

На правах рукописи

**ХУШМАТОВ АЗИМДЖОН ТОИРОВИЧ.**

**Осветление и стабилизация прозрачности  
вин Таджикистана местными бентонитами и  
полимерными материалами**

02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

ДУШАНБЕ - 2000



Работа выполнена в лаборатории "Химии высокомолекулярных соединений" Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и заводской лаборатории Душанбинского винзавода

**Научные руководители:** Доктор химических наук, чл.-корр. АН Республики Таджикистан, профессор ХАЛИКОВ Д.Х.  
кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник КАРИЕВ А.Р.

**Официальные оппоненты:** Доктор технических наук, профессор ШАРИФОВ А.Ш.  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник ПУЛАТОВ Э.Х.

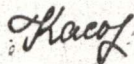
**Ведущая организация:** Таджикский государственный национальный университет

Защита состоится 01 ноября 2000г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета К 013.02.02. по защитам диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 г. Душанбе – 63, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: guli@academy.td.silk.org

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 30 сентября 2000 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



КАСЫМОВА Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Основной задачей винодельческой промышленности является повышение стабильности вин и улучшение их качества. В винах часто возникает помутнение, вызываемое присутствием высокомолекулярных веществ — белков, полисахаридов, полифенолов, а также неорганических солей, включающих в свой состав ионы тяжелых металлов, которые совместно или в отдельности при определенных условиях образуют нерастворимые суспензии или осадки. Помутнение вин по истечении гарантийного срока их хранения приносит большие убытки винодельческим предприятиям, так как продукция при этом теряет товарный вид и не может быть реализована. Поэтому изучение химической природы различных видов помутнения и использование полученных результатов для разработки методов стабилизации прозрачности вин остается одной из наиболее актуальных проблем в виноделии.

Винодельческая промышленность Таджикистана на протяжении многих лет для осветления выпускаемых местных вин пользуется привозным грузинским асканитом — химически активированным бентонитом Асканского месторождения. Несмотря на имеющиеся огромные залежи бентонитовых глин в Таджикистане ежегодно, для удовлетворения нужд промышленности, наша республика закупает сотни тонн бентонитового сырья. В новых условиях эффективности и рентабельности любого производства становится актуальным всемерное вовлечение местных источников сырья. В этом отношении выявление и всестороннее изучение бентонитов Таджикистана может привести к полноценной замене привозного грузинского асканита.

Одним из путей достижения стойкости вин к помутнению, является использование синтетических полимерных материалов широко применяемых в последние годы. В частности, полиамидов и поливиниллактамов, в качестве адсорбентов для удаления компонентов вин вызывающих помутнение. В этой связи полимеры на основе полифункциональных мономеров, в частности, производных этилпиперидола, в силу потенциальных способностей к образованию межмолекулярных связей различной природы могут стать весьма эффективным средством стабилизации вин.

Несмотря на важность поставленной проблемы и большое число работ, посвященных ее решению; на сегодняшний день, практически отсутствуют научно обоснованные разработки и рациональная технология про-



изводства вин с использованием местных сырьевых ресурсов, что предопределяет постановку настоящего исследования.

**Цель и задачи исследования.** Основная цель диссертационной работы - изучение процессов вызывающих помутнение вин производимых в Таджикистане и разработка путей стабилизации прозрачности с использованием местных сырьевых ресурсов. В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- Установление химической природы отдельных компонентов коллоидных и кристаллических помутнений вин, вырабатываемых в Республике Таджикистан.

- Изучение химического состава местных бентонитовых глин и расчет структурных параметров монтмориллонитовых составляющих, а также исследование сорбционных и технологических свойств минерального сырья.

- Синтез гомо- и сополимеров N-винилпирролидона, винил- и изопропенилэтилтриметилпиперидола, изучение их применимости для стабилизации прозрачности вин, а также разработка технологической схемы осветления вин с использованием бентонитов и полимерных материалов.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Разработка и опытно-промышленное испытание полимерных систем на основе производных этилпиперидола и пектиновых веществ». (Номер госрегистрации 000000356 от 15.03.96г.).

**Научная новизна работы.** Впервые для вин местного производства выявлены основные причины возникновения коллоидных помутнений, заключающиеся в избыточном содержании в них фенольных веществ, ассоциированных с белками и пектиновыми полисахаридами. Показано, что эти ассоциаты наряду со значительной концентрацией ионов железа (III) способствуют снижению стабильности вин при хранении.

По данным минералогического и химического анализов впервые проведен расчет составных частей 15-и продуктивных горизонтов из 7-и бентонитовых месторождений Таджикистана, выведены химические формулы монтмориллонитов, оценены молекулярные массы их элементарной ячейки, установлен качественный и количественный состав сопутствующих солей и обменных катионов. Установлено, что в образцах бентонитов тетраэдрическая координация элементарной ячейки монтмориллонита целиком осуществляется атомами кремния, в то время как в заполнение октаэдрической координации наряду с ионами алюминия участвуют ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,

$Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ , что обуславливает неуравновешенность зарядов всей элементарной ячейки отрицательными зарядами, компенсируемых натрий или кальциевыми обменными катионами.

Изучена применимость бентонитов в виноделии и показано, что их сорбционная эффективность к компонентам вызывающих помутнение вин, в существенной степени зависит от их плотности и степени набухания, содержания щелочных и щелочноземельных элементов, которые в свою очередь определяются составом фаз и содержанием монтмориллонита. Бентониты, с наиболее эффективными адсорбирующимися свойствами, выявлены в месторождении Султонабад, Топкок и Шаршар.

Впервые для предотвращения помутнения и стабилизации прозрачности вин, синтезированы и использованы сополимеры N-винилпирролидона с мономерами винил- и изопропенилэтилтриметилпиперидола. Премонстрирована их высокая адсорбирующая и комплексобразующая активность по отношению к фенольным и пектиновым веществам, белкам и в особенности к ионам железа (III), что позволяет рекомендовать их в качестве универсального средства предотвращающего помутнение вин.

