

УДК 663.256

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ В ВИНОГРАДНЫХ ВИНАХ

Агеева Н.М., д-р техн. наук, Гугучкина Т.И., д-р с.-х. наук,
Марковский М.Г., канд. техн. наук

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства»
(Краснодар)

Реферат. Представлены материалы исследований состава и концентрации биополимеров в виноградных винах, произведенных предприятиями Краснодарского края. Установлена принадлежность биополимеров к определенным типам в зависимости от соотношений между высокомолекулярными компонентами и технологией производства вина. Доказано, что на состав и концентрацию биополимеров оказывает влияние место произрастания винограда. Показана взаимосвязь между концентрацией биополимеров и розливостойкостью вина.

Ключевые слова: вино, биополимеры, белки, полисахарины, фенольные соединения

Summary. The materials of study of composition and concentration of biopolymers in the wines, produced by the enterprises of Krasnodar edge are represented. It is established the belonging of biopolymers to the specific types in the dependence on the correlation between the high-molecular components and the technology of wine production. It is proven that the place of grapes cultivation has an effect on composition and concentration of biopolymers. The interrelation between the concentration of biopolymers and the stability of wine is shown.

Key word: wine, biopolymers, proteins, polysaccharides, phenol substances

Введение. Основу технологического развития виноделия в XXI веке составляют биотехнология, биоинженерия и энзоэкология. Поиск новых путей и закономерностей формирования качества виноградных вин ставит исследователей-энзинологов перед необходимостью совершенствования методологического подхода к проблемам отрасли, разработки и внедрения методов и способов регулирования формирования физико-химического состава и качества виноградных вин, внедрения высокоточных методов контроля физико-химических и биохимических показателей винограда и виноградного вина.

К числу наиболее актуальных проблем отрасли относится обеспечение производства вин высокого качества и пролонгированной устойчивости против помутнений, в том числе коллоидной природы [1].

Издавна считалось, что коллоидные помутнения вин вызваны каким-либо одним высокомолекулярным соединением, например белком или липидами [2, 3]. Однако исследования показали, что такие нарушения провоцируют не отдельные компоненты высокомолекулярного комплекса, а сложные органические комплексы, в состав которых могут одновременно входить белки, фенольные вещества, полисахарины и полипептиды [4, 5]. Механизм образования комплексов до конца не ясен и по-прежнему требует выяснения.

Согласно исследованиям [6], биополимеры вина можно разделить на 5 групп:

1-й тип комплексов (наиболее свойственен шампанским винам и белым столовым виноматериалам) характеризуется высоким содержанием белковых веществ и низкой долей фенольного компонента, соотношение фенольных веществ к белку в нем не превышает I;

2-й тип комплексов биополимеров выявлен в белых столовых виноматериалах, в которых сумма фенольных веществ в составе комплекса превалирует над содержанием белковых веществ;

- 3-й тип комплексов биополимеров характерен для белых ликерных (ранее специальных) виноматериалов;
- 4-й тип комплексов биополимеров свойственен красным винам, его особенность заключалось в значительном увеличении доли полисахаридной составляющей, а также низкой молекулярной массе белков и большей долей фенольного компонента относительно белка;
- к 5-му типу относятся комплексы биополимеров красных столовых виноматериалов; их особенность – более низкие концентрации белка и полисахаридов при высоком содержании фенольных веществ, при этом белковые фракции представлены низкомолекулярными белками.

Аналогичные исследования в Краснодарском крае ранее не проводились. В связи с этим цель работы – исследование состава биополимеров виноградных вин, произведенных предприятиями Краснодарского края.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования использовали виноматериалы и вина, выработанные из винограда различных предприятий Краснодарского края. Для выделения комплекса биополимеров применяли карбоксильный катионит марки КМ и КМ-2П (г. Санкт-Петербург).

Состав компонентов биополимеров в виноматериалах определяли: белковые вещества (Б) – по методу Шахтерле и Поллак, фенольные вещества (Ф) – колориметрически с применением реагтива Фолина-Чокальтеу, полисахариды (П) – колориметрически с применением реагтива Дише [7]. Молекулярную массу белка определяли методом гель-хроматографии с использованием сефадекса с последующим гель-электрофорезом в поликариламидном геле (ПААГ) [8].

