

УДК 663.253.2

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ СПИРТОВОГО БРОЖЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВИНОГРАДНЫХ ВИН

Кушнерева Е.В., канд. техн. наук, **Агеева Н.М.,** д-р техн. наук, **Гугучкина Т.И.,** д-р с.-х. наук

Государственное Научное Учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Россельхозакадемии (Краснодар)

Реферат. В статье рассмотрены вопросы формирования кислотности виноградных вин в процессе спиртового брожения. На основе математического моделирования и теории планирования установлена корреляционная связь органических кислот с дегустационной оценкой вина. Выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на процесс формирования и накопления органических кислот в виноградных винах: исходное содержание органических кислот в сусле, его pH, наличие питательных веществ и вид применяемых штаммов дрожжей.

Ключевые слова: кислотность, спиртовое брожение, дегустационная оценка, органические кислоты, штаммы дрожжей.

Summary. The paper deals with the formation of the acidity of wines during alcoholic fermentation. On the basis of mathematical modeling and planning theory established correlation of organic acids with a wine tasting evaluation. The factors with the greatest impact on the formation and accumulation of organic acids in grape wines: the original content of organic acids in the wort, the pH, nutrient availability and type of yeast strains used.

Key words: acidity, alcohol fermentation, tasting score, organic acids, yeast strains.

Введение. Вино – это сложная многокомпонентная биохимическая система, состоящая из более тысячи соединений, большинство которых, такие как витамины и микроэлементы, поступают из винограда, в то время как этанол и глицерин являются продуктами процесса винификации.

Качество и потребительская безопасность вина зависит от таких параметров, как сорт винограда, экологические условия выращивания винограда, технологические приемы его переработки, способы винификации и применяемые вспомогательные препараты и материалы.

Известно [1], что органические кислоты и их количественное соотношение в винах является одним из важных качественных показателей, оказывающих заметное влияние на органолептические свойства продукции.

Органические кислоты относятся к важнейшим компонентам вина; они участвуют в формировании качества виноградного напитка, определяют его кислотность. Их общее содержание является одним из показателей пригодности винограда для выработки из него того или иного типа вина. Биохимические процессы, протекающие в вине в период его приготовления, способствуют возникновению различных нюансов вкуса, природа которых постоянно исследуется. Так, в процессе выдержки и хранения вина изменение вкуса во многом зависит от количественного соотношения основных органических кислот: винной, яблочной, лимонной, молочной, уксусной и янтарной. Каждая кислота, входящая в состав вина, имеет свои вкусовые свойства, которые могут или усиливаться во взаимодействии, или нейтрализовать друг друга. При этом каждая кислота имеет свой порог восприятия. В связи с этим вкус вина представляет сумму различных привкусов [1].

Значение винной кислоты как одного из главных компонентов сусла и вина очень велико и состоит, прежде всего, в том, что как свободная кислота, так и ее кислая калийная соль обладают кислым вкусом и создают вместе с сахаром определенную и весьма

ценную вкусовую гармонию. Винная кислота и ее кислая калийная соль определяют кислотность сусла и вина и препятствуют развитию целого ряда микроорганизмов, повреждающих вино, а в сусле способствуют развитию дрожжей, обладающих относительной кислотовыносливостью [2,3]. Соли винной кислоты влияют на органолептические свойства и стабильность вин, так как кислый виннокислый калий и виннокислый кальций, выпадая в осадок в присутствии спирта, вызывают кристаллические помутнения вин [4]. Высокое содержание винной кислоты нежелательно в связи с отрицательным влиянием ее на органолептическую оценку получаемых виноматериалов. При низком содержании винной кислоты может наблюдаться микробиологическая неустойчивость виноматериалов и, в последующем, их простота и плоскость во вкусе.

