

Идентификация содержания сахарозы при производстве шампанского методом спектроскопии электрохимического импеданса

Е. Д. Першина^а, В. Е. Бурда^б, К. А. Каздобин^с, В. В. Коханенко^с

^аТаврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина

^бСевастопольский винодельческий завод,
ул. Портовая, 8, г. Севастополь, 335009, Украина

^сИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

Рассмотрено поведение ступенчатого приготовления криоконцентратов из виноградного сусла (опыт) и поэтапного приготовления ликёров из сахара (контроль), используемых при производстве игристых вин, с помощью метода спектроскопии электрохимического импеданса. Применение измерительной системы с платиновыми электродами и моделей, учитывающих неоднородность поверхности электрода в электрохимических реакциях, дало возможность определить отличительные особенности исследуемых электрохимических систем. Для ликёров предложена объединенная расчетная модель, учитывающая неоднородность поверхности электрода в условиях электродной редокс-реакции, для криоконцентратов – модель, содержащая сопротивление индуктивности. Использование предложенных моделей позволило найти количественную корреляцию активного сопротивления электрода от концентрации сахара в ликёрах. В криоконцентратах обнаружена симбатная корреляция концентрации сахаров и титруемых кислот с импедансом элемента постоянной фазы и индуктивности, что позволило предположить наличие обратимого депротонирования сахаров виноградного сусла.

Ключевые слова: ликер, криоконцентрат, спектроскопия импеданса, контроль, опыт.

УДК 54.08:544.653:663.21

Независимо от способа шампанизации при производстве игристых вин имеет место расход сахаров – на образование побочных продуктов брожения, участие образующейся углекислоты в биосинтезе различных соединений и потери последней при осуществлении технологических операций. В существующих технологиях часто используется прием искусственного внесения сахарозы в виде ликерной фракции, что не всегда улучшает качество шампанского [1], а проблема экспресс-контроля сахаров при производстве как игристых вин, так и ликёров, используемых при их производстве, до настоящего времени остается актуальной. Возможность такого контроля предоставляет современный метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), основанный на принципе возбуждения любой электрохимической системы сигналом в виде синусоидальной волны и наблюдения за ее поведением в ответ на возмущение. Метод является наиболее простым для определения структурных и транспортных функций исследуемой системы. Сегодня он все чаще применяется в аналитическом контроле продуктов питания, меда, соков, вин и виноматериалов [2–5]. Количественный контроль этанола, органических кислот [3–5] и определение концентрации сахаров [5] с помо-

щью СЭИ достаточно сложен в силу частотной зависимости измеряемых параметров системы от материала измерительного электрода, компонентного состава и отсутствия базовых эквивалентных схем, позволяющих получить достоверные физические параметры измеренных спектров. Поэтому получение достоверных эквивалентных схем, описывающих отличия в криоконцентратах из виноградных сусел и ликерах на основе свекловичного сахара, легло в основу настоящего исследования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения опытов использованы:

- 1 – купаж игристых виноматериалов;
- 2 – сусло виноградного сорта Ркацители;
- 3 – ликер резервуарный, приготовленный из свекловичного сахара на основе игристого виноматериала (контроль);
- 4 – криоконцентрат виноградного сусла сорта Ркацители (опыт).

Криоконцентрат получали ступенчатым вымораживанием виноградного сусла на государственном предприятии «Севастопольский винодельческий завод» в разработанной полупроизводственной установке по блочному вымораживанию, состоящей из трех последовательно со-

единённых емкостей с рубашками охлаждения [11]. Отделение жидкой фазы (криоконцентрата) ото льда проводили гравитационным сепарированием в течение 15 мин.

Параллельно данному опыту готовили резервуарный ликёр на основе сахара-песка и купажа игристых виноматериалов (контроль).

Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см^2 , находящимися на расстоянии 1 см, на электрохимическом модуле Autolab 30 модели PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащённом модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer), в интервале 10^{-2} – 10^6 Гц. Управление модулем осуществляли по программе Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала $\pm 5 \text{ мВ}$ с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Электрохимические параметры виноматериалов и механизмов электродных реакций определяли по спектрам импеданса путем построения модельных эквивалентных схем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности окислительно-восстановительного поведения ликеров на основе сахара определили выбор материала электрода [6]. Материалом измерительных электродов служила платина, которая является катализатором окисления сахарозы [6]. В соответствии с представлениями гетерогенного катализа [7] на поверхности платинового электрода формируется каталитический комплекс на каталитически активных центрах, занимающих только определенные участки поверхности [7]. Формирование таких центров вызывает появление фазовых неоднородностей (фракталов) на границе электрод/раствор, изменяющих его электрохимические параметры. Изменение этих параметров фиксируется возрастанием модуля импеданса и сдвигом фазового угла в области низких частот (5–7 Гц) (рис. 1). Образование фракталов в электрохимической системе дает основание для применения в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы.

Спектры импеданса этих же образцов в координатах Найквиста (рис. 2) имеют вид полуокружностей с центрами, лежащими ниже нулевого значения реактивного сопротивления. На практике такие системы моделируются параллельным соединением сопротивления и элемента постоянной фазы, учитывающего степень неоднородности поверхности электрода по отношению к возможной электрохимической реакции (табл. 1, схема 1). В этом случае физический смысл элемента постоянной фазы определяется избирательной адсорбцией сахаров на измерительных электродах, вызывающей локальное изменение электрохимических параметров поверх-

ности электрода, что лучше всего моделируется (с ошибками менее 2%) элементом постоянной фазы. При этом возможно образование каталитических комплексов сахарозы на поверхности платины, что должно приводить к более значительному изменению сопротивления электрода вследствие протекания электродной реакции, не лимитированной диффузией [7].

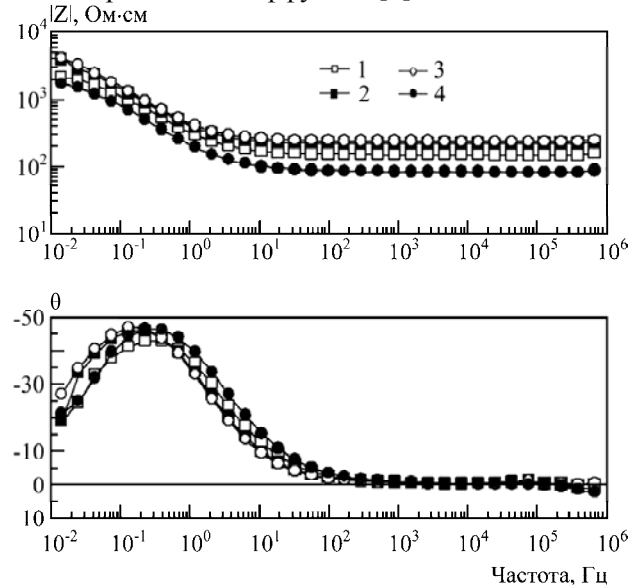


Рис. 1. Диаграммы Бode ликерных образцов. 1–3 – ликеры с массовой концентрацией сахаров, соответственно: 210 г/дм^3 , 335 г/дм^3 , 368 г/дм^3 . 4 – виноматериал игристый исходный.

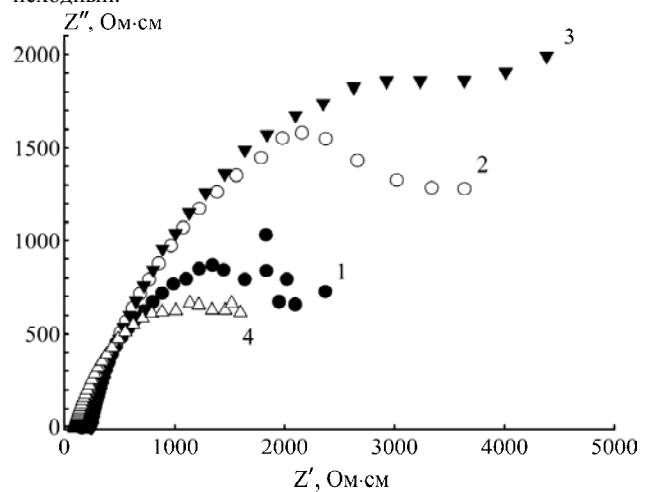
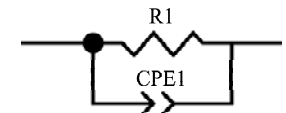
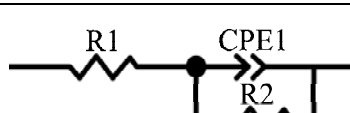
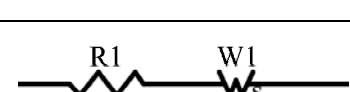
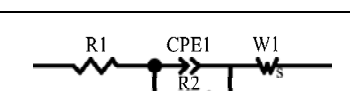


