

УДК 663.257.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ВИНМАТЕРИАЛОВ АКТИВИРОВАННЫМ БЕНТОНИТОМ НА ИХ МИНЕРАЛЬНЫЙ И ФЕНОЛЬНЫЙ СОСТАВ

Таран Н.Г., д-х.аб.тех.наук, Дегтярь Н.Ф., д-р тех.наук,

Пономарева И.Н. д-р тех.наук

Публичное Учреждение "Научно-Практический Институт Садоводства,
Виноградарства и Пищевых Технологий"
(Кишинев, Молдова)

Реферат. В результате исследований были исследованы процессы деметаллизации вин модифицированными природными сорбентами на основе бентонитов. Полученные результаты позволили заключить, что наиболее важными технологическими параметрами при приготовлении активированных бентонитов для деметаллизации вин являются: определение оптимальных режимов активации бентонита растворами кислот; продолжительность процесса активации; определение оптимальной температуры сушки бентонита.

Ключевые слова: активированный бентонит, кислотная активация, режимы активации, деметаллизация вин, кальций, калий, физико-химические показатели

Summary. As a result, studies have investigated the processes demetallisation wines modified natural sorbents based on bentonite. The results led to the conclusion that the most important process parameters in the preparation of activated bentonite for demetallisation wines are: to determine the optimal mode of activation of bentonite acid solutions, the duration of the activation process, the definition of an optimal drying temperature of bentonite.

Keywords: activated bentonite, acid activation, modes of activation, demetallization tasting, calcium, potassium, physico-chemical

Введение. Виноградное сусло и вино содержат минеральные вещества, количество и состав которых зависят от почвенно-климатических условий произрастания, агротехники возделывания, сорта винограда и режимов его переработки. Основную часть минеральных веществ сусла и вина составляют катионы металлов [1, 2, 3, 4].

Одним из важных показателей качества вина является его прозрачность и устойчивость к помутнениям. Среди различных причин помутнений вин одной из важнейших является повышенная концентрация металлов, которые, совместно с другими компонентами, образуют нерастворимые осадки - так называемый металлический касс. Для решения этой проблемы вина обрабатывают препаратами, снижающими содержание металлов в винах до концентраций, предусмотренных ГОСТом. Применяемые в настоящее время препараты-деметаллизаторы имеют ряд недостатков: токсичность, неполное выведение металлов, многостадийность обработки, возможность возникновения повторных помутнений и др. [5, 6, 7, 8].

В связи возникает острая необходимость разработки и получения экологически чистых сорбентов с целью снижения содержания железа в виноматериалах, которые не влияли бы на качество готовой продукции [3,4]. Известно, что виноградное вино в умеренных дозах оказывает диетическое и терапевтическое действие благодаря фенольным соединениям, обладающих антиоксидантными свойствами, в красных винах. Поэтому технологические приемы обработки виноматериалов должны быть направлены на получение качественного и стабильного продукта.

Объекты и методы исследований. Исследования по разработке оптимальных режимов деметаллизации виноматериалов активированным бентонитом проводили в лаборатории «Контроль качества винодельческой продукции» Научно-Практического Института Садоводства, Виноградарства и Пищевых Технологий (НПИСВиПТ) и в производственных условиях на винзаводе «Vierul-Vin» S.R.L.

В качестве объектов для исследований были использованы:

- бентонит из местного месторождения с. Ларгуца Республики Молдова;
- белые и красные сухие виноматериалы и вина европейских сортов винограда, полученные в производственных условиях;
- белые и красные сухие виноматериалы из новых сортов винограда, полученные в условиях отдела «Микровиноделие» НПИСВиПТ.

Основные показатели физико-химического состава вин и виноматериалов определяли по методикам действующих ГОСТ, а также, рекомендованных для этих целей, Международной Организацией Винограда и Вина (O.I.V.) .

Результаты и обсуждение. Исходя из поставленной задачи были исследованы процессы деметаллизации вин модифицированными природными сорбентами на основе бентонитов. Полученные результаты позволили заключить, что наиболее важными технологическими параметрами при приготовлении активированных бентонитов для деметаллизации вин являются:

- определение оптимальных режимов активации бентонита растворами кислоты
- продолжительность процесса активации
- определение оптимальной температуры сушки бентонита

Процесс деметаллизации проводили в сухих белых и красных виноматериалах с различными концентрациями железа, кальция с использованием различных доз активированного бентонита. В результате проведенных исследований были определены оптимальные режимы и параметры обработки вин активированным бентонитом.

