

УДК 663.269:663.256

UDC 663.269:663.256

DOI 10.30679/2219-5335-2022-2-74-244-253

DOI 10.30679/2219-5335-2022-2-74-244-253

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ВИНОГРАДНЫХ
ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН
И АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВЫЖИМОК
ВИНОГРАДА***

**STUDY OF THE SORPTION
CAPACITY OF GRAPE
DIETARY FIBERS
AND ACTIVATED CARBONS
OBTAINED FROM GRAPE
POMACE***

Агеева Наталья Михайловна
д-р техн. наук, профессор
главный научный сотрудник
научного центра «Виноделие»
e-mail: ageyeva@inbox.ru

Ageyeva Natalia Mikhailovna
Dr. Sci. Tech., Professor
Chief Research Associate
of SC «Wine-making»
e-mail: ageyeva@inbox.ru

Тихонова Анастасия Николаевна
канд. техн. наук
заведующая лабораторией виноделия,
старший научный сотрудник
научного центра «Виноделие»
e-mail: anastasia.he@yandex.ru

Tikhonova Anastasia Nikolaevna
Cand. Tech. Sci.
Head of Wine Laboratory,
Senior Research Associate
of SC «Wine-making»
e-mail: anastasia.he@yandex.ru

Глоба Екатерина Владимировна
младший научный сотрудник
научного центра «Виноделие»
e-mail: balandina119@mail.ru

Globa Ekaterina Vladimirovna
Junior Research Associate
of SC «Wine-making»
e-mail: balandina119@mail.ru

Абакумова Алла Андреевна
младший научный сотрудник
лаборатории виноделия
e-mail: kgau.0701@mail.ru

Abakumova Alla Andreevna
Junior Research Associate
of Wine Laboratory
e-mail: kgau.0701@mail.ru

Бирюкова Светлана Александровна
канд. техн. наук
научный сотрудник
научного центра «Виноделие»
e-mail: b.svetlana777@mail.ru

Biryukova Svetlana Aleksandrovna
Cand. Tech. Sci.
Research Associate
of SC «Wine-making»
e-mail: b.svetlana777@mail.ru

*Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение
«Северо-Кавказский федеральный
научный центр садоводства,
виноградарства, виноделия»,
Краснодар, Россия*

*Federal State Budget
Scientific Institution
«North Caucasian Federal
Scientific Center of Horticulture,
Viticulture, Wine-making»,
Krasnodar, Russia*

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/22.

* The research was carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project № МФИ-20.1/22

Белковые помутнения являются распространенным видом нарушения стабильности вина. Они могут образовываться даже после розлива вина, во время хранения и транспортировки. Обеспечение стабильности вина перед розливом в бутылки является важным этапом производства вина. Чаще всего с целью снижения концентрации белка проводят оклейку бентонитом, применение которого может оказать отрицательное воздействие на органолептические показатели вина. Цель работы – исследование влияния сорбционной способности виноградных пищевых волокон и активированных углей, полученных из выжимок винограда, к белку вина. Изучена сорбционная способность к белку виноградных пищевых волокон, полученных по авторской методике, по-разному очищенных, и активированных углей, полученных из виноградных выжимок. Оценку сорбционной способности виноградных пищевых волокон и активированных углей к белку исследовали на модельной смеси. В качестве образца сравнения использовали бентонит. Контролем служил образец без внесения сорбентов. В работе представлен внешний вид модельных смесей после их контакта с различными вариантами сорбентов сразу после их внесения и при последующем контакте в течение 1, 2-х и 20 часов. Виноградные пищевые волокна и активированные угли, проявили высокую сорбционную способность относительно белка модельной среды. Для увеличения сорбционной способности виноградных пищевых волокон в технологии их производства следует использовать только водно-спиртовые растворы или горячую воду.

Ключевые слова: БЕЛОК, ВИНОГРАДНЫЕ ПИЩЕВЫЕ ВОЛОКНА, АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ, БЕНТОНИТ, СОРБЕНТ

Protein turbidity is a common type of wine stability disorder. They can form even after bottling wine, during storage and transportation. Ensuring the stability of wine before bottling is an important stage of wine production. Most often, bentonite is used to reduce the concentration of protein, the use of which can have a negative effect on the organoleptic characteristics of wine. The purpose of the work is to study the effect of the sorption capacity of grape dietary fibers and activated carbons obtained from grape pomace on the protein of wine. The sorption capacity to protein of grape dietary fibers obtained by the author's method, differently purified, and activated carbons obtained from grape pomace has been studied. The assessment of the sorption ability of grape dietary fibers and activated carbons to protein was studied on a model mixture. Bentonite was used as a comparison sample. The control was a sample without the introduction of sorbents. The paper presents the appearance of model mixtures after their contact with various sorbents immediately after their application and with subsequent contact for 1, 2 and 20 hours. Grape dietary fibers and activated carbons showed high sorption capacity relative to the protein of the model medium. To increase the sorption capacity of grape dietary fibers, only water-alcohol solutions or hot water should be used in their production technology.

