

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 20 (59). 2007. № 4. С. 144-151.

УДК 663.223:663.253.2:547.477

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ВИНМАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ИГРИСТЫХ ВИН СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ ЗОНЫ

*Лутков И.П., Макаров А.С., Жиликова Т.А., Аристова Н.И., Беляев В.И., Панова Э.П.,
Псутури Д.И.*

Представлены результаты исследования состава и массовой концентрации органических кислот в суслах и шампанских виноматериалах севастопольской зоны, полученных в сезоны виноделия 2000-2006 гг.

Ключевые слова: вино, виноматериалы, органические кислоты, высокоэффективная жидкостная хроматография.

ВВЕДЕНИЕ

Из винограда получают вина различных типов, и требования к сырью в зависимости от типа вина меняются. Для игристых виноматериалов необходима повышенная кислотность, содержание азотистых веществ и аминокислот должно быть пониженным, оптимальная сахаристость – 17–19%. Вино, в частности игристое, следует рассматривать как отражение комплекса: сорт винограда, эколого-географические факторы, агротехнические мероприятия, технология переработки винограда и др. Высокое качество винограда и получаемого из него вина, достигается только тогда, когда создаются оптимальные почвенно-климатические условия для данного сорта винограда. Климат является основным географическим фактором, определяющим качество продукции. Известно, что жаркий климат обуславливает повышенное накопление в винограде сахаров и экстрактивных веществ, а также снижение кислотности. В умеренно теплом климате получают тонкие столовые вина, игристые и коньячные виноматериалы. В связи с тем, что агротехнические и эколого-географические факторы существенно влияют на качество урожая и будущего вина, актуальным является исследование состава органических кислот и установление их соотношения для оценки качества игристых вин Севастопольской зоны АР Крым.

В состав виноматериалов для игристых вин входит большое количество различных компонентов, но одно из первых мест по содержанию, наряду с этиловым спиртом, диоксидом углерода, глицерином и другими веществами, занимают органические кислоты. Кроме придания вину определённых вкусовых

характеристик, они понижают рН среды, предохраняя вино от развития болезнетворных микроорганизмов и окисления. Состав органических кислот является важной информацией о происходивших или происходящих в вине процессах. Образование одних или исчезновение других кислот может свидетельствовать о болезни вина, процессах спиртового или яблочно-молочного брожения, фальсификации вина. При составлении купажей и прогнозировании их стабильности, при выборе способов обработок, идентификации и т.д. необходимо знать состав органических кислот. Поэтому анализ органических кислот на разных стадиях приготовления или хранения виноматериалов и игристых вин является важной задачей.

В виноматериалах и игристых винах содержатся шесть основных органических кислот, массовая концентрация которых может достигать 10 г/дм^3 и более, играющих важную роль в формировании кислого вкуса вина: винная, яблочная, янтарная, уксусная, лимонная и молочная. Массовая концентрация всех остальных кислот составляет на порядок меньше, и их вклад незначителен [1, 2]. Исключением является вино, приготовленное из винограда, поражённого Ботритис цинереа, массовая концентрация в котором может достигать до $1,3 \text{ г/дм}^3$ глюкуроновой, до 1 г/дм^3 – галактуроновой, а также слизевой и сахарной кислот – до $0,5 \text{ г/дм}^3$ [3]. Однако две органические кислоты являются доминирующими – это винная и яблочная, которые образуются в винограде в процессе дыхания растения, в результате окисления сахаров и аминокислот и переходят впоследствии в уксус. На содержание яблочной и винной кислот влияют сортовые особенности винограда и климатические условия года. Из-за того, что яблочная кислота легче окисляется, чем винная, в винограде северных районов её больше, чем в винограде южных винодельческих районов. Кроме того, в холодные годы или в незрелом винограде яблочной кислоты накапливается больше, чем винной. Поэтому соотношение яблочной и винной кислот может быть как больше, так и меньше единицы. Яблочная кислота в определённом сочетании с другими органическими кислотами придаёт игристым винам характерный освежающий вкус, кроме того, по данным болгарских исследователей, положительно влияет на игристые свойства [4]. Повышенная концентрация яблочной кислоты в вине обуславливает неприятную резкость во вкусе, и такую кислотность называют "зелёной". При недостаточной кислотности вино получается "плоским". В виноделии подкисление винной кислотой проводят до 2 г/дм^3 [5]. Янтарная кислота содержится в винограде в небольшом количестве, больше - в незрелых ягодах ($0,1-0,3 \text{ г/дм}^3$). Синтез кислоты, в основном, происходит при спиртовом брожении, дезаминировании глутаминовой кислоты или декарбоксилировании α -кетоглутаровой кислоты. Массовая концентрация янтарной кислоты в вине может достигать $1,5 \text{ г/дм}^3$ и более. Янтарная кислота имеет горько-солончатый привкус, поэтому во вкусе некоторых вин появляется солончатость с горчинкой [3]. Янтарная кислота обладает энергетической ценностью для организма [6], снижает токсическое действие этанола на организм [7], снимает депрессивные состояния [8], нормализует кислотно-щелочное равновесие, предупреждает сердечно-сосудистые заболевания и преждевременное старение организма [9].