**Практическая значимость работы.** Разработанные в ходе исследования аналитические и физико-химические способы определения компонентов коллоидных помутнений вин могут быть использованы при составлении нормативных документов в качестве методики контроля состава исходных, промежуточных и конечных продуктов виноделия. Сведения, полученные при изучении состава бентонитовых глин и структуры монтмориллонитов, могут быть использованы для разработки способов активирования их для применения в различных отраслях пищевой промышленности. Использование гидрогелей N-винилпирролидона и этилпиперидола в качестве высокоэффективных адсорбирующих средств, расширяет круг синтетических полимеров для создания новых оклеивающих веществ в виноделии. Разработанные технологические схемы осветления и стабилизации вин, с использованием местных бентонитов и полимерных материалов могут быть рекомендованы для широкого внедрения в винодельческих предприятиях Республики, что приведет к экономической эффективности более 67 млн. таджикских рублей.

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 8-и публикациях, включающих 2-а тезиса докладов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на Международной конференции "Координационные соединения и аспекты их



применения" (Душанбе, 1996г.); на юбилейной конференции, посвященной 100-летию академика К.И. Сатпаева «Вопросы геологии и технологии минерального сырья Республики Таджикистан» (Душанбе, 1999г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследования и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, иллюстрирована 33 рисунками и 16 таблицами. Список цитируемой литературы включает 161 наименование.

Литературный обзор – составляет первую главу диссертации, где приводится анализ исследований отечественных и зарубежных ученых по рассматриваемым проблемам.

В экспериментальной части приведены характеристики исходного сырья, методики анализа компонентов коллоидных и кристаллических помутнений, методика синтеза линейных и сетчатых сополимеров.

В третьей главе приводятся результаты исследования и их обсуждение. В приложении приводится акт внедрения и протокол дегустационной комиссии.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе были использованы виноградные вина, находящиеся в различной стадии готовности к разливу: ординарное крепкое вино "Памир" (ГОСТ 7208-84), выработанное в 1993г. (П13) и 1995г. (П15), крепкое вино "Портвейн Таджикский", выработанное в 1993г. (Т93) 1995г. (Т95), и белое десертное вино "Арал", выработанное в 1993г. (А93). Отдельные ранние исследования были выполнены с использованием вина "Памир", "Красное десертное" и "Душанбе", выработанные в 1991г.

### 1. АНАЛИЗ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ КОЛЛОИДОВ В ВИНЕ И ИХ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ

Для определения содержания веществ, являющихся потенциальными мутьобразующими компонентами, нами проводилось разделение коллоидов вин согласно схеме представленной на рис. 1. Для этого грубодисперсные фазы, растворимые в разбавленной HCl, выделяли путем центрифугирования (Ц1), тонкодисперсные - гель-фильтрацией на сефадексе G-50 (ГФ), повторным центрифугированием после выдерживания в различных периодах времени (Ц2), ультрафильтрацией на мембране УФМ-50н (УФ) (Табл.1).

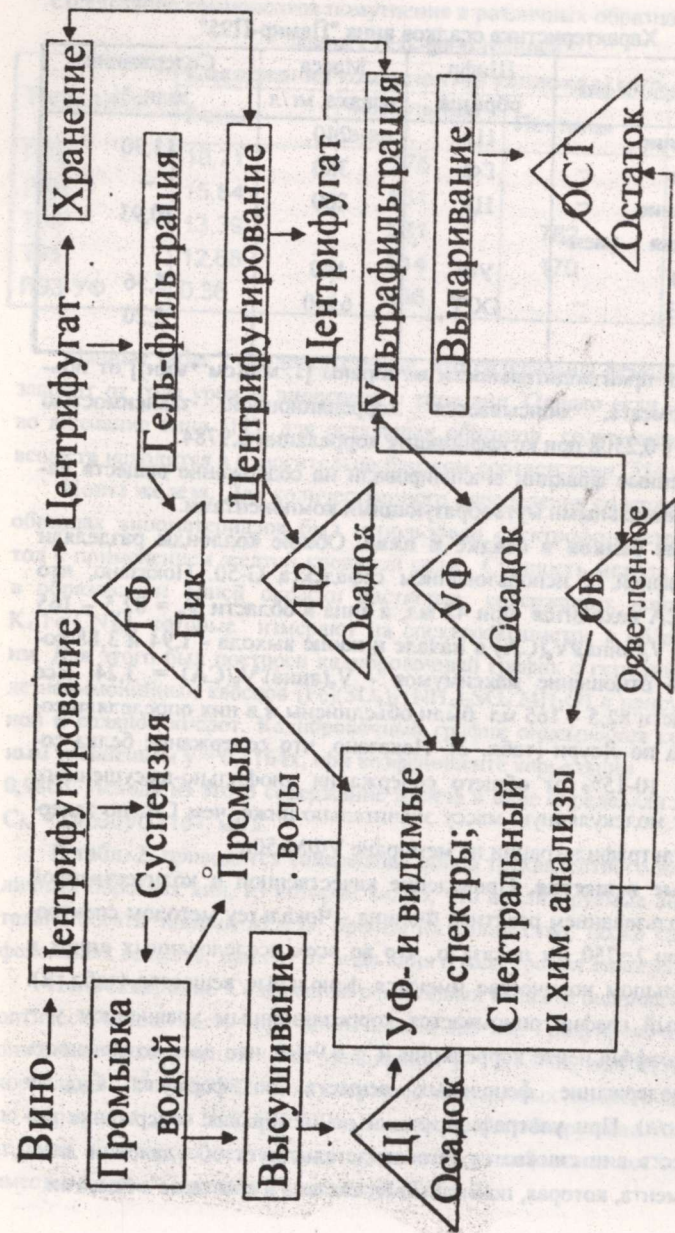


Рис.1. Схема разделения и изучения компонентов вина



Таблица 1.

