

УДК 663.256

О РОЛИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ БИОПОЛИМЕРОВ В ВИНОГРАДНЫХ ВИНАХ

Агеева Н.М., д-р техн. наук

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

Реферат. Представлены материалы исследований катионного состава комплексов биополимеров, выделенных из белых и красных столовых вин. Установлено наличие поливалентных катионов кальция, магния, цинка, меди, железа, кремния в составе комплекса биополимеров. Показано влияние технологии производства вина на состав катионов. Применение ферментных препаратов при переработке винограда и брожении мезги способствует увеличению массовой доли катионов цинка в комплексе биополимеров красных вин. Показано изменение катионного состава биополимеров в процессе хранения виноматериала.

Ключевые слова: белые и красные вина, биополимеры, катионы металлов, агрегация, коагуляция

Summary. The materials of research of cationic composition of biopolymer complexes emitted from white and red table wines are presented. The existence of polyvalent cations of calcium, magnesium, zinc, copper, iron, silicon as a part of a complex of biopolymers is established. The influence of the production technology of wine on cations composition is shown. The application of ferment preparations during the grapes processing and pulp fermentation promotes the increase in a mass fraction of zinc cations in a biopolymer complex of red wines. Change of cationic composition of biopolymers in the course of wine material storage is shown.

Key words: white and red wines, biopolymers, cations of metals, aggregation, coagulation

Введение. Комплексы биополимеров виноградных вин представляют собой сложные органические соединения, в состав которых входят электрозаряженные частицы высокомолекулярных соединений (ВМС), в том числе белки (Б), полисахариды (П), фенольные вещества (Ф), липиды (Л) и пр. [1, 2, 3]. Согласно положениям коллоидной химии [4] взаимодействие отрицательно заряженных частиц, например полисахаридов и полифенолов, возможно путем образования мостиковых связей через катион поливалентного металла (Me), при этом катион металла, как правило, располагается по центру: Б – Me – Ф или Ф – Me – П и т.д.

В винодельческой продукции выявлено большое количество и разнообразие как ВМС, так и катионов металлов. В связи с этим большой интерес представляет исследование состава комплексов биополимеров с целью идентификации катионов металлов. Интерес к этой проблеме связан с участием комплексов биополимеров в образовании в винах коллоидных помутнений, при этом по-прежнему не выясненными остаются вопросы, связанные с динамикой образования комплексов биополимеров и роли катионов металлов в этих процессах.

Цель проводимых исследований – установить наличие катионов металлов в комплексе биополимеров, выделенных из белых и красных столовых вин и оценить роль катионов в формировании биополимерных комплексов.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследований выбраны различные технологические схемы производства белых (Совиньон) и красных (Каберне-Совиньон) сухих столовых вин. Производство вин проводили по схемам, приведенным в табл. 1. Для выделения комплекса биополимеров применяли карбоксильный катионит марки КМ и КМ-2П (г. Санкт-Петербург). Для установления наличия катионов металлов

выделяли комплекс биополимеров, делили его на 6-8 частей и проводили качественные реакции на наличие катионов меди, железа, цинка, кальция, кремния, магния. Концентрацию катионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Таблица 1 – Экспериментальные варианты технологий производства белых и красных столовых вин

№ варианта	Характеристика технологии белых столовых вин	№ варианта	Характеристика технологии красных столовых вин
1	Дробление-гребнеотделение, стекание сусла, осветление отстаиванием с применением бентонита, брожение с применением активных сухих дрожжей (АСД), эгализация	6	Дробление-гребнеотделение, брожение мезги с плавающей шапкой, прессование, эгализация
2	Дробление-гребнеотделение, пневмопрессование, брожение с применением АСД, эгализация	7	Дробление-гребнеотделение, брожение мезги с погруженной шапкой, прессование, эгализация
3	Дробление винограда, настаивание мезги 2-4 часа, пневмопрессование, брожение с применением АСД, эгализация	8	Дробление-гребнеотделение, настаивание в термовинификаторе 4-6 часов, прессование, брожение, эгализация
4	Дробление-гребнеотделение, пневмопрессование, брожение с применением АСД при пониженной температуре 14-16°C, эгализация	9	Дробление-гребнеотделение, настаивание в термовинификаторе с орошением мезги суслом, подогретым до 45-50°C в течение 2-4 часов, прессование, брожение, эгализация
5	Дробление-гребнеотделение, ферментация мезги препаратом тренолин блан в течение 2-3-х часов, пневмопрессование, осветление отстаиванием с применением бентонита, брожение с АСД, эгализация	10	Дробление-гребнеотделение, ферментация мезги препаратом тренолин руж в течение 4-6 часов, прессование, брожение, эгализация

Обсуждение результатов. Анализ полученных материалов исследований свидетельствует о том, что в составе комплекса биополимеров всех молодых белых столовых вин присутствуют катионы кальция, магния и двухвалентного железа (табл. 2). Увеличение контакта мезги с твердыми элементами ягоды при настаивании приводило к усилению экстракции катионов металлов из кожицы винограда, в результате чего в 3-5-м вариантах были идентифицированы катионы меди, кремния и даже цинка. Следует отметить, что наличие катионов кремния и магния в составе комплекса биополимеров обнаружено впервые. Применение бентонита с целью осветления сусла при отстаивании привело к появлению катиона цинка, который входит в небольшом количестве в глинистый минерал. Следует отметить, что в комплексах биополимеров всех экспериментальных вариантов красных вин были выявлены катионы цинка независимо от того, использовались ли глинистые минералы для обработки сусла или вина. Это позволяет считать, что наличие цинка в

комплексах биополимеров красных вин обуславливается генетической способностью красных сортов винограда усваивать из почвы соединения цинка.