Обработку белых и красных сухих виноматериалов проводили в статистических условиях при дозе сорбента 2 г/дм³ и продолжительностью процесса обработки 12 часов. Определение содержания металлов в виноматериалах проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрией (атомный спектофотометр AAS-6 Vario). Полученные данные представлены в таблицах № 1 и 2.

Было изучено влияние обработки вин с целью их деметаллизации на содержание основных катионов металлов виноградных вин, в частности: железа, калия, кальция, магния и натрия. При этом для исследования были отобраны образцы выработанных белых сухих вин, в условиях микровиноделия в НПИСВиПТ и сухие красные вина, полученные в производственных условиях на винодельческих предприятиях Республики Молдова с различным составом указанных выше катионов металлов.

Результаты определения содержания основных катионов металлов в белых сухих винах до и после обработки активированным бентонитом приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние обработки сухих белых вин активированным бентонитом на содержание основных катионов металлов

Наименование виноматериала	Массовая концентрация металлов, mg/dm ³											
	Железо		Медь		Кальций		Калий		Натрий		Магний	
	Исх.	Пос-ле	Исх.	Пос-ле	Исх.	Пос-ле	Исх.	Пос-ле	Исх.	Пос-ле	Исх.	Пос-ле
Мускат	38,4	12,4	1,4	1,2	92	46	641	480	23	18	76	54
Совиньон	37,7	12,1	1,7	1,2	85	44	437	356	31	22	74	52
Шардоне	36,5	11,8	1,8	1,3	82	40	487	388	33	25	81	61
Виорика	32,1	10,6	1,9	1,3	61	30	620	420	28	22	91	65
Легенда	28,9	8,6	1,7	1,2	65	36	675	502	31	22	72	51

Как следует из данных представленных в табл. 1, в результате обработки сухих белых вин активированным бентонитом наблюдается существенное изменение в катионном составе обработанных вин. Во-первых, содержание железа уменьшилось с 38,4 до 12,4 мг/дм³ в виноматериале Мускат, с 36,5 до 11,8 мг/дм³ в виноматериале Шардоне, с 32,1 до 10,6 мг/дм³ в виноматериале Виорика и с 28,9 до 8,6 мг/дм³ в виноматериале Легенда, что доказывает высокие сорбционные свойства активированного бентонита в отношении ионов железа. Во-вторых, содержание ионов кальция во всех опытах снизилось после обработки ниже содержания 46 мг/дм³, что показывает эффективность использования активированного бентонита для обработки сухих белых вин.

Результаты определения содержания основных катионов металлов в красных сухих винах до и после обработки активированным бентонитом приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние обработки сухих красных виноматериалов активированным бентонитом на содержание катионов металлов

Наименование виноматериала	Массовая концентрация металлов, мг/дм ³											
	Железо		Медь		Кальций		Калий		Натрий		Магний	
	Исх.	После	Исх.	После	Исх.	После	Исх.	После	Исх.	После	Исх.	После
Мерло	45,8	12,6	3,1	2,6	67	51	455	380	52	43	101	76
Каберне-Совиньон	36,1	9,2	2,9	2,4	78	52	505	400	49	40	108	80
Пино Нуар	48,1	11,6	1,9	1,4	77	51	520	420	58	48	115	83
Каберне-Совиньон	44,2	10,2	4,9	3,2	75	57	490	386	60	48	120	78

Как следует из данных представленных в табл. 2, в результате обработки сухих красных вин активированным бентонитом наблюдается также существенное снижение содержания железа (от 72 % до 75 %) от исходного содержания и кальция (от 25 % до 33 %) от исходного содержания, что позволяет получить стабильные готовые вина. Кроме снижения указанных выше металлов в обработанных сухих красных винах происходит заметное уменьшение массовых концентраций калия (от 75 до 105 мг/дм³), натрия (от 9 до 12 мг/дм³) и магния (от 25 до 42 мг/дм³), что также способствует повышению качества и стабильности сухих красных вин.

Таким образом, обработка белых и красных сухих вин активированным бентонитом с целью их демееталлизации позволяет не только снизить содержание железа и кальция до установленных пределов, но и значительно уменьшить массовые концентрации других катионов металлов, что способствует повышению качества и стабильности готовых вин [9, 10, 11].

