

А. И. ИВАНЮТИНА

**РАЗРАБОТКА ПОТОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЕЛЫХ И КРАСНЫХ
КРЕПЛЕННЫХ ВИН, ТРЕБУЮЩИХ
КОНТАКТА С МЕЗГОЙ**

Специальность № 05.366 — Технология виноградных
и плодово-ягодных напитков и вин

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

А. И. ИВАНЮТИНА

РАЗРАБОТКА ПОТОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЕЛЫХ И КРАСНЫХ
КРЕПЛЕННЫХ ВИН, ТРЕБУЮЩИХ
КОНТАКТА С МЕЗГОЙ

Специальность № 05.366 — Технология виноградных
и плодово-ягодных напитков и вин

Диссертация написана на русском языке

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Перечет 1972

0 12.004
Одесский технологический
институт пищевой про-мыш-
ленности им. М. В. Ломоносова
БИБЛИОТЕКА

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте виноделия и виноградарства «Магарач» и на Качинском винзаводе Крымсовхозвинтреста.

Научный руководитель —
кандидат технических наук **Г. Г. ВАЛУЙКО**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **А. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ**;
кандидат технических наук **В. И. ЗИНЧЕНКО**.

Ведущее предприятие — Качинский винзавод Крымсовхозвинтреста.

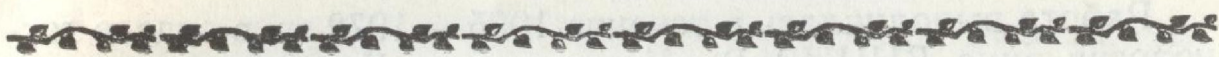
Автореферат разослан «9» сентября 1972 г.

Защита диссертации состоится «27» октября 1972 г. на заседании Ученого совета Одесского технологического института пищевой промышленности им. М. В. Ломоносова (г. Одесса, Свердлова, 112).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы на автореферат, в двух экземплярах каждый, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: г. Одесса, Свердлова, 112, ученому секретарю.

Ученый секретарь.



XXIV съездом КПСС намечены конкретные задачи по дальнейшему подъему народного хозяйства нашей страны. Наряду с другими отраслями производства значительное развитие получит и пищевая промышленность. Валовой сбор винограда возрастет с 5530 тыс. тонн в 1970 году до 7000 тыс. тонн в 1975 году. Объем промышленной переработки винограда на вино увеличится до 5000 тыс. тонн в 1975 году против 3620 тыс. тонн в 1970 году.

Быстрые темпы роста сырьевой базы и увеличившийся объем промышленной переработки винограда на вино требуют усовершенствования существующих технологических схем и создания еще более производительных поточных линий по переработке винограда.

Одним из новых, перспективных направлений в современном виноделии является сокращение сроков контакта суслу с мезгой за счет интенсификации процессов брожения и экстрагирования в потоке. На этом принципе созданы установки для производства красных столовых вин в ряде крупных винодельческих стран. Так, во Франции действуют установки «Ладусс», «Белло», «Вико», в Италии — «Дефранчески», «Падован», в Аргентине — установка Кремаши. У нас в СССР разработана линия ВПКС-10А, в НРБ — винификатор ВНД-50.

Эксплуатация линии ВПКС-10А показала, что экстрактор ВЭКД-5 может быть использован и как винификатор при производстве крепленых вин, поэтому настоящей работой преследовалась цель разработать на базе экстрактора ВЭКД-5 поточную технологию приготовления крепленых вин различных типов и ее аппаратурное оформление.

С этой целью были рассмотрены некоторые теоретические вопросы превращения фенольных веществ и причины естественного обесцвечивания красных вин. Изучались влияние различных факторов на стойкость антоцианов, а также теоретические основы применения различных технологических приемов. Отрабатывались режимы экстракции фенольных веществ из мезги.

нологии вина ВТИИВ «Магарач», на Крымском экспериментальном винзаводе «Росглавино» и на Качинском винзаводе Крымсовхозвинтреста.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Переход красящих и дубильных веществ в сусло и вино

Известно, как велика роль фенольных веществ для формирования цвета и вкуса вина. Современные представления о превращении фенольных веществ в винограде и вине основаны на исследованиях Дурмишидзе, Герасимова, Нуцубидзе, Политовой-Совзенко, Короткевич, Рибера-Гайона, Синглетона, Бокучава, Валуйко и других.