Рис. 2. Спектры импеданса ликерных образцов в координатах Найквиста. 1–3 – ликеры, с массовой концентрацией сахаров, соответственно: 210 г/дм^3 , 335 г/дм^3 , 368 г/дм^3 . 4 – виноматериал игристый исходный.

Для учета этого явления нами применена эквивалентная схема (табл. 1, схема 2). Однако в условиях протекания электродной редокс-реакции чаще всего реализуется элемент Эршлера-Рэндлса [8], предполагающий лимитирование электродной реакции диффузией (табл. 1, схема 3). Применение конечного диффузионного импеданса W_s основывалось на том, что этот элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое конечной толщины.

Таблица 1. Варианты модельных эквивалентных схем

| | | |
|---|---|--|
| 1 |  | Стандартная эквивалентная схема неоднородного образца (R_1 – активное сопротивление электрода, CPE – элемент постоянной фазы) |
| 2 |  | Модельная эквивалентная схема с учетом неоднородности электрода (R_1 – активное сопротивление электрода, R_2 – активное сопротивление на межфазной границе CPE – элемент постоянной фазы) |
| 3 |  | Элемент Эршлера – Рэндлса R_1 – активное сопротивление электрода, W_s – конечный диффузионный импеданс Варбурга) |
| 4 |  | Объединенная расчетная эквивалентная схема |

Решение этой задачи имеет следующий вид:

$$Z_{BW}(j\omega) = R_{ct}k_f(j\omega D_0)^{-1/2}th(j\omega\delta_N^2/D_0)^{-1/2}, \quad (1)$$

где R_{ct} – сопротивление переноса заряда; k_f – константа скорости окислительной реакции; D_0 – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества; δ_N – толщина диффузионного слоя Нернста.

Конечный диффузионный импеданс имеет интересные свойства. При $\omega \rightarrow \infty$ импеданс такого элемента

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2}, \quad (2)$$

где k_f – константа реакции окисления; k_b – константа реакции восстановления; D_0 – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества и D_R – коэффициент диффузии частиц восстанавливаемого вещества, стремится к открытому импедансу Варбурга Z_W :

$$Z_W(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j), \quad (3)$$

где λ – коэффициент пропорциональности.

То же соотношение справедливо и для $\delta_N \rightarrow \infty$, причем Z_{BW} по определению переходит в диффузионный импеданс для полубесконечной диффузии.

При $\omega \rightarrow 0$ импеданс Z_{BW} стремится к конечному, вещественному значению, что демонстрирует эквивалентность между ограниченным диффузионным процессом и конечной проводимостью. Таким образом, в области низких частот элемент Варбурга в случае диффузии, управляемой неидеальным вторым законом Фика, может

быть заменен элементом постоянной фазы, а сопротивление R_2 имеет смысл сопротивления между компонентами сложной системы (окисление органических соединений, как правило, носит многостадийный характер) в условиях неидеальной диффузии. Это дало основание для объединения двух моделей (табл. 1, модель 4). Такой подход позволил получить модель, хорошо имитирующую электродные процессы во всем частотном диапазоне для ликерных образцов на основе сахарозы (табл. 1, схема 4). Объединенная модель дала положительное согласование с экспериментом как в координатах Найквиста, так и координатах Боде (рис. 3а,б).

Полученные значения импеданса элемента постоянной фазы как в Т-, так и в П-конфигурации, а также значения импеданса Варбурга полностью подтвердили феноменологию процесса (табл. 2).