Виноград, собираемый при технической зрелости для приготовления шампанских виноматериалов, имеет высокую массовую концентрацию титруемых кислот (8-11 г/дм³), при которой окислительные процессы идут медленно [11]. Известно, что повышенная массовая концентрация титруемых кислот придаёт игристым винам свежесть. При высокой концентрации водородных ионов (рН 2,8-3,2) окислительные ферменты (о-дифенолоксидаза, пероксидаза и аскорбатоксидаза) менее активны, поэтому окислительные процессы в сусле протекают слабее, вследствие чего шампанские виноматериалы получают менее окрашенными, окисленными. Кроме того, в игристых винах ценится кислотно-гармоничный вкус, который создаётся при определённом сочетании органических кислот. Очень важным является соотношение винной и яблочной кислот. По мнению А.К. Родопуло и В.И. Зинченко оно должно составлять 2 – 3 и даже выше [11], при этом вино получается с лучшим вкусом и букетом. М. Амерайн [12] рекомендует соотношение для этих кислот от 1,3 до 2,4. Если в шампанских виноматериалах массовая концентрация яблочной кислоты превышает 3 г/дм³, то рекомендуется проводить процесс биологического кислотопонижения. Согласно технологическим инструкциям при производстве шампанских виноматериалов рекомендуется проводить яблочно-молочное брожение до массовой концентрации яблочной кислоты менее 0,5 г/дм³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В производственных условиях нами был изучен состав и массовая концентрация органических кислот в сусле и шампанских виноматериалах, полученных в ЗАО «им. С. Перовской» в сезоны виноделия 2000-2002 гг. Измерения проводили с помощью метрологически аттестованной инструментальной методики определения массовой концентрации органических кислот (винной, яблочной, молочной, янтарной, лимонной) на жидкостном ионном хроматографе «Цвет-3006» с кондуктометрическим детектором в одно-колоночном режиме (колоночка «Элсиан-1» фирмы Элсико размером 100 x 3мм, зернением 10 мкм). Процесс пробоподготовки сводили к дегазации образца и разбавлению его дистиллированной водой. Расчет массовых концентраций проводили методом абсолютной калибровки с использованием стандартных растворов определяемых кислот. Данная МВИ массовой концентрации яблочной, винной, молочной, янтарной и лимонной кислот ионной хроматографией (РД 00334830-029) обеспечила выполнение измерений с суммарной погрешностью, не превышающей 0,2 г/дм³ при среднем уровне концентрации органической кислоты в образце 0,5 г/дм³, 0,48 г/дм³ – при среднем уровне концентрации 2,0 г/дм³ и 1,0 г/дм³ – при среднем уровне концентрации 5,0 г/дм³ при доверительной вероятности Р = 0,95 [9]. Массовую концентрацию титруемых кислот в вышеуказанных образцах определяли по ГОСТ 14252. Результаты измерений представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании полученных данных (табл. 1) установлено, что в виноматериалах урожая 2001 и 2002 гг. из сортов винограда Пино фран, Шардоне и Рислинг рейнский