Принято считать оптимальным самое различное содержание танидных запасов в ягоде винограда. Так, исследованиями Гайворонской установлено, что для красных крепких и десертных вин запасы танидов в кожице ягоды должны составлять 150 — 650 мг в 100 г ягод; Коноваловой — не менее 67 мг в 100 г; Валуйко и Германовой — 400 — 600 мг/л красящих веществ.

Нами проведено технологическое изучение основных технических сортов винограда, культивируемых в Качинском винсовхозе, — Саперави, Каберне Совиньон, Хиндогны, Турига, Ркацители. Сравнивались различные способы приготовления вин.

К сожалению, объем работы не позволяет рассмотреть весь полученный материал, поэтому мы ограничимся рассмотрением только двух сортов (табл. 1), на которых можно будет проследить общую тенденцию перехода фенольных соединений при различных технологических операциях и стойкость окраски вина при дальнейшем хранении.

Технологический запас фенольных веществ по сорту Саперави составлял 5 г/л, по сорту Каберне Совиньон — 1,56 г/л.

Во-первых, следует отметить, что использованные в данном опыте технологические приемы обработки мезги и разные способы брожения не позволяют извлечь весь технологический запас красящих и дубильных веществ. Чем меньше технологический запас фенольных веществ в кожице винограда, тем более жесткие условия необходимо применять для их экстрагирования.

Технологический запас красящих и дубильных веществ в ягоде винограда сильно колеблется в зависимости от условий года. По данным Короткевич, Гайворонской, Кравченко (1950), красящие вещества в кожице ягоды в 1946 г. составляли 3,4% от общего запаса танидов ягоды, а в 1947 г. — около 8%. По

Таблица 1

Характеристика окраски вина в зависимости от способов приготовления

Сорт винограда	Саперави				Каберне Совиньон				
	Способ приготовления	сумма фенольных веществ, г/л	% извлечения	характеристика окраски вина через год		сумма фенольных веществ, г/л	% извлечения	характеристика окраски вина через год	
				$I = \frac{D_{420} + D_{520}}{D_{520}}$	$T = \frac{D_{420}}{D_{520}}$			$I = \frac{D_{420} + D_{520}}{D_{520}}$	$T = \frac{D_{420}}{D_{520}}$
Брожение «по-красному» . . .	2,3	46,0	2,44	0,63	1,26	80,7	0,71	0,77	
Подогрев 40°C, брожение «по-белому» . . .	1,58	31,6	1,35	0,71	0,59	38,0	0,41	0,85	
Подогрев 60°C, брожение «по-белому» . . .	3,53	70,6	3,3	0,65	0,82	52,6	0,79	0,77	
Подогрев 40°C, брожение «по-красному» . . .	2,78	55,6	2,44	0,63	1,0	67,5	0,61	0,82	
Подогрев 60°C, брожение «по-красному» . . .	3,12	62,4	2,77	0,66	1,56	100,0	1,0	0,75	

нашим данным, в 1967 году технологический запас красящих и дубильных веществ в сумме составлял: у винограда сорта Саперави — 5,0—5,45 г/л, Хиндогны — 6,7 г/л, Турига — 2,9 г/л. Поэтому для винодела особенно важно знать эту величину, чтобы в сезон виноделия умело руководить технологическим процессом переработки винограда и своевременно применить тот технологический прием, который обеспечивает получение оптимума фенольных веществ для того или иного типа вина.

Мы проследили не только за количеством красящих веществ, переходящих в сусло при переработке винограда, но и за их качественным составом. Разделение пигментов проводили методом бумажной хроматографии. На рис. 1 представлены хроматограммы антоцианов вин, полученных с различными сроками настаивания и брожения на мезге. Через 6 часов настаивания больше всего извлекается моногликозида мальвидина; моногликозиды дельфинидина и петунидина содержатся в следах. В вине с настаиванием в течение двух суток обнаруживаются все антоцианы, имеющиеся в кожице. При дальней-

