

Н. Стоянов ,

П. Митев ,

Х. Спасов ,

А. Чиликов

Университет пищевых технологий

Болгария

И. Мельник

Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, Украина

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСТФЕРМЕНТАТИВНОЙ МАЦЕРАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИН ИЗ КРАСНЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА

*В статье приведены результаты исследований по физико-химическим показателям красных столовых вин из 2-х сортов винограда – Каберне-Совиньон и Мельник-55, полученных с помощью постферментативной мацерации и без нее. Рассмотрены преимущества использования этого метода при получении высококачественных, полных вин с большим потенциалом старения. Изучение процесса мацерации позволит более качественно контролировать технологический процесс получения вин с целью управления им в нужном направлении. Проведена серия лабораторных анализов готового вина по определению объемной доли спирта, массовой концентрации титруемых кислот, общего экстракта, общих фенолов, поли-фенольного индекса, количества антоцианов и танинов, дубильных веществ и цветовых характеристик.*

**Ключевые слова:** красные сорта винограда, высококачественные вина, пост ферментативная мацерация, извлечение фенольных соединений, танины, физико-химические свойства винограда, физико-химические показатели вина, стабильность цвета.

**Введение.** Производство качественных вин с отличным цветом и органолептическими характеристиками из красных сортов винограда требует глубоких знаний по:

- содержанию фенольных соединений;
- способности извлечения составных компонентов из этих сортов;
- правильному выбору технологической схемы производства.

Знание процесса мацерации и его последствий позволит лучше и адекватно контролировать технологический процесс с целью управления им в нужном направлении. Постферментативная мацерация (ПФМ) является методом, с помощью которого можно получить полные, высококачественные вина с большим потенциалом старения [1].

Для производства экспериментальных вин использовали виноград Каберне Совиньон из района деревни Искра (центральная Болгария) и Мельник-55 из района деревни Капатово (юго-западная Болгария). Для вариантов без ПФМ отделяли суло от выжимки при достижении плотности 1000, а для вариантов с ПФМ обеспечивали контакт сула с выжимкой в течение 10 дней. Проведена серия лабораторных анализов готового вина по определению объемной доли спирта, м.к. титруемых кислот, общего экстракта, общих фенолов, полифенольного индекса, количества антоцианов и танинов, дубильных веществ, цветовых характеристик [2, 3]. Вина, полученные с помощью ПФМ, имеют высокую объемную долю спирта, высокую титруемую кислотность, более высокое содержание общего экстракта и более высокую концентрацию общих фенольных соединений.

Фенольные соединения определяют различия между красными и белыми винами, особенно в отношении цвета и вкуса красных вин. Их молекулы получают из разных частей виноградного кластера и извлекаются в процессе винификации. Фенольные соединения в винограде находятся в основном в семенах и кожце [5]. Фенолы в кожце винограда находятся в вакуолях клеток, которые связаны с белками внутри тонопластов или благодаря гликозидной связи полисахаридов клеточной стенки. Эти соединения освобождаются, когда клетки лизируются [4]. Во время созревания ягод фенолы перемещаются из вакуоли к внешнему эпидермису, откуда они могут экстрагироваться во время винификации. Антоцианы находятся в кожце красного винограда, а танин содержится в семенах винограда [7].

Экстракция антоцианов и других флавоноидов из винограда зависит от размера их молекул, растворимости и их расположения в винограде. На рис. 1 приведены основные фенольные соединения, извлекаемые в процессе винификации.

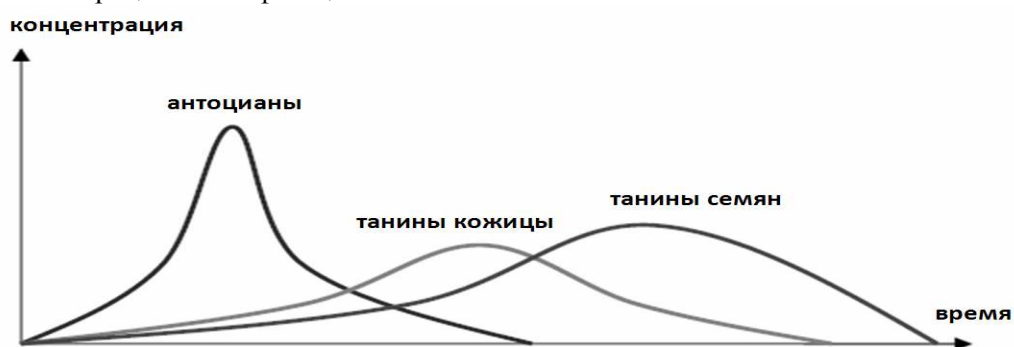


Рис.1 – Последовательность извлечения фенольных соединений во времени [5, 6].