Обсуждение результатов. Анализ полученных материалов исследований свидетельствует о том, что массовая концентрация суммы биополимеров в изучаемых образцах варьирует в широких пределах – от 15,5 в столовом белом до 85,2 мг/дм³ в виноматериале Траминер розовый (табл. 1).

Следует отметить, что сортовые особенности винограда и место его произрастания не оказали существенного влияния на сумму биополимеров в столовых виноматериалах. Так, в виноматериалах Мысхако сумма биополимеров составляла 32,3-53,3 мг/дм³, Фанагории – 27,4-46,4 мг/дм³, Кубань-Вино – 52,9-85,2 мг/дм³.

В то же время, независимо от места произрастания винограда и технологии его переработки, сумма биополимеров в виноматериалах Шардоне меньше, чем в виноматериалах, произведенных из сорта винограда Совиньон.

Применение такого технологического приема, как кратковременное настаивание мезги (виноматериалы Мускат белый, Траминер розовый, Виорика), привело к повышению концентрации суммы биополимеров за счет большего контакта сусла с твердыми элементами ягоды винограда – кожицей, семенами [9]. В связи с этим представляет интерес исследование влияния технологии производства виноматериалов на концентрацию биополимеров.

Полученные результаты показали, что соотношение Ф:Б в комплексе биополимеров различается: в одних вариантах оно больше, в других – меньше единицы. Это свидетельствует о том, что все представленные виноматериалы относятся к первому (< 1) или второму типу биополимеров.

По абсолютной концентрации фенольных соединений в комплексе биополимеров выделяется виноматериал из сорта винограда Траминер розовый, наименьшее количество полифенолов выявлено в столовом белом виноматериале и Алиготе Фанагории.

Можно отметить следующий факт: основную массу комплекса биополимеров составляют полисахариды, то есть белые столовые виноматериалы Кубани можно отнести к трудно обрабатываемым за счет образования сложного комплекса комплексно связанных

полисахаридов. Несколько иные результаты отмечены нами при анализе красных столовых виноматериалов (табл. 2).

Таблица 1 – Результаты анализа комплекса биополимеров столовых белых виноматериалов

Наименование виноматериала	Массовая концентрация биополимеров, мг/дм ³				Соотношение Б:Ф:П	Ф:Б
	сумма	Б	Ф	П		
Столовое белое	15,5	4,6	4,2	6,7	1 : 1,2 : 0,7	< 1
Алиготе Фанагории	27,4	6,6	6,6	14,2	1 : 1 : 0,5	= 1
Алиготе Мысхако	32,3	12,1	8,8	11,4	1,4 : 1 : 1,2	< 1
Совиньон Фанагории	45,4	16,4	15,2	13,8	1,1 : 1 : 1,2	< 1
Совиньон Мысхако	53,3	17,4	17,0	18,9	1 : 1 : 1,1	= 1
Совиньон, Кубань-Вино	63,0	15,6	14,8	32,6	1,1 : 1 : 2,2	< 1
Пино блан, Мысхако	46,5	8,8	10,2	27,5	0,8 : 1 : 2,7	> 1
Виорика	56,7	12,4	14,6	29,7	0,8 : 1 : 2	> 1
Мускат белый, Кубань-Вино	54,9	14,8	16,4	21,7	0,8 : 1 : 1,3	> 1
Траминер розовый, Кубань-Вино	85,2	19,2	32,6	33,4	0,6 : 1 : 1	> 1
Шардоне Фанагории	46,4	12,5	14,4	19,5	0,8 : 1 : 1,4	> 1
Шардоне Мысхако	42,1	11,0	15,3	18,8	1,4 : 1 : 1,2	< 1
Шардоне, Кубань-Вино	52,9	15,2	16,0	21,7	1,1 : 1 : 1,4	< 1

Таблица 2 – Результаты анализа комплекса биополимеров красных столовых виноматериалов