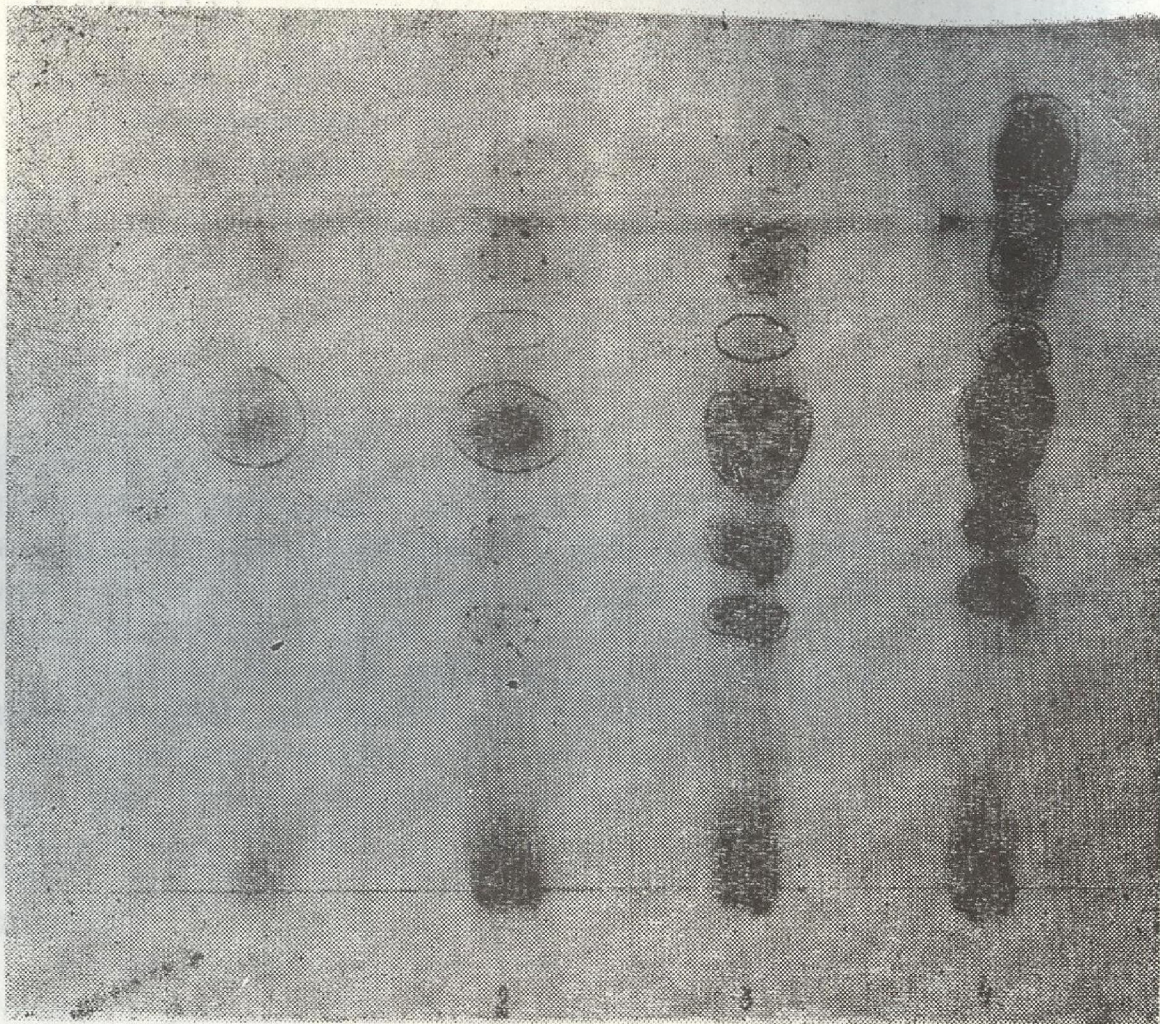


Рис. 1. Хроматограмма антоцианов вин, приготовленных из винограда сорта Саперави, с различными сроками настаивания на мезге.

- 1 — 6 часов настаивания на мезге;
- 2 — 2 суток настаивания на мезге;
- 3 — полное выбраживание на мезге;
- 4 — антоцианы экстракта свежей кожицы винограда.

шем настаивании на мезге и полном выбраживании увеличивается количественное содержание антоцианов, качественный состав их не изменяется. Установлено, что из кожицы винограда полностью извлекается моногликозид пеонидина и в выброженной кожице он не обнаруживается.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Экстрагирование фенольных веществ из мезги зависит от целого ряда факторов, основными из которых являются разность концентраций фенольных веществ в мезге и сусле, сорт винограда, температура, время, состав среды (спиртуозность, величина рН, содержание сернистой кислоты). Эти основные факторы рассмотрены нами с целью отработки параметров и

режимов экстрагирования в потоке. Процесс экстракции осуществлялся на опытной модели экстрактора ВЭКД-5 следующим образом: подброженное сусло забиралось насосом через специальный патрубок из нижней части экстрактора и через распределитель подавалось в верхнюю часть экстрактора на «шапку». Такая рециркуляция продолжалась от 6 до 10 часов в разных условиях.