На первом этапе извлекаются антоцианы, фенольные кислоты и флавонолы из кожицы винограда, так как они растворимы в воде [8]. Танины трудно растворяются в воде, поэтому их извлечение благоприятствует увеличению продолжительности контакта с твердой частью и увеличению концентрации этанола в среде. Дубильные вещества из кожицы винограда экстрагируются легче и быстрее, чем из виноградных семян. Это объясняется тем, что танины в кожице слабее связаны и у них меньше молекулярный вес, чем в семенах [4]. Дубильные вещества извлекаются из кожицы в течение 24 часов, а из семян – в течение 2-3 недель. Из этих данных следует, что продолжительность мацерации влияет главным образом на извлечение дубильных веществ из виноградных семян.

ПФМ длится от 4 суток до 4 недель и проходит при температуре от 15 °С до 35 °С, в зависимости от вида вина, которое производится. Во время этого процесса из твердых частей винограда передвигаются легко растворимые в алкогольной среде компоненты. Из этого следует, что ПФМ более направлена на получение экстракции танинов, чем антоцианов. Большое влияние на эффект ПФМ имеет концентрация этанола в среде. Гонсалес-Мансано и соавторы [6] доказывают, что оптимальные условия для извлечения танинов в вине получаются тогда, когда концентрация алкоголя составляет более 12,5 %. Некоторые авторы считают, что ПФМ вносит свой вклад в стабильность цвета вина. Это объясняется увеличением извлечения фенольных соединений и их последующей полимеризации (танин-антоциановые комплексы, со-пигментация и т.д.). Также считается, что ПФМ способствует полимеризации танинов, которая, в свою очередь, приводит к получению более сложных, богатых и более округлых вин с большим потенциалом старения [6].

В этом эксперименте период исследования процесса ПФМ составляет 10 суток после достижения плотности 1000. Физико-химические анализы проводились после окончания яблочно-молочнокислого брожения.

**Методы и материалы.** Для получения экспериментальных вин использовали виноград сортов Каберне Совиньон из района деревни Искра и Мельник-55 из области деревни Капатово по 40 кг каждого. Виноград из каждого региона делился на две партии по 20 кг в целях обеспечения контроля образца из каждого сорта вин. Некоторые физико-химические свойства винограда представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Физико-химические свойства винограда**

Сорт винограда	Дата	М.к. сахара, г/100см <sup>3</sup>	М.к. титруемых кислот, г/дм <sup>3</sup> по винной к-те	pH
Каберне Совиньон	28.10.2009	23	7,42	3,24
Мельник-55	15.09.2009	24,8	6,8	3,38

Проведены следующие операции – отделение семян, дробление и сульфитная обработка с дозировкой 40 мг/кг мякоти винограда. Спиртовое брожение начинается при помощи выбранного штамма дрожжей. Брожение проводили при температуре 25-28 °С в полиэтиленовых контейнерах (ПЭТ). Ход процесса контролировался рефрактометрическим методом (на рефрактометре Аббе), а динамика спиртового брожения была одинакова для различных вариантов. При достижении плотности 1.000

отделили твердую часть в двух контрольных судах, в которых не протекает ПФМ вина. В других 2-х судах контакт твердой и мягкой частей длился в течение 10 суток для протекания ПФМ. Во время спиртового брожения и ПФМ ежедневно делали перерыв на падение шапки мезги. Срок хранения для вариантов с ПФМ длился около 22 суток, а при вариантах без ПФМ – около 12 суток. После окончания спиртового брожения (и ПФМ) из вина отделяли твердые частицы в присутствии кислорода воздуха для того, чтобы облегчить проведение последующего спонтанного яблочно-молочнокислого брожения. Динамику яблочно-молочнокислого брожения контролировали с помощью бумажной хроматографии. Затем была проведена серия лабораторных анализов готового вина. Экспериментально установлено содержание алкоголя, титруемой кислотности, общего количества экстракта, общего количества фенолов, полифенольный индекс, антоцианы, дубильные вещества и установлены цветовые характеристики вина.

