

УДК 541. 183

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВИН

© Т.Е. Никифорова^{*}, В.А. Козлов¹, Н.А. Багровская², М.В. Родионова¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия) E-mail: laki@isuct.ru

²Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153024
(Россия) E-mail: sal@isc-ras.ru

Исследованы сорбционные свойства природных целлюлозосодержащих материалов – древесных опилок, короткого льняного волокна, стеблей и косточек винограда, свекловичного жома, стеблей топинамбура по отношению к ионам Cu (II) для систем: вода – CuSO₄ и – Портвейн – CuSO₄. Обнаружено, что из водного раствора указанные сорбенты извлекают медь на 65–95%. Однако при сорбции ионов Cu (II) из системы Портвейн – CuSO₄ исследованные субстраты оказались малоэффективными. Исключение составили стебли топинамбура, для которых степень извлечения достигала 90%.

Введение

Разработка эффективного метода извлечения ионов тяжелых металлов сорбцией из вин остается в настоящее время важной задачей. В состав вина входят более 400 природных веществ. Среди них вода, углеводы и их производные, около 20 органических кислот и их солей, десятки ароматических спиртов и эфиров, аминокислоты, фенольные и минеральные вещества, ряд ценных ферментов, витаминов и микроэлементов, способствующих нормальному пищеварению и обмену веществ. Растворенные в воде с малым содержанием этилового спирта, эти вещества оказывают благоприятное воздействие на человека, обеспечивая бактерицидность среды, регулируя кислотно-основное равновесие [1].

В то же время завышенное содержание минеральных веществ отрицательно влияет не только на организм человека, но также может отразиться на его качественных и вкусовых свойствах, вызывая различные пороки [2].

Проблема очистки вин, по сравнению с очисткой воды, осложняется наличием в нем высаливающих веществ, которые взаимодействуют с катионами металлов с образованием прочных комплексных соединений [3].

Известные в настоящее время способы очистки вин от ионов тяжелых металлов основаны на использовании минеральных сорбентов, фильтров, ионообменников и т.д. [4–6]. В качестве недостатков таких способов следует отметить то, что они могут способствовать удалению из вина ионов Ca, K, Mg, органических кислот, а также действуют на органолептические свойства вин, снижая «профиль» их аромата и изменяя окраску.

В ряде публикаций сообщается о возможности извлечения тяжелых металлов из водных и водно-органических сред сорбентами животного и растительного происхождения (на основе целлюлозы, пектиновых веществ), а также методами биосорбции [7–9].

Цель работы – поиск сорбента, являющегося, с одной стороны, безопасным (экологически чистым и биологически инертным) по отношению к очищаемым средам, с другой – сохраняющего высокие сорбционные свойства в сложных многокомпонентных пищевых системах, способных прочно удерживать катионы металлов.

Экспериментальная часть

В работе был исследован ряд природных целлюлозосодержащих сорбентов: древесные опилки, короткое льняное волокно, стебли и косточки винограда, свекловичный жом, стебли топинамбура. Данные сорбенты

* Автор, с которым следует вести переписку.

представляют собой отходы переработки сельскохозяйственной продукции, являются биоразлагаемыми полимерами. Кроме того, выбранные сорбенты в процессе очистки от ионов меди сами не должны являться для очищаемого продукта источником новых загрязнителей. Используемые образцы сорбентов были воздушно сухими, т. е. их влажность составляла примерно 14–15%. Пересчет результатов сорбции на абсолютно сухой сорбент нами не производился. Для унификации размера частиц сорбентов были использованы сита с размерами отверстий 1 мм для отделения более крупных частиц и 0,8 мм – для отсеивания более мелких. Таким образом, фракционный размер частиц сорбентов находился в интервале 0,8–1 мм.

В качестве объектов сравнения были выбраны промышленные сорбенты с разным механизмом сорбции: ионообменник катионит КУ-2 и адсорбент – активированный уголь. В качестве источников ионов меди был использован сульфат меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марки «х.ч.». Сорбционные свойства указанных сорбентов определялись для водных растворов и виноградных вин на примере вин марки портвейн. При приготовлении модельных растворов навеску сульфата меди, взвешенную на аналитических весах с точностью до 5-го знака после запятой, количественно переносили в мерную колбу (объемом 1 л) и доводили колбу до метки либо дистиллированной водой, либо портвейном. Для каждой серии опытов использовали свежеприготовленные растворы.