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

соотношение винной и яблочной кислот было близко к единице, то есть доля яблочной кислоты в них высока. Следует отметить, что в виноматериалах урожая 2000 г соотношение винной и яблочной кислот было в основном около 2 и более. Такие различия, вероятнее всего, связаны с особенностями климатических условий и временем сбора винограда. В виноматериале из сорта Каберне-Совиньон урожая 2000 года, приготовленном по красному способу, прошёл процесс яблочно-молочного брожения – в нём обнаружена повышенная массовая концентрация молочной кислоты (1,83 г/дм³) и следовые количества яблочной кислоты. Информация о кислотном составе в данном случае позволила подобрать дальнейшие технологические операции, необходимые для приготовления качественных игристых вин (обработка виноматериалов холодом, составление купажей).

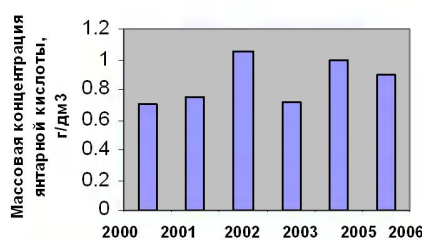
**Таблица 1.
Состав органических кислот в сусле и шампанских виноматериалах урожая
2000-2002 г.**

| Наименование образца | Год урожая | Массовая концентрация кислот, г/дм ³ | | | | | Соотношение винная/ яблочная |
|--------------------------------|------------|---|----------|----------|--------|-----------|------------------------------------|
| | | Молочная | янтарная | яблочная | винная | титруемые | |
| Шардоне | 2000 | - | 0,62 | 2,6 | 5 | 9,1 | 1,92 |
| Пино фран | 2000 | - | 0,65 | 2 | 3,9 | 6,8 | 1,95 |
| Рислинг рейнский | 2000 | - | 0,70 | 2,7 | 4,0 | 8,4 | 1,48 |
| Алиготе | 2000 | - | 0,61 | 1,1 | 4,0 | 6,9 | 3,64 |
| Ркацители | 2000 | - | 0,63 | 2,25 | 3,8 | 7,4 | 1,69 |
| Каберне-Совиньон (по-белому) | 2000 | - | 0,72 | 1,8 | 3,7 | 7,3 | 2,05 |
| Каберне-Совиньон (по-красному) | 2000 | 1,83 | 0,81 | следы | 4,0 | 6,8 | - |
| Шардоне | 2001 | - | 0,7 | 2,6 | 2,5 | 7,2 | 0,96 |
| Пино фран | 2001 | - | 0,7 | 3,0 | 3,5 | 7,6 | 1,17 |
| Рислинг рейнский | 2001 | - | 0,75 | 3,3 | 3,5 | 8,9 | 1,06 |
| Алиготе | 2001 | - | 1,0 | 2,5 | 3,5 | 7,9 | 1,40 |
| Ркацители | 2001 | 0,4 | 0,6 | 2,7 | 3,5 | 7,0 | 1,29 |
| Каберне-Совиньон (по-белому) | 2001 | - | 1,0 | 2,0 | 2,3 | 7,6 | 1,15 |
| Шардоне | 2002 | 0,34 | 0,98 | 3,28 | 3,28 | 8,6 | 1,00 |
| Пино фран | 2002 | 0,41 | 1,08 | 3,19 | 3,56 | 8,9 | 1,12 |
| Рислинг рейнский | 2002 | 0,45 | 1,05 | 3,21 | 3,32 | 8,0 | 1,03 |
| Алиготе | 2002 | 0,22 | 0,75 | 1,39 | 3,75 | 7,3 | 2,69 |
| Ркацители | 2002 | 0,30 | 1,10 | 2,86 | 3,57 | 8,0 | 1,25 |
| Каберне-Совиньон (по-белому) | 2002 | 0,37 | 1,50 | 1,37 | 2,14 | 6,6 | 1,56 |
| Сусло Шардоне | 2002 | Следы | 0,17 | 3,72 | 6,09 | 10,0 | 1,64 |
| Сусло Пино фран | 2002 | Следы | 0,41 | 3,36 | 6,11 | 9,9 | 1,82 |
| Сусло Рислинг рейнский | 2002 | Следы | 0,47 | 2,55 | 4,70 | 7,9 | 1,84 |
| Сусло Алиготе | 2002 | Следы | 0,50 | 1,54 | 5,77 | 7,9 | 3,75 |
| Сусло Ркацители | 2002 | Следы | 0,29 | 3,03 | 5,20 | 8,6 | 1,71 |
| Сусло Каберне-Совиньон | 2002 | Следы | 0,37 | 1,60 | 5,10 | 7,1 | 3,19 |