Таблица 2. Основные значения элементов модельной расчетной цепи ликерных образцов

| Элемент | Импеданс, Ом | Ошибка, % | Фазовое отклонение n |
|---------|---------------------|-----------|------------------------|
| R_1 | 943,3 | 0,303 | – |
| R_2 | 21828 | 3,55 | – |
| CPE-T | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | 1,95 | 0,0004 |
| CPE-P | $7,6 \cdot 10^{-1}$ | 2,96 | 0,13 |
| W-R | 180,7 | 82,98 | – |
| W-T | 0,99 | 22,82 | – |
| W-P | 0,53 | 5,56 | – |

Различия значений активного сопротивлений электрода R_1 и импеданса элемента постоянной фазы ликерного образца R_2 являются дополнительным подтверждением сложного строения

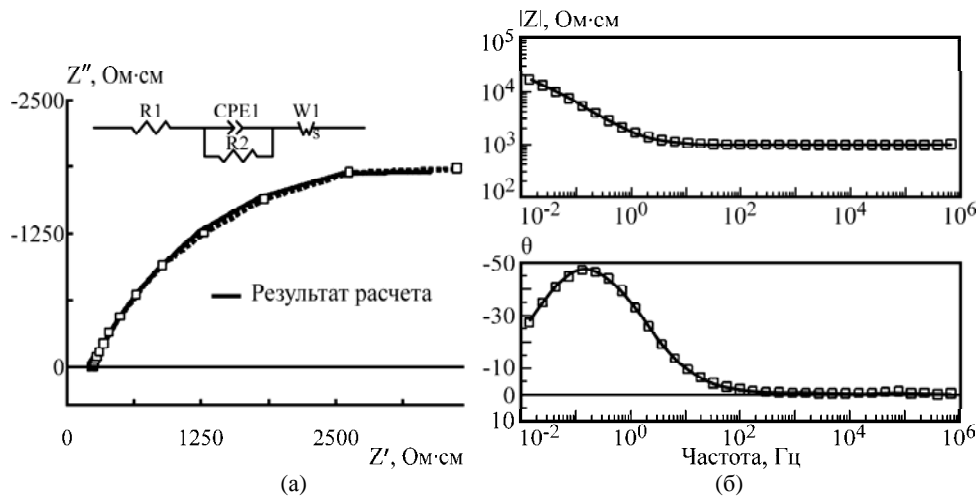


Рис. 3. Измеренные и расчетные спектры, соответствующие модели 4. Материал – ликёр, с содержанием сахара 368 г/дм³.

границы электрод/раствор. При моделировании с использованием диффузионного элемента Варбурга обнаружено наличие несимметричных процессов (симметричная форма четырехполюсника W-R или A – форма дала максимальную ошибку), что является причиной нарушения равенства токов на входе и выходе такого элемента. Минимальная ошибка соответствует П-образной схеме замещения (рис. 4б), что характеризует приближение к линейному процессу в соответствии с уравнением 3 и вырождению импеданса Варбурга в элемент постоянной фазы. Это подтверждается низкими значениями характеристического сопротивления элемента постоянной фазы в Т- и П-конфигурации (рис. 4). Следствием является резкое уменьшение экспоненциального показателя, обозначающего фазовое отклонение (табл. 2). И элемент CPE описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента, в данном случае под это определение подходит сопротивление электрода.

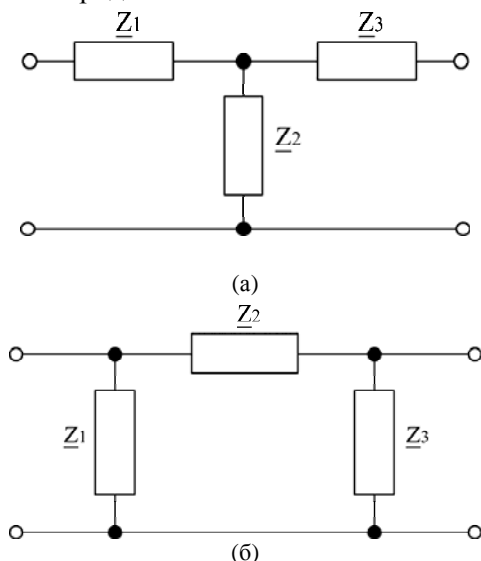


Рис. 4. Схема Т-образного (а) и П-образного (б) элементов постоянной фазы.

Следовательно, основным расчетным элементом должно быть сопротивление электрода. Сопоставление сопротивлений с использованием описанной модели позволило получить практически линейную зависимость изменения активного сопротивления электрода от концентрации сахара в ликерных образцах (рис. 5).

