

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВИНАХ И СТАБИЛИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ КОНСЕРВАНТОВ

Мария Гонца

Молдавский Государственный Университет

1. Каталитические окислительно-восстановительные неферментативные процессы в период созревания и старения вин

С точки зрения физикохимика, вино - это сложная каталитическая окислительно-восстановительная система, состоящая примерно из четырехсот компонентов. В такой сложной системе протекают многочисленные процессы, и приготовление хорошего вина долгое время было скорее искусством, чем наукой. Лишь в последние десятилетия исследователи все глубже начинают понимать отдельные процессы в виноделии на уровне хотя бы качественных данных о механизмах протекающих реакций.

Вино - это динамическая система, претерпевающая многочисленные изменения при формировании, созревании и старении. Формирование вина включает стадии образования сусла и его брожения. На этом первом этапе, при брожении, активность окислительных ферментов (о-дифенолоксидазы и других) резко снижается и на пятый день наступает полная их инактивация. В данной работе были рассмотрены только неферментативные процессы второго (созревания) и третьего (старения) этапа виноделия. Общее рассмотрение всех трех этапов виноделия и многочисленных процессов, протекающих при этом, а также различных причин и технических приемов, влияющих на качество конечного продукта - вина, отображено в многочисленной литературе. Здесь же внимание было сосредоточено лишь на кратком описании каталитических (неферментативных) окислительно-восстановительных процессов в присутствии некоторых ионов переходных металлов (железа, меди), приводящих к установлению определенного ОВ потенциала вина, на влиянии компонентов цикла Баро (винной, дигидроксифумаровой кислоты и других) и на проблеме стабилизации и предотвращения коллоидных помутнений в вине.

Созревание и старение вина охватывает наибольший период в процессе его изготовления. Этот период характеризуется сложными физико-химическими процессами, среди которых особенно следует выделить окислительно-восстановительные реакции. Последние обусловлены поглощением кислорода из воздуха. Интенсивность поглощения кислорода вином подвержена влиянию содержащихся в нем фенольных веществ, органических кислот (в первую очередь входящих в цикл Баро), ряда металлов, а также сернистой кислоты.

Созревание вина происходит при ограниченном доступе кислорода воздуха, который образует с некоторыми составными частями вина пероксид водорода и гидропероксида. В дальнейшем при старении вина окислительные процессы протекают без доступа кислорода воздуха, за счет пероксида водорода и гидропероксидов. При выдержке вина количество кислорода в нем постепенно уменьшается за счет участия его в окислительно-восстановительных процессах. Глубина и направление этих процессов могут быть охарактеризованы величиной ОВ потенциала E:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[O]}{[Red]}$$

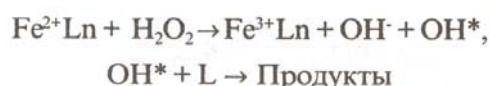
где $[O_x]$ и $[Red]$ - концентрации окисленной и восстановленной формы, n - число переходящих электронов, E_0 - нормальный потенциал системы, соответствующий равенству $[O_x] = [Red]$ в системе.

Результаты многочисленных исследований, проанализированных, показали, что при хранении вина в бутылках без доступа кислорода воздуха редокс-потенциал уменьшается, его низкое значение способствует развитию букета вина. Эта величина E составляет для столовых вин, хранящихся в бутылках, 150-250 мВ, для шампанских вин - 200-350 мВ. В старых высококачественных винах в бутылках $E = 170-300$ мВ, в молодых винах $E = 340-355$ мВ. Однако хороший букет вина не всегда соответствует низкому редокс-потенциалу. Тем не менее большинство исследователей считают, что низкое значение редокс-потенциала вина влияет не только на его стабильность (предупреждая коллоидные и другие помутнения), но и на вкус и букет. Например, шампанское с более приятным вкусом имеет более низкий потенциал. С помощью величины редокс-потенциала можно характеризовать степень окисленности вина и контролировать производство различных типов вин. Величина редокс-потенциала вина, на который действует множество факторов, определяется соотношением концентраций кислорода и восстановителей:

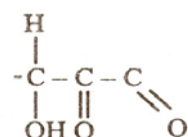
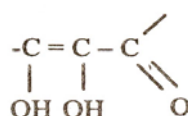
$$E = f \frac{[Ox]}{[Red]}$$

хотя разные воздействия на вино (например, введение SO_2) будут вызывать одновременное как изменение концентрации O_2 , так и концентрации восстановителей, и установить связь между величиной редокс-потенциала и качеством вина не всегда возможно.

