ИЗМЕНЕНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА КЮВЕ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕТИРАЖНОЙ ВЫДЕРЖКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ИСПОЛЬЗУЕМОГО МИНЕРАЛА

CHANGE OF CATION COMPOSITION OF CUVEE IN THE AFTER TIRAGE PROCESS DEPENDING ON THE NATURE OF THE USED MINERAL

Неровных Лилия Петровна

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Майкопский государственный технологический университет», Майкоп, Республика Адыгея, Россия

Nerovnyh Liliya

State Educational Organization of Higher Professional Education «Maykop State Technological University», Maykop, Republic of Adygheya, Russia

Изучено изменение катионного состава в процессе вторичного сбраживания тиражной смеси и послетиражной выдержки в присутствии минералов различных месторождений. Установлено, что дисперсные минералы могут существенно влиять на содержание отдельных катионов металлов. Увеличение их содержания в результате обработки вин бетонитами и другими минералами может отрицательно сказаться на качестве вин.

Change of cation composition in process of the secondary fermentation of tirage mixture and after tirage extract in the presence of minerals of various deposits is studied. It is established that the dispersed minerals may significantly affect the content of individual cations of metals. Increase of their content as a result of processing of wine by betonite and other minerals may adversely affects on the wine quality.

Ключевые слова: МИНЕРАЛЫ, КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ, ВТОРИЧНОЕ БРОЖЕНИЕ, ПОСЛЕТИРАЖНАЯ ВЫДЕРЖКА Keywords: MINERALS, METAL CATIONS, SECONDARY FERMENTATION, AFTER TIRAGE EXTRACT

Введение. Содержание минеральных веществ в винах сильно варьирует в зависимости от сорта винограда, состава почвы, климатических условий, технологических приемов переработки винограда и других факторов. Минеральные вещества находятся в вине в виде свободных ионов или входят в состав комплексных соединений с органическими веществами, играя существенную роль в процессах первичного и вторичного виноделия. Их общее содержание колеблется в пределах 1,5-3 г/дм³, что примерно на 50% меньше, чем в винограде.

В процессе брожения калий, кальций, натрий и железо частично утилизируются дрожжевыми клетками. Алюминий, медь, свинец и олово на 80-90% взаимодействуют с сульфатами и выпадают в осадок. Цинк, марганец, свинец, медь и кобальт включаются в ферментные комплексы дрожжей и, по мере их отмирания, также выпадают в осадок. Калий выпадает в осадок в виде винного камня.

Снижение количества минеральных веществ продолжается при обработке и выдержке виноматериалов. Ионы железа и меди участвуют в окислительно-восстановительных реакциях в роли катализаторов, вызывают металлические помутнения, нежелательные изменения букета и вкуса, поэтому их содержание в вине строго ограничивают [1].

При производстве игристых вин классическим способом в состав тиражной смеси вводят различные вещества, в том числе дисперсные минералы, для облегчения ремюажа и последующего дегоржажа. Дисперсные минералы являются природными катионообменниками. Поэтому представляет интерес изменение концентрации катионов металлов в процессе выдержки игристого вина, произведенного по классической технологии.

В связи с этим цель наших исследований состояла в оценке влияния минералов различных типов и месторождений на изменение катионного состава в процессе вторичного сбраживания тиражной смеси и послетиражной выдержки кюве.

Объекты и методы исследований. В производственных условиях заложили опытный тираж. В ходе эксперимента определяли содержание (в мг/дм3) катионов калия, натрия, магния, кальция, железа, меди и цинка в исходной тиражной смеси, затем через 7, 30, 100 и 180 суток брожения. В качестве контроля использовали вариант, в котором в состав тиражной смеси входили все те же компоненты, кроме минералов.

Сегодня на рынке вспомогательных материалов виноделам предлагаются бентониты и другие глинопорошки импортного и отечественного

производства различных месторождений [2, 3, 4]. Однако недостаточно изучены возможности их использования в производстве игристых вин классическим способом. Исходя из этих соображений, для исследований были выбраны минералы отечественного и импортного производства:

- 1 слоистые минералы с расширяющейся кристаллической решёткой: махарадзевский, огланлинский, тарасовский монтмориллониты, а также бентониты «активит» (Германия) и особенно активный бентонит majorbent;
- 2 слоисто-ленточные минералы: палыгорскиты черкасского и калиново-дашковского месторождений;
- 3 каркасные силикаты: природный цеолит клиноптилолит хакасского месторождения.

