

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА И САХАРА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВИН В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Т.А. ЖИЛЯКОВА, А.Я. КИРИЧЕНКО, Г.В. ГОЛУБНИЧАЯ, О.А. ГОРОБЧЕНКО, О.Т. НИКОЛОВ

Исследовано влияние содержания этилового спирта и сахара на диэлектрическую проницаемость вин на длинах волн 8 мм и 3,2 см. Установлена степень и доля влияния отдельно концентрации спирта и отдельно сахара на вариацию диэлектрических параметров с использованием двухфакторного дисперсионного анализа. Обнаружено, что содержание сахара в большей степени влияет на величину диэлектрической проницаемости вина, чем содержание спирта.

Ключевые слова: микроволновая диэлектрметрия, диэлектрическая проницаемость, этиловый спирт, сахар, вино.

В вине, как многокомпонентном водном растворе, понижение диэлектрической постоянной ϵ' по сравнению с ϵ' воды обусловлено в первую очередь наличием в вине этилового спирта и сахаров. Влияние малого по процентному содержанию количества многочисленных других компонент, обнаруживаемых в вине, на электрические характеристики вин практически не исследовано, что требует изучения этого вопроса в будущем. Не до конца выяснена и конкурирующая степень влияния на понижение диэлектрической постоянной вина спирта и сахара. Настоящее исследование имеет своей целью выяснение степени влияния содержания в вине спирта и сахара на диэлектрическую проницаемость вина в микроволновом диапазоне.

Области сверхвысоких частот исследования по изучению диэлектрической проницаемости вин проводились на двух частотах различными методами. Измерение ϵ'_8 в восьмимиллиметровом диапазоне производилось с помощью метода вибрирующей струны [1]. Стандартное отклонение полученных величин ϵ'_8 составляло $\pm 0,35$. Измерения диэлектрической постоянной ϵ'_3 и диэлектрических потерь ϵ''_3 в трехсантиметровом диапазоне осуществлялось резонаторным методом, неоднократно используемым в аналогичных целях [2]. Стандартное отклонение полученных величин ϵ'_3 не превышало $\pm 0,3$, а для ϵ''_3 — $\pm 0,4$. Важно подчеркнуть, что коэффициент корреляции измеренных ϵ'_3 и ϵ'_8 составлял 0,93, что указывало на высокую достоверность проводимых измерений на разных частотах и различными способами. Содержание этилового спирта (ϕ , об. %) и сахара (w , г/дм³) в исследуемых образцах вина определяли методами денситометрии дистиллята (спирт) и титрометрии (сахар) [3]. Катионы магния и кальция определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [3] на спектрофотометре С115-М1. Статистическую обработку результатов проводили в программной оболочке «Microsoft Office Excell».

Исследования проводили на 29 образцах вин Национального производственно-аграрного

объединения «Массандра», представляющих 2 основные категории (столовые и крепленые) и группы вин (сухие, крепкие и десертные). В таблице 1 приведены данные по содержанию этилового спирта и сахара в исследуемых образцах вина, а также величины диэлектрической проницаемости, измеренные на двух частотах.

Рассмотренные группы вин по шкале диэлектрической проницаемости занимают отдельные области, что позволяет четко различать их по значениям ϵ'_3 и ϵ'_8 . В отдельную группу выделяются сухие вина. За счёт пониженной концентрации спирта $\phi=11-12$ об. % < 16 об. % и очень низкого содержания сахара $w=1-3$ г/дм³, диэлектрическая постоянная ϵ' сухих вин наиболее высока: $\epsilon'_3=44-45,5$; $\epsilon'_8=15,2-17,2$. Крепленые вина, в которых повышенная концентрация спирта $\phi=18,5-19,5$ об. %, по диэлектрической постоянной занимают область наиболее низких значений: $30,8 < \epsilon'_3 < 39$ и $10,8 < \epsilon'_8 < 13,8$. На границе этих двух групп вин располагается вино «Херес сухой Ореанда» с $\epsilon'_3=39$ и $\epsilon'_8=13,7$ при $\phi=16$ об. % и $w=3$ г/дм³. Хотя по количеству сахара вино примыкает к группе сухих вин, концентрация спирта в нем превосходит процентное содержание спирта сухих вин и приближается к концентрации, соответствующей крепленным винам. По измеренным значениям ϵ'_3 и ϵ'_8 это вино попадает в группу крепких вин, что согласуется с принятой в Украине классификацией вин [5].