**Результаты и обсуждение.** На следующих рисунках приведены результаты лабораторных анализов вина из Каберне Совиньона и Мельник-55.

На рис. 2 видно, что вина с ПФМ имеют более высокую концентрацию алкоголя, чем те, которые не подвергались мацерации. Возможно, это достигается длительным контактом суслу с выжимкой, и именно поэтому произошла полная ферментация сахаристых веществ, а также и в результате гидролиза полисахаридов под действием комплекса ферментов винограда в течение 10-ти суточной ПФМ.

На рис. 3 видно, что содержание титруемых кислот в винах из сорта Каберне Совиньон значительно выше, чем из сорта Мельник-55. Та же тенденция наблюдается и в сырье, которое используется, хоть разница там не такая значимая. Это существенное различие в титруемой кислотности вин можно объяснить осаждением в виде солей винной и яблочной кислот. Вина, которые подвергаются ПФМ, имеют несколько повышенную кислотность. Это связано с длительным контактом вина с твердыми частями, и поэтому большое количество кислоты накопилось в вине. Возможная причина этого роста – гидролиз сложных эфиров винной и яблочной кислот, находящихся в виноградной кожце.

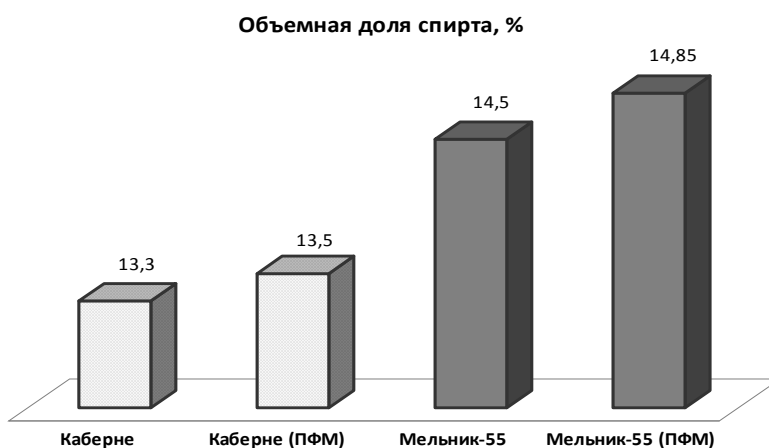


Рис. 2 – Содержание объемной доли спирта (%) в образцах.

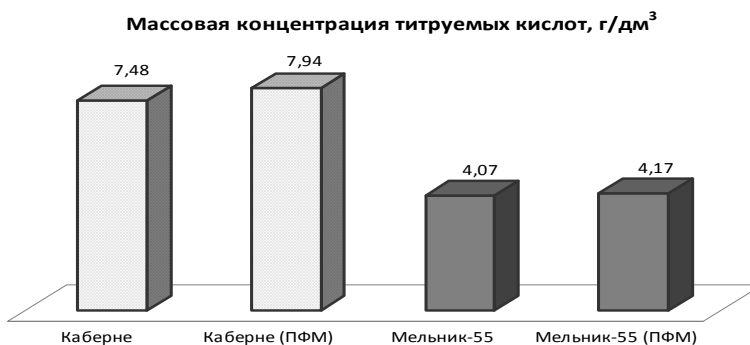


Рис.3 – Содержание массовой концентрации титруемых кислот (г/дм<sup>3</sup>) в образцах.

Из рис. 4 видно, что все вина из сорта Мельник-55 имеют повышенное содержание сухого экстракта, чем вина из Каберне Совиньон. Это связано с высоким содержанием минеральных, азотных соединений и солей органических и неорганических кислот в различных винах из сорта

Мельник-55, которые в свою очередь перешли путем диффузии из твердых частей винограда в вино. Это значение было зафиксировано на уровне чуть выше значения общего экстракта для вина из двух сортов, полученных путем ПФМ, чем вина, полученного без ПФМ.