а) Оптимальное время экстракции

Для экстракции взята мезга сорта Каберне Совиньон с признаками забраживания и сусло с содержанием сахаров 16% и спирта — 1,2% об. Температура экстракции 20 — 21°C. Время экстракции — 12 часов. Динамика изменения красящих и дубильных веществ приводится на рис. 2-а (кривая 1).

Экстрагирование из мезги красящих и дубильных веществ возрастает по мере увеличения времени экстракции до определенного предела, а затем снижается. Оптимальным временем экстракции при обычной температуре можно считать 8—10 часов. Дальнейшее увеличение времени экстракции не имеет смысла, так как это приводит к некоторому уменьшению содержания красящих и дубильных веществ.

б) Температура экстракции

Роль температурного фактора в процессе брожения и экстрагирования является одной из решающих. При кратком контакте сусла с мезгой в процессе экстрагирования в потоке температурные режимы практически мало исследованы и поэтому требуют уточнения. С этой целью мы проводили процесс экстракции при температуре 35, 45, 60°C (рис. 2-б—кривые 2, 3, 4). Установлено, что процесс экстракции протекает наиболее полно и интенсивно при температуре 45°C за 4 часа. Хорошие результаты получены при температуре 35°C, но в этом случае появляется необходимость увеличить продолжительность процесса до 6 часов.

Экстрагирование при температуре 60°C нецелесообразно, так как при этом только в первые два часа увеличивается содержание красящих веществ в сусле, а затем количество их резко падает по сравнению с двумя другими вариантами.

в) Влияние SO₂ на процесс экстракции

Перед экстрагированием в сусло вводили различные дозы сернистого ангидрида: 50, 150 и 300 мг/л. Время экстракции — 8 часов. Данные представлены на рис. 2-в (кривые 1, 2, 3). Показано, что сернистая кислота способствует лучшей диффузии красящих веществ.