Лимонная кислота содержится в виноградной ягоде на всех стадиях созревания. Она активно используется микроорганизмами в процессе своей жизнедеятельности, поэтому в вине ее концентрация будет снижаться [5,6]. Если кислотность в вине недостаточная, то вино получается «плоским». В практике виноделия применяется как подкисление, так и снижение кислотности сусел и вина. Для подкисления сусла или вина используется винная и лимонная кислоты, купажи сусел и вин с различной кислотностью. Главной целью является не столько само подкисление, сколько образование комплексов лимонной кислоты с железом для предотвращения железного касса. Недостатком этого приема является то, что лимонная кислота, будучи малоустойчивой в вине, может быть источником летучих кислот под воздействием молочнокислых бактерий [7,8]. В настоящее время согласно нормативному документу на вина и виноматериалы столовые - ГОСТ Р 52523-2006 «Вина и виноматериалы столовые. Общие технические условия», в данных продуктах винодельческой промышленности концентрация лимонной кислоты регламентируется и не должна превышать 1 г/дм³.

Яблочная кислота наиболее лабильна из органических кислот виноградной ягоды. Согласно [9,10,11] она участвует в дыхательных процессах, подвергаясь быстрым изменениям в обмене веществ винограда, где служит промежуточным продуктом при синтезе многих соединений. В процессе созревания винограда количество яблочной кислоты уменьшается. Содержание яблочной кислоты в вине выше 2 г/дм³ придает резкость вкусу и, как следствие, снижает дегустационную оценку. В процессе спиртового брожения или сразу после него, а также при выдержке вин может протекать яблочное - или молочнокислое брожение, снижающее титруемую кислотность и придающее мягкость вкусу вина, что объясняется замещением яблочной кислоты с резким вкусом молочной, придающей винам мягкость и гармоничность.

Молочная кислота в молодом вине может образовываться в заметных количествах от 0,5 до 2,5 г/дм³ из сахара как вторичный продукт спиртового брожения. Основные ее количества получаются в результате яблочно-молочного брожения. Высокое содержание молочной кислоты в вине обычно свидетельствует о заболевании вина.

Янтарная кислота в основном образуется при спиртовом брожении. Согласно [12,13] некоторая ее часть может образоваться при дезаминировании глютаминовой кислоты, либо декарбоксилировании α -кетоглутаровой кислоты.

Таким образом, органические кислоты вина в первую очередь формируют вкус продукта, во-вторую – оказывают влияние на его стабильность при хранении.

Объекты и методы исследований. Исследования, направленные на выяснение причинно-следственных связей сахаристости, кислотности, урожайности и дегустационной оценки с конкретными метеорологическими факторами, были проведены в научном центре виноделия СКЗНИИСиВ [14]. В результате были получены рабочие модели зависимости дегустационной оценки от урожайности и физико-химических показателей винограда.

Полученные рабочие модели позволяют найти и сформулировать оптимальные условия выращивания винограда для получения высококачественных вин. Гугучкиной Т.И. [14] было установлено, что такие факторы, как экология, температура и генетические особенности сорта оказывают основное влияние на формирование качества вина (коэффициент детерминации более 70%). Для установления зависимости качества вина от физико-химических показателей состава, в частности кислот вина, опираясь на методы математического моделирования и теории планирования [15], были проведены высокоточные исследования физико-химического состава и качества более 300 образцов белых и красных столовых сухих вин [16].

Результаты и обсуждение. Результат корреляционного анализа содержания органических кислот и витаминов по группе белых вин свидетельствует о том, что существенно высокая корреляционная связь качества белых вин отмечена с яблочной и янтарной кислотами, с мальвидином, с оротовой и кофейной кислотами, протокатеховой кислотой (рис. 1). Кроме корреляционной связи дегустационной оценки со всеми признаками было проверена корреляционная связь между признаками «каждый с каждым». Винная кислота существенно коррелирует с такими кислотами как яблочная, лимонная, уксусная и галловая. Причем с накопление винной кислоты в вине увеличивается содержание яблочной и лимонной кислот ($r=0.3$; 0.34) и снижается концентрация уксусной и галловой кислот ($r=-0.31$; -0.50). Для яблочной кислоты можно отметить существенно положительную связь с лимонной кислотой, с ресвератролом, мальвидином, аскорбиновой кислотой, протокатеховой кислотой и отрицательную корреляционную связь - с янтарной, молочной и галловой кислотами. Увеличение янтарной кислоты приводит к накоплению уксусной кислоты, и снижению концентрации мальвицина и аскорбиновой кислоты. Молочная кислота положительно коррелирует с галловой кислотой.

