

УДК 663.25

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ МЕЗГИ НА СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В КРАСНЫХ ВИНОВАТЕРИАЛАХ

Гнетько Л.В., Ешева Ф.П.

*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Майкопский государственный технологический университет»
(Майкоп)*

Агеева Н.М., д-р техн. наук

*Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Россельхозакадемии,
(Краснодар)*

Персианов В.И.

*ООО АПК «Мильстрим-Черноморские вина»
(п. Виноградный, Темрюкский район)*

Реферат. В статье представлены результаты изучения влияния различных способов экстрагирования мезги на изменение качественного состава и количественного содержания алифатических и ароматических кислот в красных натуральных виноматериалах сорта Саперави Темрюкской зоны виноделия. Экстрагирование мезги проводилось путем полного и частичного сбраживания сусла на мезге, сбраживания на мезге с предварительной ферментацией, с нагреванием мезги и углекислотной мацерацией. Установлена существенная разница в массовых концентрациях алифатических и фенолокислот в виноматериалах, полученных при разных способах экстрагирования мезги.

Ключевые слова: экстрагирование, алифатические кислоты, фенолокислоты

Summary. The article submits the results of the research into the influence of various techniques of pulp extraction on variations in qualitative composition and quantitative content of aliphatic and aromatic acids found in natural red wine stock of Saperavi grape variety grown in Temryuk winemaking area. Pulp extraction was carried out by means of full and partial fermentation of mash on the pulp, fermentation on the pulp with preliminary fermentation, heating the pulp, and carbonic maceration. It has been determined that there exist significant variations between mass concentrations of aliphatic and phenolic acids in wine stock obtained by different methods of pulp extraction.

Key words: extraction, aliphatic acids, phenolic acids

Введение. Химический состав, и следовательно качество красных натуральных вин зависит от многих факторов, в том числе от способа экстрагирования мезги. По данным ряда авторов, способ обработки мезги в производстве красных вин необходимо выбирать для каждого сорта винограда, учитывая район его произрастания [1,2]. Одним из главных факторов, определяющих специфичность красных вин, являются фенольные соединения, образующиеся в виноградной ягоде и подвергающиеся изменениям в процессе технологической обработки виноматериалов. Фенольный комплекс вина представлен многочисленными классами соединений, в том числе оксибензойными и оксикоричными кислотами. Анализ литературных источников показал, что исследование ароматических кислот ведется давно, но отдельные сорта винограда и полученные из них вина изучены недостаточно. Недостаточно данных и о влиянии способов экстрагирования на их состав и количественное содержание.

Определенный теоретический интерес представляет изучение влияния способа обработки мезги на содержание и состав алифатических кислот в красных натуральных винах.

Исходя из этого, целью наших исследований стало изучение влияния способа экстрагирования мезги на качественный состав и количественное содержание органических кислот, в том числе ароматических.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования стали красные сухие натуральные виноматериалы, полученные по различным схемам переработки винограда сорта Саперави:

- сбраживание на мезге 100% сахаров, содержащихся в винограде;
- сбраживание на мезге 50% сахаров, содержащихся в винограде, с последующим отделением и дображиванием сусла без мезги;
- сбраживание на мезге 100% сахаров, с предварительной ферментацией мезги (Ферментный препарат Тренолин Руж);
- нагревание мезги перед брожением до 40⁰С, с последующим самоохлаждением;
- углекислотная мацерация целых гроздей винограда (в динамике).

В качестве контроля рассматривался образец №1, полученный классическим способом, т.е. сбраживанием на мезге 100% сахаров.

Опыты проводились в условиях микровиноделия на ООО АПК «Мильтрим-Черноморские вина» Темрюкского района. А также в лаборатории СКЗНИИ Садоводства и виноградарства г. Краснодар.

Результаты и обсуждение. Наиболее высокая концентрация органических кислот наблюдалась в опыте № 1, при сбраживании на мезге 100% сахаров, в основном за счет высокого содержания винной и особенно яблочной кислот (табл.1). При использовании других способов экстрагирования мезги общее содержание кислот оказалось на 1-1,9 г/дм³ ниже, чем в контроле. При этом снижение общего содержания кислот в основном произошло также в результате уменьшения концентрации винной и яблочной кислот.

Таблица 1 – Влияние способа экстрагирования мезги на качественный и количественный состав алифатических кислот

Опыт, г/дм ³	Винная	Яблочная	Лимонная	Уксусная	Янтарная	Молочная	Сумма
1 - контроль – сбраживание на мезге 100% сахаров	4,4	4,8	0,4	0,05	0,03	0,06	9,74
2 - сбраживание на мезге 50% сахаров	4,2	4,2	0,3	0,06	0,02	-	8,78
3 - ферментация мезги	4,1	3,8	0,4	0,06	0,04	0,05	8,45
4 - термовинификация мезги	4,0	4,0	0,4	0,03	0,03	0,17	8,63
5 - углекислотная мацерация винограда	4,1	3,4	0,3	0,04	0,02	-	7,86

Наиболее значительному снижению концентрации винной кислоты способствовало нагревание мезги (на 0,4 г/ дм³), что можно объяснить интенсифицирующим действием высоких температур на ее окисление, а яблочной кислоты – использование углекислотной мацерации (на 1,4 г/ дм³). Данный факт согласуется с результатами исследований Пейно и Гимберто [3], которые показали, что содержание винной и лимонной кислот в фазе анаэробнозиса остается постоянным, тогда как содержание яблочной кислоты заметно уменьшается, в особенности у винограда красных сортов. При этом установлено, что степень разложения яблочной кислоты при углекислотной мацерации зависит от сорта винограда и температуры мацерации.