Key words: PROTEIN, GRAPE DIETARY FIBRES, ACTIVATED CARBON, BENTONITE, SORBENT

Введение. Белковые помутнения являются распространенным видом нарушения стабильности вина. Большая часть от общего количества белка

переходит в вино из винограда, небольшая доля синтезируется дрожжами во время брожения, а оставшаяся часть – результат автолиза. Молекулярная масса таких белков составляет 20-30 kDa – это самая трудно удаляемая сорбентами фракция белков. Концентрация белков зависит от сорта винограда, климатических условий, болезни виноградной лозы, условий переработки и т.д. Винные белки, вызывающие помутнения, являются представителями таумин-подобных белков и хитиназ. Их появление в вине связывают с использованием винограда, пораженного микроорганизмами [1-4]. Данные белки характеризуются высокой устойчивостью к протеолитическому расщеплению и низким рН вина [4, 5]. По данным разных источников в винах содержание белка может достигать 230 мг/дм³ [2]. Учеными широко изучен процесс образования белкового помутнения в вине [1-11]. Это явление было описано как многофакторный процесс, поскольку помимо самих белков, образованию помутнения способствуют их взаимодействие с органическими кислотам, сульфатами, полифенолами и полисахаридами, а также другие факторы, такие как рН или ионная сила среды [5-8].

Белковые помутнения даже после розлива вина могут образоваться под воздействием повышенных температур во время хранения и транспортировки [5, 9-11], следовательно, обеспечение стабильности вина перед розливом в бутылки является важным этапом производства вина. Рекомендуется проводить обработку до массовой концентрации белка в вине не более 15 мг/дм³ [7-9].

С целью снижения его концентрации проводят оклейку, чаще всего для этой цели используют бентонит [5, 10-12]. Этот глинистый минерал является катионообменником. На его поверхности могут адсорбироваться положительно заряженные молекулы. Однако бентонит не является специфическим адсорбентом, то есть при его использовании будут удалены не только белки, вызвавшие помутнение, но и молекулы других веществ, которые положительно влияют на вкус, аромат и цвет вина [7, 13-14].

Цель работы – исследование влияние сорбционной способности виноградных пищевых волокон (ВПВ) и активированных углей, полученных из выжимок винограда, к белку вина.

Объекты и методы исследований. Оценку сорбционной способности ВПВ и активированных углей к белку исследовали на модельной смеси (этанол 11,0%об., винная кислота, рН 3,2, инвертный сахар 4,0 г/дм³) с концентрацией белка 25 мг/дм³. В модельную смесь вносили реактив Фолина-Чокальтеу, взаимодействие которого с белком приводило к окрашиванию раствора в синий цвет (вариант 10, контроль). Затем в модельную смесь вносили сорбенты: виноградные пищевые волокна (ВПВ), активированные угли, бентонит. Варианты 1-9 – ВПВ, изготовленные по авторской методике [14, 15]. Вариант 1 получен из сброженной выжимки винограда сорта Ребо, для очистки которой использовали воду при температуре 70-80 °С. Варианты ВПВ 2-9 произведены из сладкой выжимки винограда сорта Пино блан, поверхность которой обрабатывалась (очищалась):

- вариант 2 – водой при температуре 70-80 °С;
- вариант 3 – водно-спиртовым раствором крепостью 50 % об.;
- вариант 4 – водно-спиртовым раствором крепостью 70 %об.;
- вариант 5 – щелочным раствором (NaOH 0,1Н) до рН 8,0;
- вариант 6 – водой при температуре 20-24 °С + винной кислотой до рН 3,0;
- вариант 7 – водно-спиртовым раствором 50 % об.+ винной кислотой до рН 3,0;
- вариант 8 – водно-спиртовым раствором крепостью 70 % об.+ винной кислотой до рН 3,0;
- вариант 9 – водой при температуре 20-24 °С + вибрация 30 мин.

