OH -протонов H_2O и EtOH , а также аномальная форма сигналов CH_3 и CH_2 характеризуют продукт с более низкими дегустационными свойствами. Наличие же объединенного сигнала $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ и рациональная форма сигналов CH_3 и CH_2 (триплетная форма метильной группы, кватретная форма метиленовой группы) – характеризуют ВСС с лучшими дегустационными свойствами.

Можно сделать первый вывод, что в процессе создания ВСС при смешении питьевой воды с уровнем $\text{pH} = 7,01$ и СЭР класса «Люкс» получена сортировка с уровнем $\text{pH} = 8,32$, значение которой характеризует пониженное содержание свободных ионов H^+ относительно OH^- т.е. общей щелочной реакцией системы. В первые 48 ч при постоянной концентрации спирта (крепость ВСС - 39,94 % об.) и термостатировании системы ($t = +23,5^\circ\text{C}$), скорость обмена гидроксильного протона (OH) этанола находится в промежуточной области, с возможностью отдельного наблюдения сигналов. В интервале от $\tau=48$ ч до 120 ч за счет перестройки структуры системы протонный обмен ускоряется и, начиная с $\tau=120$ ч, наблюдается только один общий сигнал подвижных протонов несимметричной формы. Величина химического сдвига суммарного сигнала $\delta_{\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})}=4,74$ ppm ($\tau=120$ ч) начинает постепенно расти и переходит в более «слабые поля» до величины $\delta_{\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})}=4,79$ ppm ($\tau=312$ ч).

Таким образом, в статье рассмотрены механизмы трансформации протонов этанола и воды питьевой в процессе создания ВСС. В работе получены экспериментальные доказательства зависимости как скорости и характера установления термодинамического равновесия, так и получения оптимальных органолептических характеристик водки от времени контакта компонентов ВСС.