К ферментам, имеющим способность метаболизировать яблочную кислоту, относятся яблочнокислая дегидрогеназа, которая дает реакцию:

Яблочная кислота + НАД = Щавелевоуксусная кислота + НАДН₂;

И яблочный фермент, вызывающий превращение:

Яблочная кислота + НАДП = Пировиноградная кислота + СО₂ + НАДН₂

Учитывая, что яблочнокислая дегидрогеназа требует присутствия воздуха, а яблочный фермент может действовать в анаэробии, следует вывод, что разложение яблочной кислоты идет по второму механизму. Для клеток, обладающих карбоксилазой верной будет следующая гипотеза: пировиноградная кислота, получающаяся из яблочной, будет декарбоксилирована, и образованный ацетальдегид будет восстановлен в этиловый спирт:

пировиноградная кислота = ацетальдегид + СО₂;

ацетальдегид + НАДН₂ = этиловый спирт + НАД

В результате можно сделать вывод, что наиболее низким общее содержание кислот оказалось в виноматериале, полученном способом углекислотной мацерации. Это произошло, во-первых, как было сказано выше, в результате значительного уменьшения концентрации яблочной кислоты, незначительного уменьшения концентрации лимонной, уксусной и янтарной кислот, а также полного отсутствия молочной кислоты.

Отсутствие молочной кислоты в опытах №2 и №5 вероятно связано с блокированием процессов яблочно-молочного брожения, а также быть результатом гидратации фумаровой кислоты.

Наибольшим накоплением молочной кислоты отличается виноматериал, полученный нагреванием мезги, что может быть объяснено интенсификацией яблочно-молочного брожения. Кроме того, молочная кислота могла образоваться из пировиноградной кислоты, которая в свою очередь появилась на второй стадии меланоидинообразования в качестве трехуглеродного редуцента.

Более высокое содержание уксусной кислоты в виноматериалах, полученных с обработкой мезги ферментным препаратом (ФП) может быть объяснено окислительной активностью ФП в течение всего процесса брожения, что в свою очередь способствовало окислительному декарбоксилированию пировиноградной кислоты и накоплению уксусной. Самое низкое содержание уксусной кислоты оказалось в опыте № 4, что возможно стало результатом инактивации окислительных ферментов при воздействии повышенных температур.

Наибольшему содержанию янтарной кислоты способствовала ферментация мезги ФП «Тренолин Руж». Учитывая тот факт, что основное количество янтарной кислоты образуется из сахара [4], при чем, содержание ее пропорционально количеству сброженного сахара, можно предположить высокую пектолитическую активность вышеуказанного ФП.

Содержание лимонной и янтарной кислот оказалось несколько ниже по сравнению с другими способами экстрагирования мезги, в виноматериалах, полученных при сбраживании на мезге 50% сахаров и углекислотной мацерацией.

В исследуемых нами виноматериалах (табл. 2) из сорта Саперави были обнаружены такие фенолокислоты бензойного ряда, как хлорогеновая, протокатеховая и галловая. Из кислот коричневого ряда – кофейная. Следует отметить существенную разницу в массовых концентрациях фенолокислот в виноматериалах, полученных при разных способах экстрагирования мезги. Неидентичен оказался и качественный состав ароматических кислот. Использование углекислотной мацерации привело к значительному, более чем в 2 раза, увеличению концентрации хлорогеновой кислоты.

По данным Кермана, Хеннинга, Буркхарда [4] хлорогеновая кислота была обнаружена в соке виноградной ягоды. Известно, что мацерация – это процесс анаэробии в целых или поврежденных ягодах, протекающий сначала под действием ферментов виноградной ягоды, а затем под действием ферментных систем чистых культур дрожжей. В

результате происходит ослабление и разрыв связей между частицами ткани кожицы и выход компонентов сока ягоды в среду, в том числе и хлорогеновой кислоты. В образце, полученном термовинификацией хлорогеновая кислота не обнаружена. В остальных образцах ее содержание незначительно.