Окислительно-восстановительные процессы в виноделии многообразны и весьма сложны. Прежде всего, как правило, они являются каталитическими. Катализаторами являются в первую очередь ионы железа, меди и, возможно, марганца и их комплексные соединения. В вине всегда содержатся остаточные ионы железа, которые с винной кислотой образуют виннокислые комплексы железа (II), окисляющиеся спонтанно при контакте с кислородом в вине. В качестве лигандов железа, меди и других ионов металлов выступают практически все компоненты цикла Баро природные полифенолы, а также многие другие вещества, содержащиеся в вине. Взаимодействие виннокислых комплексов железа с кислородом приводит к окислению винной кислоты, которой в сухом вине много (до 5 г/л), и к образованию пероксида водорода. Таким образом создается типичная система Фентона, приводящая к генерированию OH^* -радикалов и окислению ими винной кислоты или других лигандов:



Первоначальными продуктами такого процесса являются дигидроксифумаровая кислота, а также редуцтон триозы (редуцтоны - вещества, имеющие эндиольную и $-C=O$ и кето-энольную и $-C=O$ группировки):



Эти вещества обладают сильными восстановительными и антисептическими свойствами, способствуя, с одной стороны, установлению достаточно низкого редокс-потенциала вина, а с другой - восстанавливая (защищая от окисления) такие важные компоненты вина, как природные полифенолы, катехины и другие) и предотвращая помутнения. Основные процессы и механизмы при образовании и старении вина показаны на модельных системах типа $M^{2+} - L - O_2(H_2O_2)$ и $M^{2+} - L - O_2(H_2O_2) - S$ (где $M^{2+} = Fe^{2+}, Cu^{2+}$, L - оксикислоты цикла Баро, аминокислоты и другие, S - субстраты, в первую очередь природные полифенолы и спирты).

2. Способы стабилизации вин и улучшения их органо-лептических свойств

При переработке винограда происходят сложные окислительно-восстановительные процессы, которые определяют качество будущего продукта. С целью регулирования протекающих процессов используют различные консерванты, обладающие антиокислительными и антисептическими свойствами [1].

Известно, что роль сернистого ангидрида как консерванта в производстве и хранении виноградных материалов была признана еще в начале XIX века. До настоящего времени сернистый ангидрид в дозах до 200 мг/л используют при приготовлении и хранении различных продуктов переработки винограда, благодаря его антисептическому и антиокислительному действию.

Однако, сернистый ангидрид обладает и существенными недостатками. При его применении в больших дозах нейтрализуется аромат напитков и они приобретают резкий, раздражающий запах сернистого ангидрида, оставляя характерный привкус горечи. Существенным обстоятельством, препятствующим успешному применению сернистого ангидрида, является также его токсичность.

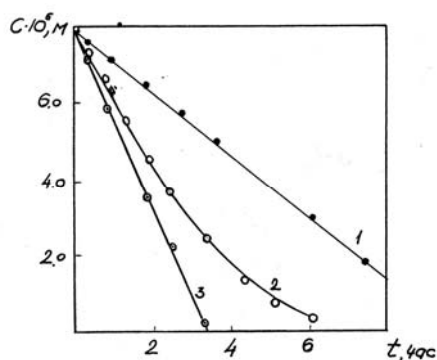


Рис. 1.1. Изменение концентрации DFH_4 во времени: 1- в бидистиллированной воде, 2- в разбавленном (в 10 раз) вине сорта «Алиготэ», приготовленном с применением в качестве консерванта DFH_4 , 3- тоже с консервантом SO_2

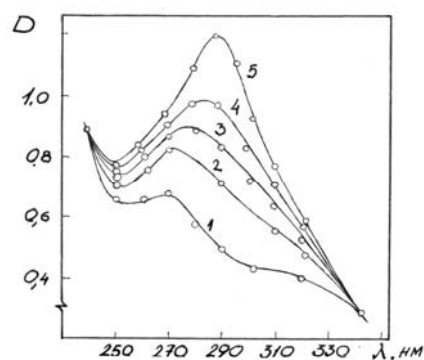


Рис. 1.2. Спектры поглощения образцов сорта «Алиготэ»: 1- (разбавленного в 10 раз), 2- вино + DFH_4 , 3- то же через 40 мин., 4- то же через 90 мин., 5- то же через 150 мин., $[DFH_4]_0 = 8 \cdot 10^{-5} M$

Другой немаловажный недостаток заключается в том, что он не гарантирует стабильность продуктов переработки винограда против коллоидных помутнений более 3-4 месяцев и против заплесневения. Влияние SO_2 на окислительные процессы объясняется ингибированием оксидаз. Нами были поставлены опыты по изучению влияния SO_2 различных концентраций SO_2 (40, 80, 100, 150, 200, 300 мг/л) на окисление (+) катехина. В качестве окислителя была использована H_2O_2 . Результаты эксперимента показали, что SO_2 влияния не оказывает. По-видимому, с этим обстоятельством и связана неэффективность использования SO_2 для защиты продуктов переработки винограда от коллоидных помутнений.