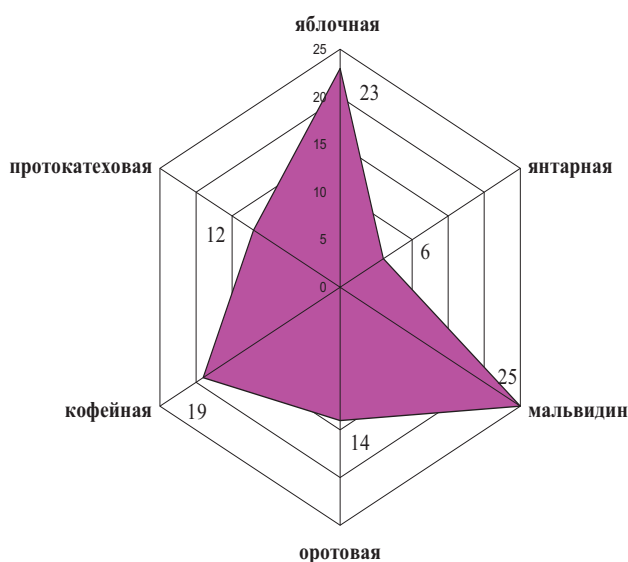


Рис. 1. Влияние исследуемых компонентов на дегустационную оценку белых столовых вин

В группе красных вин дегустационная оценка положительно существенно коррелирует с мальвидином и кофейной кислотой, как и у белых вин. Кроме того, с яблочной, оротовой и протокатеховой кислотами корреляционная связь положительна, а с янтарной кислотой - существенно отрицательная (рис. 2).

Кроме корреляционной связи дегустационной оценки со всеми признаками для группы красных вин была проверена корреляционная связь между признаками «каждый с каждым». Винная кислота существенно положительно коррелирует с яблочной, янтарной, протокатеховой кислотами, отрицательно - с уксусной, молочной, аскорбиновой кислотами, ресвератролом и мальвидином.

Снижение яблочной кислоты приводит к снижению лимонной кислоты, мальвидина, протокатеховой кислоты, и увеличению уксусной, молочной, никотиновой, кофейной кислот.

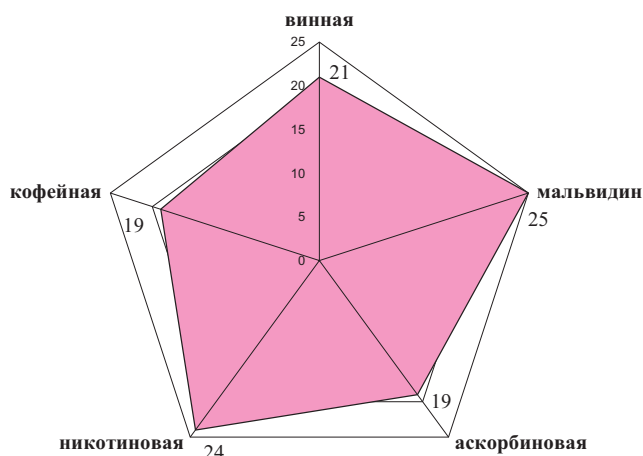


Рис.2. Влияние исследуемых компонентов на дегустационную оценку красных столовых вин

Увеличение янтарной кислоты во время брожения приводит к снижению уксусной кислоты и увеличению галловой кислоты. Лимонная кислота отрицательно связана с уксусной, молочной, а положительно с мальвидином, аскорбиновой, хлорогеновой и протокатеховой кислотами. Увеличение уксусной кислоты наблюдается одновременно с увеличением молочной и снижением протокатеховой кислоты. Увеличение молочной кислоты, происходящее при яблочно-молочном кислотопонижении, приводит к снижению витаминоподобных веществ: ресвератрола, аскорбиновой кислотой, хлорогеновой и протокатеховой кислот. Накопление ресвератрола приводит к увеличению содержания всех витаминоподобных веществ, кроме протокатеховой кислоты.