Активированные угли (АУ), были приготовлены малым предприятием Балакирева В.Г. (г. Майкоп) из отходов переработки вторичного сырья

(выжимки винограда) по следующей схеме: сушка сырья, карбонизация и активация в одном агрегате. Температура пиролиза 850-900 °С:

- вариант АУ1 – из виноградной выжимки белых сортов винограда;
- вариант АУ2 – из виноградной выжимки красных сортов винограда.

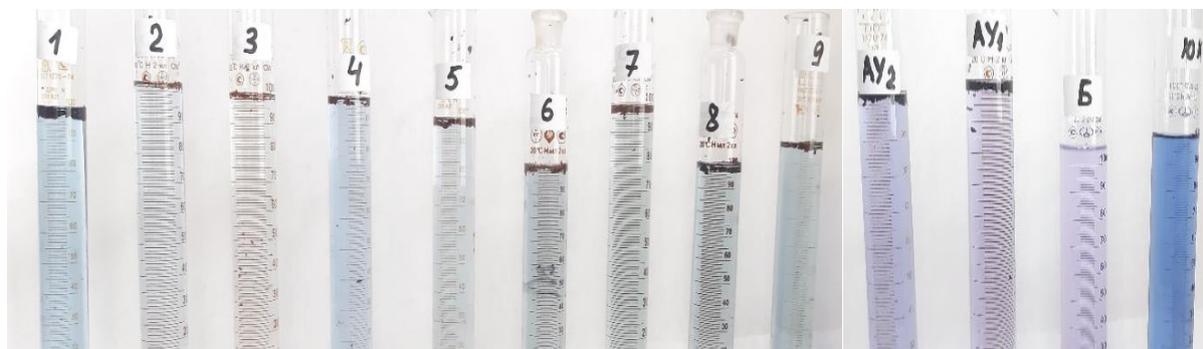
В качестве образца сравнения использовали бентонит (Б). Контролем (К) служил образец без внесения сорбентов.

Массовую концентрацию белка определяли по методу Лоури с предварительным построением калибровочного графика по альбумину, интенсивность окраски – спектрофотометрическим способом.

Исследования проведены на базе научного центра «Виноделие» и ЦКП «Приборно-аналитический» ФГБНУ СКФНЦСВВ.

Обсуждение результатов. На рисунке 1 представлен внешний вид модельных смесей после их контакта с различными вариантами сорбентов сразу после их внесения (рис. 1 а) и при последующем контакте в течение 1 ч (рис. 1 б), 2-х (рис. 1 в) и 20 часов (рис.1 г).

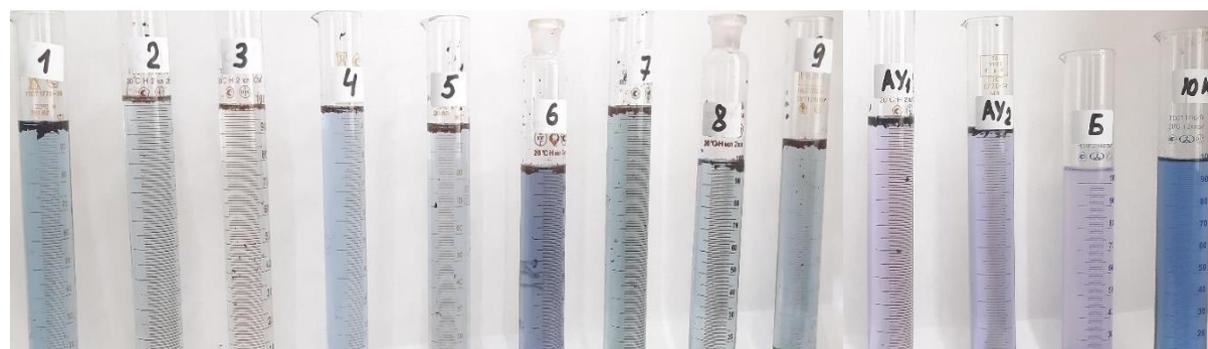
По окончании эксперимента образцы модельной смеси фильтровали через двойной слой фильтровальной бумаги (рис. 1 д). В полученном фильтрате определяли массовую концентрацию белка. Результаты исследования представлены в таблице 1.



