

*А.С.Макаров, д.т.н., профессор, зав. лабораторией игристых вин,
Д.В.Ермолин, м.н.с. лаборатории игристых вин,
В.Г.Гержикова, д.т.н., профессор, нач. отдела химии и биохимии вина,
Д.Ю.Погорелов, м.н.с. отдела химии и биохимии вина,
В.А.Загоруйко, д.т.н., профессор, член-корр. УААН, зам. директора
по научной работе (виноделие)*
Национальный институт винограда и вина «Магарач»

О ВЛИЯНИИ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТАНИНОВ И БЕЛКОВ

Известно, что кислотность вин является одним из основных показателей их химического состава и вкусовых признаков. Из органических кислот в вине преобладающими являются яблочная и винная, перешедшие из винограда, а также молочная и янтарная, образующиеся в результате яблочно-молочного и спиртового брожений. В незначительном количестве присутствуют щавелевая и лимонная кислоты. На соотношение яблочной и винной кислот оказывают влияние расположение региона произрастания винограда, а также климатические условия года [1].

Одной из главных отличительных особенностей шампанских виноматериалов является более высокая массовая концентрация органических кислот ($6-10 \text{ г/дм}^3$) и как следствие - более низкое значение рН (2,8-3,2) [2].

Кислотность влияет на склонность виноматериалов к коллоидным помутнениям и железному кассу [3].

В процессе производства игристых вин против необратимых коллоидных помутнений наиболее часто использу-

В результате проведенных исследований на модельных растворах и винноматериалах установлено, что при увеличении массовой концентрации органических кислот в среде, а как следствие - понижении величины рН эффективность взаимодействия танинов с белками снижается. Разработана технологическая схема осветления и стабилизации виноматериалов для производства белых игристых вин с разной концентрацией органических кислот.

ется технологическая схема, включающая обработку танином, рыбьим клеем и бентонитом [4].

Анализ литературных источников [5-9] показал, что на процесс оклейки виноматериалов оказывает существенное влияние их кислотность. Отмечается, что чем выше значение рН, тем быстрее флокулирует и оседает бентонитовая суспензия [10, 11].

Кроме того, на образование танино-белкового комплекса также влияет большое количество разнообразных факторов, наиболее важными из которых являются: природа, структура танина и белка, их относительные концентрации в растворе, а также физико-хи-

мическое состояние среды, где происходит их взаимодействие (рН, ионная сила, температура, содержание спирта и ионов металлов переменной валентности) [12-14].

Таким образом, большой практический интерес представляет изучение влияния кислотности среды на процесс взаимодействия танинов с белками.

Материалами исследований являлись препараты танина Клар, яичного альбумина отечественного производства (молекулярная масса 43 кДа, изоэлектрическая точка рН 4,8), рыбьего клея Кристаллин, винная и яблочная кислоты, виноматериалы из винограда сорта Алиготе урожая 2008 г.

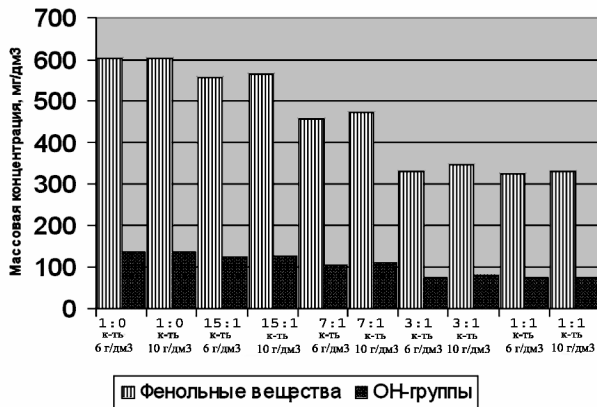


Рис. 1. Динамика массовой концентрации фенольных соединений и пирогалловых гидроксильных групп при взаимодействии танина с альбумином при различных массовых концентрациях титруемых кислот.

Модельные смеси представляли собой водно-спиртовые растворы (объемная доля этилового спирта 10%), соотношение танин:белок в которых составляло 1:0, 15:1, 7:1, 3:1, 1:1. При этом доза внесенного танина составляла 100 мг/дм³.

Все образцы анализировали по общепринятым в виноделии методикам [15]. Определяли следующие физико-химические показатели: массовую концентрацию фенольных веществ, величину pH [15], массовую концентрацию пирогалловых гидроксильных групп [9]. Проводили органолептическую оценку виноматериалов. Все опыты проводили в 3-5 повторностях.