## Характеристика осадков вина "Памир-П95"

Способы разделения фаз	Шифр образца	Масса осадка, мг/л	Содержание золи, %
Центрифугирование	Ц1	240	11,30
Гель-фильтрация	ГФ	380	—
Центрифугирование	Ц2	200	10,93
Ультрафильтрация (мембрана УФМ-50г)	УФ	140	5,56
Выпаривание ОВ	ОСТ	6140	5,20

Зависимость производительности мембраны [J, мл/(см<sup>2</sup>·мин)] от объема (V) пермеата, описывается корреляционной зависимостью  $J = -0,0404 \ln(V) + 0,2508$  при коэффициенте корреляции 0,9784.

Все выделенные фракции анализировали на содержание веществ являющихся потенциальными мутовобразующими компонентами.

**Содержание белков в осадке в вине.** Общие коллоиды разделяли гель-хроматографией, с использованием сефадекса G-50. Показано, что объем выхода СА находится при 42 мл, а вина в области  $V_e = 82,5 - 165$  мл. Отношение  $V_e(\text{вина})/V_e(\text{СА})$  в начале и конце выхода - 1,94 и 3,88 соответственно, а отношение максимумов -  $V_e(\text{вина})/V_e(\text{СА}) = 3,24$ . Все фракции в области 82,5 - 165 мл были объединены и в них определяли содержание белка по Лоури (табл. 2). Показано, что содержание белка составляет всего 10-15% от общего содержания лиофильно-высушенного осадка и имеет молекулярную массу значительно ниже, чем СА, но задерживается при ультрафильтрации на мембране УФМ-50н.

**Фенольные вещества.** Проведение качественной и количественной реакций с использованием реактива Фолина - Чокальтеу методом спектрофотометрии при  $\lambda = 750$  нм показало, что во всех исследованных винах в достаточно большом количестве имеются фенольные вещества (табл. 2). (Градуировочный график описывается корреляционным уравнением  $y = 0,0709x$ , при коэффициенте корреляции  $R^2 = 0,9998$ , что дает возможность определить содержание фенольных веществ по формуле:  $C_{\text{фен}} = D_{\text{фен}}/0,0709$ , мг/л). При ультрафильтрации на мембранах содержание фенольных веществ вин снижается, что свидетельствует об удалении лишь той части пигмента, которая, по-видимому, связана в комплексе с белками.

Таблица 2.

## Содержание компонентов помутнения в различных образцах вин, выделенных гель-фильтрацией

Типы вина	Содержание компонентов коллоида, мг/л			
	Белки	Фенольные в-ва	Пектины	Железо (III)
П93	10,71	275	—	27,5
П95	15,54	561	—	—
Т93	13,39	581	782	44,2
Т95	12,68	514	170	27,1
П93-УФ	0,36	446	—	30,9

Данные табл. 2 свидетельствуют, что содержание фенольных веществ зависит от года урожая винограда и типа вин. Однако если не принимать во внимание вино П93, для остальных образцов содержание фенольных веществ находится в относительно близком соответствии (554±41 мг/л).

**Ионы железа.** Для количественного определения содержания Fe(III) в образцах виноматериалов был использован спектрофотометрический метод с применением желтой кровяной соли. Сущность метода заключается в образовании синей окраски растворов, содержащих ионы железа, с  $K_4[Fe(CN)_6]$ , которые измеряют на спектрофотометре в области  $\lambda = 630$  нм. Для этого был построен калибровочный график с использованием железноаммонийных квасцов  $(Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O)$  в присутствии серной и соляной кислот. Калибровочный график описывается корреляционным уравнением  $y = 0,1164x$ , при коэффициенте корреляции  $R^2 = 0,9865$ . Исходя из этого содержание железа в вине определяли по формуле  $C_{Fe} = D(630)/0,1164$ , мг/л.

В табл. 2 приводится содержание ионов трехвалентного железа в различных образцах вин, из которой видно, что анализируемые вина относительно богаты ионами железа, причем их количество, также как белков и фенольных веществ, зависит от вида вина и года урожая винограда.

**Полисахариды.** Содержание пектиновых веществ оценивали, измеряя оптическую плотность при длине волны 535 нм. Градуировочная прямая описывается корреляционным уравнением  $y = 4,7396x$ , при коэффициенте корреляции  $R^2 = 0,9882$ . Концентрацию пектиновых веществ определяли по формуле:  $C_{\text{пек}} = D(535)/4,7396$ . Во всех винах обнаруживается незначительное количество пектиновых веществ, но наибольшее их содержание имеется в вине "Портвейн Таджикский" (Табл. 2).



**Металлы.** Для установления элементного состава осадков, выделенных на различных стадиях осветления вина, проводили их озолерование (табл. 1). Предварительно были сняты дериватограммы образцов осадков, при скорости нагрева 2,5 градуса в минуту до температуры 1000°C. Установлено, что снижение массы образцов начинается при температуре около 100°C, причем процесс более интенсивно протекает в области 190 - 270°C, приводящий к потере массы до 45%. Последующее увеличение температуры до 1000°C приводит к медленному снижению массы достигающей при этом 62%. Зола осадков (табл. 1), выделенных при центрифугировании вин (Ц1 и Ц2), значительно больше, чем остатков при озолерование веществ, полученных при ультрафильтрации (УФ) и выпаривании осветленного вина (ОВ).