а – сразу после внесения



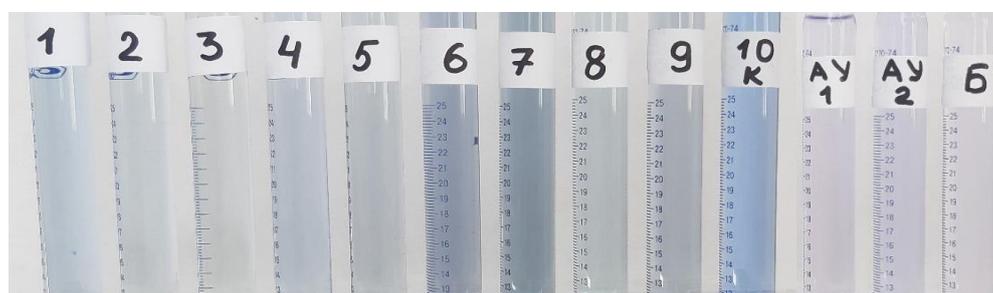
б – через 1 ч после обработки



в – через 2 ч после обработки



г – через 20 ч после обработки



д – после отделения волокон

Рис. 1. Сравнительный анализ сорбционной способности ВПВ и АУ

Проведенные исследования выявили высокую сорбционную способность ВПВ к белку (табл.), практически идентичную бентониту (варианты

2, 3 и 4). Известно, что в кислой водно-спиртовой среде белок имеет положительный потенциал поверхности, а ВПВ, как показали наши исследования [16] обладают отрицательным зарядом. Следовательно, взаимодействие ВПВ и белка вызвано электростатическим фактором. Однако в других вариантах, например, 6 и 7, сорбция белка была значительно выше. Очевидно существование зависимости сорбционной способности ВПВ от способа их производства. Полученные результаты показали, что применение воды при температуре 70-80 °С или водно-спиртового раствора крепостью 50-70 % об. при производстве ВПВ способствует формированию на их поверхности большего в сравнении с другими вариантами положительного заряда.

Массовая концентрация белка в модельной смеси после выдержки в контакте с ВПВ в течение 20 ч

Номер варианта	Белок, мг/дм ³	Оптическая плотность при длине волны		Интенсивность окраски
		420	540	
1	6,2	0,115	0,118	0,233
2	2,6	0,103	0,082	0,185
3	1,8	0,097	0,063	0,160
4	3,2	0,076	0,096	0,172
5	4,8	0,107	0,110	0,217
6	7,8	0,142	0,207	0,349
7	8,6	0,222	0,265	0,487
8	6,5	0,089	0,102	0,191
9	8,4	0,134	0,155	0,289
АУ 1	3,6	0,106	0,128	0,234
АУ2	3,4	0,092	0,117	0,209
Б	1,2	0,075	0,104	0,179
10 К	25,1	0,252	0,213	0,468

АУ, приготовленные из отходов переработки винограда и обладающие высокой удельной поверхностью, также проявили высокую сорбционную способность относительно белка модельной среды.

Использование винной кислоты в процессе производства ВПВ снижает их сорбционную способность к белку. Возможно, это вызвано тем, что винная кислота взаимодействует с компонентами поверхности, например, катионами кальция, с образованием нерастворимых соединений,

инактивирующих определенные участки поверхности сорбента. Другая возможная причина снижения поверхностного заряда при использовании винной кислоты заключается в том, что кислая среда способствует нейтрализации положительно заряженных участков.

Применение щелочи для очистки поверхности выжимки от балластных примесей также получен хороший результат: надосадочная жидкость была почти прозрачной, однако остаточная концентрация белка была несколько выше, чем в вариантах 2-4.

Исследование интенсивности цвета модельной среды полностью коррелирует с остаточной концентрацией белка в растворе: чем выше остаточная концентрация белка в растворе, тем интенсивнее его окраска. Наибольшая интенсивность окраски выявлена в варианте 7 и 6: при производстве волокон этих вариантов для очистки поверхности выжимки также применялась винная кислота.

Выводы. Виноградные пищевые волокна и активированные угли, приготовленные из отходов переработки винограда, проявили высокую сорбционную способность относительно белка модельной среды. Для увеличения сорбционной способности ВПВ в технологии их производства следует использовать только водно-спиртовые растворы или горячую воду.