В результате однофакторного дисперсионного анализа было отмечено, что по критерию Фишера признаки лимонная, уксусная и молочная кислоты по своему содержанию в белых и красных винах существенно не отличаются. По всем остальным показателям среднее значение их в группе красных вин выше, чем в группе белых. Самая высокая доля влияния типовой принадлежности на дегустационную оценку отмечено у следующих признаков: винная, яблочная, мальвидин, аскорбиновая, никотиновая, кофейная, галловая кислоты. Меньше всех варьирование между группами в процентном отношении отмечено у янтарной кислоты и ресвератрола, а также у хлорогенной кислоты.

Качество белых вин существенно зависит от концентрации янтарной (-6%) и кофейной (4%) кислот. На качество столовых сухих красных вин положительно влияют аскорбиновая кислота (6%), никотиновая кислота (3%), мальвидин (-2%). Однако содержание этих кислот в винах определяется направленностью сложных биохимических процессов, в которые вовлечены другие не менее важные кислоты: винная, яблочная, лимонная, уксусная и молочная, которые формируются в процессе спиртового брожения.

Согласно исследованиям [17] в первые часы спиртового брожения популяция дрожжей не увеличивается. Этот период называют фазой адаптации к среде. За этой фазой следует экспоненциальная фаза роста, которая во многом зависит от температуры, концентрации аммиака, аминокислот и других питательных веществ и кислорода [17]. В экспоненциальной фазе роста численность дрожжей возрастает, фаза длится в течение 3-6 суток. После этой фазы роста численность дрожжей перестает расти. На следующем этапе спиртового брожения, называемом стационарной фазой, которая длится от 2 до 10 суток, численность дрожжей остается постоянной. Позже начинается фаза снижения численности клеток дрожжей. За это время часть дрожжей погибают от недостатка питательных веществ, а также ингибирующего действия этанола, кислот, образованных в результате спиртового брожения.

В процессе брожения сусла из сахара образуются основные (этанол, CO_2) и большое число вторичных продуктов. К числу вторичных продуктов брожения относятся: глицерин, янтарная кислота, уксусная кислота, ацетальдегид, 2,3-бутиленгликоль, ацетоин, лимонная кислота, пировиноградная кислота, изоамиловый спирт, изопропиловый спирт, эфиры. Скорость и направленность реакций превращения химических веществ в процессе спиртового брожения зависит от многих факторов: температуры, штамма дрожжей, внесения добавок различного технологического значения, pH среды.

Более высокое качество вин формируется в условиях медленного брожения, при котором меньшее количество ценных ароматических и вкусовых летучих веществ выделяется из сусла в атмосферу, лучше сохраняется сортовой аромат, уменьшаются потери спирта.

По данным [18] основным фактором, влияющим на ход брожения, является температура. С повышением ее до 27-30°C скорость брожения увеличивается. Однако при температуре выше 30 °C происходит массовое отмирание дрожжевых клеток, при 37 - 40 °C брожение прекращается и получают так называемые недоброды, содержащие остаточный сахар, который создает благоприятные условия для развития болезнетворных микроорганизмов. Кроме этого, высокие температуры брожения нежелательны, потому что повышают интенсивность выделения пузырьков CO_2 , которые выносят их сусла летучие вещества, в том числе ценные эфирные масла. С понижением температуры до 10-12 °C, если при этом не применяются специально выведенные холодоустойчивые расы дрожжей, брожение идет очень медленно и сахар, как правило, полностью не сбраживается. Сбраживание виноградного сусла при 18-20°C и быстрое снятие виноматериалов с дрожжевого осадка способствует получению виноматериалов с ярким сортовым ароматом.