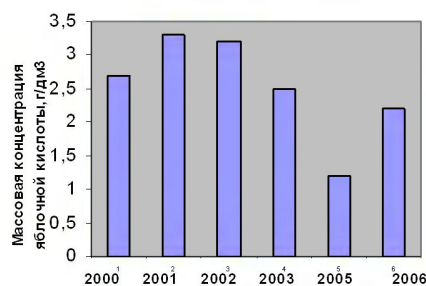
При изучении особенностей состава органических кислот сортов шампанских вино материалов в ЗАО «им. С. Перовской» установлены закономерности накопления основных органических кислот в 2000-2006 г.г. (рис. 1 - 3).

В частности, исследования шампанских вино материалов сорта рислинг рейнский показали, что для них характерна высокая массовая концентрация титруемых кислот ($7,5-9,6 \text{ г/дм}^3$), а для вино материалов сорта ркацителли – ниже ($6,5-8,7 \text{ г/дм}^3$) и этот показатель достаточно стабилен по годам. В вино материале сорта рислинг рейнский накопление винной кислоты составляло 39,3-54,9%, яблочной - 16,7-40,1%, янтарной - 8,3-13,9%, соотношение винной и яблочной кислот 1,03-3,25. В вино материале сорта ркацителли накопление винной кислоты составляло 40,0-51,3%, яблочной 30,4-38,6%, янтарной 8,5-13,7%, соотношение винной и яблочной кислот 1,20-1,69.

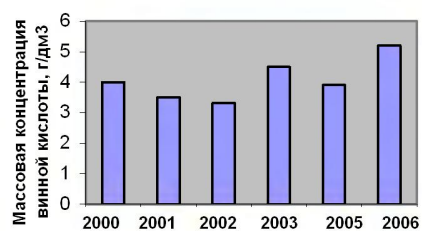
Массовая концентрация янтарной кислоты в в/м Рислинг рейнский ЗАО "Им. С. Перовской"



Массовая концентрация яблочной кислоты в в/м Рислинг рейнский ЗАО "Им. С. Перовской"



Массовая концентрация винной кислоты в в/м Рислинг рейнский ЗАО "Им. С. Перовской"



Соотношение винной и яблочной кислот в в/м Рислинг рейнский ЗАО "Им. С. Перовской"

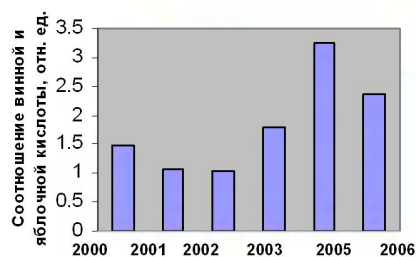


Рис. 1 Диаграммы накопления органических кислот в шампанских вино материалах сорта Рислинг рейнский ЗАО «Им. С.Перовской» в 2000-2006 гг.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