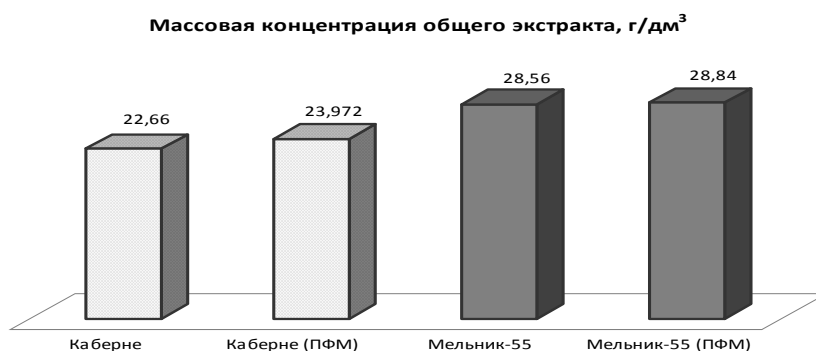


Рис. 4 – Содержание массовой концентрации общего экстракта (г/дм<sup>3</sup>) в образцах.

Из рис. 5 видно, что значение индекса полифенолов является идентичным для вин из Каберне и Мельник-55, полученных без ПФМ, и составляет 48. У вина из Каберне с ПФМ полифенольный индекс – 57,8, т.е. концентрация фенольных соединений увеличилась на 20,42 % по сравнению с вином из Каберне без ПФМ. В вине из сорта Мельник-55 с ПФМ наблюдается незначительное увеличение – на 2,3 %.

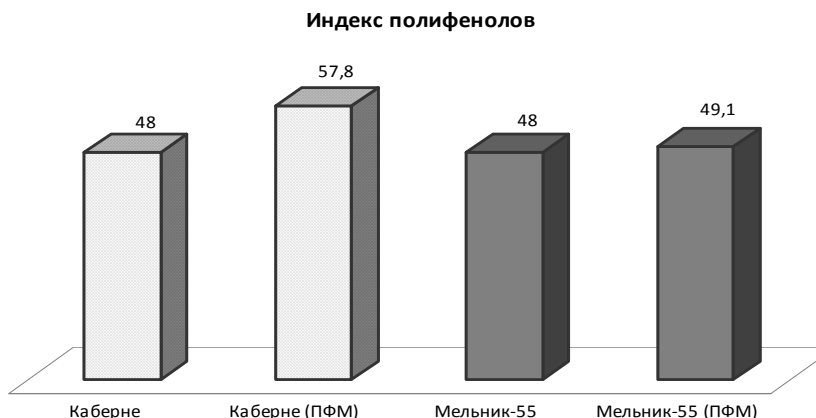


Рис.5 – Значение полифенольного индекса.

На рис. 6 представлены концентрации общих фенольных веществ (ОФВ) в четырех исследованных образцах вин. Из рисунка видно, что вина, полученные из сорта Каберне, значительно богаче фенольными соединениями по сравнению с винами из сорта Мельник-55. Это различие связано с тем, что в винограде Каберне Совиньон синтезируется гораздо больше фенольных соединений, чем в Мельник-55, а также это может быть связано с тем, что фенольные соединения из Каберне Совиньон легче экстрагируются в отличие от сорта Мельник-55.

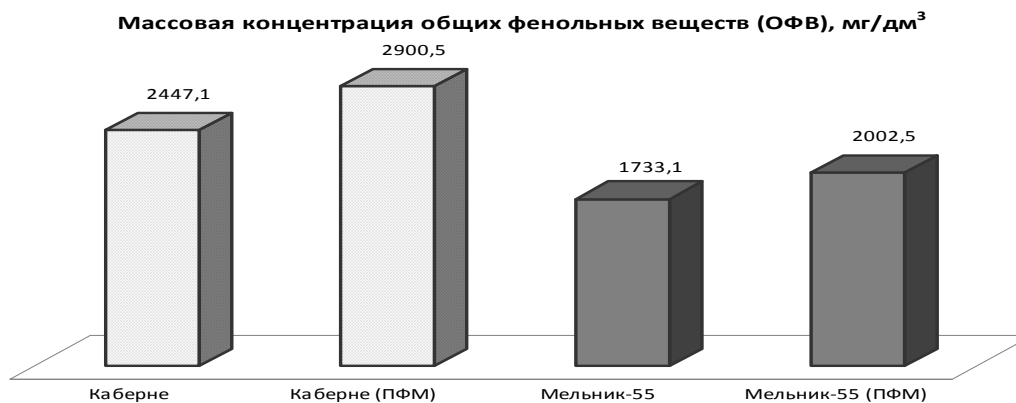


Рис.6 – Содержание общих фенольных веществ (ОФВ) (мг/дм<sup>3</sup>) в образцах.