Для изучения влияния массовой концентрации органических кислот на процесс взаимодействия танинов с белками были приготовлены модельные водно-спиртовые растворы двух видов – с массовой концентрацией органических кислот 6 и 10 г/дм³. Массовую концентрацию органических кислот варьировали путем внесения навески винной и яблочной кислот в равных пропорциях.

Анализ полученных результатов (рис.1) показал, что при более высокой массовой концентрации органических кислот (10 г/дм³) взаимодействие танин: белок происходит менее эффективно, чем при более низкой (6 г/дм³).

В результате математического анализа установлена значимая коррелятивная связь между уменьшением массовой концентрации пирогалловых гидроксильных групп и суммой фенольных

веществ ($r=0.95$). Таким образом, чем ближе в растворе соотношение танин : белок к 1, тем полнее происходит флокуляция.

Следующим этапом исследований стало изучение влияния величины pH среды на взаимодействие танина и белка. Для этого были приготовлены модельные водно-спиртовые растворы, которые подкисляли раствором винной кислоты до величины pH 2,8;

3,2; 3,6.

Установлено, что при повышении величины pH среды массовая концентрация фенольных веществ и пирогалловых гидроксильных групп снижается (рис.2 и 3), что свидетельствует об увеличении эффективности взаимодействия танина и альбумина.

Выявлено, что при величине pH среды 2,8 наблюдается помутнение раствора танин:белок, однако не наблюдается флокуляция, а при величинах pH 3,2 и 3,6 по истечении времени происходит четкое расслоение раствора на осветленную часть и осадок.

Аналогичные данные получены при моделировании системы, объектами в которой являлись рыбий клей и танин.

Изучение эффективности взаимодействия танинов и белков в зависимости от кислотности среды проводили на винноматериале Алиготе. Для получения более четких зависимостей в винноматериал вносили высокую дозу танина (100 мг/дм³), соотношение танин:белок (рыбий клей), задаваемых в винноматериале составляло 3:1 и 1:1. Массовая концентрация органических кислот в винноматериале составляла 6 г/дм³. Массовую концентрацию органических кислот в винноматериале увеличивали путем внесения 4 г/дм³ винной и яблочной кислот в равных пропорциях. Полученные результаты опыта приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вариант опыта	Величина pH	Соотношение внесенных танин: белок	Массовая концентрация фенольных веществ, мг/дм ³
Контроль 1 (Алиготе)	3,00	-	229
Контроль 2 (Алиготе + 2 г/дм ³ винной кислоты + 2 г/дм ³ яблочной кислоты)	2,85	-	229
Опыт 1 (Алиготе)	3,00	3:1	303
Опыт 2 (Алиготе + 2 г/дм ³ винной кислоты + 2 г/дм ³ яблочной кислоты)	2,85	3:1	318
Опыт 3 (Алиготе)	3,00	1:1	264
Опыт 4 (Алиготе + 2 г/дм ³ винной кислоты + 2 г/дм ³ яблочной кислоты)	2,85	1:1	309

Влияние массовой концентрации органических кислот и соотношения вносимых препаратов на концентрацию фенольных веществ в винноматериале

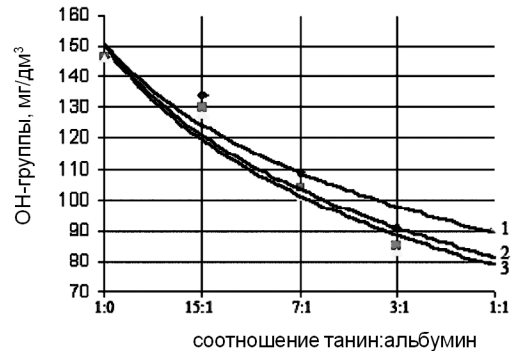


Рис. 2. Изменение массовой концентрации пирогалловых гидроксильных групп при взаимодействии танина с альбумином в зависимости от величины pH среды: 1 – pH 2,8; 2 – pH 3,2; 3 – pH 3,6.

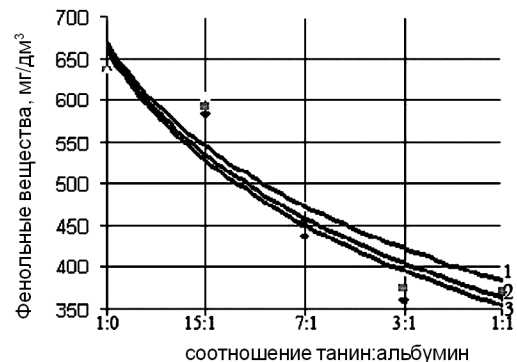


Рис. 3. Изменение массовой концентрации фенольных веществ при взаимодействии танина с альбумином в зависимости от величины pH среды: 1 – pH 2,8; 2 – pH 3,2; 3 – pH 3,6.