Качество вин во многом определяется типом применяемых при спиртовом брожении штаммов дрожжей. Существуют: - универсальные расы, которые подходят для сбраживания сусла всех белых или красных сортов винограда; - расы, предназначенные для сбраживания сортовых сусел, позволяющие получать высококачественные вина с ярким сортовым ароматом и вкусом.

В экспериментах использовали различные штаммы дрожжей, активаторы брожения и антиокислители, а именно:

- сортовые штаммы дрожжей, предназначенные для сбраживания сусла из винограда конкретных сортов: Совиньон блан, Мускат, Алиготе;

- штамм дрожжей ZymafloreX 16 относится к новому поколению дрожжей, разработанному в результате процесса гибридизации без использования генно-модифицированных организмов. Такая комбинация дрожжей позволяет раскрыть сортовые особенности аромата и вкуса винограда и вина и обогатить молодое вино ароматическими веществами, образующимися в ходе брожения. Штамм характеризуется очень хорошей бродительной активностью, хорошей приспособленностью к трудным условиям брожения и большой выработкой ароматических веществ в процессе спиртового брожения.

- штамм дрожжей Крю де Итали, предназначенный для производства высококачественных белых вин. Это дрожжи универсального назначения, широко используемые в Италии для получения вин. Гарантирует быстрое и полное выбраживание сусла с сохранением сортовых особенностей виноматериала. Особенно хорошо подходит для получения молодых вин. Характеризуется средней способностью к образованию глицерина, низким накоплением летучих кислот, ацетальдегида, высших спиртов, сероводорода и диоксида серы. Устойчив к высоким значениям спирта, усиливает и подчеркивает сортовой аромат вина;

- активатор алкогольного брожения, (дрожжи инактивированные, клеточные стенки дрожжей) Superstart. Активаторы брожения, вещества, которые, действуя на дрожжи как стимуляторы, активизируют их размножение и ускоряют весь процесс брожения спиртового виноградного сусла. К активаторам брожения относятся промежуточные продукты брожения, вещества жирного ряда, экстракты (дрожжей, плесневых грибов), витамины, азотсодержащие вещества, минеральные соли. Промежуточные продукты брожения (ацетальдегид и пировиноградная кислота), добавленные в бродящее сусло, ускоряют сбраживание сахара. Вещества жирного ряда входят в состав семян и пружина виноградных ягод; состоят из эргостерина, стероидов и жирных кислот (с длинной цепью). В анаэробных условиях эти вещества сильно активизируют сбраживание мезги и имеют значение для вин, приготовленных при длительном контакте сусла с твёрдыми частями гроздей. Экстракты дрожжей, богатые усвояемым азотом, факторами роста и микроэлементами, способны в дозах 3 г/дм³ (сухой пасты) существенно ускорить сбраживание сусла. Продукты плесневых грибов в виде очищенных порошков мицелия *Aspergillus niger* Van Tiegh. или *Botrytis cinerea* Pers. ex Fr. вызывают сильное размножение дрожжей (накопление биомассы более чем в 2 раза), а за один и тот же период сахара сбраживается (по сравнению с контролем) больше. Азотсодержащие соединения (в аммиачной, аминной или амидной форме) обладают наибольшим эффектом ускорения спиртового брожения. Активаторы брожения совместно с аминокислотами, витаминами (H, B1, B2, B5, B6, PP и др.) настолько важны для бродящей среды, что фактически при их отсутствии брожение становится невозможным. Добавление в сусло активаторов брожения способствует повышению степени сбраживания столовых сухих вин, исключает получение недобродов. В технологии вин с остаточным сахаром отношение к активаторам брожения обратное, поскольку ионообменом, многократными фильтрациями и забраживаниями бродящую среду обедняют активаторы брожения и получают, таким образом, биологически стойкий продукт;

- Антоксан – новый высокоэффективный комплексный антиоксидантный препарат, содержащий в составе аскорбиновую, лимонную и метавинную кислоты, а также метабисульфит калия. Мгновенно снижает окисленность вина. Эффективен для получения всех типов вин с выраженным сортовым ароматом, поскольку защищает их от окисления и сохраняет изначальный аромат винограда и вина (Шардоне, Рислинг, Совиньон, Пино, Мускаты, Траминер, молодые красные вина). Применение Антоксана позволяет существенно снизить расход диоксида серы, поскольку он поддерживает стабильный уровень свободного диоксида серы в вине.