Наименование виноматериала	Массовая концентрация биополимеров, мг/дм ³				Соотношение Б:Ф:П	Ф:Б
	сумма	Б	Ф	П		
1. Столовое красное	72,7	8,5	26,8	37,4	1 : 3,2 : 4,4	> 1
2. Мерло Фанагории	78,0	12,2	34,6	31,2	1 : 2,8 : 2,6	> 1
3. Мерло Мысхако	112,8	22,8	52,7	37,3	1 : 2,3 : 1,7	> 1
4. Мерло Кубань-Вино	94,8	14,4	47,6	32,8	1 : 3,3 : 2,3	> 1
5. Каберне Мысхако	85,4	18,3	57,5	39,6	1 : 3,1 : 2,2	> 1
6. Каберне Кубань-Вино	106,0	24,0	44,6	37,4	1 : 1,8 : 1,6	> 1
7. Каберне Фанагории	102,4	21,5	42,6	38,3	1 : 2,0 : 1,8	> 1
8. Саперави, Фанагория	145,8	16,8	74,3	54,7	1 : 4,4 : 3,3	> 1
9. Саперави, Кубань-Вино	170,0	25,6	87,2	57,2	1 : 3,4 : 2,2	> 1

Полученные в проведенном исследовании данные свидетельствуют о существенном отличии комплекса биополимеров изучаемых белых и красных столовых вин.

Во-первых, возрастает масса биополимеров; во-вторых, значительно увеличилась доля фенольных соединений в комплексе биополимеров; в-третьих, соотношение Ф:Б всегда больше единицы; в четвертых, увеличилась концентрация и доля полисахаридов в комплексе биополимеров.

Такие полимеры относятся к 5-му типу, характеризующемуся более низкими концентрациями белка, но более высоким содержанием фенольных веществ. Белковые фракции представлены, преимущественно, низкомолекулярными белками.

Сумма биополимеров увеличивалась в ряду преимущественно за счет фенольных соединений:



Сравнивая концентрации суммы биополимеров и их соотношение в комплексе, можно отметить различия в зависимости от предприятия-изготовителя. Возможно, это связано как с влиянием места произрастания винограда, так и с особенностями технологии производства виноматериалов.

Таблица 3 – Стабильность натуральных сухих вин, выработанных по различным технологическим схемам

Технологическая схема производства столового вина	Совиньон		Сортосмесь	
	Б : Ф : П, %	стабиль- ность вин, месяц.	Б : Ф : П, %	стабиль- ность вин, месяц.
<i>Валковые дробилки. Виноматериал получен:</i>				
1) из сусла – самотёка (50 дал/т)	42 : 16 : 42	3	32 : 16 : 52	4
2) из смеси сусла – самотёка и сусла 1 давления (60 дал/т)	40 : 10 : 50	4	30 : 24 : 46	4
3) из смеси всех фракций сусла (75 дал/т)	6 : 24 : 70	2	30 : 32 : 38	2
4) настаивание мезги 2 ч, отделение самотёка и 1-й прессовой фракции 60 дал/т)	22 : 34 : 44	3	20 : 32 : 48	1
5) сусло-самотёк и сусло 1-го давления (60 дал/т); при отстойе обработка ферментным препаратом тренолин блан	20 : 40 : 40	5	28 : 38 : 34	3
<i>Центробежные дробилки. Виноматериал получен:</i>				
6) из сусла-самотёка (50 дал/т)	36 : 14 : 50	4	26 : 35 : 39	3
7) из смеси-самотёка и сусла 1-го давления (60 дал/т)	40 : 12 : 48	4	34 : 34 : 32	2
8) из смеси всех фракций сусел (75 дал/т)	5 : 5 : 90	2	30 : 7 : 63	2
9) из смеси-самотёка и сусла 1-го давления, (60 дал/т); обработка ферментным препаратом тренолин блан	26 : 22 : 52	4	26 : 29 : 45	2
10) настаивание мезги 2 ч, смесь самотёка и 1-го давления (60 дал/т)	30 : 36 : 34	2	30 : 37 : 33	2

Проведено исследование влияния технологии производства на состав биополимеров и розливостойкость столовых и ликерных вин. Анализ результатов, представленных в табл. 3 и 4, свидетельствует о том, что соотношение компонентов в составе биополимеров и стабильность вин изменялись в зависимости от технологии производства.