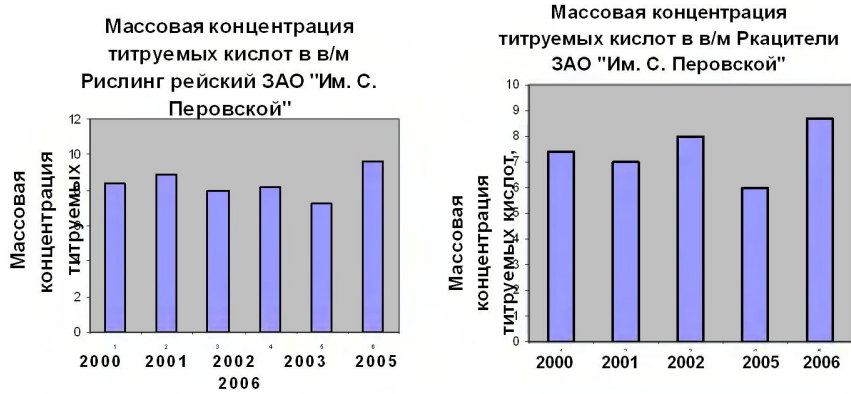


Рис. 2 Диаграммы накопления титруемых кислот в шампанских виноматериалах сорта Рислинг Рейнский и Ркацители ЗАО «Им. С.Перовской» в 2000-2006 гг.

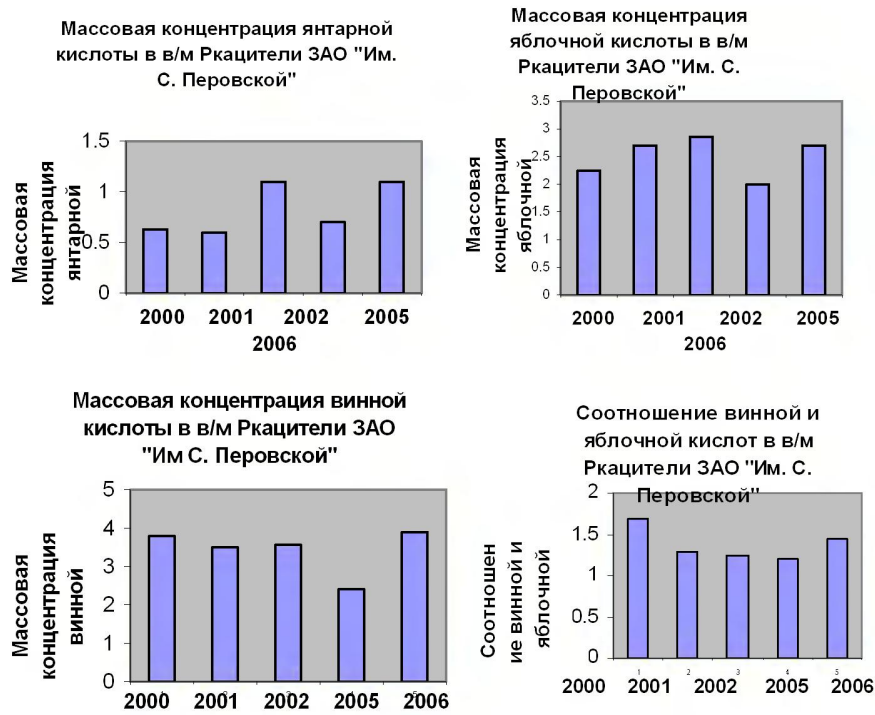


Рис. 3 Диаграммы накопления органических кислот в шампанских виноматериалах сорта Ркацители ЗАО «Им. С.Перовской» в 2000-2006 гг.

Согласно литературным данным и проведённым исследованиям две основные органические кислоты (винная и яблочная) характеризуют сорт винограда, зону произрастания и особенности года урожая. Соотношение этих кислот может стать характеристикой каждого сортового виноматериала данного предприятия, данного года урожая. Накопление янтарной кислоты связано, главным образом, с особенностями процесса брожения.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследование состава органических кислот позволяют установить закономерности динамики изменения их концентрации в технологическом процессе производства виноматериалов для игристых вин, а также установить соотношения массовых концентраций этих кислот, необходимые для оценки качества игристых вин. В частности, установлено, что при выработке виноматериалов (на стадии сусло – виноматериал) происходит увеличение массовой концентрации молочной и янтарной кислот, снижение концентрации винной и незначительное снижение яблочной кислоты. При этом соотношения винной и яблочной кислот на примере виноматериалов из винограда Рислинг рейнский и Ркацители показало, что оно за годы наблюдений в исследованных образцах было больше «единицы», и это положительно влияло на их качество. Проведённые исследования показали, что изученные виноматериалы, приготовленные из винограда, выращенного в Севастопольской зоне (в ЗАО «Им. С.Перовской»), подтвердили свою пригодность для производства элитных игристых вин.