С целью повышения сроков стабильности вин и улучшения их гигиенических свойств в качестве консерванта нами была использована дигидроксифумаровая кислота [2-5].

Являясь эндогенным компонентом виноградных напитков, DFH_4 обладает сильными восстановительными свойствами. В продуктах переработки винограда она может появиться в количествах 1 мг/л в результате окисления винной кислоты III.

Благодаря выраженным восстановительным свойствам переводит окисленные компоненты виноградных напитков в восстановленные формы. Чтобы проследить изменение DFH_4 в напитках винограда, нами были поставлены серии опытов с использованием виноградного материала сорта "Алиготэ". Наиболее важными полифенолами этого сорта являются катехины: (-)катехин, (-)эпикатехин, (+)катехин, (-)эпигаллокатехин, (+)галлокатехин, эпикатехингаллат и др. При добавлении в образец DFH_4 расходуется за счет взаимодействия с окисленными полифенолами (рис. 1.2). При этом происходит окисление DFH_4 в дикетоянтарную кислоту и ее декарб-бокислирование.

Дигидроксифумаровая кислота обладает более сильными восстановительными свойствами ($\varphi^{\text{DFH}_4} = 0,37 \text{ В}$), чем катехин ($\varphi^{\text{Кт}} = 0,43 \text{ В}$). При этом она превращается в дикетоянтарную кислоту [6] и декарбоксилируется [7], а природные полифенолы восстанавливаются, т.е. процесс окисления полифенолов является обратимым. Это обстоятельство снижает возможность образования коллоидных помутнений в вине, и дигидроксифумаровую кислоту можно использовать в определенных количествах как консервант. Вино, приготовленное с добавкой дегидроксифумаровой кислоты, по сравнению с вином, выработанным по обычной технологии, выгодно отличается от последнего вкусовыми достоинствами и значительно большей стабильностью.

Нами были поставлены серии опытов с добавлением DFH_4 в образцы виноматериалов сорта "Алиготэ". Оказалось (рис. 1.1) что W^{DFH_4} в пробе ($1,7 \cdot 10^{-8} \text{ М с}^{-1}$) больше, чем W^{DFH_4} в бидистиллированной воде ($8 \cdot 10^{-9} \text{ М с}^{-1}$). Так как в обоих случаях эксперименты проводились в аэробных условиях, разницу в скоростях окисления DFH_4 можно объяснить взаимодействием ее с компонентами напитка.

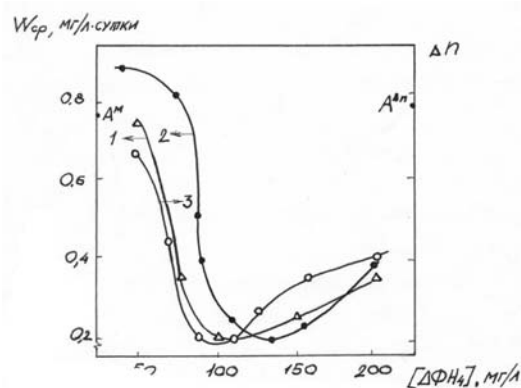
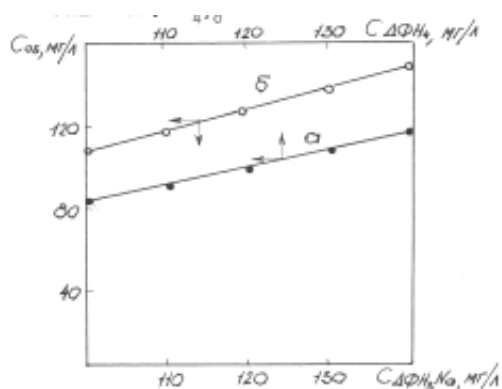


Рис. 1.3. Зависимость концентрации общего количества фенольных веществ от $[DFH_4]_0$ (а) и от $[DFH_3Na]$ (б) виноматериала “Оницканский белый”.