В осадке Ц1 в значительном количестве содержатся такие элементы как железо, алюминий и кальций, а во фракции Ц2 и УФ содержание металлов значительно меньше, что дает основание говорить о минеральной природе первого и об органической природе второго. Высокое содержание ионов кальция в осадке Ц2, кальция и алюминия в Ц1, по-видимому, связано с наличием в их составе пектиновых веществ, а ионы калия и натрия — винной кислоты. Значительное содержание кальция и калия имеется также в осветленном вине, что указывает на наличие их виннокислых солей — потенциальных муьобразующих веществ.

Таким образом, исследование различных компонентов коллоидов, с использованием комплекса аналитических и физико-химических методов анализа, свидетельствует о том, что в винах Таджикистана имеются как высокомолекулярные, так и минеральные вещества, являющиеся потенциально опасными с точки зрения муьобразования в готовых изделиях.

Исходя из этого, в настоящей работе проводилось целенаправленное исследование по использованию бентонитов для осветления вин, обращая особое внимание на сырьевые ресурсы, расположенные на территории Республики Таджикистан.

## 2. СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ТАДЖИКИСТАНА

Винодельческая промышленность Таджикистана на протяжении многих лет для осветления выпускаемых местных вин пользуется привозным грузинским асканитом. Сравнительный анализ химико-аналитических, физико-минералогических, опытно-экспериментальных и технологических характеристик ряда источников бентонитовых глин Таджикистана и груз-

зинского асканита, проведенного в Институте геологии АН РТ, показали, что они по монтмориллонитовым составляющим практически мало отличаются друг от друга. Это, и наличие огромного запаса бентонитовых глин в Республике Таджикистан, стимулирует постановку новых исследований по использованию их в различных отраслях народного хозяйства и, в том числе, в отрасли виноделия.

**Расчет состава элементарной ячейки монтмориллонита в бентонитах Таджикистана.** В табл. 3. приводятся данные по химическому составу бентонитов, находящихся на территории Таджикистана. На основании этих данных нами выведены химические формулы монтмориллонитов, рассчитаны возможные примеси веществ, а также качественный и количественный состав обменных ионов.

Для установления минерального составляющего бентонитов и элементного состава их монтмориллонитов, нами было принято во внимание теоретическое соотношение кремния, гидроксильной группы и кислорода равное соответственно 8, 4 и 20. В табл. 4 приводятся химические формулы монтмориллонитов и молекулярные массы элементарной ячейки, без учета обменных катионов и межслоевых вод. Видно, что количество атомов кремния достаточно для полного заполнения тетраэдрической координации элементарной ячейки монтмориллонита, а ионов алюминия недостаточно для компенсации всех отрицательных зарядов атомов кислорода, находящихся в октаэдрической координации и, поэтому вакантные места заполняются ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  и возможно  $K^+$ . Для всех исследованных бентонитов, вакантные места октаэдрического слоя монтмориллонитов до конца не заполняются катионами, что дает возможность значительной вариации атомов алюминия и других ионов по всем возможным октаэдрическим положениям.

Изученные бентониты, кроме монтмориллонита, содержат и другие примеси солей. Так, например, бентониты "Даштибед-948", "Каратаг-875" и "Каратаг-879" обогащены карбонатами кальция, количество которого для некоторых образцов достигает более половины от общей массы. Последние два образца содержат, также, карбонат магния. Содержание карбоната кальция в бентоните "Топпок (П)-983" примерно на порядок меньше, а в остальных образцах карбонаты отсутствуют. Во всех образцах в небольших количествах содержатся сульфиды и соли фосфорной кислоты.

Обменные катионы представлены ионами натрия и кальция и, только в двух случаях ("Топпок (М)-980", Каратаг-875) возможно, участвуют и



Таблица 3.

Химический состав бентонитовых глин<sup>а</sup>

Разрез (месторождение)	№№ проб	Компоненты, %%															Сумма
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Даштибед	948	33,74	0,57	7,98	2,41	0,5	0,06	1,31	25,45	0,25	1,37	26	3,4	22,48	0,05	0,07	99,67
Топкок (П)	983	52,4	0,7	12,92	4,08	0,65	0,05	5,21	5,08	0,42	2,73	14,54	4,2	3,3	0,39	0,78	98,78
Топкок (М)	980	50,88	0,8	15,58	5,24	0,5	0,02	4,08	3,95	0,76	2,45	14,7	5,76	3,3	0,2	0,31	98,96
Каратаг	875	35,04	0,56	9,88	2,67	1,3	0,06	6,1	19	0,3	2,21	23,06	1,28	17,11	0	0,04	100,18
Каратаг	879	29,16	0,37	7,36	1,12	1,08	0,03	6,54	24,22	0,37	1,93	27,26	1,84	23,1	0	0,15	99,44
Султонабад	б/н	51,69	0,22	15,67	4,33	0,29	0	2,97	1,47	1,11	0,41	17,88	8,58	0	3,7	0,03	96,04
Кызымчек	б/н	53,77	0,32	17,1	2,45	0,21	0	4,03	2,66	0,5	0,48	18,2	4,4	0,44	0,55	0	99,72
Истымтау	б/н	61,08	0,22	13,94	2,24	0,25	0	2,89	2,79	0,71	0,76	13,56	4,6	0,11	0,41	0	98,44
Топкок	987	52,56	0,6	11,78	3,86	0,58	0,04	5,71	5,92	0,4	2,73	14,88	3,66	4,4	0,38	0,84	99,06
Каратаг	923	61,76	0,79	11,87	3,44	0,36	0	2,4	0,61	1,04	2,11	7,8	3,72	0	0	0,17	92,18
Шаршар	749	57,44	0,77	15,67	4,48	0,29	0,02	2,33	0,88	0,71	2,86	13,3	5,88	0	0,68	0,06	98,75
Шаршар	969	60,8	0,71	14,72	4,12	0,29	0	2,33	0,88	0,81	2,26	12,46	5,78	0	0,18	0,06	99,38
Шаршар	973	59,18	0,87	15,2	4,3	0,36	0,02	2,33	1,18	0,71	2,41	12,5	6,16	0	0,12	0,31	99,06
Шаршар	989	58,57	0,82	14,72	3,45	1,44	0,05	3,18	5,31	1,11	0,93	9,86	1,9	4,07	0	0,19	99,44
Шаршар	990	63,68	1,01	16,15	2,69	1,08	0,03	2,97	0,59	1,04	3,76	6,44	2,24	0,06	0	0,1	99,44

<sup>а</sup> - Анализы проводились в лаборатории физико-химических анализов Института геологии АН РТ мисс Н.И.Талалуевой с участием автора.