На основе анализа проведенных исследований по изучению влияния обработки вин активированным бентонитом на физико-химический состав, было установлено некоторое уменьшение содержания фенольных веществ обработанных вин. Более существенные изменения наблюдаются в фенольном комплексе сухих красных вин по сравнению с сухими белыми винами, что объясняется более высоким содержанием указанных веществ в красных винах. Кроме того учитывая большое разнообразие фенольных веществ в винах, а также их важную роль на формирование качества сухих красных вин, нами были прове-

дены целенаправленные исследования по изучению влияния обработки вин активированным бентонитом на отдельные компоненты фенольных веществ [11, 12, 13].

Из многообразного комплекса фенольных веществ сухих красных вин в наших опытах было исследовано влияние обработки вин активированным бентонитом на качественный фракционный состав антоцианов и на количественные показатели веществ, составляющие биологически активные вещества красных вин. В качестве объектов для исследований были использованы сухих красные виноматериалы Каберне-Совиньон и Кодринский урожая 2010 года, полученные в условиях микровиноделия НПИСВиПТ. Доза вводимого активированного бентонита для обработки сухих красных вин была 2 г/дм^3 , а время обработки варьировало от 12 часов. Для оценки влияния активированного бентонита на содержание антоцианов в качестве контроля был использован вариант с обработкой исходным (неактивированным) бентонитом при аналогичных условиях опытов.

Полученные данные о влиянии обработки вин активированным бентонитом на содержание антоцианов в сухих красных винах приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Влияние обработки сухого красного вина активированным бентонитом на содержание антоцианов (ур. 2010 г.)

Наименование антоцианов	Исходный виноматериал	Виноматериал после обработки ЖКС + бентонит	Виноматериал после обработки активированным бентонитом (сорбентом)
	% от общей суммы антоцианов	% от общей суммы антоцианов	% от общей суммы антоцианов
1.-дельфинидин	8,7	7,70	8,16
2.-цианидин	0,89	0,44	0,54
3.-петуидин	8,8	8,16	8,54
4.-пеонидин-3-гликозид	5,7	5,0	5,40
5.-мальвидин-3-гликозид	40,0	38,1	38,90
Сумма свободных антоцианов	64,1	59,4	61,54

Как следует из данных представленных в табл. 3, в результате обработки сухих красных вин исследованными бентонитами можно отметить, что обработка исходным бентонитом способствует более значительному снижению антоцианов, чем активированным бентонитом.

Анализ антоцианов, по отдельным компонентам также указывает, что при обработке исходным бентонитом происходит более резкое снижение их концентрации по сравнению с обработкой активированным бентонитом: уменьшение дельфинидина 11,5 % и 6,2 % соответственно; цианидина 55,0 % и 39,3 % соответственно; петунидина 7,2 % и 3,0 % соответственно; пеонида-3-гликозида 12,2 % и 5,7 % соответственно; мальвидина-3-гликозида 5,0 % и 2,8 % соответственно от исходных концентраций. Таким образом, содержание основных соединений входящие в состав свободных антоцианов при обработке исходным бентонитом в среднем снижаются в 1,5 раза больше, чем при обработке активированным бентонитом.

Указанная закономерность характерна и для связанных форм антоцианов, где их снижение при обработке исходным бентонитом составляет 44,5 % от исходной концентрации, а при обработке активированным бентонитом снижение составляет только 26,6 %.

Полученные данные об изменении антоцианов в красном сухом виноматериале Кодринский при обработке активированным бентонитом аналогичны, что и при обработке сухого красного вина Каберне-Совиньон урожая 2010 года.

В дальнейшем было исследовано влияние обработки сухих красных вин активированным бентонитом на содержание некоторых компонентов стильбеновых соединений, какими являются резвератрол, рутин и кверцетин. В таблице 4 приведены результаты определения содержания биологически активных веществ в сухих красных винах после обработки активированным бентонитом (доза 2 г/дм³, продолжительность обработки 12 часов при периодическом перемешивании).