В молодых красных виноматериалах, технология которых характеризуется продолжительным контактом сусла или молодого виноматериала с твердыми элементами ягоды, идентифицирована вся группа изучаемых катионов металлов. Это позволяет считать, что катионный состав биополимеров формируется в зависимости от технологии производства вина.

Таблица 2 – Катионный состав комплексов биополимеров в экспериментальных образцах молодых белых и красных столовых вин

№ варианта	Катионы металлов	№ варианта	Катионы металлов
1	Ca, Fe ²⁺ , Mg	6	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si, Zn
2	Ca, Fe ²⁺ , Mg	7	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si, Zn
3	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si	8	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si, Zn
4	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si	9	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si, Zn
5	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si, Zn	10	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Cu, Si, Zn

В результате проведенных экспериментов установлено, что массовая концентрация катионов металлов в комплексе биополимеров белых и красных молодых столовых вин варьирует от 0,08 (Zn) до 1,4% (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺). Применение ферментативного катализа (варианты 8-10) приводило к увеличению массовой доли катионов цинка до 0,25%, а катионов кремния – до 0,48%.

В процессе последующего хранения или выдержки виноматериалов происходит изменение не только состава высокомолекулярной фракции биополимеров, но и состава катионной фракции (табл. 3). Значительно реже идентифицируется наличие катионов железа, цинка, меди, при этом их массовая доля снижается до 0,03%. Это может быть вызвано выпадением в осадок части коллоидной фракции виноматериалов, в состав которой входят указанные катионы.

Таблица 3 – Катионный состав комплексов биополимеров в экспериментальных образцах выдержанных белых и красных столовых вин

№ варианта	Катионы металлов	№ варианта	Катионы металлов
1	Ca, Mg	6	Ca, Mg, Si
2	Ca, Mg	7	Ca, Fe ²⁺ , Si
3	Ca, Fe ²⁺ , Si	8	Ca, Mg, Si
4	Ca, Mg, Si	9	Ca, Fe ²⁺ , Mg,
5	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Si	10	Ca, Fe ²⁺ , Mg, Si, Zn

В процессе продолжительного хранения или выдержки возрастает (до 3,4 %) массовая доля катионов кальция, магния и кремния в комплексе биополимеров. Полученные

данные позволяют считать, что катионы кальция, магния и кремния образуют с ВМС виноматериалов прочные комплексные соединения – гидрофобные агрегаты. Такие гидрофобные коллоиды могут длительное время оставаться в растворенном состоянии, не вызывая нарушения розливостойкости вина и предохраняя его от коллоидных помутнений.

Полученные результаты можно объяснить, исходя из основных положений коллоидной химии. Известно, что ВМС, в том числе ВМС вина, являются полиэлектролитами, способными диссоциировать в растворе по различному типу реакций в зависимости от вида ионогенных групп [5, 6].

Для полисахаридов вина характерна диссоциация с отщеплением иона H^+ ($-COOH$, $-SO_3H$, $-SH$), а для белков – смешанная диссоциация с участием кислотных и основных групп [7]. В таких растворах-полиэлектролитах, каким является вино, электрокинетический потенциал комплексов биополимеров будет оставаться отрицательным по знаку. За счет возникающих электростатических сил расталкивания молекулы высокомолекулярных соединений будут раздвигаться, а макромолекула биополимера будет растягиваться, при этом ее коагуляция не происходит.

Этим объясняется тот факт, что комплексы биополимеров, в том числе включающие кальций, магний и кремний, способны длительно сохраняться в вине, не вызывая образований коллоидных помутнений. Изменение концентрации компонентов комплекса биополимера, например удаление катиона металла, приводит к дезагрегации всей системы и образованию осадка.

Заключение. Таким образом, представленные материалы исследований белых и красных сухих вин позволяют сделать следующие выводы: катионы поливалентных металлов входят в состав комплексов биополимеров вина, способствуя тем самым проявлению свойств «защитного» коллоида; их состав и количество в комплексе биополимеров изменяется в процессе хранения вина.

Литература

1. 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.
2. Агеева, Н.М. Стабилизация виноградных вин. Теоретические аспекты и практические рекомендации / Н.М. Агеева. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. – 251 с.
3. Агеева, Н.М. К разработке критерия оценки розливостойкости виноградных вин при обработке монтмориллонитом / Н.М. Агеева, Р.В. Дунец // Плодоводство и виноградарство Юга России [Электронный ресурс]. – Краснодар: СКЗНИИСиВ, 2013. – № 19 (01). – С. 119-122. – Режим доступа: <http://www.journal.kubansad.ru/pdf/13/01/13.pdf>.
4. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
5. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебник / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. – М.: Колос, 2007. – 284 с.
6. Odian G. Principles of polymerization, 4-th Edition, 2004, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
7. 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.