Таблица 4 – Стабильность ликерного вина в зависимости от технологической схемы производства

Технологическая схема производства ликерного вина	Совиньон		Сортосмесь	
	Б : Ф : П, %	стабильность вин, мес.	Б : Ф : П, %	стабильность вин, мес.
1. Прессовые фракции, подбраживание, спиртование, термообработка без аэрации	34 : 46 : 20	2	18 : 38 : 44	1
2. Те же операции, но при термообработке дозировали кислород	23 : 36 : 41	2	24 : 34 : 42	3
3. Сульфитация прессового сусла, подбраживание, спиртование, термообработка без аэрации	24 : 38 : 38	3	26 : 38 : 36	2
4. Те же операции, что и в п. 3, но термообработка с аэрацией	33 : 37 : 40	4	29 : 33 : 38	4
5. Настой прессового сусла на мезге 2 ч., отделение сусла, подбраживание, спиртование, термообработка с аэрацией	21 : 37 : 42	2	34 : 36 : 30	3
6. Подбраживание прессового сусла на мезге, далее по п. 5	26 : 34 : 40	5	33 : 33 : 34	4
7. Настой прессового сусла на мезге с ферментацией, далее по п. 5	33 : 31 : 36	5	34 : 32 : 34	4
8. Настой прессового сусла на мезге с ферментацией, подбраживание на мезге, далее по п. 5	31 : 31 : 38	6	33 : 32 : 35	4
9. Купажная схема: сухой виноматериал + спиртованное сусло, термообработка	18 : 44 : 38	1	21 : 40 : 39	1
10. Купажная схема: сухой виноматериал, концентрированное сусло, спирт ректификат, термообработка	14 : 46 : 40	2	20 : 29 : 51	1

Результатами проведенного исследования показано, что использование различного типа дробилок не оказалось решающего влияния на розливостойкость вин, хотя всё же следует констатировать тот факт, что в ряде вариантов, особенно при переработке винограда с относительной устойчивостью к вредителям и болезням, в случае использования валковых дробилок сухие столовые вина были более стабильны. Применение только сусла-самотёка не гарантировало устойчивости вин к коллоидным помутнениям более 3-4 месяцев (см. табл. 3).

Добавление к самотёку сусла 1-го давления приводило к увеличению доли полисахаридов в составе биополимеров и образованию преимущественно белок-полисахаридного комплекса (вар. 2 и 7). Некоторое увеличение стабильности вин в этих вариантах связано скорее всего с проявлением полисахаридами – гидрофильными коллоидами – защитного эффекта.

В образцах, выработанных с применением ферментного препарата тренолин блан (5 и 9), соотношение между компонентами в составе биополимеров существенно отличалось. Очевидно это различие обусловлено типами дробилок: валковые обеспечивают мягкий режим извлечения сусла; при центробежном воздействии, как правило, повреждаются твёрдые элементы ягоды, что способствует обогащению сусла фенольными и азотистыми веществами, полисахаридами. Добавление тренолина блан в первом случае катализировало процесс гидролиза высокомолекулярных соединений, что обеспечило близкие значения концентраций компонентов в составе биополимера.

Ферментация сусла, полученного при центробежном воздействии, в меньшей степени повлияла на полисахариды, вследствие чего комплекс биополимеров имел белково-полисахаридный характер.

Добавление комплексно-устойчивых сортов винограда привело к увеличению количества фенольных веществ в составе комплекса биополимеров. Мы считаем, что это является основной причиной увеличения склонности исследованных образцов к коллоидным помутнениям, так как фенольные фрагменты, как правило, подвержены полимеризации и окислению; образующиеся при этом хиноидные группы связывают молекулы белка, обуславливая образование высокомолекулярных комплексов, снижающих агрегативную устойчивость среды [10, 11].

Среди вариантов ликерных вин наименее стабильными были образцы, приготовленные по купажным схемам с использованием сухих виноматериалов. Одной из причин этого процесса является тот факт, что сухие виноматериалы содержат дрожжевые белки и свободные липиды. При последующей термической обработке виноматериалов возможно их окисление, высвобождение липидов из комплексных соединений, перенасыщение среды липидами и образование новых комплексов (например с белками, полисахаридами), выпадающих в осадок.

Подбраживание сусла на мезге или настаивание мезги с ферментацией обеспечили получение вин стабильных к коллоидным помутнениям, что скорее всего связано с действием ферментных систем дрожжей, мезги, ферментных препаратов на накопление и гидролиз высокомолекулярных соединений и формирование агрегативно устойчивых систем биополимеров.

Сопоставление полученных результатов свидетельствует о том, что применение аэрации (дозирования кислорода) при термообработке несколько снижает склонность вин к коллоидным помутнениям вследствие индуцирования на ранней стадии процесса окисления неустойчивых форм флавонOIDов.