«Портвейн красный Ливадия» замыкает группу крепких крепленых вин, находясь на границе перехода к десертным винам. По величинам $\epsilon'_3=30,9$ и $\epsilon'_8=10,9$ он приближается к десертным винам, однако имеет пониженное в сравнении с ними содержание сахара $w=80$ г/дм³, соответствующее крепким винам.

В то же время в нем концентрация спирта $\phi=18,5$ об. % немного меньше чем в винах типа мадеры. В результате, значения диэлектрической постоянной ϵ'_3 и ϵ'_8 оказываются наименьшие в исследованной группе крепких вин.

Различные марки десертных вин также занимают отдельные области в диапазоне изменения диэлектрической проницаемости.

Таблица 1

Содержание этилового спирта и сахара в винах и измеренные значения диэлектрических постоянных ϵ'_3 и ϵ'_8

№	Название вина	Концентрация спирта φ , об. %	Концентрация сахара w , г/дм ³	ϵ'_3	ϵ'_8
Столовые вина: сухие $43,7 < \epsilon'_3 < 45,3$ $15,4 < \epsilon'_8 < 17,3$					
1	Алиготе Массандра	11	1	44,9	17,3
2	Каберне	12	3	43,7	15,5
3	Семильон Алушта	11	1	45,3	17,2
4	Саперави	12	3	44,9	15,4
5	Столовое красное Алушта	12	3	44,7	16,8
Крепленые вина: крепкие $30,9 < \epsilon'_3 < 39,1$ $10,8 < \epsilon'_8 < 16,0$					
6	Херес сухой Ореанда	16	3	39,1	13,7
7	Мадера Крымская	19	40	34,1	16,0
8	Мадера Массандра	19,5	30	32,4	13,4
9	Херес Массандра	19,5	25	34,0	13,8
10	Портвейн красный Ливадия	18,5	80	30,9	10,8
десертные					
а) Мускаты $28,0 < \epsilon'_3 < 29,4$ $10,4 < \epsilon'_8 < 11,3$					
11	Мускат белый Красного Камня	13	230	29,4	10,4
12	Мускат белый Южнобережный	16	200	28,0	11,2
13	Мускат розовый Массандра	16	200	28,9	11,3
14	Мускат белый Массандра	16	160	28,9	10,8
15	Мускат черный Массандра	13	240	29,1	11,2
б) Мускатели $29,7 < \epsilon'_3 < 30,6$ $10,9 < \epsilon'_8 < 11,5$					
16	Мускатель белый Массандра	16	150	30,6	10,9
17	Мускатель розовый Массандра	16	150	29,7	11,1
18	Мускатель черный Массандра	16	150	29,9	11,5
в) Кагоры $27,5 < \epsilon'_3 < 29,8$ $10,5 < \epsilon'_8 < 10,9$					
19	Кагор Партенит	16	160	29,8	10,5
20	Кагор Южнобережный	16	180	27,5	10,9
г) Пино-гри $27,8 < \epsilon'_3 < 29,5$ $10,6 < \epsilon'_8 < 11,2$					
21	Пино-гри Массандра	16	160	29,5	10,6
22	Пино-гри Южнобережный	16	200	27,8	11,2
23	Пино-гри Ай-Даниль	13	240	27,9	10,8
д) Прочие десертные вина $27,5 < \epsilon'_3 < 29,4$ $10,4 < \epsilon'_8 < 11,2$					
24	Ай-Серез	16	160	29,4	11,2
25	Бастардо Массандра	16	200	27,5	10,4
26	Кокур десертный сурож	16	160	29,2	10,6
27	Токай Массандра	16	200	29,4	11,0
28	Черный доктор Массандра	16	160	29,0	10,8
29	Седьмое небо Князя Голицына	16	180	28,5	11,2