Сорбцию ионов меди проводили в статических условиях из водных растворов и портвейна при перемешивании и термостатировании, 293 К. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди или портвейна, в котором предварительно растворяли CuSO_4 . При исследовании влияния на сорбцию ионов меди спирта, сахарозы и винной кислоты в состав модельного раствора вводили соответствующие компоненты от 0 до реальных концентраций в составе крепленых вин.

Начальная концентрация (C_0) ионов меди во всех экспериментах составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли текущую концентрацию, а в условиях равновесия – равновесную концентрацию ионов меди в растворе (C_p) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн» с использованием пламенного метода атомизации (воздушно-ацетиленовое пламя). Минимальная определяемая концентрация Cu(II) составляет 0,002 мкг/мл, характеристическая – 0,04 мкг/мл. При приготовлении стандартных растворов используются государственные стандартные образцы (ГСО).

Сорбционную емкость (A) сорбентов рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V$$

Степень извлечения определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%$$

Относительная погрешность измерений во всех опытах не превышала 10%.

Обсуждение результатов

В данной работе был исследован процесс распределения ионов Cu(II) в гетерогенной системе «раствор – сорбент». Зная начальную и текущую концентрацию ионов меди во времени, можно оценить сорбционную способность сорбента по отношению к ионам меди из различных растворов и, таким образом, судить о влиянии различных факторов на процесс сорбции. Вопросы, связанные с механизмом сорбции, разделением сорбции на физическую и химическую, в данном исследовании не затрагивались.

Для определения времени установления сорбционного равновесия (τ) были сняты кинетические кривые сорбции ионов меди из водного раствора и из портвейна для всех перечисленных сорбентов. Скорость достижения равновесия является важной характеристикой сорбентов. При взаимодействии ионов металлов с функциональными группами сорбентов происходит образование комплексов в фазе сорбента. Этому процессу предшествует диффузия ионов металлов к частице сорбента и внутрь ее к функциональной группе. Известно, что скорость сорбции определяется наиболее медленным процессом. При этом лимитирующей стадией может быть как диффузия, так и химическая реакция.

Для целлюлозных субстратов время достижения равновесия в системе «водный раствор сульфата меди – сорбент» составляет 60 мин, для активированного угля – 20 мин и для КУ-2 – 15 мин. В системе Портвейн – сульфат меди – сорбент время сорбционного равновесия возрастает и составляет для целлюлозных субстратов 90 мин, для активированного угля – 30 мин и для КУ-2 – 20 мин. В течение установленного времени осуществлялось контактирование сорбентов с раствором при определении их сорбционной способности.

Результаты экспериментов по сорбции ионов Cu^{2+} различными сорбентами из систем: вода – CuSO_4 – сорбент и портвейн – CuSO_4 – сорбент представлены в таблице.

Из таблицы видно, что из водного раствора сульфата меди ионы Cu^{2+} эффективно извлекают многие сорбенты, о чем свидетельствуют высокие значения сорбционной емкости и степени извлечения. Однако при сорбции ионов Cu^{2+} из системы портвейн – CuSO_4 большинство исследованных субстратов оказались малоэффективными; исключение составили стебли топинамбура. Полученные данные свидетельствуют о том, что время достижения равновесия при извлечении ионов металла зависит как от природы сорбента, так и от состава раствора и состояния металла в растворе, т.е. находится он в ионной или в связанной форме в виде комплексов.

Увеличение времени достижения равновесия и снижение степени извлечения ионов меди при переходе от водного раствора к вину, вероятно, обусловлено тем, что в вине, по сравнению с водным раствором, происходит более прочное связывание ионов меди полидентантными лигандами (биофлавоноидами, катехинами, танинами, антоцианами и т.д.). Возможно также, что сорбционные центры сорбентов становятся менее доступными за счет их сольватации (конкурентной сорбции) компонентами вина. Сорбент на базе топинамбура лишен этого недостатка и показывает высокую сорбцию ионов меди как в водном растворе, так и в вине. Это следует связать с наличием полидентантного центра сорбции, прочно связывающего ионы меди.