Таблица 4.

Химические формулы монтмориллонитов различного происхождения, расположенных на территории Таджикистана  $[Si_6(OH)_4(Al_xFe_{b+c}Mg_dMn_eTi_fK_g)O_{20}.nH_2O]$  (число атомов на элементарной ячейке)

Разрез (месторождение)	№№ проб	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	K <sup>+</sup>	Сумма		ММ
		а	б	с	д	е	ф	г	катионов	зарядов	
Даштибед	948	2,226	0,434	0,099	0,466	0,012	0,101	0,415	3,753	9,95	734,82
Топкок (П)	983	2,321	0,467	0,083	1,193	0,006	0,080	0,532	4,682	11,78	759,04
Топкок (М)	980	2,882	0,618	0,066	0,493	0,003	0,094	0,000	4,156	12,00	744,60
Каратаг	875	2,654	0,457	0,247	0,883	0,012	0,096	0,000	4,349	12,00	749,54
Каратаг	879	2,376	0,230	0,247	1,685	0,007	0,076	0,000	4,621	12,00	747,35
Султонабад	б/н	2,853	0,503	0,037	0,689	0,000	0,026	0,081	4,189	11,70	740,21
Кызымчек	б/н	2,993	0,273	0,026	0,899	0,000	0,038	0,091	4,319	11,88	736,44
Истымтау	б/н	2,148	0,220	0,027	0,568	0,000	0,022	0,127	3,112	9,92	703,47
Топкок	987	2,109	0,441	0,074	1,304	0,005	0,068	0,530	4,531	11,22	753,30
Каратаг	923	1,809	0,334	0,039	0,466	0,000	0,077	0,349	3,074	9,12	710,21
Шаршар	749	2,568	0,468	0,034	0,487	0,002	0,080	0,509	4,147	11,20	744,92
Шаршар	969	2,279	0,407	0,032	0,460	0,000	0,070	0,380	3,627	11,19	727,28
Шаршар	973	2,417	0,436	0,041	0,472	0,002	0,088	0,416	3,873	11,35	735,87
Шаршар	989	2,365	0,353	0,164	0,652	0,006	0,084	0,162	3,786	10,30	731,15
Шаршар	990	2,387	0,253	0,113	0,560	0,003	0,095	0,603	4,014	10,26	738,67



ионы калия, а для бентонита "Султонабад" исключительно состоят из ионов натрия, в то время как для образца "Даштибед" из ионов кальция.

Таким образом, составные части бентонитов Таджикистана существенно зависят от источника добычи минерала. Бентониты "Топкок", "Султонабад", "Кызымчек", "Истымтау" и группа "Шаршар" в основном состоят из монтмориллонита, в то время как, бентониты "Даштибед", "Каратаг-875" и "Каратаг-879" представляют собой смеси глинистых минералов.

**Экспериментальные данные.** Ряд бентонитов обрабатывали соляной кислотой и титрованием трилоном Б определяли содержание ионов кальция и магния (табл. 5). Для исходных и обработанных кислотой образцов определяли также, плотность и степень набухания (Табл. 6). Из табл. 5 видно, что сходимость экспериментальных данных с расчетными, в особенности суммарных значений содержания, ионов кальция и магния, достаточно хорошая.

Данные табл. 6 свидетельствуют, что для чистого монтмориллонита усредненное значение плотности равно  $2,21 \pm 0,20$  г/см<sup>3</sup>, что совпадает с литературными данными, полученными для бентонитов других стран. Высокие значения плотности для смеси глинистых минералов ("Каратаг-875", "Каратаг-879" и "Шаршар-749"), по-видимому, обусловлены наличием в них карбоната кальция и посторонних частей.

Таблица 5.

Содержание ионов кальция и магния по расчетным и экспериментальным данным для бентонитов различного происхождения

Разрез (месторождение)	№№ проб	Расчетные данные			Экспериментальные данные		
		Ca	Mg	Ca+Mg	Ca	Mg	Ca+Mg
Даштибед	948	8,902	0,701	9,603	9,089	0,655	9,744
Топкок (П)	983	1,491	2,946	4,437	1,814	2,605	4,419
Топкок (М)	980	1,190	1,186	2,376	1,411	2,040	3,451
Каратаг	875	6,094	1,330	7,425	6,790	3,050	9,840
Каратаг	879	8,319	2,107	10,426	8,650	3,270	11,920
Султонабад	б/н	0,000	2,261	2,261	0,530	1,490	2,020
Кызымчек	б/н	0,439	2,327	2,767	0,950	2,020	2,970
Истымтау	б/н	0,495	1,715	2,210	0,996	1,450	2,446

Таблица 6.