Литература

1. Mierczynska-Vasilev A., Vasilev A., Reilly T., Bindon K., Vasilev K. Fluorescence sensing technology for the rapid detection of haze-forming proteins in white wine // Food Chemistry. – 2022. – Vol. 374. – 131770 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131770>
2. Ferreira R.B., Piçarra-Pereira M.A., Monteiro S., Loureiro V.B., Teixeira A.R. The wine proteins // Trends in Food Science & Technology. – 2001. – Vol. 12 (7). – P. 230-239. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00080-2).
3. Jaeckels N., Tenzer S., Meier M., Will F., Dietrich H., Decker H., Fronk P. Influence of bentonite fining on protein composition in wine // LWT. – 2017. – Vol. 75. – P. 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.062>
4. Vincenzi S., Panighel A., Gazzola D., Flamini R., Curioni A. Study of combined effect of proteins and bentonite fining on the wine aroma loss // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2015. Vol. 63 (8). – P. 2314-2320. <https://doi.org/10.1021/jf505657h>.

5. Sluyter Van S.C., McRae J.M., Falconer R.J., Smith P.A., Bacic A., Waters E.J., Marangon M. Wine Protein Haze: Mechanisms of Formation and Advances in Prevention // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2015. – 63 (16). – p. 4020-4030. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00047>
6. Chagas R., Laia C.A.T., Ferreira R.B., Ferreira L.M Sulfur dioxide induced aggregation of wine thaumatin-like proteins: Role of disulfide bonds // *Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 259. – P. 166-174, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.115>
7. Jaeckels N., Tenzer S., Rosfa S., Schild H., Decker H., Wigand P. Purification and structural characterisation of lipid transfer protein from red wine and grapes // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 138(1). – P. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.113>
8. McRae J.M., Schulkin A., Dambergs R.G., Smith P.A. Effect of white wine composition on protein haze potential // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2018. – Vol. 24 (4). – P. 498-503. <https://doi.org/10.1111/ajgw.2018.24.issue-410.1111/ajgw.12346>.
9. McRae J.M., Barricklow V., Pocock K.F., Smith P.A. Predicting protein haze formation in white wines // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2018. Vol. 24 (4). – P. 504-511. <https://doi.org/10.1111/ajgw.2018.24.issue-410.1111/ajgw.12354>.
10. Mierczynska-Vasilev A., Wahono S.K., Smith P.A., Bindon K., Vasilev K. Using Zeolites To Protein Stabilize White Wines // *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7 (14). –P. 12240-12244. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01583>.
11. Pocock K.F., Waters E.J., Herderich M.J., Pretorius I.S. Protein stability tests and their effectiveness in predicting protein stability during storage and transport // *Wine Industry Journal*. – 2018. – Vol. 23. – P. 40-44.
12. Vernhet A., Meistermann E., Cottureau P., Charrier F., Chemardin P., Poncet-Legrand C. Wine Thermosensitive Proteins Adsorb First and Better on Bentonite during Fining: Practical Implications and Proposition of Alternative Heat Tests // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2020. – Vol. 68 (47). – P. 13450-13458. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00094>.
13. Cosme F., Fernandes C., Ribeiro T., Filipe-Ribeiro L., Filipe-Ribeiro L., Nunes F.M. White Wine Protein Instability: Mechanism, Quality Control and Technological Alternatives for Wine Stabilisation // *Beverages*. – 2020. – Vol. 6(1). – P. 19. <https://doi.org/10.3390/beverages6010019>.
14. Тихонова А.Н., Агеева Н.М. Глубокая переработка винограда для получения виноградных пищевых волокон // *Научные труды Северо-Кавказского федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия*. Т. 18. Краснодар: СКФНЦСВВ, 2018. С. 180-183. <https://doi.org/10.30679/2587-9847-2018-18-180-183>.
15. Тихонова А.Н. Совершенствование технологических приемов производства столовых виноградных вин с использованием вторичного сырья винодельческой промышленности : дисс. ... канд. техн. наук : 05.18.01 / Тихонова Анастасия Николаевна. Краснодар: ФГБНУ СКФНЦСВВ, 2017. 155 с.
16. Tikhonova A.N., Ageeva N.M., Biryukov A.P., Markovsky M.G. Technology of production grape food fibers from grape surface. 8th International Conference «Social Science and Humanity». – 2018. – P. 19-25.

References

1. Mierczynska-Vasilev A., Vasilev A., Reilly T., Bindon K., Vasilev K. Fluorescence sensing technology for the rapid detection of haze-forming proteins in white wine // *Food Chemistry*. – 2022. – Vol. 374. – 131770 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131770>
2. Ferreira R.B., Piçarra-Pereira M.A., Monteiro S., Loureiro V.B., Teixeira A.R. The wine proteins // *Trends in Food Science & Technology*. – 2001. – Vol. 12 (7). – P. 230-239. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00080-2).