Видно, что большинство исследуемых образцов вин (17 образцов) содержат объёмный процент спирта $\varphi=16$ об. %. Это группа десертных вин, в которую входят также кагоры, мускаты и мускатели. Из этой серии образцов 6 содержат одинаковое количество сахара $w=160$ г/дм³. В то же время они различаются по значениям ϵ'_3 и ϵ'_8 . Естественно, что вклад в различие значений диэлектрической постоянной разных марок вин этой группы вносят и другие компоненты вин. Однако их влияние на диэлектрическую постоянную вин установить затруднительно. Тем не менее, следует отметить обнаруженное высокое

значение парной корреляции ϵ'_3 и ϵ'_8 с количеством магния $r_3=0,61$ и $r_8=0,62$, а также кальция $r_3=0,62$ и $r_8=0,61$ для всей совокупности изучаемых образцов вин.

Как показано в работе [4], с помощью измерения на двух частотах в микроволновом диапазоне коэффициентов пропускания водного раствора, содержащего спирт и сахар, можно контролировать концентрацию этих веществ. При этом чувствительность к содержанию сахара в воде существенно ниже чувствительности к содержанию спирта. В связи с этим, представляет интерес установление степени влияния отдельно

концентрации спирта и отдельно сахара на вариацию диэлектрических параметров ϵ'_3 , ϵ''_3 и ϵ'_8 с использованием дисперсионного анализа при двух факторах – концентрация сахара (фактор А) и концентрация спирта (фактор В), и вычисление доли влияния этих факторов [6].

Схема дисперсионного анализа диэлектрических параметров исследованных образцов вин при этих двух факторах приведена в табл. 2.

Таблица 2

Схема дисперсионного анализа диэлектрических параметров массандровских вин при двух факторах: концентрация сахара (фактор А) и концентрация спирта (фактор В)

А сахар (г/дм ³)	В этиловый спирт (объемные %)	
	11-13	16-19,5
0,1-8	Сухие вина (5 шт.)	Крепкие вина (5 шт.)
15-24	Ликерные (3 шт.)	Десертные (16 шт.)

Проведенный дисперсионный анализ показывает (табл. 3), что с уровнем значимости $p=0,01$ можно считать доказанным влияние концентрации спирта и сахара на вариацию диэлектрической проницаемости различных групп вин. Доля влияния этих факторов различна для действительных частей диэлектрической проницаемости ϵ'_3 , измеренной в трехсантиметровом диапазоне ($\lambda=3,2$ см) и ϵ'_8 – в миллиметровом диапазоне ($\lambda=8$ мм), а также для мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ''_3 , измеренной в трехсантиметровом диапазоне волн.

Таблица 3

Доли влияния концентрации спирта и сахара на вариацию диэлектрических параметров разных сортов вин

Источник варьирования	Доля влияния p^{in} на ϵ'_3	Доля влияния p^{in} на ϵ''_3	Доля влияния p^{in} на ϵ'_8
А сахар	29%	39%	48%
В спирт	16%	1,9%	23%
А+В	51%	21%	20%
Случайные отклонения	4%	38,1%	9%

Видно, что определяющее влияние на диэлектрическую проницаемость вин оказывает содержание сахара. Содержание спирта влияет несколько меньше. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в трехсантиметровом диапазоне определяется, в основном, содержанием сахара, в то время как содержание спирта влияет на ϵ'' в гораздо меньшей степени. На величину ϵ'' , видимо, оказывают влияние, помимо рассмотренных, и другие факторы, которые при данном анализе входят в группу случайных отклонений, аномально большую (38 %) в данном случае. В восьмимиллиметровом диапазоне влияние концентрации сахара гораздо более ярко выражено, чем в трехсантиметровом. Взаимодействие

этих факторов (А+В) тоже играет немаловажную роль, особенно в трехсантиметровом диапазоне волн. Возможно, здесь имеют место конкурирующие процессы.