Как и в случае сухих столовых вин, использование сортов винограда с относительной устойчивостью к вредителям и болезням усложнило процесс стабилизации и увеличило склонность ликерных вин к помутнениям. Однако существенного различия в соотношении отдельных компонентов в комплексе биополимеров в сравнении с сортом винограда Совиньон установлено не было.

Таким образом, представленная информация свидетельствует о том, что при производстве вин различных типов необходимо учитывать факторы, влияющие на формирование комплекса биополимеров в виноматериалах.

Выходы. Результаты проведенных исследований показывают, что комплекс биополимеров в изученных сортах виноградных вин Краснодарского края представлен белками, полисахаридами и фенольными соединениями, связующим звеном между которыми являются катионы металлов.

Сорт винограда и место его произрастания не оказали существенного влияния на состав комплекса биополимеров. Однако, суммарная концентрация биополимеров зависит от сорта винограда и места его произрастания и технологии переработки.

Основную долю в комплексах биополимеров белых и красных столовых вин Краснодарского края составляют полисахариды. Наибольшее количество фенольных соединений в белых винах выявлено в комплексе биополимеров сорта винограда Траминер розовый, в красных – в Саперави. Установлено увеличение доли фенольных соединений в комплексе биополимеров красных вин в сравнении с белыми.

Технология производства виноматериала оказала наиболее существенное влияние на накопление и состав биополимеров белых и красных столовых вин: настаивание мезги, брожение сусла и мезги при пониженной температуре способствуют обогащению вина биополимерами.

Литература

1. Агеева Н.М. Анализ причин помутнений виноградных вин, производимых предприятиями Краснодарского края / Н.М. Агеева // Плодоводство и виноградарство Юга России [Электронный ресурс]. – Краснодар: СКЗНИИСиВ, 2015. – № 32 (2). – С. 132-142. – Режим доступа: <http://www.journal.kubansad.ru/pdf/15/02/12.pdf>.
2. Кишковский, З.Н. Технология вина / З.Н. Кишковский, А.А. Мержаниан. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 504 с.
3. Валуйко, Г.Г. Стабилизация виноградных вин / Г.Г. Валуйко, В.И. Зинченко, Н.А. Мехузла. – Симферополь: Таврида, 2004. – 208 с.
4. Ежов, В.Н. Совершенствование биотехнологических процессов переработки винограда на основе анализа биополимеров: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.18.07, 33.00.23. – Ялта, 1987. – 341 с.
5. Гержикова, В.Г. Биотехнологические основы повышения качества столовых и шампанских виноматериалов: автореф. дисс. д-ра техн. наук. – Ялта, 1997. – 50 с.
6. Чурсина, О.А Характеристика комплексов биополимеров вин различных типов / О.А. Чурсина // Виноградарство и виноделие: сб. науч. тр. НИВиВ «Магарач». – Ялта, 2009. – Т. XXXIX. – С. 67-70.
7. Методы технохимического контроля в виноделии / Под ред. д-ра техн. наук В.Г. Гержиковой. – Симферополь: Таврида, 2002. – 258 с.
8. Mc Manus J.P., Davis K.G., Beart J.E. et al. Polyphenol interactions. Part Introduction: some observations on the reversible complexation of polyphenols with proteins and polysaccharides //J.Chem.Soc.Perkin Trans II 1985. – V.2. – P. 1429-1438.
9. Думанова, В.И. Влияние продолжительности настаивания сусла на аминокислотный состав сухих вин из винограда сорта Виорика / В.И. Думанова, Т.И. Гугучкина, М.В. Антоненко // Плодоводство и виноградарство Юга России [Электронный ресурс]. – Краснодар: СКЗНИИСиВ, 2012. – №18(6). – С. 117-121. Режим доступа: <http://journal.kubansad.ru/pdf/12/06/13.pdf>.
10. Агеева, Н.М. Стабилизация виноградных вин. Теоретические аспекты и практические рекомендации / Н.М. Агеева. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. – 251 с.
11. Butler L.G., Riedl D.G., Lebryk D.G. et al. Interaction of proteins with sorghum tannin:mechanism // J.Chem.Soc.Perkin Trans II. – 1995. – V. 2. – P. 324.