Среди перечисленных групп бентониты относятся к числу наиболее распространенных и часто используемых в производстве. Основным компонентом бентонитов является монтмориллонит Al2[Si4O10](OH)2.nH2O, который представляет собой листовой силикат с расширяющейся структурной ячейкой. Он характеризуется высокой набухаемостью и способностью образовывать гелеобразную суспензию.

Палыгорскит представляет собой водный алюмосиликат магния с ленточно-слоистой кристаллической структурой. Кристаллы моноклинной системы – тонковолокнистые, пластинчатые или игольчатые. Обладает высокой осветляющей способностью при обработке виноматериалов различного типа, при этом в них практически не изменяется катионный состав и содержание красящих веществ. Кроме того, применение палыгорскитов не требует длительной подготовки водной суспензии, сокращает время осветления виноматериала и приводит к уменьшению объемов осадков [5].

Клиноптилолит – высококремнистый цеолит, относится к минералам модернитклиноптилолитовой серии, обладает высокой адсорбционной способностью.

Обсуждение результатов. Результаты исследований, представленные в таблице, свидетельствуют о существенном влиянии типа минерала на изменение содержания катионов металлов в процессе вторичного брожения и послетиражной выдержки.

Анализ полученных данных показал, что уже при введении дисперсных минералов в тиражную смесь происходит заметное изменение концентрации отдельных катионов (табл.). Так, в присутствии огланлинского бентонита и маджобента в результате ионного обмена происходит незначительное обогащение среды катионами калия. Использование черкасского палыгорскита и клиноптилолита приводит к частичной сорбции этого катиона на их поверхности, что несколько снижает содержание калия в тиражной смеси по сравнению с контролем.

Через семь суток вторичного брожения калий, с одной стороны, частично потребляется дрожжами, так как необходим при углеводном обмене, входит в состав ионного насоса и отвечает за регулировку рН, в результате его содержание снижается. С другой стороны, вследствие ионного обмена, его концентрация может возрастать, что наблюдается в образцах с использованием всех монтмориллонитов. В присутствии палыгорскитов и клиноптилолита происходит заметное снижение концентрации К+ в результате сорбции их на поверхности минералов.

В процессе дальнейшего прохождения вторичного брожения и послетиражной выдержки в контрольном образце наблюдается постепенное снижение концентрации катионов калия (682 мг/дм³), что связано с выпадением в осадок винного камня и потребления дрожжами. Однако в присутствии бентонитов содержание К⁺ только возрастает, особенно при использовании огланлинского монтмориллонита (822 мг/дм³), маджобента (812 мг/дм³) и активита (802 мг/дм³).