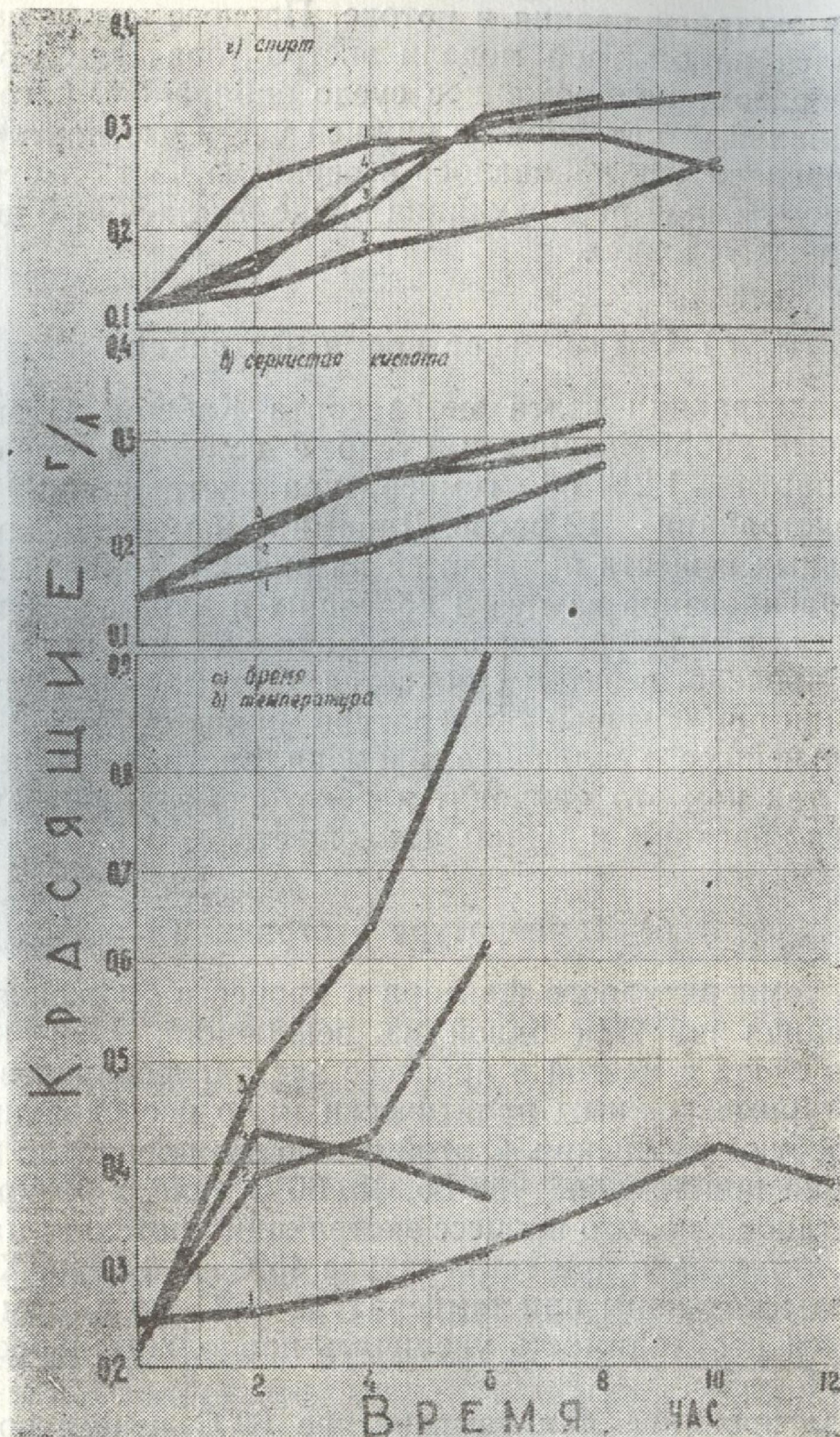


Рис. 2. Зависимость процесса экстракции красящих веществ от времени, температуры и состава среды (содержания спирта, сернистой кислоты).

- а) время экстракции, 1; $t=20^{\circ}\text{C}$;
- б) температура экстракции 2 — 35° ; 3 — 45° ; 4 — 60°C ;
- в) содержание сернистой кислоты в мг/л: 1 — 50, 2 — 150, 3 — 300;
- г) спиртуозность среды: 1 — 6% об. естественно сброженное сусло, 2 — сусло закреплено без брожения до крепости 6% об., 3 — то же до 10%, 4 — то же до 16% об.

г) Влияние спиртуозности среды на процесс экстракции

Для исследования влияния концентрации спирта в сусле на ход экстракции часть сусла сбразивали по белому способу до 6% об. спирта и направляли на экстрагирование. Остальное сусло без подбразивания спиртовали до 6, 10 и 16% об., после чего направляли на экстрагирование. Экстракцию проводили в течение 10 часов при температуре 20—21°C.

На рис. 2-г (кривые 1, 2, 3, 4) показана зависимость процесса экстракции от содержания спирта в экстрагируемой среде. Максимальная скорость экстракции наблюдается при крепости 16% об. Почти с такой же скоростью идет экстрагирование при содержании спирта 10% об. Следовательно, совсем не обязательно проводить процесс экстракции в потоке при высокой концентрации спирта. Хорошие результаты получены и при экстрагировании бродящим суслом с естественно наброженным спиртом в количестве 6% об., тогда как экстрагирование крепленным суслом с содержанием спирта 6% об. дает менее заметный эффект. Нашими опытами также установлено, что при экстрагировании суслом крепостью ниже 3% об. красящие вещества извлекаются слабо.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРАСЯЩИХ И ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Из винограда сорта Саперави приготавливали образцы красных столовых вин с добавлением органических кислот непосредственно в мезгу сразу же после дробления винограда из расчета 2 г/л, после чего мезга направлялась на брожение.

В полученных образцах вин определялось содержание красящих и дубильных веществ, титруемая кислотность и рН, а также снимались спектры вина. Установлено, что в присутствии органических кислот красящих и дубильных веществ извлекается больше, чем в контроле. Исключение составляет яблочная кислота.

Эту закономерность ясно показывают спектры этих вин в УФ- и видимой области, представленные на рис. 3. По сравнению с контролем максимум поглощения при 520 нм у всех опытных вин значительно выше (кривые 1, 2, 3).