Таблица 4 – Влияние обработки сухих красных вин активированным бентонитом на содержание биологических активных веществ

Биологически активные вещества	Каберне-Совиньон (ур. 2010 г.)			Кодринский (ур. 2010 г.)		
	Исх. вино	После обр.исход. бентонитом	После обр. акт. бентон.	Исх. вино	После об.исход. бентонитом	После обр. акт. бентон.
Резвератрол, мг/дм ³	4,9	3,1	4,1	5,9	3,0	5,0
Рутин, мг/дм ³	10,0	7,4	8,2	10,6	7,9	8,3
Кверцетин, мг/дм ³	2,7	1,3	1,8	4,6	2,8	4,1

Как следует из данных представленных в табл. 4, в результате обработки сухих красных вин активированным бентонитом наблюдается снижение содержания резвератрола на 0,8 мг/дм³ в Каберне-Совиньон и на 0,9 мг/дм³ в Кодринский, при этом уменьшение содержания резвератрола при обработке исходным бентонитом значительно выше и составляет 1,8 и 2,9 мг/дм³ соответственно.

Снижение содержания других компонентов активных биологических веществ красных вин происходит в большей степени при их обработке исходным бентонитом по сравнению с активированным бентонитом: рутина с 10,0 до 7,4 мг/дм³ в виноматериале Каберне-Совиньон и с 10,6 до 7,9 мг/дм³ в виноматериале Кодринский в первом варианте; с 10,0 до 8,2 мг/дм³ в виноматериале Каберне-Совиньон и с 10,6 до 8,3 мг/дм³ в виноматериале Кодринский во втором варианте. Аналогичные данные были получены при определении кверцетина в обработанных сухих красных винах исходным и активированным бентонитами. Из полученных данных исследований обработка сухих красных вин активированным бентонитом способствует незначительному снижению содержания биологических активных веществ по сравнению с обработкой исходным бентонитом.

Выводы. На основании полученных результатов можно сделать заключение, что в процессе деметаллизации вин происходит не только снижение массовых концентраций исследуемых катионов металлов (железа, меди, кальция и др.), но и изменение других важных показателей физико-химического состава вина. Важным моментом любой технологической операции является в максимальной степени уменьшить влияние процесса обработки на основные компоненты вина, в особенности на содержание спирта, ароматических, летучих, нелетучих веществ, а также на дегустационную оценку.

Литература

1. *Валуйко, Г.Г.* “Биохимия и технология красных вин ”.
2. *Валуйко, Г.Г.* Тяжелые металлы в винограде и вине // Обзор. М.: АгроНИИТЭИПП, 1996. вып. 1. 23 с
3. *Таран, Н.Г.* Физическое и химическое исследование таманских бентонитовых глин / Бобко М.М. - Харьков, 1981 г.
4. *Таран, Н.Г.* Исследование ионного обмена микроэлементов в процессах осветления вин глинистыми сорбентами / Бедряк, Т. П. Петрова, А.И. // Известия вузов, 1980.
5. *Панасюк, А.Л.* Исследование процессов деметаллизации вин с помощью комплексонов. Дис. канд. техн. наук. – Ялта, 1977.
6. *Огородник, С. Т.* Помутнения вин, вызываемые избыточным содержанием металлов / Драновская, Т. Д. – Москва, 2002.
7. *Магомедов, З.Б.* Современные физико-механические методы активирования бентонитовых глин и их суспензий / Магомедов, З.Б. Алиев, Р.З Яцына, А.Н. - Махачкала, 1995.
8. *Валуйко, Г.Г.* Стабилизация виноградных вин / Зинченко, В.П. Мехузла, П.А.- Симферополь: Таврида, 2002. 208 с.
9. *Щербаков, С.В.* Новый биосорбент для предотвращения и ликвидации покоричневения белых столовых виноматериалов / Потий, В.С. Давыдов, Е.Р. Тычина, П.И. // Виноград и вино России. 1993. № 3.
10. *Siegel, S.M.* Filamentous fungi as metal biosorbents / Galun, M. Siegel, B.Z. // WaterAirSoilPoll. 1990. № 53. P. 335-344.
11. *Tsezos, M.* A further insight into mechanism of biosorption of metals by examining chitin EPR spectra / Matrar, S. // Talanta. 1986. V. 33. № 3.
12. *Muzzarelli, R.A.A.* Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper / Sipos, L. // Talanta, 1971. V. 18. P.853-858
13. *Onsoyen, E.* Metal recovery using chitosan / Skaugrud, O. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1990. V. 49. № 4. P. 395-404.