

# Изучение спектров поглощения вин различных типов и возраста в УФ-диапазоне длин волн

Руслан Генрихович Тимофеев, канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр. лаборатории тихих вин, Russ1970@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6105-944X>;

Нина Александровна Фоменко, ведущий инженер-исследователь лаборатории экспериментального виноделия и коллекционных вин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН», Россия, Республика Крым, 298600, г. Ялта, ул. Кирова, 31

Приведены результаты анализа спектров поглощения вин различных типов и возраста в УФ-диапазоне длин волн. Определены закономерности изменения оптической плотности в УФ-диапазоне длин волн образцов вин в зависимости от их типа и возраста. Показано, что оптическая плотность вин одного возраста на длине волны 280 нм пропорциональна массовой концентрации суммы фенольных веществ, определенной с реактивом Фолина-Чокальтеу. Введено понятие «коэффициента поглощения фенольных веществ винограда и вина». Разработан методологический подход к определению массовой концентрации фенольных веществ в молодых винах.

**Ключевые слова:** виноделие; фенольные вещества; спектрофотометрия; методы контроля.

## ORIGINAL ARTICLE

# The study of the absorption spectra of the wines of different types and ages in the UV range of wavelengths

Ruslan Genrihovich Timofeev, Nina Alexandrovna Fomenko

Federal State Budget Scientific Institution All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of RAS, 31 Kirova Street, 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russia

The paper highlights the results of the absorption spectra analysis of base wines of various types and ages in the UV wavelength range. Patterns have been established for optical density variations in the UV wavelength range of base wine samples depending on their type and age. It is shown that the optical density of base wines of the same age at the wavelength of 280 nm is proportional to the mass concentration of total phenolic substances, determined with Folin-Chocalteu reagent. The concept of "phenolic substances of grapes and wine absorption coefficient" was introduced. A methodological approach was developed to determine mass concentration of phenolic substances in young base wines.

**Key words:** winemaking; phenolic substances; spectrophotometry; control methods.

**Введение.** Современные требования к методам анализа соко- и виноматериалов на всех стадиях технологического процесса переработки винограда и производства вин подразумевают оперативное получение информации о их составе. В этих условиях может быть интересным использование физических (неразрушающих) методов исследований, в частности спектрофотометрических, что обусловлено качественным техническим скачком в области создания датчиков и измерительных

спектрофотометрических ячеек, сопряженных с блоками обработки данных. Точность таких методов может уступать точности аттестованных методик, но достаточна для оперативного мониторинга состава вин и принятия решения с целью корректировки технологического процесса. Кроме того, большое развитие получают системы многопараметрического контроля сред, когда в обработку поступают данные по нескольким измеряемым физическим параметрам, а алгоритм обработки данных и показатели состава вычисляются в зависимости от абсолютных значений регистрируемых параметров среды [1].

Известный факт, что фенольные соединения винограда имеют высокий коэффициент поглощения световой энергии в УФ-диапазоне длин волн, что дает основание для возможности их определения методами спектрофотометрии [2-5]. УФ-спектр поглощения флавоноидов характеризуется, как правило, двумя максимумами поглощения [6]. Так флавоны и флавонолы обычно имеют сильную полосу поглощения при 320-380 нм (полоса I) и при 240-270 нм (полоса II). Положение и интенсивность максимумов поглощения зависят от дальнейших структурных различий. Наличие заместителей определяет форму УФ-спектра поглощения фенольных соединений также, как и наличие кольца А- или В-типа [7]. В флаванонах цикл В не сопряжен с карбонильной группой, поэтому они обнаруживают наиболее сильное поглощение в области 270-290 нм (полоса II), тогда как полоса I образует уступ некоторой интенсивности при 320-330 нм. Спектры поглощения кумаринов содержат две главных полосы при 278 и 310 нм, а у их гидроксильных производных главный максимум расположен выше 300 нм [8].

*Целью настоящей работы* является установление закономерностей поглощения световой энергии в УФ-области длин волн виноградными винами в зависимости от их типа и возраста, а так же массовой концентрации фенольных веществ.