Рис. 1.4. Зависимость средней скорости изменения мономерной формы (1), общего количества (2) и степени полимеризации (3) фенольных веществ виноматериала “Оницканский белый” от $[DFH_4]_0$

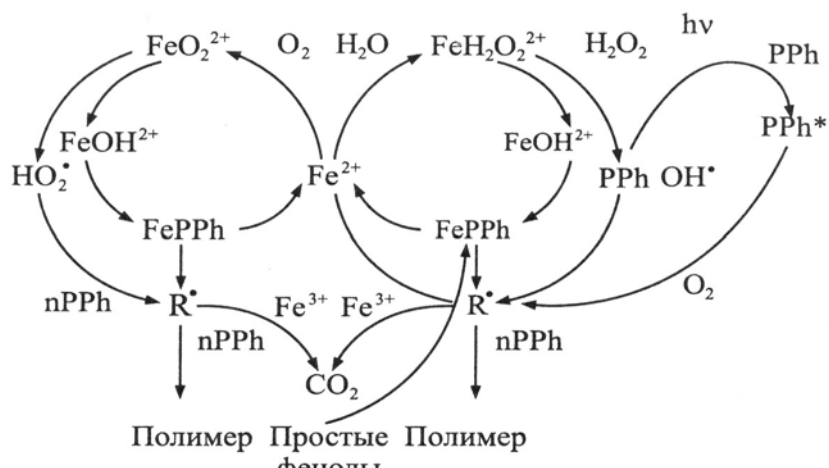
Скорость расхода DFH_4 увеличивается, если в качестве исследуемого образца взять напиток, приготовленный по общепринятой технологии (с использованием в качестве консерванта SO_2). Отсюда следует, что при использовании в качестве консерванта SO_2 скорость окисления полифенолов возрастает. Результаты проведенных экспериментов показывают, что процесс окисления полифенолов является обратимым.

3. Использование дигидроксифумаровой кислоты в качестве консерванта виноматериалов

Исследование кинетических закономерностей фотолиза окисления и конденсации полифенолов показывает, что основной стадией этих процессов является активация молекулярного кислорода, пероксида водорода и самих полифенолов ионами переходных металлов, либо действие УФ-света. В результате образуются активные частицы, которые и приводят к окислению полифенолов с образованием полимеров.

Наиболее интересен случай, когда в систему, содержащую полифенолы, добавляются антиоксиданты. Они эффективно ингибируют процесс конденсации, переводя радикалы или окисленные формы полифенолов в восстановленные. При наличии восстановителей механизм процесса является циклическим с регенерацией восстановленных форм полифенолов.

Рассмотренные механизмы трансформации природных полифенолов, повидимому, носят общий характер, моделирующий процессы, происходящие в природных водах. В частности, механизмы окислительной и фотохимической конденсации полифенолов могут пролить свет на происхождение гумусовых веществ. Предшественниками гумуса служат прижизненные и посмертные выделения фенольных соединений фитопланктоном - основного продуцента органического вещества в природных водах. При наличии в воде ионов металлов переменной валентности, пероксида водорода и под воздействием солнечного света будет происходить окислительная радикальная конденсация веществ, содержащих в своем составе лабильные атомы Н с образованием разнообразных макромолекулярных окисленных форм полифенолов.



Опыты с использованием DFH_4 в качестве консерванта проводили на виноградном материале "Оницканский белый" в условиях микровиноделия по общепринятой технологии, только вместо SO_2 использовали DFH_4 . Были использованы разные концентрации DFH_4 : 40, 80, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 200 мг/л.

Органолептические показатели виноматериалов через 12 месяцев хранения в бутылках после снятия их с дрожжей DFH_4 , в количестве 110-130 мг/л (оптимальная доза DFH_4) по качеству не уступают виноматериалам с SO_2 , выгодно отличаясь вкусовыми достоинствами и значительно большей стабильностью [3].

Изучены основные физико-химические показатели виноградных материалов, полученных с DFH_4 и сернистым ангидридом.

Содержание компонентов, определяющих качество продукта, зависит как от количества DFH_4 , так и от срока хранения. Наименьшие потери спирта на окислительные процессы отмечены при добавлении DFH_4 , в количестве 110-130 мг/л [8].

Одним из показателей окислительных процессов при приготовлении виноградных материалов и их хранении служат изменения, происходящие с веществами фенольной природы.

На рис.1.4 приведены графики зависимости скорости изменения содержания мономерных форм и суммарного количества фенольных веществ, а также степени их полимеризации от концентрации DFH_4 .