Проведенные исследования позволили установить (рис. 3), что наряду с проявлениями в винах ярких сортовых тонов при сбраживании виноградного сусла с помощью сортовых штаммов дрожжей, в винах снижается концентрация органических кислот, в том числе винной и яблочной, за счет накопления уксусной и янтарной кислот.

Применение сортовых штаммов при сбраживании сусла из винограда сорта Совиньон блан, Мускат, Алиготе, способствует образованию в наименьших концентрациях винной и молочной кислот и увеличению концентрации янтарной кислоты.

Сбраживание виноградного сусла с помощью универсального штамма ZymafloreX 16 фирмы «Лафпорт» способствует увеличению концентрации винной и молочной ки-

слот, снижению концентрации яблочной и янтарной кислот. Наибольшие концентрации уксусной кислоты образуют дрожжи штамма Крю де Итали (Италия).

Содержание лимонной кислоты во всех вариантах варьирует в пределах 0,33–0,37 г/дм³.

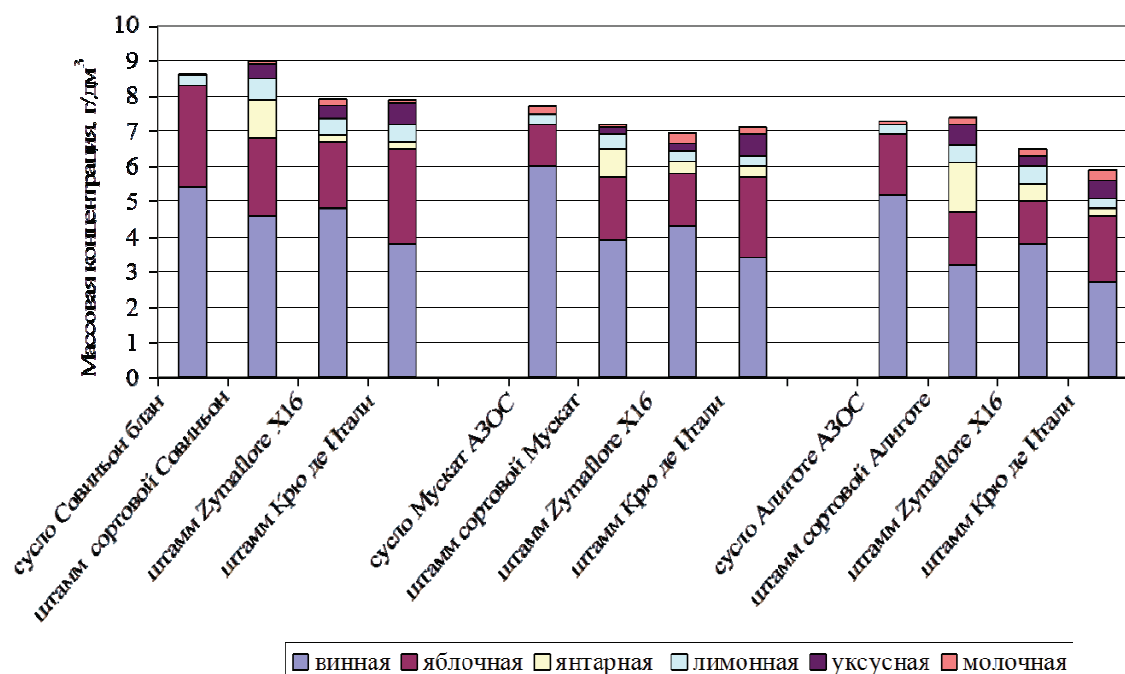


Рис. 3. Динамика варьирования органических кислот в опытных винах из винограда белых сортов в зависимости от применяемых штаммов дрожжей

Таким образом, соотношение между вторичными продуктами брожения зависит от расы дрожжей, их ферментных систем. Помимо расы дрожжей на соотношение между вторичными продуктами брожения оказывают влияние вносимые в сусло в начале брожения подкормки.