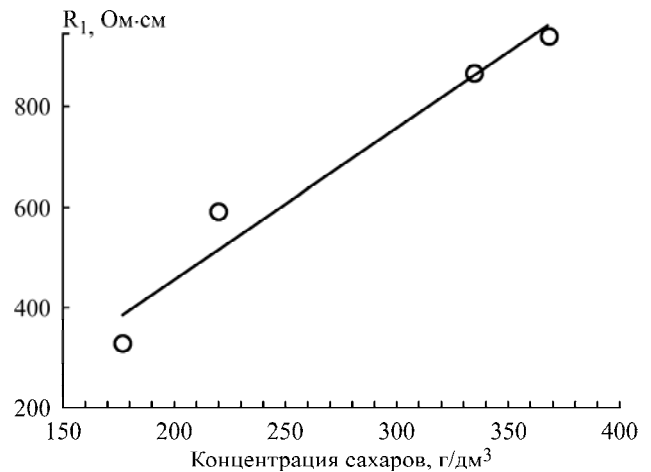
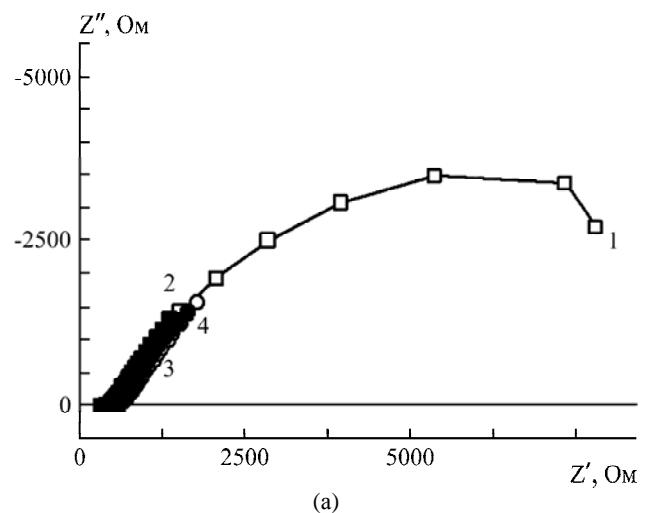


Рис. 5. Зависимость активного сопротивления электрода от массовой концентрации сахара в ликерных образцах.



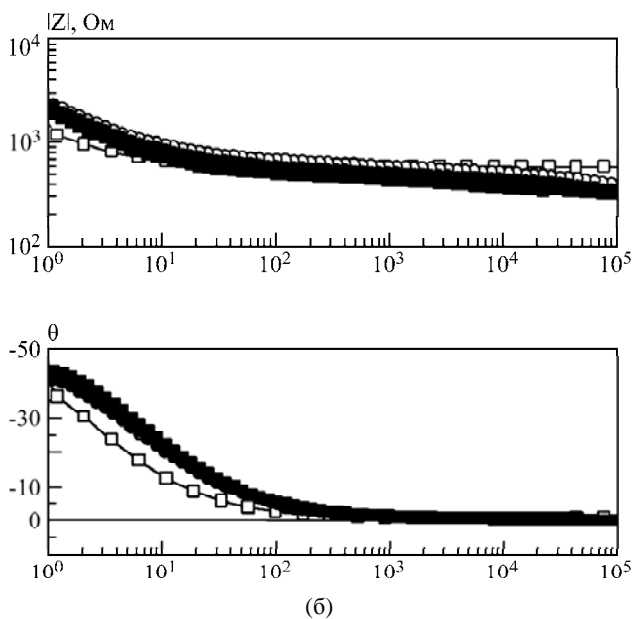


Рис. 6. Спектры импеданса криоконцентрата (массовая концентрация сахаров 210 г/дм^3) и сока Ркацители на различных стадиях вымораживания в координатах Найквиста (а) и Боде (б).