Плотность и степень набухания бентонитов до и после обработки соляной кислотой

Разрез (месторождение)	№№ проб	Свойства бентонитов			
		Исходные образцы		После кислотной обработки	
		ρ, г/см <sup>3</sup>	S, мл/мл	ρ, г/см <sup>3</sup>	S, мл/мл
Даштибед	948	2,329	2,891	2,000	3,291
Топкок (П)	983	2,225	3,209		
Топкок (М)	980	2,027	5,209	2,091	3,665
Каратаг	875	3,081	2,081		
Каратаг	879	3,685	6,683	2,338	3,827
Султонабад	б/н	2,143	11,788		2,571
Кызымчек	б/н	2,143	8,429	2,147	4,839
Истымтау	б/н	2,140	9,896	2,266	3,982
Шаршар	749	3,186	2,486		
Шаршар	969	1,924	3,910		
Шаршар	989	2,500	3,754		
Шаршар	990	2,500	1,265		

С ростом содержания обменного иона натрия происходит увеличение степени набухания, хотя этот процесс зависит от состава бентонита, состава обменных ионов и источника добываемого минерала (рис. 2). В случае обменных ионов кальция кривая набухания проходит через ряд максимумов и минимумов, что, по-видимому, связано с гидратацией этих ионов,

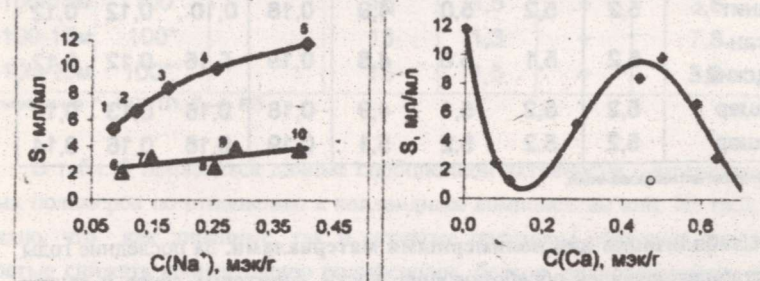


Рис. 2. Зависимость степени набухания бентонитов от содержания в них обменных ионов натрия и кальция.

Топкок-980 (1), Каратаг-879(2), Кызымчек (3), Истымтау (4), Султонабад (5), Каратаг-875 (6), Топкок-983 (7), Шаршар-749 (8), Шаршар-989 (9), Шаршар-969 (10).



имеющих заданную конфигурацию и определяющих размещению молекул воды на адсорбирующих поверхностях.

Таким образом, степень набухания бентонитов Таджикистана существенно зависят от природы и содержания обменных ионов. В целом, они являются менее активными, чем монтмориллониты грузинского асканита, хотя некоторые из них, например, бентонит "Султонабад" по набухающей способности даже превосходит лучшие образцы монтмориллонитов.

### 3. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ ВИН БЕНТОНИТАМИ И СЕТЧАТЫМИ ПОЛИМЕРАМИ.

**Осветление вин бентонитами.** Технология приготовления вина предусматривает обязательное его осветление, так как последнее является одним из важных циклов производственного процесса, улучшающим не только внешний товарный вид вина, но и его качество. Основными требованиями, предъявляемыми к бентонитовым глинам в технологическом процессе осветления вин, являются его нейтральность к титруемой кислотности и активность в снижении их оптической плотности (Табл. 7.). Отсутствие изменения величины титруемой кислотности и увеличение степени прозрачности вин свидетельствует об улучшении качества вина.

Таблица 7

Влияние бентонитовых глин на титруемую кислотность и степень осветления вина "Душанбе"

Типы бентонитов	Титруемая кислотность				Оптическая плотность			
	исходного	оклеенного в течение			исходного	оклеенного в течение		
		2 час.	1 сут.	7 сут.		2 час.	1 сут.	7 сут.
Асканит*	5,2	5,2	5,0	4,9	0,18	0,10	0,12	0,12
Султан-абадский	5,2	5,1	5,0	4,8	0,19	0,16	0,12	0,12
Шаршар	5,2	5,2	5,1	4,9	0,18	0,16	0,13	0,12
Шаршар*	5,2	5,2	5,2	5,1	0,19	0,18	0,16	0,14

\* Химически активированный.

**Стабилизация вин полимерными материалами.** За последние годы для стабилизирующей обработки вина, виски, фруктовых соков и других напитков предложен ряд полимеров, способных адсорбировать отдельные полифенольные компоненты и удалить их из напитка вместе с используемым сорбентом. С этой целью применяются, в частности, полиамиды (по-

лигексаметиленадипинамид), поливиниллактамы (N-поливинилпирролидон) и другие полимеры.

Учитывая, что все перечисленные полимеры относятся к азотсодержащим, можно ожидать проявление аналогичных свойств и у полимеров этинилпиперида, которые в своей структуре кроме атома азота содержат ряд функциональных групп являющихся потенциальными центрами адсорбции коллоидных компонентов вин. Исходя из этого, нами был специально синтезирован ряд линейных и сетчатых сополимеров на основе 4-винилпиридина (4-ВП), винил- (ВЭП) и изопропенилэтилтриметилпиперида (ИПЭТП), N-винилпирролидона (N-ВП), и зашифрованы в виде "П", "В" и "И" соответственно. В табл. 8 после буквенных обозначений дается содержание этих мономеров в исходной реакционной смеси и количество сшивающего агента (БИС – метилен-бис-акриламид), отнесенные в процентах к сумме мономеров. Путем йодметилирования сополимеров были получены водорастворимые и водонабухающие производные, которые обозначены буквой "м", а в столбце  $\text{CH}_3\text{I}$  - знаком плюс.

Таблица 8

Соотношение исходных компонентов для синтеза гидрогелей

Шифр	ВЭП	N-ВП	БИС	ДАК	$\text{CH}_3\text{I}$	S, мл/г
B20м	20	80			+	водор-рим
B20-3м	20	80	3	1,5	+	17,1
B20-3	20	80	3	1,5	-	8,4
B50-2м	50	50	2	1,5	+	24,3
B50-3м	50	50	3	1,5	+	13,2
B100-15м	100		15	1,5	+	3,6
И100-15м	100*		15	1,3	+	7,8
П100-15м	100**		15	1,5	+	3,3

Примечание \* - ИПЭТП, \*\* - 4-ВП

В табл. 9 приводятся данные сорбционной активности синтезированных полимеров по отношению к коллоидным компонентам вин. Из табл. 9 видно, что как линейные, так и сетчатые полимеры обладают способностью снижать концентрацию полифенолов, белков, полисахаридов и ионов трехвалентного железа. При выбранной концентрации полимеров содержание ионов железа в винах снижается более чем на порядок, а полисахаридов почти на два порядка. В этих же условиях концентрация полифенолов в винах уменьшается в два раза.