Список литературы

1. Кретович В.Л. Основы биохимии растений. – М.: Высшая школа, 1971. -464с.
2. Кретович В.Л. Техническая биохимия. – М.: Высшая школа, 1973.- 456 с.
3. Кишковский З. Н., Скурихин И. М. Химия вина. - М.: Агропромиздат, 1988. - 256 с.
4. Цаков Д., Спиров Н. Влияние на яблочную кислоту вверху шампанские свойства и вкусовые качества на виноматериале и естественно пенливите вина // Лозарство и винарство.-1970.-20. № 7.- С. 28-31.
5. Технологические инструкции по производству и контролю качества Советского шампанского, утв. Минпищепромом СССР 21.06.82. М.- 36 с.
6. Повышение биологической ценности соков, вин и напитков с помощью янтарной кислоты / Якуба Ю.Ф., Агеева Н.М., Музыченко Г.Ф., Дымшевский В.В. // Сб. науч. тр. МГУПП и ИВиВ "Магарац". Научно-технический прогресс в агроиндустрии. Москва-Ялта. 1997.- С. 9.
7. Противотоксическое действие натриевой соли янтарной и глутаминовой кислот при этаноловом отравлении / Шишов В.И., Маевский Е.И., Новосёлова Н.Г., Розенфельд А.С. // Терапевтическое действие янтарной кислоты. Пущино, 1976. – С. 184-186.
8. Синицкий В.Н. Депрессивные состояния. Киев: Наукова думка, 1986.- С. 206-228.
9. Совершенствование методов анализа органических кислот вин и сусел. Аристова Н.И., Жиликова Т.А., Лутков И.П., Сластья Е.А., Панова Э.П., Кацева Г.Н. Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». Том 18(58).-№2, 2005.- С. 15-25.
10. Моталкин В.В., Арпентин Г.Н., Агеева Н.М. Влияние расы дрожжей и способа брожения виноградного сусла на образование янтарной кислоты // Виноградарство и виноделие.- 1993.- № 3-4.- С. 64-67.
11. Родопуло А.К. Биохимия шампанского производства. М.: Пищевая промышленность, 1975. – 352 с.

12. Amerine M. Acids and the acid Taste. I. The effect of pH and titratable acidity// Amer. Journ. Enology, viticulture. – 1965. – V. 16. – P. 29.

Лутков І.П., Макаров О.С., Жилыкова Т.О., Арістова Н.І., Беляєв В.І. Панова Е.П., Псутурі Д.І.
Дослідження основних органічних кислот у вино матеріалах для ігристих вин Севастопольської зони // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського . Серія „Біологія, хімія”. – 2007. – Т. 20 (59). – № 4. – С. 144-151.

Представлено результати дослідження складу і масової концентрації органічних кислот у сусліх і шампанських вино матеріалах Севастопольської зони, отриманих в сезони виноробства 2000-2006 рр.

Ключові слова: вино, вино матеріали, органічні кислоти, високоефективна рідинна хроматографія.

Lutkov I.P., Makarov A.C. Zhilyakova T.A., Aristova N.I., Belyaev V.I., Panova E.P., and Psuturi D.I.
Research of basic organic acids in wine material for sparkling wines of the Sevastopol area // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2007. – V.20 (59). – № 4. – P. 144-151.

The results of research of composition and mass concentration of organic acids are presented in worts and champagne wine material of the Sevastopol area, got in the seasons of the vine making of 2000-2006.

Keywords: wine, wine material (stun), organic acids, high-performance liquid chromatography (HPLC).

Поступило в редакцію 30.07.2007 г.