Органические кислоты не только позволяют более полно извлекать фенольные соединения, они способствуют лучшему сохранению красящих и дубильных веществ при хранении. Через год снижение максимума и минимума происходит у всех вин, но у вин с кислотами эти величины остаются более высокими (кривые 1', 2', 3'). Отсюда следует, что лимонная и винная кислоты являются сильным фактором, сдерживающим окисление не только антоцианов, но и других фенольных веществ, дающих максимум в УФ-области при 280 нм.

ИЗМЕНЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРАСНЫХ ВИН

Изменение окраски красных вин в ходе созревания и старения

В целях изучения изменения окраски вин при хранении и выдержке мы проследили за винами различного возраста из коллекции винкомбината «Массандра».

В образцах вин определяли содержание красящих веществ и сумму дубильных и красящих веществ. Для сравнения провели визуальную оценку цвета вина по условно принятой нами 10-балльной шкале.

Из данных таблицы 2 ясно, что выдержка столовых и крепких вин в течение четырех лет после их выработки приводит к снижению содержания антоцианов до следов. Однако при этом вино полностью не обесцвечивается, а только уменьшается интенсивность и меняется оттенок его окраски. В винах старше 5-летнего возраста, как правило, антоцианов содержится от 10 до 25 мг/л, т. е. такие количества, которые не дают заметной окраски.

Визуальная оценка вин говорит о том, что, несмотря на низкое содержание антоцианов, вина были достаточно окрашены. Так, портвейн красный «Ливадия» урожая 1960 года при содержании антоцианов 15,9 мг/л имеет окраску

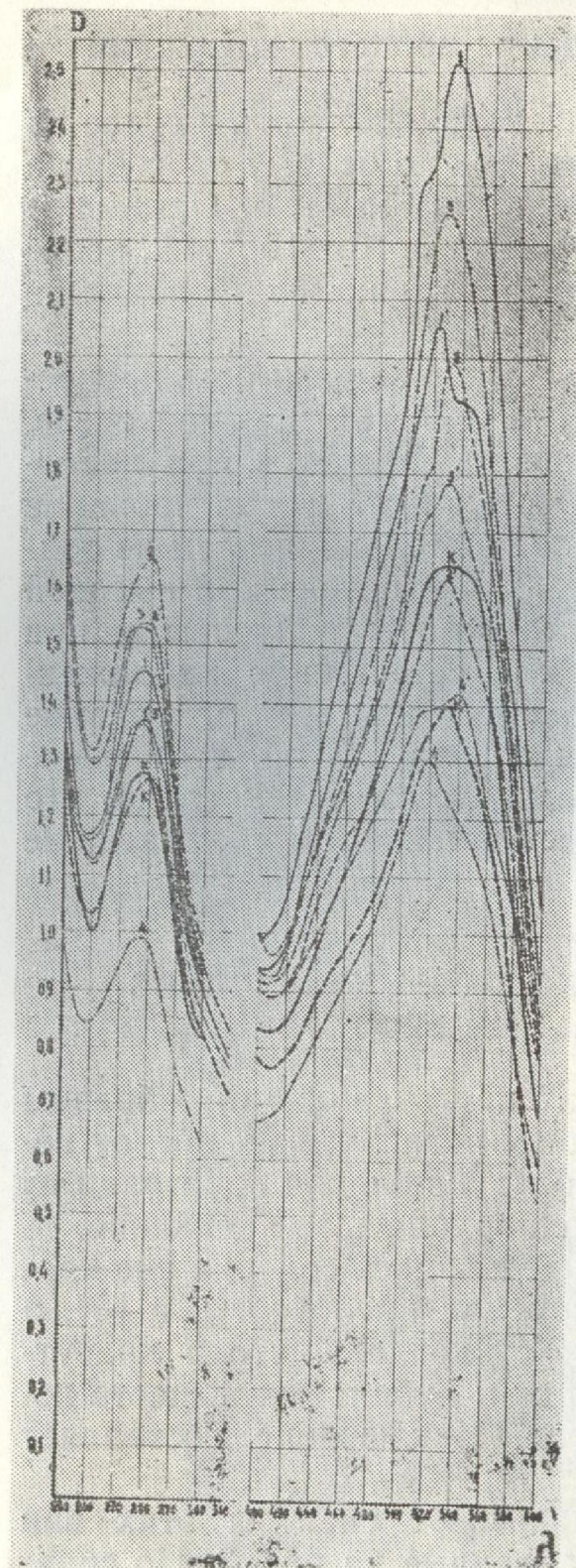


Рис. 3. Спектрограммы красных вин, полученных брожением на мезге с добавлением органических кислот.