Видно, что с увеличением концентрации DFH_4 скорость уменьшается, достигая минимума при содержании DFH_4 110-130 мг/л. При этом скорость изменения концентрации мономерной формы и общего количества фенольных веществ в 4-5 раз ниже по сравнению с образцами, содержащими ангидрид.

Изменение степени полимеризации фенольных соединений (n) является также минимальным при концентрациях DFH_4 110-130 мг/л виноматериала. По сравнению с образцами, содержащими SO_2 , она также несколько ниже: для концентрации 110 мг/л в 1,6 раза, для концентрации 130 мг/л - в 1,2 раза.

Полученные данные свидетельствуют о том, что DFH_4 , в количествах 110-130 мг/л, по сравнению с обычным количеством добавленного в напитки сернистого ангидрида (110-200 мг/л), в значительной степени снижает скорость окисления полифенольных веществ, что препятствует накоплению хинонов, отрицательно влияющих на качество готового напитка. Кроме того, введение DFH_4 в пробах в вышеуказанных дозах, сильно тормозит конденсацию полифенолов (в частности, катехина) и тем самым предотвращает коллоидные помутнения. Таким образом, увеличивается срок стабильного хранения виноградных напитков в бутылках в 2-4 раза по сравнению с пробами, полученными по обычной методике с использованием SO_2 .

Были поставлены опыты на вино материале сорта "Алиготэ", используя сусло заводской переработки. Результаты исследований показали, что оптимальные дозы DFH_4 также составляют 110-130 мг/л.

Из полученного виноградного материала через 10 месяцев хранения были заложены опыты на Криковском заводе шампанских вин с целью исследования влияния SO_2 и DFH_4 на качество советского шампанского. Используемый виноградный материал с предлагаемым консервантом DFH_4 , был оценен дегустационной комиссией в 8.7 балла, по сравнению с 8.4 балла в контроле. Данный консервант можно получить из различных второстепенных продуктов, полученных в результате технологических процессов в винодельческом производстве [9-12].

Литература

1. М.Гонца, А.Я. Сычев, Г.Г. Дука, Д.Г. Батыр, *Влияние дигидроксифумарной кислоты на окисление (+) катехина реактивом Фентона.*, Коорд. Химия, Т.17., №12. – 1991.
2. А.Я. Сычев, Г.Г. Дука // *Виноделие и виноградарство МССР*, 1385 - №12 - с. 38.
3. А.Я. Сычев, Т.А. Постолатий, Г.Г. Дука, М. Гонца, *Способ стабилизации виноиатериалов.*, А.с. СССР, №. 1159946. – Москва. – 1985.
4. А.Я. Сычев, Т.А. Постолатий, Г.Г. Дука, М. Гонца, *Способ стабилизации виноиатериалов.*, А.с. СССР, №. 1325897. С12Н1/02 – Москва. – 1987.
5. А.Я. Сычев, Т.А. Постолатий, Г.Г. Дука, М. Гонца, *Антиоксидант для первичного виноделия.*, Деп. в МолдНИИНТИ, №.931. – Москва. – 12 с.
6. А.Я.Сычев, Г.Г.Дука, М.В.Гонца // В кн.: *Всесоюзная конференция* - М.,1983 - с. 203.
7. Г.Г. Дука, Ю.В. Скутару, А.Я. Сычев. *Журн. физ химии*, 61, 2266 (1987)
8. М. Гонца, *Дигидроксифумарная кислота как антиоксидант.*, Кн.: Тезисы Всесоюз. сов. "Биоантиоксидант", - Черногловка. – 1983. – 1 с.
9. Gh. Duca, A. Mereuta, M. Gonța, C. Cojocaru. *Production of tartaric acid from wine yeast via reactive extraction.*, Proceedings of the 2nd international Conference on Enviromental Engineering and 14.Management, ICEEM/02, September 23-26, 2004. – Iasi, Romania. – 771-780 p.
10. O.Covaliova, Gh.Duca, V.Covaliov, A. Mereuța, I.Suman, N.Taran, M.Gonța, *Procedeu de neutralizare a sedimentului ce conține albastru de Berlin.* Brevet Nr 2584. AGEPI BOPI, 10/2004. – Chișinău.
11. G.G. Duca, M. Gonța, N. Taran, A. Mereuță, V. Iambartev, *Brevet de invenție, Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu.* Hotărîre nr. 3338 din 2003.02.13. – Chișinău.
12. M. Gonța, *The influence of polyphenols on n-nitrosoamines formation during proteins fermentation*, The 1st international conference of the Moldavian chemical society.// Abstracts of communications, October 6-8, 2003. - Chișinău. – 68 p.