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что в винноматериале с большей массовой концентрацией органических кислот (опыты 2 и 4) взаимодействие фенольных веществ и рыбьего клея происходит менее эффективно, чем в опытах с меньшей массовой концентрацией органических кислот (опыты 1 и 3). Это подтверждает данные, полученные на модельных растворах.

Таким образом, результаты исследований, полученные на модельных растворах, подтверждаются данными, полученными при обработке винноматериалов. Это свидетельствует о том, что при обработке винноматериалов для производства белых игристых вин препаратами танинов в сочетании с оклеивающими веществами эффективность взаимодействия танинов с белками снижается с повышением кислотности среды и вносимые препараты танинов будут менее полно образовывать нерастворимые комплексы с белками вина и, как следствие, оставаться в винноматериалах в растворимых формах, тем самым снижая органолептические показатели и коллоидную стабильность. Для подтверждения этого нами выбраны винноматериалы Алиготе урожая 2008 г., с различной массовой концентрацией титруемых кислот (6, 8 и 10 г/дм³). Винноматериалы были обработаны по классической схеме: танин>рыбий клей>бентонит. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Анализ данных, представленных в

Таблица 2

Физико-химические показатели и органолептическая оценка виноматериалов, обработанных по разным схемам

Вариант опыта	Величина pH	Массовая концентрация фенольных веществ, мг/дм ³	Таниновый тест, ф. е.	Дегустационная оценка, балл
<i>Массовая концентрация органических кислот 6 г/дм³</i>				
Контроль (без обработки)	3,00	179	5,91	8,00
РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	3,00	153	0,82	7,80
Т(5 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	3,00	163	0,87	7,90
Т(10 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	3,00	177	1,07	7,95
Т(15 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	3,00	179	0,82	7,95
Т(20 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	3,00	181	0,97	7,80
<i>Массовая концентрация органических кислот 8 г/дм³</i>				
Контроль (без обработки)	2,90	182	6,71	7,80
РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,90	170	0,82	7,70
Т(5 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,90	179	1,02	7,80
Т(10 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,90	186	0,97	7,80
Т(15 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,90	191	0,53	7,75
Т(20 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,90	199	0,78	7,70
<i>Массовая концентрация органических кислот 10 г/дм³</i>				
Контроль (без обработки)	2,85	197	6,38	7,70
РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,85	186	0,92	7,75
Т(5 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,85	202	0,18	7,80
Т(10 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,85	204	0,53	7,75
Т(15 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,85	204	0,48	7,65
Т(20 мг/дм ³)→РК(20 мг/дм ³)→Б(1 г/дм ³)	2,85	210	0,63	7,65

* Т – танин, РК – рыбий клей, Б – бентонит.

табл. 2, показывает, что обработка виноматериала по схеме рыбий клей → бентонит приводит к его стабилизации против необратимых коллоидных помутнений. Массовая концентрация фенольных веществ снижается на 15% (при массовой концентрации органических кислот в виноматериале 6 г/дм³), 7% (при массовой концентрации органических кислот в виноматериале 8 г/дм³) и на 5,5% (при массовой концентрации органических кислот в виноматериале 10 г/дм³). Обработка виноматериала по схеме танин → рыбий клей → бентонит также эффективна для стабилизации против необратимых коллоидных помутнений, при этом происходит пропорциональное увеличение массовой концентрации фенольных веществ по мере увеличения концентрации вносимого танина.

Внесение танина в схему обработки виноматериалов с массовой концентрацией органических кислот 10 г/дм³ повышает эффективность обработки против необратимых коллоидных помутнений. На наш взгляд, это связано с тем, что при высокой кислотности происходит взаимодействие танинов и белков, однако не происходит флокуляции, и внесенная после суспензия бентонита выводит нерастворимые комплексы, находящиеся в объеме, в осадок, что способствует более полному удалению белка из виноматериала. При массовой концентрации органических кислот 6 г/дм³ происходит флокуляция танино-белкового комплекса и эффект его осаждения суспензией бентонита проявляется меньше, чем при более высокой кислотности.