3. Jaeckels N., Tenzer S., Meier M., Will F., Dietrich H., Decker H., Fronk P. Influence of bentonite fining on protein composition in wine // LWT. – 2017. – Vol. 75. – P. 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.062>

4. Vincenzi S., Panighel A., Gazzola D., Flamini R., Curioni A. Study of combined effect of proteins and bentonite fining on the wine aroma loss // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2015. Vol. 63 (8). – P. 2314-2320. <https://doi.org/10.1021/jf505657h>.

5. Sluyter Van S.C., McRae J.M., Falconer R.J., Smith P.A., Bacic A., Waters E.J., Marangon M. Wine Protein Haze: Mechanisms of Formation and Advances in Prevention // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2015. – 63 (16). –p. 4020-4030. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00047>

6. Chagas R., Laia C.A.T., Ferreira R.B., Ferreira L.M Sulfur dioxide induced aggregation of wine thaumatin-like proteins: Role of disulfide bonds // Food Chemistry. – 2018. – Vol. 259. – P. 166-174, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.115>

7. Jaeckels N., Tenzer S., Rosfa S., Schild H., Decker H., Wigand P. Purification and structural characterisation of lipid transfer protein from red wine and grapes // Food Chemistry. – 2013. – Vol. 138(1). – P. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.113>

8. McRae J.M., Schulkin A., Damberg R.G., Smith P.A. Effect of white wine composition on protein haze potential // Australian Journal of Grape and Wine Research. – 2018. – Vol. 24 (4). – P. 498-503. <https://doi.org/10.1111/ajgw.2018.24.issue-410.1111/ajgw.12346>.

9. McRae J.M., Barricklow V., Pocock K.F., Smith P.A. Predicting protein haze formation in white wines // Australian Journal of Grape and Wine Research. – 2018. Vol. 24 (4). – P. 504-511. <https://doi.org/10.1111/ajgw.2018.24.issue-410.1111/ajgw.12354>.

10. Mierczynska-Vasilev A., Wahono S.K., Smith P.A., Bindon K., Vasilev K. Using Zeolites To Protein Stabilize White Wines // Acs Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7 (14). –P. 12240-12244. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01583>.

11. Pocock K.F., Waters E.J., Herderich M.J., Pretorius I.S. Protein stability tests and their effectiveness in predicting protein stability during storage and transport // Wine Industry Journal. – 2018. – Vol. 23. – P. 40-44.

12. Vernhet A., Meistermann E., Cottureau P., Charrier F., Chemardin P., Poncet-Legrand C. Wine Thermosensitive Proteins Adsorb First and Better on Bentonite during Fining: Practical Implications and Proposition of Alternative Heat Tests // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2020. – Vol. 68 (47). – P. 13450-13458. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00094>.

13. Cosme F., Fernandes C., Ribeiro T., Filipe-Ribeiro L., Filipe-Ribeiro L., Nunes F.M. White Wine Protein Instability: Mechanism, Quality Control and Technological Alternatives for Wine Stabilisation // Beverages. – 2020. – Vol. 6(1). – P. 19. <https://doi.org/10.3390/beverages6010019>.

14. Tihonova A.N., Ageeva N.M. Glubokaya pererabotka vinograda dlya polucheniya vinogradnyh pishchevyh volokon // Nauchnye trudy Severo-Kavkazskogo federal'nogo nauchnogo centra sadovodstva, vinogradarstva, vinodeliya. T. 18. Krasnodar: SKFNCSVV, 2018. S. 180-183. <https://doi.org/10.30679/2587-9847-2018-18-180-183>.

15. Tihonova A.N. Sovershenstvovanie tekhnologicheskikh priemov proizvodstva stolovykh vinogradnykh vin s ispol'zovaniem vtorichnogo syr'ya vinodel'cheskoj promyshlennosti : diss. ... kand. tekhn. nauk : 05.18.01 / Tihonova Anastasiya Nikolaevna. Krasnodar: FGBNU SKFNCSVV, 2017. 155 s.

16. Tikhonova A.N., Ageeva N.M., Biryukov A.P., Markovsky M.G. Technology of production grape food fibers from grape surface. 8th International Conference «Social Science and Humanity». – 2018. – P. 19-25.