### Как цитировать эту статью:

Тимофеев Р.Г., Фоменко Н.А. Изучение спектров поглощения вин различных типов и возраста в УФ-диапазоне длин волн // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2019; 21(2). С.158-161. DOI 10.35547/IM.2019.21.2.016

### How to cite this article:

Timofeev R.G., Fomenko N.A. The study of the absorption spectra of the wines of different types and ages in the UV range of wavelengths. Magarach. Viticulture and Winemaking, 2019; 21(2). pp. 158-161. DOI 10.35547/IM.2019.21.2.016

УДК 663.22.:535-31/343.3

Поступила 17.04.2019

Принята к публикации 16.05.2019

©Авторы, 2019

### Объекты и методы исследований

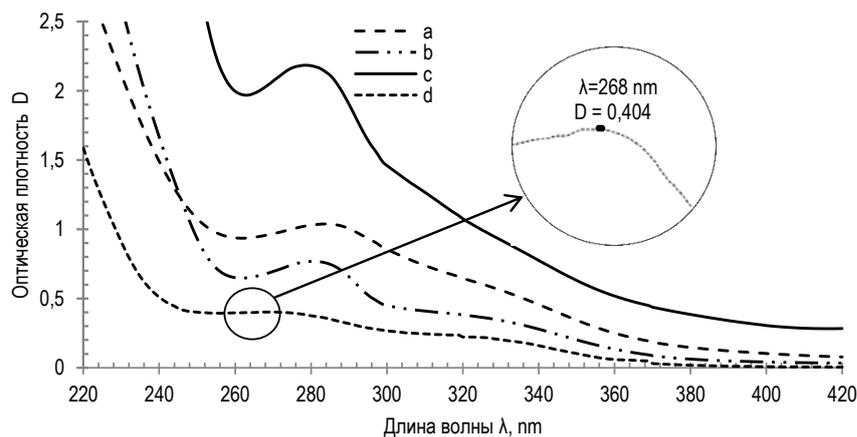
В качестве материала для исследования были использованы столовые белые, столовые красные и белые ликерные вина различных годов урожая (2004–2018 гг.) всего 42 образца. Массовую концентрацию фенольных веществ проводили колориметрическим методом с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3М с реактивом Фолина-Чокальтеу по методике, приведенной в [9, С.93]. Для регистрации спектров поглощения и измерения абсолютного значения оптической плотности опытных вин в УФ-области использовали однолучевой сканирующий спектрофотометр Specord 40 Analytik Jena с рабочим диапазоном длин волн 190–1100 нм.

Методика исследований была следующей. Изначально в винах определяли массовую концентрацию фенольных веществ. Затем исследуемые образцы разводили дистиллированной водой в 15, 30 и 60 раз и снимали спектры поглощения в области 220–430 нм в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Разбавление выбирали из соображений, чтобы оптическая плотность образца не превышала 3-х. Оптимальное значение оптической плотности, обеспечивающее наибольшую точность ее измерения 0,3–0,7 единиц [10, С. 63]. В качестве раствора сравнения и для разбавления образцов вин использовали дистиллированную воду, так как ввиду наличия буферных свойств у вин pH раствор образцов вин практически не изменяется.

### Результаты исследований и их обсуждение

В результате анализа экспериментальных данных было установлено, что наиболее характерными для исследованных вин является пик поглощения в области 265–285 нм, положение и форма которого зависит от их экстрактивности и возраста. Характерные формы кривых поглощения для различных типов вин приведены на рис. 1.

Анализ кривых поглощения показал, что при увеличении экстрактивности и возраста вина положение максимума пика поглощения в этой области длин волн смещается в более длинноволновую область. Определенные экспериментально среднее значения максимума поглощения для вин различных типов и возраста, а



**Рис. 1.** Спектры поглощения различных типов вин (разбавление в 15 раз): а – выдержанного крепленого, б – молодого крепленого, с – молодого столового красного, d – столового белого

**Fig. 1.** Absorption spectra of different types of wines (diluted 15 times): a – aged fortified, b – young fortified, c – young table red, d – table white

также 95% доверительный интервал для этой величины приведены в таблице 1.