Таблица 9  
Сорбционная активность полимерных гидрогелей по отношению к коллоидным компонентам вин\*

Шифр	Поли-фен.	Белки	Полисах.	Железо
Контроль	606,5	15,54	782	44,24
В20м	490	Не об-нар	55,25	
В20-3м	325	Не об-нар		
В20-3	425			
В50-2м	340			
В50-3м	405	Не об-нар	8,5	
В100-15м				4,30
И100-15м				3,01
П100-15м				3,44

\* - Концентрация полимера 0,5 г/л.

тивности, в случае осветляемых полимеров приводеит, также к сокращению стадий технологических процессов.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ БЕНТОНИТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСВЕЩЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВИН

Различные виды технологической схемы оклейки вин, с использованием бентонитов и полимерных гидрогелей приводятся на рис. 3 и соответственно к ним прилагаются два вида аппаратно-технологических схем. В состав оборудования предельно простого для осветления вин с использованием бентонита входит фильтр-пресс, пастеризатор, резервуар для приготовления раствора желатина, поливинилпирролилона (ПВП) и двуводная тринафтороуксидная соль нитрилодигидрофосфоновой кислоты (НДФ), насос-дозаторы, резервуар для приготовления рабочего раствора бентонита и емкость для выдержки оклеенного винона материала. Для удаления бентонита и схемы 1Б включен пастеризатор, а по схеме 2Б удалются полифенольно-белковые комплексы, избыток фенольных веществ и кислот полисахаридов, а отдельные конденсированные полифенолы с помощью ПВП и бентонита. Для деметаллизации, наиболее эффективным средством является НДФ, которая практически полностью осаждает железо из всех типов вин.

Таким образом, совокупность полученных результатов по применению местных бентонитов и синтезированных полимерных материалов для очистки и стабилизации красочности вин, несомненно, свидетельствует о высокой их эффективности.

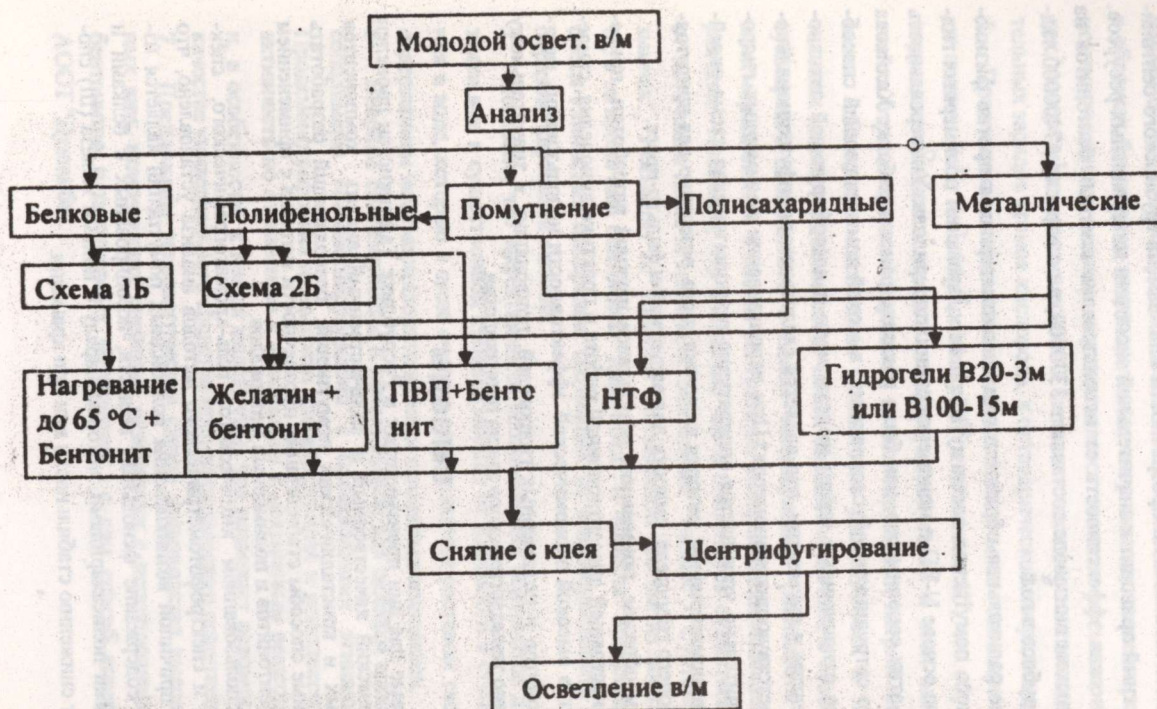


Рис. 3. Технологическая схема осветления и стабилизации вин с использованием бентонита и полимерных гидрогелей



Таким образом, использование местных бентонитов совместно с другими оклеивающими материалами, включая НТФ, приводит к полному осветлению и стабилизации прозрачности вин. Замена грузинского бентонита на местный приводит к значительной экономии материальных ресурсов. Экономическая эффективность от использования местных бентонитов на Душанбинском винзаводе составляет 3370000, а по отрасли 67400000 таджикских рублей в год.