На рисунке также видно, что существует значительная разница в концентрациях ОФВ в винах, полученных с ПФМ и без нее. В винах из сорта Каберне Совиньон в варианте с ПФМ концентрация ОФВ выше на  $453,4 \text{ мг/дм}^3$  (18,6 %), чем в варианте без ПФМ. Для вин из сорта Мельник-55 это различие на  $269,4 \text{ мг/дм}^3$  (15,6 %) в пользу варианта с ПФМ. Это увеличение концентрации ОФВ объясняется длительным контактом вина с твердыми частицами в течение десяти суток ПФМ. Длительный контакт вина с твердыми частями винограда в условиях повышенного содержания алкоголя и наличия диоксида серы было в пользу нарушения целостности клеточных мембран и повышения их проницаемости, что благоприятствует увеличению концентрации ОФВ. Меньшие значения ОФВ у вин из Мельник-55 могут быть связаны с более низкой концентрацией фенольных соединений в этом сорте, трудной экстрактивностью фенолов из твердых частей, а также более нестабильными фенольными соединениями, которые легко осаждаются в виде красящих веществ. Такие низкие значения могут быть объяснены аб- и адсорбцией фенольных соединений и красящих веществ в осадке дрожжей и в твердых частях растений в конце спиртового брожения.

На рис.7 указаны концентрации мономерных антоцианов (МА) в четырех изученных винах. Для вин из сорта Каберне Совиньон в варианте без ПФМ концентрация МА была  $476,1 \text{ мг/дм}^3$ , в то время как с ПФМ концентрация увеличилась на  $34,6 \text{ мг/дм}^3$ . У вин из Мельник-55 нет никакого существенного различия в концентрациях МА между вариантами с ПФМ и без нее. Концентрация МА в вине из Мельник-55 без ПФМ –  $460 \text{ мг/дм}^3$ , а в варианте с ПФМ концентрация увеличилась на  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ . Из рисунка 7 видно, что ПФМ оказала влияние на концентрацию МА только в вине Каберне Совиньон, где наблюдается увеличение на 7,27 %.

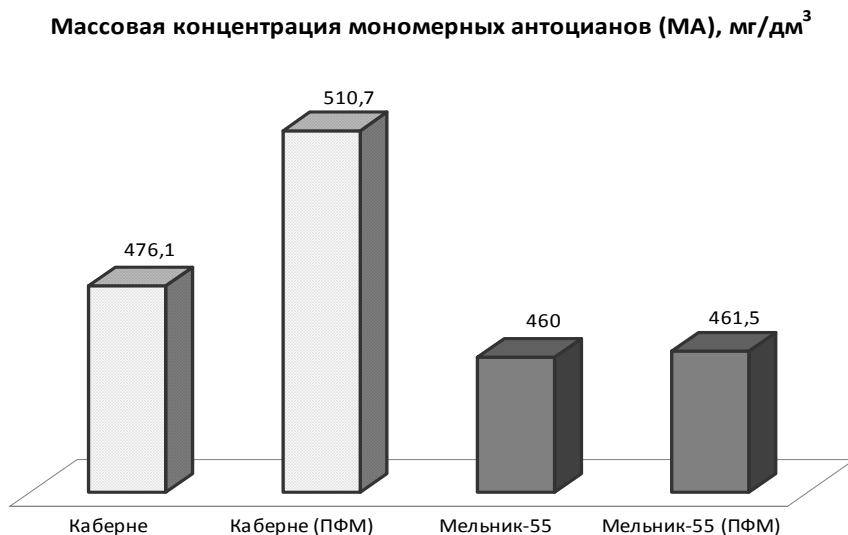


Рис.7 – Содержание мономерных антоцианов (МА) (мг/дм<sup>3</sup>) в образцах.

На рис. 8 показаны величины концентраций танина в четырех исследованных винах, из чего видно, что характер изменения концентрации дубильных веществ в винах был таким же, как и изменения МА. Концентрация танинов в вине Каберне Совиньон с ПФМ увеличилась на 51% по сравнению с концентрацией танинов в варианте без ПФМ. Этот результат согласуется с литературными данными, где отмечено, что ПФМ способствует извлечению дубильных веществ из семян и кожицы винограда. В вине из Мельник-55 концентрации танина в вариантах с ПФМ и без нее почти идентичны, что можно объяснить низкой концентрацией танина в этом сорте винограда и достижением максимальной концентрации в вине еще во время спиртового брожения.