Таблица 3. Основные значения элементов модельной расчетной цепи криоконцентратов вымораживания виноградного суслу Ркацители

| Элемент эквивалентной схемы | Образец | | | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Исходный | 1-я ступень вымораживания | 2-я ступень вымораживания | 3-я ступень вымораживания |
| R_{el} | 216,83 | 91,00 | 110,00 | 126,8 |
| CPE1-T | -1,9 | -0,04 | $-2,55 \cdot 10^{-9}$ | $-1,49 \cdot 10^{-8}$ |
| CPE1-P | 269,6 | 3,72 | 1,69 | 1,61 |
| R_2 | 28,36 | 26,54 | 21,80 | 20,98 |
| L_1 | $+2,13 \cdot 10^{-4}$ | -0,052 | $-1,21 \cdot 10^{-3}$ | $+1,18 \cdot 10^{-3}$ |
| R_3 | -6,60 | -9,12 | -13,3 | -18,14 |
| W1-R | 1482 | 1610 | 1814 | 2186 |
| W1-T | 1,25 | 1,44 | 1,84 | 2,10 |
| W1-P | 0,69 | 0,65 | 0,61 | 0,59 |

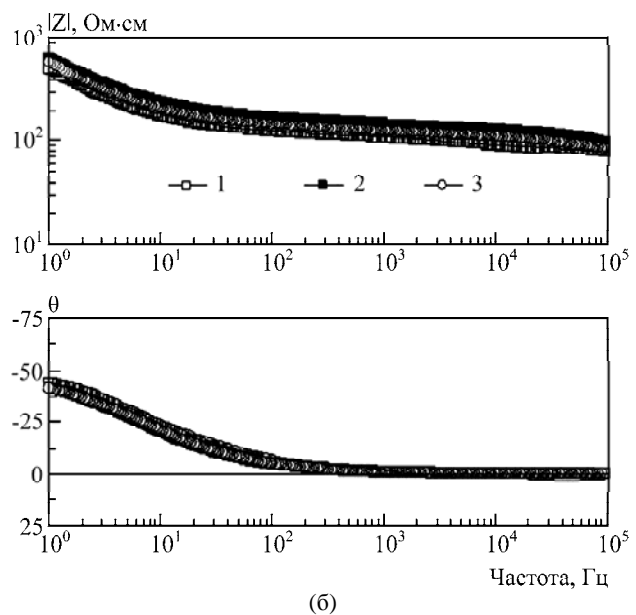
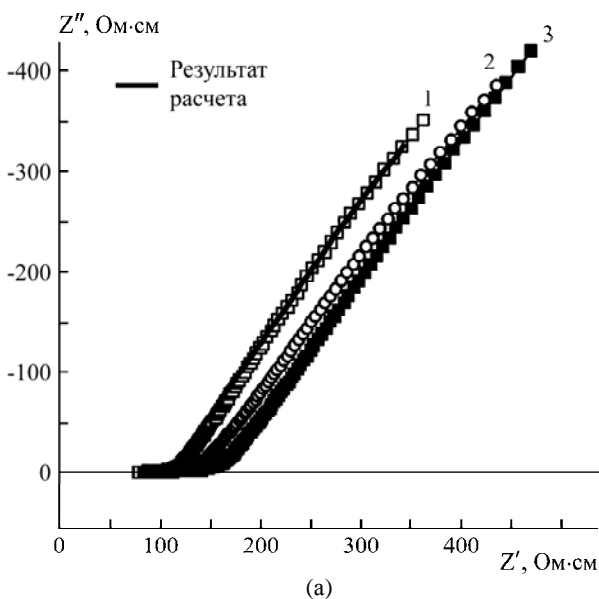
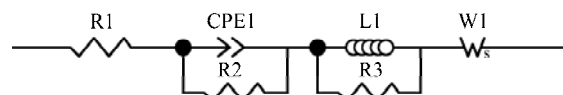


Рис. 7. Измеренные и расчетные спектры импеданса криоконцентратов из винограда сорта Ркацители на стадиях вымораживания (1–3) в координатах Найквиста (а) и Боде (б).

Применение объединенной эквивалентной схемы к криоконцентратам и исходным винома- териалам не дало положительных результатов. В этих системах виды спектра отличаются как в координатах Найквиста, так и координатах Боде (рис. 6). Эквивалентная схема, моделирующая электрохимическую систему, соответствует следующей схеме:



Появление элемента сопротивления индуктивности связано с тем, что в образцах натуральных винома- териалов содержится избыточное количество протонов (рН 3,0–3,4), быстро реагирующих на колебания электрического поля. Протоны, в силу своей высокой подвижности, легко формируют двойной электрический слой. Наличие такого слоя подтверждается значениями фазового угла, которое превышает значение 0,5 для CPE-P, что соответствует распределенному емкостному элементу в эквивалентной схеме (табл. 3). Колебательный процесс возбуждается внешним источником переменного тока. При этом протоны испытывают то тормозящее, то ускоряющее их движение действия электрического поля электродов. В условиях переменного тока электроды перезаряжаются в такт с его частотой. В подобных системах возможно обратное депротонирование органических компонентов, в частности глюкозы [9]. Реакции протекают параллельно, поэтому в схеме появляются элемент индуктивности L , отвечающий за формирование «колебательного контура», и сопротивле-

Таблица 4. Значения концентраций основных химических параметров криоконцентрата при его ступенчатом приготовлении

| № п/п | Ступени вымораживания | Массовая концентрация | | | |
|-------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | | Сахаров, г/дм ³ | Титруемых кислот, г/дм ³ | Летучих кислот, г/дм ³ | Железа, мг/дм ³ |
| 1 | Исходный | 183 | 6,26 | 0,20 | 1,51 |
| 2 | 1 | 210 | 6,72 | 0,25 | 1,72 |
| 3 | 2 | 335 | 9,12 | 0,30 | 2,61 |
| 4 | 3 | 368 | 9,81 | 0,31 | 2,83 |

ние R_2 , учитывающее тормозящий эффект анионов органических кислот и полиэлектролитов. Причём этот «колебательный контур» имеет определенное отрицательное сопротивление двойного электрического слоя R_3 и «индуктивность», появление которой связано с инерционными свойствами движения протонов, обеспечивающих протекание переменного электрического тока аналогично электронам в проводниках электрического тока первого рода, что подтверждается сменой знака компонента индуктивности в эквивалентной схеме. В отличие от протонов анионы кислотных остатков органических кислот менее подвижны, что в определенном частотном диапазоне вызывает тормозящий эффект R_2 , который с повышением концентрации данных компонентов уменьшается. Это объясняется склонностью органических компонентов к образованию «двойников» и «тройников» [10] (табл. 3). Различия в скорости движения компонентов такой системы приближают диффузию к идеальной, что отражается на спектрах импеданса этих систем в координатах Бode и приводит к сдвигу фазового угла в область сверхнизких частот (рис. 6).

Таким образом, основой предложенной модели является электрохимическое поведение протонов в сложной биохимической системе, и именно эта модель дала минимальную ошибку (до 2,8%) по всем элементам (рис. 7).

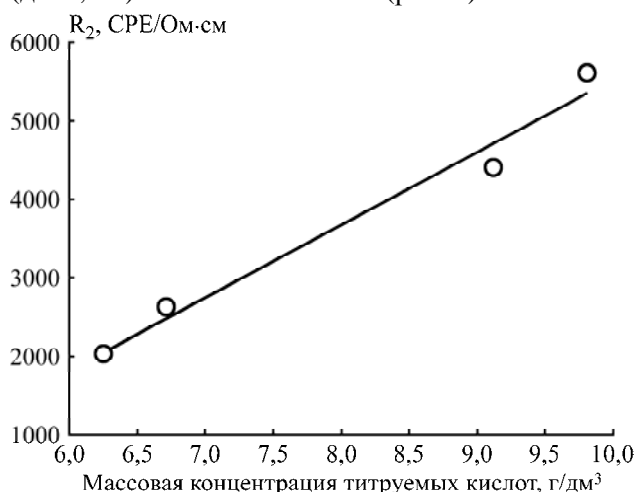


Рис. 8. Зависимость импеданса элемента постоянной фазы от концентрации сахаров в образцах криоконцентрата при его ступенчатом приготовлении.

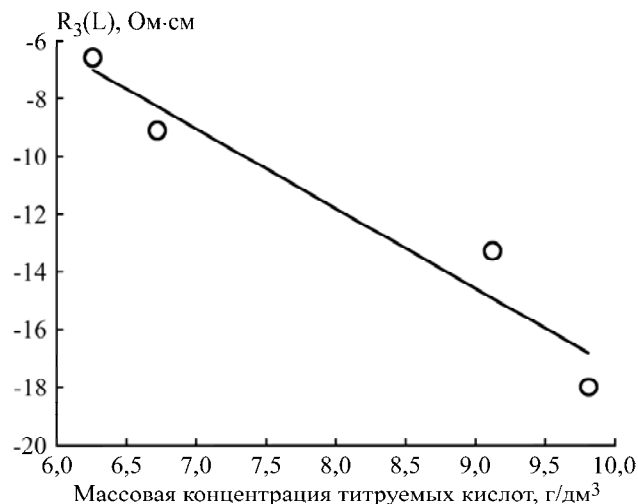


Рис. 9. Зависимость импеданса элемента постоянной фазы от массовой концентрации титруемых кислот в образцах криоконцентратов.