Более радикальная обработка вин и виноматериалов против физико-химического помутнения достигнута при использовании полимерных гидрогелей на основе N-ВП и мономеров этинилпиперида. Универсальность действия этих сополимеров, как было показано ранее в работах Халикова Д.Х. и его сотрудников, обусловлена их высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам железа, меди и адсорбирующей активностью к белкам и пигментам, что является следствием полифункциональности соответствующих мономеров. При использовании полимерных гидрогелей значительно упрощается аппаратурно-технологическая схема оклейки вин и виноматериалов, которая включает лишь резервуар для приготовления рабочего гидрогеля, емкость для выдержки и фильтр-пресс.

Таким образом, применение результатов научной разработки, приведенной в настоящей диссертационной работе в практике виноделия, свидетельствует о высокой экономической эффективности использования местных бентонитов и полимерных гидрогелей, приводящих к значительному сокращению технологического цикла производства.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые для вин производимых в Республике Таджикистан проведен систематический качественный и количественный анализ компонентов коллоидных и кристаллических помутнений, позволяющий разработать эффективные способы стабилизации прозрачности напитка с применением местных бентонитов и полимерных материалов.
2. С использованием химического, гель-хроматографического, спектрального и спектрофотометрического методов анализа установлено, что основной причиной возникновения коллоидных помутнений является избыточное содержание фенольных веществ, ассоциированных с белками и пектиновыми полисахаридами, которые наряду с ионами железа (III) способствуют снижению стабильности вин при хранении.

3. Впервые на основании минералогического и химического анализов проведен расчет составных частей 15-и продуктивных горизонтов из 7-и бентонитовых месторождений, выведены химические формулы монтмориллонитов, оценена молекулярная масса их элементарной ячейки, установлен состав сопутствующих солей и обменных катионов. Показано, что в образцах бентонитов тетраэдрическая координация элементарной ячейки монтмориллонита целиком осуществляется атомами кремния, в то время как, содержание ионов алюминия недостаточно для компенсации отрицательных зарядов атомов кислорода, в октаэдрической координации.

4. Предложены схемы заполнения вакантных мест октаэдрической сетки ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  и возможно  $K^{+}$ , что обуславливает неуровновешенность зарядов октаэдрической сетки и всей элементарной ячейки отрицательными зарядами, компенсируемыми натрий или кальциевыми обменными катионами. Совпадение рассчитанных и экспериментальных данных по количеству ионов кальция и магния, в особенности их суммарного содержания, в целом подтверждают реальность структуры монтмориллонитов и состав бентонитов, которые были положены в основу расчета. Показано, что составные части бентонитов существенно зависят от источника добыча минерала. Бентониты "Топпок", "Султонабад", "Кызымчек", "Истымтау" и "Шаршар" в основном состоят из монтмориллонита, в то время как, бентониты "Даштибед" и "Каратаг" представляют собой смеси глинистых минералов, состоящих из монтмориллонита и, главным образом, карбоната кальция.

5. Показано, что эффективность использования бентонитов для стабилизации вин в существенной степени зависит от плотности и степени набухания в воде, которые в свою очередь определяются составом твердых фаз и содержанием монтмориллонита в смеси глинистых минералов.

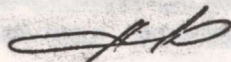
6. Впервые синтезированы и использованы для оклейки виноматериалов сополимеры N-винилпирролидона с производными этинилпиперида. Продемонстрирована их высокая адсорбирующая и комплексообразующая активность по отношению к фенольным и пектиновым веществам, белкам и, в особенности, к ионам железа (III), что позволяет рекомендовать их в качестве универсального средства предотвращающего помутнение вин.

7. Предложены технологические схемы производства высококачественных вин, включающих операции оклейки с использованием местных бентонитов и полимерных материалов, а сам способ внедрен на базе АООТ "Душанбе".



Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Хушматов А.Т., Халиков Д.Х. О стабильности виноградных вин. // Докл. АН Респ. Тадж. -1996. -Т.39. -№1-2. -с.73-78.
2. Халиков Д.Х., Хушматов А.Т., Кариев А.Р. Исследование сорбционных свойств местных бентонитов при освещении виноматериалов. // Докл. АН Респ. Тадж. -1996. -№1-2. -Т.39. -с.45-47.
3. Хушматов А.Т., Кариев А.Р. Исследование сорбционной активности местных бентонитов при оклейке виноматериалов. // "Координационные соединения и аспекты их применения". Междунар. науч. конф. Тез. докл. - Душанбе. ТГНУ. -1996. -с.85.
4. Хушматов А.Т., Кариев А.Р., Джамалов А.А., Юнусов М.Ю. Таджикские бентониты - прекрасные осветители вин. // Информационный листок. НППЦентр МЭ и ВЭС РТ. -1996. №65-96
5. Кариев А.Р., Джамалов А.А., Комилов Д.К., Улмасова Б.Т., Хушматов А.Т. Маджидов Н.М. Бентониты и их использование в народном хозяйстве. // Рекламно-информационный буклет. Душанбе - 1997
6. Хушматов А.Т., Кариев А.Р., Халиков Б.Д. Влияние содержания щелочноземельных элементов на сорбционные и гелеобразующие свойства бентонитов. // В сб. "Вопросы геол. и технол. минер. сырья РТ. Душанбе. - 1999. с.105-107.
7. Халиков Д.Х., Хушматов А.Т. Стабилизация прозрачности вин сополимерами этинилпиперидола. // Докл. АН Респ. Тадж. -2000. -Т.43. -№1. -с.30-35.
8. Халиков Д.Х., Хушматов А.Т., Кариев А.Р. Химический состав бентонитов Таджикистана и возможные формулы их монтмориллонитовых составляющих. // Докл. АН Респ. Тадж. -2000. -Т.43. -№1. -с.36-41.



Заказ 2275. Тираж 70. Объем 1,25 п.л.  
 Подписано к печати 25.09.2000 г.  
 г. Душанбе АОТ "Матбуот"