На рис. 9 представлены результаты исследований абсорбции вин в 0,1 см кювете при 420, 520 и 620 нм, при помощи спектрофотометра Воесо S22. В вине из сорта Каберне Совиньон с ПФМ наблюдается увеличение абсорбции и при трех длинах волн, что можно объяснить увеличением концентрации ОФВ, антоцианов и дубильных веществ. Увеличение при А520 и А620 можно объяснить также формированием копигментационных структур, которые являются причиной для проявления батохромного и гиперхромного эффекта. У вин из Мельник-55 с ПФМ наблюдается снижение значения А420, А520 и А620 по сравнению с вариантом без ПФМ.

На рис. 10 представлены результаты по интенсивности цвета вин при А520 и рН 4,9. Этот параметр представляет собой общую пигментацию вина. На рисунке показано, что установлено

увеличение общего пигмента в вине Каберне Совиньон с ПФМ по сравнению с вином без ПФМ. Для вин из сорта Мельник-55 отмечается обратная тенденция – в вине с ПФМ отмечено небольшое уменьшение интенсивности цвета. Результаты на рис. 10 соответствуют результатам на рис. 8.

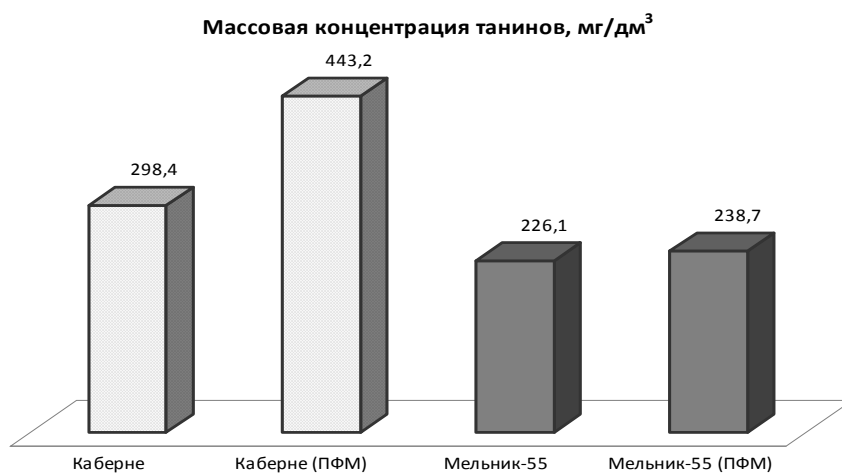


Рис. 8 – Содержание танинов (мг/дм<sup>3</sup>) в образцах.

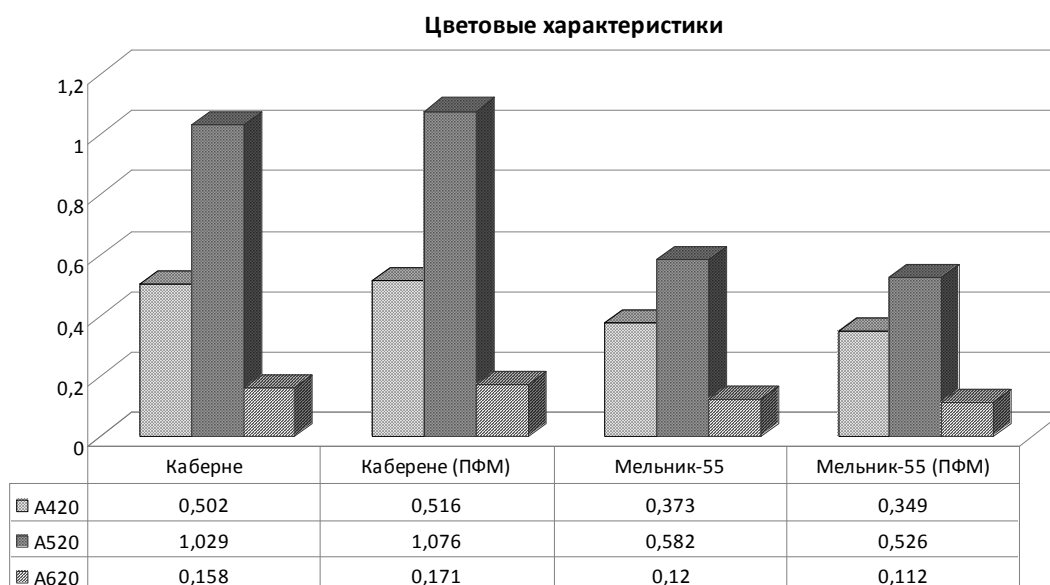


Рис. 9 – Результаты спектрофотометрии.