Известно, что в состав вин входит большое число различных компонентов [1, 3]. Однако основная доля приходится на воду (75...80%), спирт (17...20%), сахара (3...12%) и кислоты (0,3...0,8%). В связи с этим необходимо оценить влияние основных компонентов вина на сорбционную способность природных целлюлозосодержащих сорбентов. Сорбцию ионов меди проводили из следующих модельных растворов: сульфат меди – этанол – вода, сульфат меди – сахароза – вода, сульфат меди – винная кислота – вода. Выбор интервала концентраций для этанола, сахарозы и винной кислоты 0...35%, 0...70 г·л⁻¹ и 0...5 г·л⁻¹ соответственно обусловлен величиной содержания данных компонентов в винах типа портвейн.

На рисунках 1–3 представлены зависимости сорбционной емкости сорбентов (A) на примере измельченных стеблей топинамбура и древесных опилок от концентрации этанола, сахарозы и винной кислоты при сорбции ионов меди из модельных растворов. Как видно из рисунков, при увеличении в растворе концентрации спирта, сахарозы и винной кислоты величина сорбционной емкости древесных опилок плавно снижается, но остается практически неизменной для стеблей топинамбура. Такое влияние вводимых компонентов на сорбционное поведение древесных опилок объясняется тем, что сродство сорбционно-активных центров в составе полимеров древесины оказывается соизмеримым со сродством таких центров у компонентов, вводимых в модельные растворы. При этом, если рассматривать вводимые компоненты как лиганды с различной дентантностью, то следует отметить, что этанол – монодентантный лиганд, в то время как сахароза и винная кислота – полидентантные лиганды. С этой точки зрения наблюдаемый характер зависимости сорбционной способности древесных опилок от концентрации этанола, сахарозы и винной кислоты выглядит вполне закономерным.

Сорбция ионов Cu^{2+} различными сорбентами из систем: вода – CuSO_4 – сорбент и портвейн – CuSO_4 – сорбент

Сорбент	Система: вода – CuSO_4 – сорбент			Система: Портвейн – CuSO_4 – сорбент		
	τ , мин	$A \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹	α , %	τ , мин	$A \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹	α , %
Стебли топинамбура	60	15	95	90	14	90
Свекловичный жом	60	14	90	90	11	70
Древесные опилки	60	10	65	90	3	15
Короткое льняное волокно	60	12	76	90	4	28
Стебли винограда	60	14	87	90	6	36
Косточки винограда	60	11	70	90	4	25
Активированный уголь	20	15	92	30	3	18
КУ-2	15	15	95	20	7	41

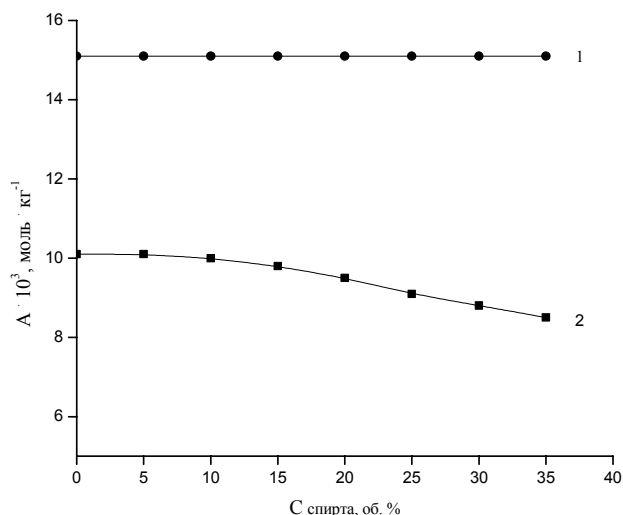


Рис. 1. Влияние концентрации этанола на сорбционную емкость (A) стеблей топинамбура (1) и древесных опилок (2) при сорбции ионов Cu^{2+} из растворов: CuSO_4 – этанол – вода