Более сильное влияние сахаров по сравнению со спиртами на снижение диэлектрической проницаемости вин может быть объяснено повышенной степенью гидратации сахаров. Взаимодействие растворенных молекул с водой приводит к связыванию молекул воды с молекулой растворенного вещества. Связанные с молекулами растворенного вещества молекулы воды менее свободны по сравнению с остальными молекулами воды-растворителя и в итоге их способность к ориентации в электромагнитном поле понижается. Поэтому диэлектрическая проницаемость связанной воды оказывается ниже диэлектрической проницаемости свободной воды. Таким образом, повышение количества связанной воды в растворе приводит к заметному снижению диэлектрической постоянной по сравнению с диэлектрической проницаемостью растворителя.

Молекулы сахаров, присутствующих в вине – глюкозы и фруктозы – имеют большее количество центров связывания молекул воды посредством водородных связей, чем более простая по строению молекула этилового спирта: 5 гидроксильных групп у глюкозы (фруктозы) в сравнении с одной гидроксильной группой у этанола. Поэтому эти моносахара должны гидратироваться сильнее, чем этанол. Такие количественные отличия гидратации спиртов и сахаров могут объяснить результаты дисперсионного анализа диэлектрической проницаемости исследованных вин.

Дисперсионный анализ мнимой части диэлектрической проницаемости, измеренной в 3-х сантиметровом диапазоне длин волн, указывает на слабую ее зависимость от концентрации этанола (1,9 %). Это можно объяснить тем, что частота, при которой произведены измерения, лежит в области максимума дисперсионной кривой ϵ'' . При концентрации этанола 9-20 об. % ширина области повышенного поглощения увеличивается по мере роста концентрации этанола, сдвигаясь в сторону более низких частот, а ее максимальное значение уменьшается по абсолютной величине [7]. Так как частота 9,2 ГГц на дисперсионной зависимости ϵ'' чистой воды лежит чуть левее этого максимума, то его сдвиг влево в сторону низких частот при увеличении концентрации этанола ведет к росту величины ϵ'' , в то время как уменьшение концентрации воды в образце с увеличением концентрации спирта в растворе ведет к уменьшению ϵ'' .

Эти два разнонаправленных (конкурирующих) процесса компенсируют друг друга и, по видимому, нивелируют влияние этанола на величину ϵ'' при измерениях на длине волны 3 см. Влияние сахаров на уменьшение величины ϵ''

сильнее из-за большей гидратации последних и, вероятно, это уменьшение не может полностью быть скомпенсировано увеличением ϵ'' в результате сдвига дисперсионной кривой ϵ'' в сторону более низких частот. Это и дает 39% влияния сахаров на ϵ'' при проведении дисперсионного анализа на длине волны 3 см.

Таким образом, несмотря на то, что чувствительность к содержанию сахаров в водном растворе по коэффициенту прохождения микроволнового сигнала ниже чувствительности к содержанию спирта [4], дисперсионный анализ указывает на более активное влияние сахара на величину диэлектрической проницаемости вина.

Литература.