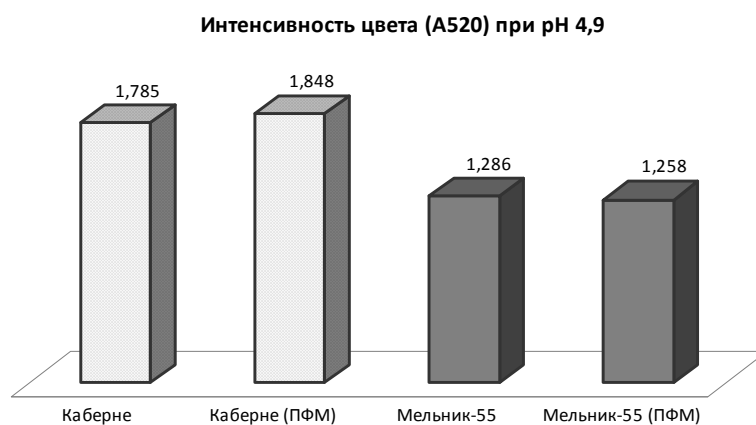


Рис.10 – Изменение интенсивности цвета вин.

На рис. 11 отмечены данные относительно поглощения света мономерных, олигомерных и полимерных красителей в винах при 520 нм. Из этих данных можно сделать вывод, что у вин из Каберне Совиньон увеличение общей пигментации при варианте с ПФМ обусловлено в первую очередь увеличением концентрации мономерных пигментов. У вина из Мельник-55 с ПФМ наблюдается минимальное уменьшение общей пигментации и перераспределения в процентах мономерных, олигомерных и полимерных красителей. Отмечается небольшое снижение концентрации мономерных и полимерных красителей и увеличение концентрации олигомерных пигментов.

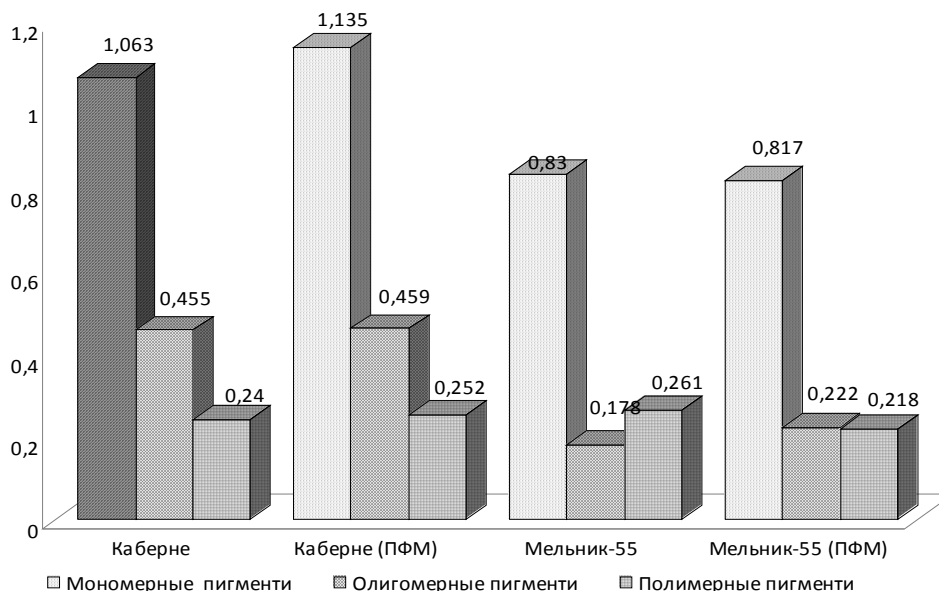


Рис. 11 – Поглощение света мономерных, олигомерных и полимерных красителей.

**Выводы.** В вине Каберне Совиньон с ПФМ концентрации танинов и МА увеличились по сравнению с их концентрацией в вине без ПФМ, соответственно на 51 % и 7,27 %. В целом пигментация увеличилась на 3,5 %, это увеличение в основном связано с мономерными пигментами. Цветовые характеристики вина улучшились, что можно объяснить увеличением концентрации мономерных антоцианов, формированием устойчивых танин-антоциановых комплексов и формированием копигментационной структуры.