Изменение концентрации катионов металлов в процессе шампанизации

			Минерал							
Содержание катионов, мг/дм ³		Тиражная смесь без минерала	Бентонит					Палыгорскит		
			махарадзевский	тарасовский	огланлинский	маджобент	активит	черкасский	калиново- дашковский	КЛИНОПТИЛОЛИТ
калия	исходн. смесь	726	724	720	734	730	724	720	725	716
	через 7 сут.	715	737	726	742	736	736	716	728	708
	через 30 сут.	692	728	712	756	762	756	703	720	682
	через 100 сут.	688	732	726	769	797	788	700	703	634
	через 180 сут.	682	743	734	822	812	802	686	700	602
натрия	исходн. смесь	64	68	66	72	71	65	66	66	60
	через 7 сут.	64	76	72	76	78	75	66	66	60
	через 30 сут.	60	82	83	88	82	91	68	74	56
	через 100 сут.	68	88	91	95	96	112	76	82	52
	через 180 сут.	72	96	102	112	114	126	82	94	56
магния	исходн. смесь	56	56	54	57	52	56	54	56	54
	через 7 сут.	52	59	52	61	50	53	52	56	45
	через 30 сут.	50	64	50	63	50	57	50	50	40
	через 100 сут.	52	69	50	63	50	57	50	56	40
	через 180 сут.	50	78	62	84	50	50	50	54	40
кальция	исход. смесь	88	92	92	92	96	94	82	88	80
	через 7 сут.	83	96	96	98	104	99	80	88	74
	через 30 сут.	78	102	103	112	112	116	75	82	62
	через 100 сут.	74	118	112	127	124	121	68	80	56
	через 180 сут.	72	131	118	134	136	132	64	66	50
железа	исходн. смесь	10,2	8,9	9,6	10,0	8,3	8,6	8,8	9,4	8,5
	через 7 сут.	9,6	8,6	9,3	9,0	8,1	8,2	8,4	9,0	8,0
	через 30 сут.	9,3	7,4	9,0	8,4	7,6	8,0	8,0	8,6	7,3
	через 100 сут.	8,8	7,2	8,5	8,2	7,4	8,0	7,6	8,2	7,0
	через 180 сут.	8,3	7,0	8,3	8,0	7,4	8,0	7,4	8,0	7,0
меди	исходн. смесь	4,1	2,1	2,0	1,5	2,8	2,6	2,2	2,3	3,0
	через 7 сут.	3,2	2,4	2,1	2,0	2,0	2,1	2,0	2,1	2,4
	через 30 сут.	2,0	2,0	2,0	1,6	1,3	1,7	нет	1,6	2,0
	через 100 сут.	1,7	2,0	2,0	1,3	1,3	1,4	нет	1,4	1,7
	через 180 сут	1,6	2,1	2,1	1,6	1,3	1,4	нет	1,4	1,8
цинка	исходн. смесь	4,1	2,1	2,0	1,5	1,0	0,7	1,6	1,2	2,8
	через 7 сут.	3,7	2,0	1,6	1,3	0,6	0,5	1,2	1,1	2,2
	через 30 сут.	2,3	2,0	1,2	1,0	нет	нет	нет	1,0	2,0
	через 100 сут.	2,0	2,0	1,0	1,0	нет	нет	нет	1,0	1,8
	через 180 сут.	2,0	2,0	1,0	1,0	нет	нет	нет	1,0	1,8

В образце с клиноптилолитом обнаруживается селективная сорбция катионов, при которой в первую очередь на поверхности цеолита сорбируются катионы калия, что приводит к существенному снижению его концентрации в среде, и через 180 суток послетиражной выдержки концентрация катионов калия (602 мг/дм³) здесь гораздо ниже, чем в контрольном образце. В присутствии палыгорскитов концентрация катионов калия снижается и через 180 суток выдержки имеет близкие значения с контролем.

Присутствие дисперсных минералов в составе тиража привело к незначительному увеличению содержания катионов натрия, за исключением образца с использованием клиноптилолита: введение его в тиражную смесь снижает концентрацию Na⁺. Через 180 суток послетиражной выдержки кюве с использованием бентонитов имело наибольшую концентрацию этого катиона, особенно в случае огланлинского монтмориллонита (112 мг/дм³), маджобента (114 мг/дм³) и активита (112 мг/дм³). В присутствии клиноптилолита (56 мг/дм³) концентрация этого катиона гораздо ниже, чем в контроле (72 мг/дм³).

Магний при брожении требуется в небольших количествах — минимум 42 мг/дм³, однако при 25 г/дм³ является ингибитором роста. Магний регулирует гликолиз (так как входит в состав ферментов); повышает устойчивость дрожжей к спирту; защищает клетки в условиях стресса (температурного или осмотического); участвует в процессах роста и деления клеток [1].

Использование дисперсных минералов в составе тиража практически не повлияло на содержание катионов магния в кюве в сравнении с контролем (без минерала). Анализ изменений содержания этого катиона в процессе вторичного брожения показал, что в контроле концентрация магния менялась незначительно (56-50 мг/дм³), как и в случае внесения маджобента, активита и палыгорскитов.

Использование бентонитов Огланлинского, Махарадзевского и Тарасовского месторождений привело к существенному накоплению этого катиона в процессе выдержки кюве (62-84 мг/дм³), что связано, по всей видимости, с их составом. Введение в тираж клиноптилолита опять же привело к снижению концентрации магния в среде (до 40 мг/дм³).

Заметно влияние используемых дисперсных минералов на содержание катионов кальция. Так, в контрольном образце (без минерала) его содержание снижается незначительно (с 88 до 72 мг/дм³). В присутствии бентонитов наблюдается заметное обогащение среды катионами кальция (118-136 мг/дм³).