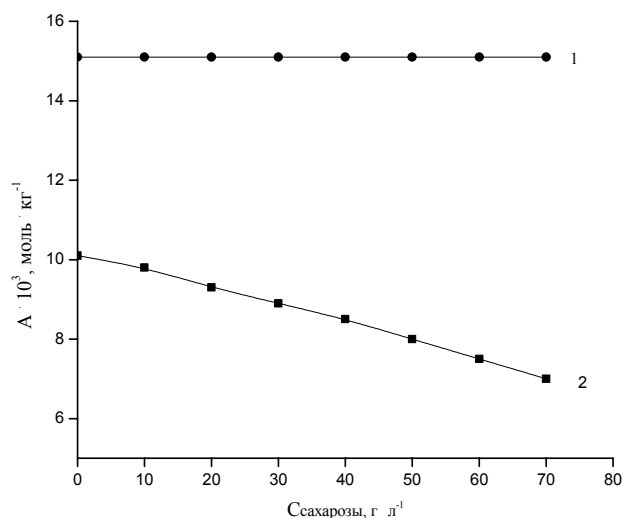


Рис. 2. Влияние концентрации сахарозы на сорбционную емкость (A) стеблей топинамбура (1) и древесных опилок (2) при сорбции ионов Cu^{2+} из растворов: CuSO_4 – сахароза – вода

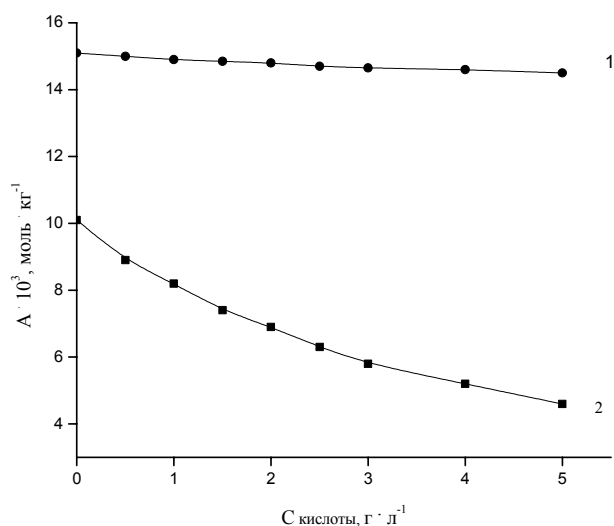


Рис. 3. Влияние концентрации винной кислоты на сорбционную емкость (A) стеблей топинамбура (1) и древесных опилок (2) при сорбции ионов Cu^{2+} из растворов: CuSO_4 – винная кислота – вода

Рассматриваемые сорбенты – древесные опилки и измельченные стебли топинамбура отличаются как по химической природе, так и по своей структуре. Основным полимером в составе сосновых опилок является целлюлоза (53%), наряду с которой присутствуют: лигнин (26%), гемицеллюлозы (10%), пентозаны (11%) [10]. В отличие от опилок, стебли топинамбура содержат меньше целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз (28, 17 и 7% соответственно), однако в их состав входит инулин (21%), пектиновые вещества (8%), белковые вещества (4%), органические кислоты (7%), редуцирующие вещества (5%), крахмал (3%) [11].

Кроме того, для древесины характерна достаточно высокая прочность, обусловленная особенностью надмолекулярной структуры целлюлозы, характеризующейся плотной упаковкой ее полимерных цепей, что затрудняет доступ ионов меди к сорбционным центрам. Напротив, стебли топинамбура отличает наличие пористой (губчатой) сердцевины, которая благоприятствует протеканию процесса сорбции.

Обнаружено, что на сорбционные свойства сорбента, полученного из стеблей топинамбура, практически не влияет изменение состава раствора в области исследованных концентраций добавок. Сохранение высокой сорбционной способности измельченных стеблей топинамбура в присутствии добавок спирта, сахарозы и винной кислоты можно объяснить наличием в его структуре оптимального полидентантного центра сорбции, способного связывать ионы меди более прочно, чем полидентантные лиганды компонентов вина.