Результаты исследований (рис. 4) свидетельствуют о том, что внесение подкормки Superstart способствует накоплению уксусной кислоты до 0,34 г/дм³. Вместе с тем, применение подкормки дрожжей приводит к снижению титруемой кислотности вина за счет изменения содержания винной, яблочной и янтарной кислот.

Применение препарата Антоксан, предназначенного для снижения окисленности получаемых вин, приводит к накоплению в вине в результате спиртового брожения в значительных концентрациях молочной кислоты и снижению концентрации уксусной, винной и яблочной кислот. Это позволяет считать, что дрожжи штаммов ZymafloreX 16, Крю де Итали, штаммов, предназначенных для сбраживания сортовых сусел, обладают способностью проводить одновременно спиртовое и яблочно-молочное брожение.

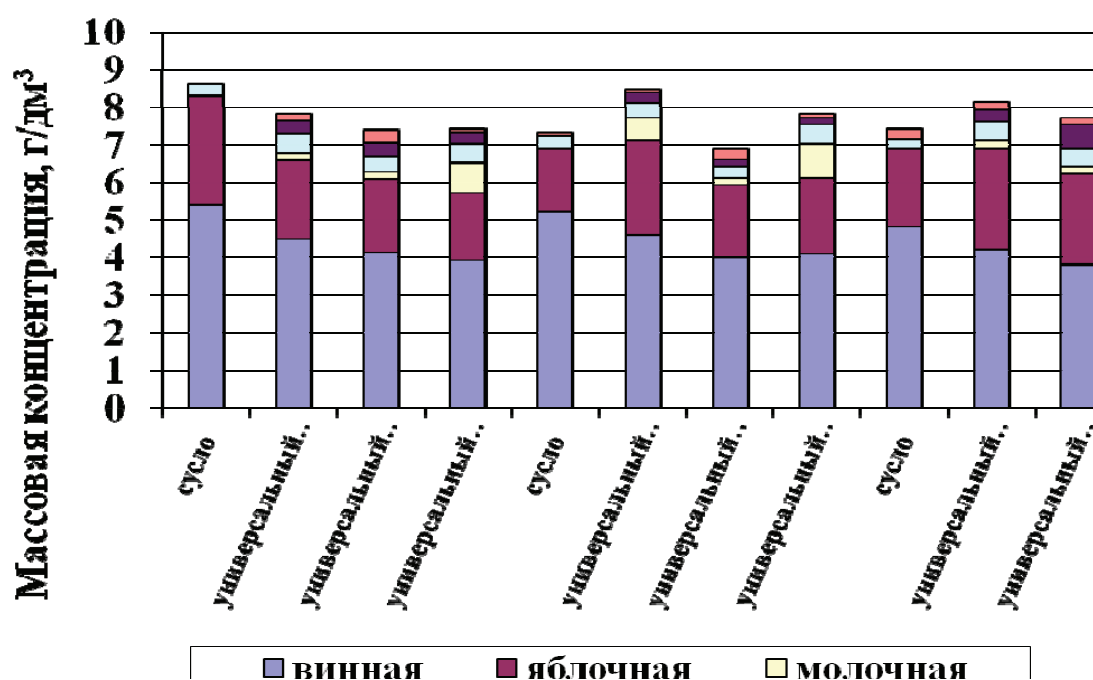


Рис. 4. Содержание органических кислот в столовых белых винах в зависимости от насыщения среды питательными веществами

Выводы. Таким образом, основными факторами, влияющими на превращения и накопления органических кислот в виноградном сусле в результате спиртового брожения являются: исходное содержание органических кислот в сусле, его pH, количество питательных веществ и вид применяемых штаммов дрожжей.