При применении палыгорскитов и клиноптилолита концентрация кальция гораздо ниже, чем в контроле. Это объясняется тем, что палыгорскиты не содержат катионов кальция, более того, их применение приводит к сорбции и удалению в осадок некоторого количества катионов этого металла.

Известно, что в процессе алкогольного брожения окислительные ферменты инактивируются, и вино не содержит их. Роль катализаторов химических реакций выполняют тяжелые металлы – железо и медь.

Железо и медь могут катализировать окисление перекиси водорода с образованием атомарного кислорода, который обладает повышенной химической активностью и способен окислить органические кислоты, аминокислоты, альдегиды, спирты, полифенолы и другие органические соединения. Это может, в свою очередь, ухудшить органолептические качества вина и привести к появлению тонов окисленности, что абсолютно недопустимо при производстве игристых вин [6].

Кроме того, указанные катионы влияют на коллоидное состояние белков и пектинов, а ${\rm Fe}^{3+}$ используются дрожжами как необходимый фактор роста клеток.

Исследуемые образцы отличались повышенным содержанием катионов железа. Введение минералов в среду привело к снижению концентрации катионов этого металла. В процессе вторичного брожения и послетиражной выдержки в контрольном образце концентрация железа снизилась на 2 мг, что связано с участием железа в образовании нерастворимых таннобелковых комплексов.

Использование махарадзевского бентонита, маджобентона, черкасского палыгорскита и клиноптилолита привело к снижению содержания катионов железа в среднем еще на 1 мг, что связано с сорбцией бентонитами и палыгорскитом окислительных ферментов, в состав простетической группы которых входит железо, а также образующихся таннобелковых соединений.

Медь, входя в состав простетической группы ряда ферментов, может влиять на характер брожения и, участвуя в окислительновосстановительных процессах как катализатор, может оказывать влияние на формирование качества вина.

Введение минералов в тиражную смесь при ее приготовлении привело к заметному снижению концентрации катионов меди в среде, по сравнению с контролем. В процессе послетиражной выдержки содержание этого катиона практически не изменилось в образцах с использованием махарадзевского, огланлинского и тарасовского месторождений.

В случае применения маджобента, активита палыгорскитов и клиноптилолита происходило дальнейшее снижение содержания меди. Причем, в образце на черкасском палыгорските по окончании вторичного брожения этот металл не обнаруживался.

Внесение минералов в тиражную смесь при ее приготовлении способствовало снижению концентрации катионов цинка. Так, в контрольном образце содержание этого металла – $4,1~\text{мг/дм}^3$, при использовании активита – $0,7~\text{мг/дм}^3$, маджобентона – $1,0~\text{мг/дм}^3$.

Это говорит о том, что дисперсные минералы обладают повышенной сорбционной способностью в отношении катионов этого металла. Через 30 суток брожения цинк не обнаруживается в образцах с внесением активита, маджобента и черкасского палыгорскита.

Выводы. Таким образом, представленные результаты исследований свидетельствуют о том, что используемые в составе тиража сорбенты могут существенно влиять на катионный состав кюве. На основании вышеизложенного в классической технологии игристых вин рекомендуем использование клиноптилолита, палыгорскитов черкасского и калиноводашковского месторождений, применение которых приводит к минимальному содержанию катионов калия, натрия, кальция, железа и меди, что способствует улучшению качества конечного продукта.

Литература

- 1. Кишковский, З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. М.: Агропромиздат, 1988. 254 с.
- 2. Косюра, В.Т. Игристые вина. История, современность и основные направления развития производства / В.Т. Косюра. Краснодар: Просвещение-Юг, 2006. 505 с.
- 3. Агеева, Н.М. Использование цеолитов в качестве носителей иммобилизованных дрожжей / Н.М.Агеева, Н.А. Кудряшов. Информ. листок ЦНТИ. Краснодар, 1986. №127. 3 с.
- 4. Агеева Н.М. Сорбция микроорганизмов вина дисперсными минералами/ Н.М. Агеева, А.А. Мержаниан, Э.М. Соболев // Изд-во ВУЗов «Пищевая технология».— 1984.— № 4.— С. 46-49.
- 5. Ковалев, Н.Н. Усовершенствование технологии игристых вин с использованием дисперсных минералов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Киев, 2000. 20 с.
- 6. Родопуло, А.К. Биохимия шампанского производства/ А.К. Родопуло. М.: Пищевая промышленность, 1975. 352 с.