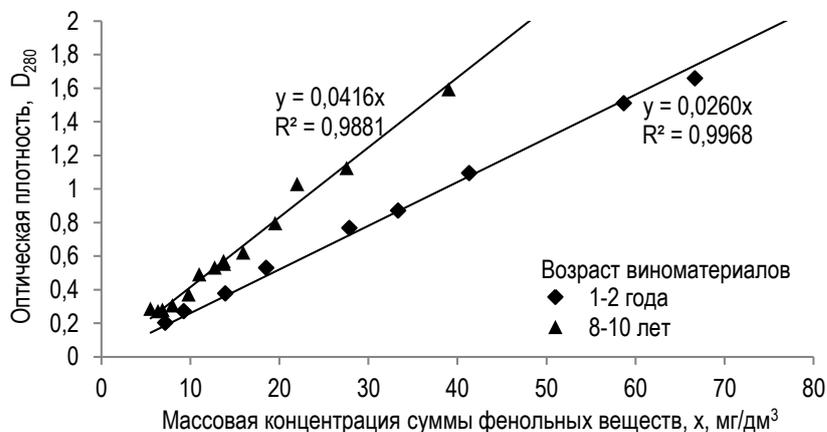
Выявлена также зависимость между возрастом вина и формой кривой оптической плотности: форма пика становится менее выраженной и возрастает оптическая плотность в области длин волн свыше 300 нм.

Установлена высокая степень корреляции между оптической плотностью на длине волны (280±2) нм и массовой концентрацией суммы фенольных веществ для вин различных типов, сгруппированных по возрасту. Данные зависимости для молодых вин и выдержанных в течение 8–10 лет показаны на рис. 2.

**Таблица 1.** Положение максимума поглощения в области 265–285 нм для вин различных типов и возраста

**Table 1.** The maximum absorption position in the range of 265–285 nm for wines of various types and ages

Тип вина	Возраст вина, годы	Максимум, нм
Столовое белое	до 1	267±2
Столовое белое	свыше 2	269±2
Столовое красное	до 1	277±2
Столовое красное	2–3	280±2
Ликерное белое	1–2	278±2,5
Ликерное белое	3–7	282±2,5
Ликерное белое	8–10	285±2,5



**Рис. 2.** Зависимость оптической плотности  $D_{280}$  водных растворов вин различного возраста от концентрации суммы фенольных веществ (разбавление в 30 раз)

**Fig. 2.** Correlation between optical density  $D_{280}$  of aqueous solutions of wines of various ages and concentration of the sum of phenolic substances (diluted 30 times)

Как видно из представленных на рис. 2 данных, интенсивность поглощения на длине волны 280 нм для вин одного возраста пропорциональна массовой концентрации суммы фенольных веществ, определенной с реактивом Фолина-Чокальтеу. Несмотря на то, что форма пика максимума поглощения вина с выдержкой становится менее выраженной, величина абсорбции световой энергии на длине волны 280 нм, приходящаяся на единицу массы фенольных соединений, возрастает, что выражается в большем угле наклона кривой оптическая плотность/массовая концентрация фенольных веществ. Это может быть объяснено разным качественным составом фенольных соединений молодых и выдержанных вин, и тем, что, несмотря на деградацию красителей и уменьшения общей концентрации фенольных соединений при выдержке, в системе остаются фенольные соединения винограда и их производные, определяемые с реактивом Фолина-Чокальтеу, интенсивно поглощающие в области длин волн 280 нм.

Это наталкивает на два направления использования этого показателя для определения:

- массовой концентрации фенольных веществ в молодых виноматериалах;
- химического возраста виноматериала (по углу наклона кривой (концентрация – оптическая плотность)).

Для абсолютных измерений светопоглощающей способности фенольных веществ целесообразно ввести понятие «коэффициент поглощения фенольных веществ винограда и вина». В аналитической химии обычно применяют понятие молярного коэффициента поглощения (погашения), который равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 М в кювете с длиной оптического пути 1 см [10]. Ввиду того, что фенольные вещества винограда представлены смесью различных веществ фенольной природы различной степени полимеризации, то в качестве коэффициента поглощения фенольных веществ винограда целесообразно ввести оптическую плотность раствора на длине волны 280 нм концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> фенольных веществ, определенной аттестованным методом с реактивом Фолина-Чокальтеу, при длине оптического пути 1 см. Измерение этого показателя фенольных веществ виноматериалов следует проводить в области значений оптической плотности близкой к 0,434 путем разбавления образца дистиллированной водой.