Органолептическая оценка показала, что внесение в схему обработки определенных доз танина улучшает качество обработанного виноматериала. Так, в виноматериале при массовой концентрации органических кислот 6 г/дм³ наиболее эффективными вариантами обработки являются те варианты, в которых массовая концентрация вносимого танина составляла 10 мг/дм³, при массовой концентрации органических кислот 8 г/дм³ – также 10 мг/дм³, а при массовой концентрации органических кислот 10 г/дм³ – 5 мг/дм³. Увеличение же дозы танина выше приведенных приводит к появлению грубости во вкусе и снижению коллоидной стабильности.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: при увеличении массовой концентрации органических кислот в среде и, как следствие, понижении величины pH эффективность взаимодействия танинов с белками снижается. На основании результатов проведенных обработок виноматериала разработаны технологические схемы обработки виноматериалов, в которых рекомендованное соотношение вносимых препаратов танина к препаратам рыбьего клея составляет 1:4-1:2 при массовой концентрации органических кислот 8-10 г/дм³ и 1:2 - при массовой концентрации органических кислот 6-8 г/дм³. Данные соотношения вносимых препаратов танина и рыбьего клея в комплексе с бентонитом обеспечивают эффек-

тивное осветление и стабилизацию виноматериала к необратимым коллоидным помутнениям, при минимальных изменениях органолептических показателей.

При обработке виноматериалов, предназначенных для производства белых игристых вин, может быть рекомендована схема танин → рыбий клей → бентонит, отношение концентраций вносимых в виноматериал препаратов танина к рыбьему клею должно составлять: 1:4-1:2 при массовой концентрации органических кислот 8-10 г/дм³ и 1:2 - при массовой концентрации органических кислот 6-8 г/дм³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лутков И.П. Совершенствование методов контроля качества игристых вин: Дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07. – Ялта, 2004. – 130 с.
2. Ходаков А. Л. Совершенствование технологии белых игристых вин на основе разработки критериев пригодности сорта винограда: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ялта, 2005. – 21 с.
3. Handbook of Enology. The Chemistry of wine: Stabilization and treatments/ by Riberau-Gayon P. Glories Y. – 2006. – V.2. – 450 p.
4. Макаров А. С. Производство шампанского/ Под ред. Валушко Г.Г. – Симферополь: Таврида, 2008. – 416 с.
5. Стабилизация виноградных вин/ Г. Г. Валушко, В. И. Зинченко, Н. А. Мехузла. Изд. 3-е, доп. – Симферополь: Таврида, 2002. – 208 с.
6. Арпентин Г.Н. Основы технологии столовых вин с повышенной пищевой ценностью и их медико-биологическая оценка: Дис. ... д-ра техн. наук. – Ялта, 1994. – С. 110-115.
7. Porter L., Woodruffe J. Haemanalysis. The

relative astringency of proanthocyanidin polymers // Phytochemistry. – 1984. – V.23. – № 6 - pp.1255-1256.

8. Jaeger H. Les tanins mis a l'йpreuve // La Vigne. – 1999. – 102, №9. – pp.47-48.

9. Шаралова Т.А. Разработка методов оценки и способа активации танина для стабилизации белых столовых вин.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Ялта, 2004. - 18 с.

10. Saurage F., Bach B. Proteins in whit wines: Thermo-sensitivity and differential adsorption by bentonit//Food Chemistry. – 2009. – V.118. – N 1. – pp. 26-34.

11. Sun X., Li C. Absorption of Protein from model wine Solution by Different Bentonites// Chines journal of Chemistry. – 2007. – V. 15. – N 5. – pp. 632-638.

12. О взаимодействии препаратов танина и желатина нового поколения/ Чурсина О. А., Гержикова В. Г., Загоруйко В.А., Гниломедова Н. В., Михеева Л. А.// Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2008. № 4. – С. 20-22.

13. Batista L. Monteiro S. The complexity of protein haze formation in wines//Food Chemistry. – 2009. – V.112. – N 1. – pp. 169-177.

14. Fontion H. Saucier C. Effect of pH, ethanol and avidity on astungency and bitterness of grape seed tannin oligomers in model wine solution//Food Quality and Preference. – 2008. – V.19. – N3. – pp. 286-291.

15. Методы техникохимического контроля в виноделии /Под ред. В. Г. Гержиковой. - Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.

Поступила 14.09.2009
©А.С.Макаров, 2009
©Д.В.Ермолин, 2009
©В.Г.Гержикова, 2009
©Д.Ю.Погорелов, 2009
©В.А.Загоруйко, 2009