В вине из Мельник-55 с ПФМ концентрация дубильных веществ и МА увеличилась по сравнению с вином без ПФМ – соответственно 2,98 % и 0,3 %. Повышение концентрации ОФВ в вине из сорта Мельник-55 с ПФМ объясняется экстракцией олигомерных проантоцианидинов из виноградных семян, которые впоследствии образовали олигомерные пигменты с антоцианами из кожицы винограда. Общая пигментация вина из сорта Мельник-55 с ПФМ ниже, чем у варианта без ПФМ, на 2,2 %. Величины оптической абсорбции при А620, А520 и А420 ниже, чем у варианта без ПФМ.

### Литература

1. Стоянов Н. Изследване върху фенолните съединения на грозде и вина от сортове Каберне совиньон и Мавруд / дисертация. – Пловдив: УХТ, 2007. – 135 с.
2. Чобанова Д. Physico-chimie oenologique- travaux pratiques. – Пловдив: Академично издателство УХТ, 2006. – 127 с.
3. Чобанова Д. Ръководство за упражнения по енология – Пловдив: Академично издателство УХТ, 2007. – 139 с.
4. Amrani Joutei, K., Glories. Y. And Mercier, M. 1994, Localization des tannins dans la pelicule de baie de raisin, Bordeaux (France), Vitis 33, 133-138.
5. Cheynier, V. 2005, Polyphenols in food are more complex than often thought, American Journal of Clinical Nutrition, vol.81, no 1, 223-229.

6. Gonzalez-Manzano, S., Rivas-Gonzalo, J. And Santos-Buelga, C., 2004, Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration, *Analytica Chimica Acta*, Elsevier (Netherlands) vol.513, 283-289.
7. Haslam, E. 1998, Practical polyphenolics from structure to molecular recognition and physiological action, Cambridge University Press, Cambridge, 422p.
8. Nagel, C. And Wulf, L. 1979, Changes in anthocyanins, Flavonoids and hydroxycinnamate esters during the fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon, *American Journal of Enology and Viticulture*, vol. 30, no. 2, 111-116.

**Стоянов Н., Митев П., Спасов Х., Чиликов А., Мельник И.**

### **Дослідження впливу постферментативної мацерації на фізико-хімічні характеристики вин з чкрвоних сортів винограду**

*У статті наведені результати досліджень за фізико-хімічним показникам червоних столових вин з 2-х сортів винограду – Каберне-Совіньон і Мельник-55, отриманих за допомогою пост ферментативної мацерації та без неї. Розглянуті переваги використання цього методу при отриманні високоякісних, повних вин з великим потенціалом старіння. Вивчення процесу мацерації дозволить більш якісно контролювати технологічний процес отримання вин з метою управління ним в потрібному напрямку.*

*Проведена серія лабораторних аналізів готового вина за визначенням об'ємної частки спирту, масової концентрації титруємих кислот, загального екстракту, загальних фенолів, поліфенольного індексу, кількості антоціанів та танінів, дубильних речовин і колірних характеристик.*

**Ключові слова:** червоні сорти винограду, високоякісні вина, пост ферментативна мацерація, вилучення фенольних сполук, таніни, фізико-хімічні властивості винограду, фізико-хімічні показники вина, стабільність кольору.

**Stojanov N., Mitev P., Spasov H., Chilikov A., Melnik I.**

### **Studying of the influence of postfermentative maceration physical and chemical indicators of wine from red grape sorts**

*Results of researches on physical and chemical indicators of red table wines from the 2nd grades of grapes – Cabernet Sauvignon and the Miller-55, received by means of a postfermentative maceration and without it are given in article. Advantages of use of this method in receiving high-quality, full wines with high potential of aging are examined. Studying of process of a maceration will allow to supervise with higher quality technological process of receiving wines for the purpose of management of it in the necessary direction.*

*A series of laboratory analyses of ready wine by definition of a volume fraction of alcohol, mass concentration of titrating acids, the general extract, the general phenols, a polyphenolic index, quantity of anthocyanins and tannins, tannins and color characteristics is carried out.*

**Keywords:** red grades of grapes, high-quality wines, postfermentative maceration, extraction of phenolic connections, tannins, physical and chemical properties of grapes, physical and chemical indicators of wine, stability of color.

**ЗМІСТ**