- [1] Кириченко А.Я., Голубничая Г.В. Идентификация питьевой воды природных источников харьковского региона с использованием температурной зависимости их коэффициента преломления // Радиофизика и электроника. – 2011. – Т. 16, № 1. – С. 81-84.
- [2] Николов О.Т., Жилякова Т.А. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков с большими потерями // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65, № 5. – С. 1417-1420.
- [3] Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел / Пер. с фр. под ред. Мехуэла Н.А. – М.: Пищевая промышленность, 1993. – 320 с.
- [4] Мериакри В.В., Чигряй Е.Е. Определение спирта и сахара в водных растворах с помощью сантиметровых и миллиметровых волн // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 55-58.
- [5] Справочник по виноделию. Под ред. Г.Г. Валушко, В.Т. Косюры. – Симферополь: Таврида, 2005 – 590 с. [6] Рокицкий П.Ф. Биологическая статистика. Минск: «Высш. школа», 1973, 320 с. 7. Sato T., Buchner R. Dielectric relaxation in ethanol/water mixtures // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V.108, No 23. – P. 5007-5015.

Поступила в редколлегию 20.02.2012

Жилякова Татьяна Александровна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела аналитических исследований стандартизации и метрологии Национального института винограда и вина «Магарач» НААН Украины. Область научных интересов: технология и стандартизация вина, физико-химические процессы в винах.



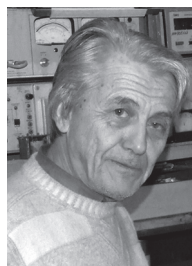
Кириченко Александр Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник отдела радиофизики твердого тела Института радиофизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины. Область научных интересов: электроника СВЧ, электродинамика СВЧ, диэлектрометрия мм диапазона.



Голубничая Галина Владимировна, научный сотрудник отдела радиофизики твердого тела Института радиофизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины. Область научных интересов: диэлектрометрия мм диапазона, электродинамика СВЧ.



Горобченко Ольга Александровна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры биологической и медицинской физики радиوفизического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. Область научных интересов: молекулярная и клеточная биофизика, СВЧ-диэлектрометрия биообъектов, действие физических факторов на живые системы.



Николов Олег Тимофеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры биологической и медицинской физики радиوفизического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. Область научных интересов: радиоэлектроника, СВЧ-диэлектрометрия и ЭПР спектроскопия биологических объектов, радиационная биофизика.

УДК 663.251:537.226.1/2

Вплив вмісту спирту і цукру на діелектричну проникність вин у мікрохвильовому діапазоні / Т.О. Жилякова, О.Я. Кириченко, Г.В. Голубничая, О.О. Горобченко, О.Т. Ніколов // Прикладна радіоелектроніка: наук.-техн. журнал. – 2012. Том 11. № 1. – С. 108–111.

Досліджено вплив вмісту етилового спирту і цукру на діелектричну проникність вин на довжинах хвиль 8 мм і 3,2 см. Встановлено ступінь і долю впливу окремо концентрації спирту і окремо цукру на варіацію діелектричних параметрів з використанням двохфакторного дисперсійного аналізу. Виявлено, що вміст цукру більшою мірою впливає на величину діелектричної проникності вина, чим вміст спирту.

Ключові слова: мікрохвильова діелектрометрія, діелектрична проникність, етиловий спирт, цукор, вино.

Табл. 3. Бібліогр.: 7 найм.

UDK 663.251:537.226.1/2

Effect of ethanol and sugar concentration on the permittivity of wines in microwave range / T.A. Zhilyakova, A.Ya. Kirichenko, G.V. Golubnichaya, O.A. Gorobchenko, O.T. Nikolov // Applied Radio Electronics: Sci. Journ. – 2012. Vol. 11. № 1. – P. 108–111.

The paper investigates the effect of ethanol and sugar concentration on the permittivity of wines at the wavelength of 8 mm and 3.2 cm. A degree and percent of influence of the concentration of both ethanol and sugar on a variation of dielectric parameters are established by two-way analysis of variance. It is found that the sugar concentration effects to a greater degree a permittivity value than the ethanol concentration.

Keywords: microwave dielectrometry, permittivity, ethanol, sugar, wine.

Tab. 3. Ref.: 7 items.