Учитывая, что стебли топинамбура представляют собой отход агропромышленного комплекса, являющийся, с одной стороны, безопасным (экологически чистым и биологически инертным) по отношению к

очищаемым средам, с другой, сохраняющий высокие сорбционные свойства в сложных многокомпонентных пищевых системах, можно рекомендовать использовать их в качестве сорбента при очистке пищевых сред различного состава, в частности вин.

Выводы

Исследованы сорбционные свойства природных целлюлозосодержащих материалов – древесных опилок, короткого льняного волокна, стеблей и косточек винограда, свекловичного жома, стеблей топинамбура по отношению к ионам Cu(II) для систем: вода – CuSO₄ и портвейн – CuSO₄.

Обнаружено, что из водного раствора указанные сорбенты извлекают медь на 65–95%, при этом их сорбционная способность возрастает в ряду: древесные опилки < виноградные косточки < короткое льняное волокно < стебли винограда < свекловичный жом < стебли топинамбура. Однако при сорбции ионов Cu(II) из системы портвейн – CuSO₄ исследованные субстраты оказались малоэффективными. Исключение составили стебли топинамбура, для которых степень извлечения достигала 90%.

Исследован процесс сорбции ионов меди из следующих модельных растворов: сульфат меди – этанол – вода, сульфат меди – сахароза – вода, сульфат меди – винная кислота – вода в интервале концентраций этанола, сахарозы и винной кислоты, характерных для содержания данных компонентов в винах типа портвейн. Полученные данные свидетельствуют о снижении сорбционной емкости древесных опилок в присутствии всех указанных добавок и лишь незначительном снижении сорбционной емкости топинамбура (5%) в присутствии винной кислоты.

Таким образом, сорбент из измельченных стеблей топинамбура может быть рекомендован для очистки пищевых сред различной природы, в том числе и такого сложного состава, как вина.

Список литературы

1. Виноградарство и виноделие / Э.А. Верновский, С.Ю. Дженева, В.Ф. Пономарев, Е.П. Шольц; под ред. Э.А. Верновского. М., 1984. 312 с.
2. Технология пищевых производств / Л.П. Ковальская, И.С. Шуб, Г.М. Мелькина и др.; под ред. Л.П. Ковальской. М., 1997. 752 с.
3. Закревский В.В. Безопасность пищевых продуктов и биологически активных добавок к пище : практическое руководство по санитарно-эпидемиологическому надзору. СПб., 2004. 280 с.
4. Soulis T., Eleftheriadis I., Kavlentis E., Arvanitoyanis I. Zum Einflub einiger Bentonitarten auf die Gehalte von Rotweinen an einigen Metallen // Nahrung. 1989. V. 33. №9. С. 859–865.
5. Bandion F., Netzer M. Zur Behandlung von Wein mic Silberohlorid // Winzer. 1991. V. 47. №10. С. 11–12.
6. Soholfen G., Kacprowski M. Alternativen Zur Blauschonung // Disch. Weinbau. 1994. №25–26. С. 26–28.
7. А.с. 261502 ЧССР. Sposob stabilizacie vina na zabranenie krystalickum zakalom / Farkas Jan, Nevydal Jozef, Kogac Jozef. 9331-85, Заявл. 16.12.85, Оpubл. 15.05.89.
8. Wucherpfenning K., Strohm G., Kern M. Eutfernung von Kuppferionen aus Wein (Teil 1) // Weinwirt. Techn. 1989. №8. С. 47–51.
9. А.с. 1551725 СССР. Способ приготовления сорбента для обработки напитков / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, М.В. Мишин, Э.М. Соболев, В.С. Потий. №4450144/31-13; Заявл. 29.06.88; Оpubл. 23.03.90; Бюл. №11.
10. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л., 1962. 712 с.
11. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Дорофеева Л.А., Богданов А.В. и др. Химический состав вегетативной части топинамбура и ее использование // Лесной журнал. 1997. №4. С. 71–75.

Поступило в редакцию 31 июля 2006 г.

После переработки 7 февраля 2007 г.