Полученную величину оптической плотности потом следует умножить на разбавление вина и разделить на массовую концентрацию фенольных веществ. Вычисленные величины коэффициента поглощения фенольных веществ винограда, полученные на основании статистической обработки спектрофотометрических данных по молодым виноматериалам, при 5%-ном уровне значимости приведены в таблице 2. Физический смысл этой величины – это оптическая плотность раствора массовой концентрации фенольных веществ 1 г/дм<sup>3</sup>, определенных с реактивом Фолина-Чокальтеу по методике [9, С.93], при длине оптического пути 1 см на длине волны 280 нм.

В этом случае, исходя из определения, концентрация фенольных веществ, в исследуемом образце будет равна

$$C = \frac{D_{280} \times n}{\varepsilon_{280}} \times 1000 \text{ мг/дм}^3,$$

где  $D_{280}$  – оптическая плотность раствора виноматериала, измеренная на длине волны 280 нм в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см,  $n$  – кратность разбавления виноматериала,  $\varepsilon_{280}$  – коэффициент поглощения фенольных веществ винограда (табл. 2), 1000 – коэффициент пересчета для получения данных в мг/дм<sup>3</sup>.

**Таблица 2.** Коэффициент поглощения фенольных веществ винограда

**Table 2.** The phenolic substances absorption coefficient of grapes

Тип вина	Возраст вина, лет	$\varepsilon_{280}$
Белое столовое	1-2	26,1±1,5
Красное столовое	1-2	23,0±2,0
Белое ликерное	1-2	26,0±0,7
Белое ликерное	8-10	41,6±4,5

Рассмотрим теперь возможность непосредственного измерения оптической плотности вин без их предварительного разбавления в контексте возможности создания датчика для измерения оптической плотности в продуктах переработки винограда на длине волны 275–280 нм с целью контроля массовой концентрации фенольных веществ винограда и вина. Учитывая, что максимальная точность спектрофотометрических измерений достигается при значениях оптической плотности 0,3–0,7 ед. и максимальное значение измеряемой величины оптической плотности не должно превышать 3 ед., что соответствует ослаблению интенсивности излучения в 1000 раз, а концентрация фенольных веществ винограда в основной массе измерений варьирует от 200 мг/дм<sup>3</sup> до 1500 мг/дм<sup>3</sup>, то в датчике, регистрирующем оптическую плотность, оптимальная длина оптического пути должна составлять 0,05 мм÷0,07 мм, что эквивалентно разбавлению пробы в 15–20 раз.

**Выводы.** Таким образом, установлено, что кривая поглощения всех типов исследованных вин имеет локальный максимум поглощения в диапазоне длин волн 265–285 нм. При увеличении экстрактивности и возраста вин положение максимума пика поглощения в этой области длин волн смещается в длинноволновую область.

Выявлена высокая степень корреляции между оптической плотностью на длине волны 280±2 нм и массовой концентрацией суммы фенольных веществ, для ликерных и красных столовых вин, сгруппированных по возрасту.

Введено понятие «коэффициент поглощения фенольных веществ винограда и вина» – определены диапазон и численные значения этого коэффициента

для вин различного типа и возраста, а также предложен метод количественного определения массовой концентрации фенольных веществ винограда и вина на основе использования этого коэффициента.

Определены оптимальные условия проведения спектрофотометрического определения массовой концентрации суммы фенольных веществ (длина волны 275–280 нм, длина оптического пути 0,05 мм ÷ 0,07 мм) без предварительного разбавления пробы в контексте возможного создания спектрофотометрического датчика погружного типа для применения его для производственного контроля.

#### Источник финансирования

Не указан.

#### Financing source

Not specified.

#### Конфликт интересов

Не заявлен.