Данная модель позволила получить линейную количественную корреляцию величины импеданса элемента постоянной фазы от концентрации сахаров и титруемых кислот (табл. 4, рис. 8, 9).

ВЫВОДЫ

Таким образом, измерительная система с платиновыми электродами, а также модели, учитывающие неоднородность поверхности электрода в электрохимических реакциях и особенности поведения протона в сложных биохимических системах при наложении переменного тока, позволили определить отличительные особенности электрохимических систем на основе ликеров и криоконцентратов. Использование предложенных моделей позволило найти количественную корреляцию активного сопротивления электрода от концентрации сахара в ликерных образцах. В образцах криоконцентратов обнаружена симбатная корреляция концентрации сахаров и титруемых кислот с импедансом элемента постоянной фазы и индуктивностью, что дало основание предположить о наличии обратимого депротонирования сахаров винограда при малых отклонениях потенциалов от равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержаниан А.А. *Физикохимия игристых вин*. М.: Пищевая промышленность, 1979. 270 с.
2. Sicong Zheng, Qifng Fang, Cosic I. An Investigation on Dielectric Properties of Major Constituents of Grape Must Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Eur. Food Res. Technol.* 2009, **229**, 887–897.
3. Grillo G.I. et al. Design of a Low Cost Mastitis Detector in Cows by Measuring Electrical Conductivity of Milk. *IEEE Instr. And Meas. Tech. Conf.* 2002, **1**, 375–378.
4. Perez M.A., Muniz R., de la Torra C. et al. Impedance Spectrometry for Monitoring Alcoholic Fermentation Kinetics under Wine-making Industrial Conditions. *XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology*. September 6–11. 2009, Lisbon. Portugal. 2574–2578.
5. Pourakbari Y., Rezapour Ali K., Ghorbani A. Effect of Persimmon Sap Nutrition on Sugars of Honey in Colony of *Apis Mellifera*. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 2011, **10**(6), 794–797.
6. Dirx J.M.H., van der Baan H.S. The Oxidation of Glucose with Platinum on Carbon as Catalyst. *J. Catalysis*. 1981, **67**(1), 1–13.
7. Amine K., Minoru Mizuhata, Keisuke Oguro, Hiroyasu Takenaka. Catalytic Activity of Platinum after Exchange with Surface Active Functional Groups of Carbon Blacks. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995, **91**, 4451–4458.
8. Графов Б.М., Укше Е.А. *Электрохимические цепи переменного тока*. М.: Наука, 1972. 128 с.
9. Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. Органический электросинтез с использованием медийторных систем окисления. *Успехи химии*. 2009, **72**(2), 99–150.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М: Химия, КолоС, 2006. 337 с.

Поступила 30.05.12

После доработки 20.07.12

Summary

The paper deals with the electrochemical behaviour of the initial materials for sparkling wine-making on the base of liqueurs and cryoconcentrates using electrochemical impedance spectroscopy. The use of a measuring system with platinum electrodes and models that take account of the heterogeneity of the electrode surface in electrochemical reactions made it possible to determine certain peculiarities of the electrochemical systems under study. For liqueur samples, a unified design model is proposed that takes into consideration the heterogeneity of the electrode surface in the electrode redox reactions, while for samples of natural cryoconcentrates – a model with the inductive resistance. Usage of the proposed models allowed the authors to find a quantitative correlation between the resistance of the electrode and the concentration of sugar in liqueur samples. In samples of cryoconcentrates, a symbatic relationship has been revealed between the concentration of sugars and titratable acids and the impedance element of the constant phase and inductance, thus suggesting the presence of the reversible deprotonation of the wine sugar.

Keywords: sparkling wine, liqueur, cryoconcentrate, impedance spectroscopy, control.