Литература

- 1 Рабинович, З.Д. Содержание винной и яблочной кислот и их влияние на pH в сухих столовых винах / З.Д. Рабинович // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии.-1974.-№1.-С.11-13.
- 2 Валуйко, Г.Г. Биохимия и технология красных вин / Г.Г. Валуйко. – М.: Пищ. пром-сть, 1973. – 296 с.
- 3 Горина, В.А. Явление фагии у молочнокислых бактерий, обитающих в вине / В.А. Горина // Виноделие и виноградарство СССР.-1977.-№4.-С.61-62.
- 4 Агеева, Н.М. Методы прогнозирования помутнений / Н.М. Агеева // Методические рекомендации по вопросам стабилизации вина. – Краснодар, 2000. – 20 с.
- 5 Валуйко, Г.Г. Стабилизация виноградных вин / Г.Г. Валуйко, В.И. Зинченко, Н.А. Мехула.- Симферополь: Таврида, 1999.-208 с.
- 6 Manca de Nadra, M.C. Proteolytic activity of *Leuconostoc oenos*. Effect on proteins and polypeptides from white wine / M.C. Manca de Nadra, M.E. FaroAas, M.V. Moreno-Arribas, E. Pueyo, M.C. Polo // FEMS Microbiology Letters. – 1997. – № 150. – P.135 – 139.
- 7 Зинченко, В.И. Технология стабильных малоокисленных белых столовых вин / В.И. Зинченко.- Симферополь: Крым, 1966.-30 с.
- 8 Sakova, M. Carrying-out Malo-lactic Fermentation in Red Wine by Using of Immobilized Bacteria I.Regime for cultivating lactic bacteria. A comparative test of the immobilization carriers / M.Sakova // Bulgarian J. of Agric. Sci..-1997.-№ 3.-S.309-316.
- 9 King S.W. Metabolic interactions between *Saccharomyces cerevisiae* and *Leuconostoc oenos* in a model grape juice/wine System / S.W. King, R.B. Beelman, // Am.J.Enol.Vitic.- 1986. - № 37.- P.53-60.
- 10 Kucerova, R. Maloacid Fermentation in the course of Wine Formation/ R. Kucerova, J. Cepicka // Czech J.Food Sci.-Vol.16.-№ 1.-P.15-19.

- 11 *Salmon, J.-M.* Oxygen consumption by wine lees: impact on lees integrity during wine ageing / J.-M. Salmon, C. Fornairon-Bonnefond et al. // *Food Chemistry*. -2000.-№ 71.-S.519-528.
- 12 *Гаина, Б.С.* Энология и биотехнология продуктов переработки винограда/ Б.С. Гаина. – Кишинев: Штиинца, 1990.-268с.
- 13 *Manca de Nadra, M.C.* Arginine metabolism in *Lactobacillus leichmannii* / M.C. Manca de Nadra, C. Nadra Chaud, A. Pesce de Ruiz Holgado, G. Oliver // *Current Microbiology*. – 1986. – № 13. – P.155–158.
- 14 *Гугучкина, Т.И.* Агроэкологическая и технологическая стратегия использования винограда для производства высококачественных вин: автореф. дис. ... д-ра. с.-х. наук / Т.И. Гугучкина. – Краснодар, 2002. – 42 с.
- 15 *Никольский, С.М.* Курс математического анализа / С.М. Никольский.-М.: Наука, 1990.-528 с.
- 16 *Кушнерева, Е.В.* Разработка параметрических зависимостей качества столовых вин от физико-химических показателей состава на основе корреляционно-регрессионного анализа и современной информационно-аналитической базы /Е.В. Кушнерева, Т.И. Гугучкина, М.И. Панкин, Л.М. Лопатина // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 2011 – Деп. В ВИНТИ 25.02.2011, № 85132011. – 18 с.
- 17 *Бурьян, Н.И.* Микробиология виноделия / Н.И. Бурьян. – Симферополь: Таврида, 2002. – 431 с.
- 18 *Кишковская, С.А.* Дрожжи рода *Schizosaccharomyces* и их роль в технологии виноделия / С.А. Кишковская // *Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Химия и технология пищевых продуктов*. -1992.-№8.-С.1-76.