#### Conflict of interests

Not declared.

#### Список литературы / References

1. Москвин А.Л., Ардашникова И.А., Тихомиров А.Б. Аппаратно-программный комплекс автоматизированных многопараметрических систем контроля водных сред / Научное приборостроение. – 2001. – Т. 2. – № 2. – С. 70-77.
2. Moskvin A.L., Ardashnikova I.A., Tihomirov A.B. *Apparatno-programmnyy kompleks avtomatizirovannykh mnogoparametricheskikh sistem kontrolya vodnykh sred* [Hardware-software complex of automated multiparameter control systems for aquatic environments] / *Nauchnoye priborostroenie*. [Scientific Instrumentation] – 2001. – V. 2. – № 2. – pp. 70-77. (in Russian)
3. Разаренова К.Н., Жохова Е.В. Сравнительная оценка содержания дубильных веществ в некоторых видах рода *Geranium L.* флоры северо-запада. – Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 187-192.
4. Razarenova K.N., Zhohova E.V. *Sravnitel'naya ocenka sodержaniya dubil'nykh veshchestv v nekotorykh vidakh roda Geranium L. flory severo-zapada* [Comparative assessment of tannins in some species of the genus *Geranium L.* north-west flora.] – *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials]. – 2011. – № 4. – pp. 187-192. (in Russian)
5. Perkampus H.H. UV-VIS Spektroskopie und ihre Anwendungen / Springer, Berlin. – 1986.
6. Сильверштейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир. – 1977. – 590 с.
7. Silverstein R., Bassler G., Moril T. *Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedinenij* [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow: Mir. – 1977. – 590 p. (in Russian)
8. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. – 683 с., ил. – (Методы в химии).
9. Pentin Yu.A., Vilkov L.V. *Fizicheskie metody issledovaniya v himii* [Physical research methods in chemistry]. Moscow: Mir. – 2003. – 683 p. (in Russian)
10. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия. – 1985. – 248 с.
11. Sverdlova O.V. *Elektronnyye spektry v organicheskoy himii* [Electronic spectra in organic chemistry]. Leningrad.: Chemistry, 1985. – 248 p. (in Russian)
12. Шкарина Е.И., Максимова Т.В., Никулина И.Н., Лозовская Е.П., Чумакова З.В., Пахомов В.П., Сапезжинский И.М., Арзамасцев А.П. О влиянии биологически активных веществ на антиоксидантную активность фитопрепаратов / Химико-фармацевтический журнал. – 2001. – Т. 35. – № 6. – С. 41-47.
13. Shkarina E.I., Maksimova T.V., Nikulina I.N., Lozovskaya E.P., Chumakova Z.V., Pakhomov V.P., Sapezhinsky I.M., Arzamastsev A.P. / *O vliyaniy biologicheskikh aktivnykh veshchestv na antioksidantnyuyu aktivnost' fitopreparatov* [On the effect of biologically active substances on the antioxidant activity of phytopreparations] / *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal* [Chemical-Pharmaceutical Journal]. – 2001. – Vol. 35. – № 6. – pp. 41-47. (in Russian)
14. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения / Пер. со словацкого. М.: Мир, 1977.
15. Blazhey A. *Fenol'nye soedineniya rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Phenolic compounds of plant origin] / A. Blazhey, L. Shutyi // translation from Slovak. Ed. Moscow: Mir. – 1977. (in Russian)
16. Методы технохимического и микробиологического контроля в виноделии / [Под ред. Гержиковой В. Г.]. – Симферополь: Таврида. – 2002. – 259 с.
17. *Metody tekhnobimicheskogo i mikrobiologicheskogo kontrolya v vinodelii* [Methods of techno-chemical and microbiological control in winemaking] / [Ed. Gerzhikova V.G.]. – Simferopol: Tavrida. – 2002. – 259 p. (in Russian)
18. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / Изд. 2-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1968. – 384 с.
19. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza* [A practical guide to photocolometric and spectrophotometric methods of analysis] / Ed. 2nd, revised and add. – Leningrad, Chemistry. – 1968. – 384 p. (in Russian)