Таблица 2 – Качественный состав и количественное содержание ароматических кислот в красных натуральных сухих виноматериалах из сорта Саперави, полученных разными способами экстрагирования мезги

Опыт, мг/дм ³	Хлорогеновая кислота	Кофейная кислота	Протокатеховая кислота	Галловая кислота
Опыт 1	0,9	2,8	20,6	8,4
Опыт 2	1,2	2,8	16,8	10,2
Опыт 3	1,5	-	0,7	10,9
Опыт 4	-	-	-	11,7
Опыт 5/1	1,8	2,5	11,4	9,5
Опыт 5/2	2,4	3,6	15,2	11,3
Опыт 5/3	3,0	3,6	16,8	12,0
Опыт 5/4	3,7	4,7	20,4	23,1

Из всех фенолокислот, в более существенных концентрациях, в виноматериалах обнаружены протокатеховая и галловая кислоты. Высокой концентрации протокатеховой кислоты (20,6 мг/дм³) в равной степени способствовал классический способ экстрагирования мезги и СО₂-мacerация. В образце, полученном термовинификацией протокатеховая кислота не обнаружена.

Динамика содержания галловой кислоты при углекислотной macерации свидетельствует об ее значительном увеличении и достижении по окончании процесса 23,1 мг/дм³

В остальных образцах, особенно в первом, ее концентрация значительно ниже.

По данным Толмачева [5] основная часть галловой кислоты сосредоточена в семенах, гребнях и кожице виноградной ягоды. С.В. Дурмишидзе [4] установлено, что наибольшее содержание связанной галловой кислоты, в виде катехингаллата содержится в семенах и гребнях винограда. Появление ее в свободном состоянии в виноматериале связано с освобождением под действием гидролитических ферментов из катехингаллата, что объясняет ее высокое содержание в образце, полученном углекислотной macерацией, при которой брожение протекает без отделения гребней и невысокое содержание в образце №2, полученном частичным сбраживанием сусла на мезге.

Известно, что оксибензойные кислоты в основном относятся к веществам, образующимся в результате превращений оксикоричных кислот и флавоноидных веществ, так протокатеховая и галловая кислоты рассматриваются как продукты разрушения антоцианов, что также может стать объяснением увеличения их концентрации. Накопление галловой кислоты, может быть также вызвано окислением других хлорогеновых кислот вина через о-хиноны под действием ортодифенолоксидазы или катехолоксидазы виноматериала [1].

Кофейная кислотатакже претерпевает существенные изменения: при СО₂-мacerации наблюдается следующая закономерность – чем больше продолжительность macерации, тем более значительный прирост ее концентрации.

Полное и частичное сбраживание сусла на мезге способствует гораздо менее существенному накоплению кофейной кислоты. Полное отсутствие кофейной кислоты установлено при термовинификации и применении ферментного препарата.

Гидролиз водно-спиртовой вытяжки семян по данным Агеевой Н.М. способствовал выходу свободных ароматических кислот, в том числе и кофейной. Более ощутимо, по мнению автора, влияние гидролиза на выход ароматических кислот из водно-спиртовой вытяжки кожицы. При этом в заметных количествах наряду с другими кислотами, были найдены протокатеховая и кофейная кислоты.

Рибери-Гайон (1965) при исследовании винограда и вина обнаружил оксикоричные кислоты в виде эфиров с винной кислотой. Ссылаясь на эти данные, можно предположить, что увеличение содержания кофейной кислоты в образцах №5, а также №1 и 2, как и ее отсутствие в образце №4, сброженного без мезги, связано с процессами гидролиза сложных эфиров ароматических кислот, которые происходят в ходе спиртового брожения сусла на мезге.

Кроме того, появление кофейной кислоты могло произойти в результате частичной дегидратации хлорогеновой кислоты.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Способ экстрагирования оказывает существенное влияние на качественный состав и количественное содержание органических кислот, в том числе ароматических.
2. Для сорта Саперави, в виноматериале, полученном углекислотной мацерацией идентифицировано наибольшее число фенолокислот, массовые концентрации которых существенно превышали их значения в других образцах.
3. Наименьшее число фенолокислот идентифицировано при экстрагировании мезги, путем ее нагревания.

Литература

1. Маркосов, В.А. Биохимия, технология и медико-биологические особенности красных вин/ В.А. Маркосов, Н.М.Агеева – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2008. – 223.
2. Геок, В.Н. Влияние способа обработки мезги на динамику и состав фенольных веществ в красных сухих винноматериалах// Виноградарство и виноделие. – 2009. - №1. – с.29-41.
3. Рибери-Гайон, Ж. Теория и практика виноделия/ Ж. Рибери-Гайон, Э. Пейно, П. Рибери-Гайон, П. Сюдро - М.: Пищ. Пром-сть, 1980. – 475с.
4. Нилов, В.И. Химия виноделия/ В.И. Нилов, И.М. Скурихин – М.: Пищ. Пром-сть, 1967. – 441с.2.
5. Толмачев, В.А. Превращения фенольных веществ и их роль в определении качества вин: Автореф. дис. канд. техн. Наук. – Краснодар, 1972.
6. Панасюк, А.Л., Кузьмина Е.И., Станкевич О.С. Увеличение содержания полифенолов в красных винах с помощью ферментных препаратов// Хранение и переработка сельхозсырья. – 2004. - №3. – с.44-46.