1 — щавелевая, 2 — лимонная, 3 — винная, 4 — яблочная, К — контроль; 1'—2'—3'—4'—К' — те же вина через год хранения.

8 баллов. То же самое наблюдается и по другим типам вин. Полученные данные свидетельствуют о том, что принятая до

Содержание красящих веществ в красных винах
различного возраста

Год урожая	Кагор «Южнобережный»		Портвейн красный «Ливадия»		Столовое красное «Алушта»	
	красящие вещества, мг/л	визуаль- ная оцен- ка в бал- лах	красящие вещества, мг/л	визуаль- ная оцен- ка в бал- лах	красящие вещества, мг/л	визуаль- ная оцен- ка в бал- лах
1965	771,4	10,0	221,9	10,0	317,0	10,0
1964	570,6	10,0	153,2	10,0	274,7	9,5
1962	110,9	9,0	45,4	9,0	100,4	8,0
1960	147,9	9,0	15,9	8,0	—	—
1956	110,9	8,0	10,6	6,0	26,4	7,0
1950	142,7	8,0	15,9	7,0	63,4	7,0
1944	—	—	10,6	6,0	26,4	7,0
1938	—	—	5,3	3,0	—	—

сих пор в винодельческой практике оценка окраски вина по содержанию красящих веществ недостаточно объективна, поэтому для количественной и качественной оценки окраски вин различного возраста нами использован метод Сюдро (Sudraud, 1958; Валуйко, Иванютина, 1967), по которому рекомендуется характеризовать общую интенсивность окраски суммой оптических плотностей $I = D_{420} + D_{520}$, а оттенки окраски или ее качество — отношением $T = \frac{D_{420}}{D_{520}}$.

Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А в кювете толщиной 1 мм. Для спектрофотометрирования брали прозрачные неразбавленные вина. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Анализ этих данных показывает, что величины «Т» и «И» претерпевают значительные изменения в зависимости от возраста вина. По мере старения вина величина «Т» увеличивается, а сумма оптических плотностей уменьшается. Отмечено, что если величина «И» меньше 0,4, то окраска не соответствует типу красного вина. Величина «И» в пределах 0,5—1,0 характерна для вин выдержанных, а у молодых, интенсивно окрашенных вин величина «И» колеблется от единицы до трех и выше.

Кроме того, мы получили спектрофотометрические кривые абсорбции этих вин (рис. 4, 5) и проанализировали их изменение в зависимости от возраста и происхождения вина.

Кривые абсорбции вин одного и того же возраста очень близки по характеру и, наоборот, совершенно различны у одного и того же вина разных лет урожая (рис. 5).

Характеристика интенсивности окраски и ее оттенков
в красных винах

Год уро- жая	Кагор «Южнобережный»				Портвейн красный «Ливадия»				Красное столовое «Алушта»			
	Т	И	кра- сящие веще- ства, г/л	ду- биль- ные веще- ства, г/л	Т	И	кра- сящие веще- ства, г/л	ду- биль- ные веще- ства, г/л	Т	И	кра- сящие веще- ства, г/л	ду- биль- ные веще- ства, г/л
1965	—	—	771	2,4	0,680	0,99	221	0,9	0,637	1,17	317	2,8
1961	0,598	3,5	570	2,4	0,725	1,27	153	1,2	0,632	0,92	274	2,1
1962	0,797	1,0	110	1,1	1,04	0,64	45	0,6	0,704	0,828	100	1,9
1960	0,805	1,3	148	1,2	1,15	0,43	15,9	0,6	0,836	0,492	51,8	1,2
1956	0,766	1,3	145	1,4	1,51	0,26	10,6	0,5	0,940	0,504	26,4	1,2
1950	0,756	1,0	110	1,1	1,26	0,40	15,9	0,6	1,000	0,530	26,4	1,2
1944	0,907	1,4	126	1,7	1,53	0,309	10,6	0,6	1,003	0,588	26,0	1,8
1938	1,39	0,5	26	0,7	2,1	0,247	53	0,6	—	—	—	—

Спектры молодых вин (кагор «Южнобережный», портвейн красный «Ливадия» и «Массандра») однотипны. Максимум и минимум у них при одних и тех же длинах волн — 520 нм и 420 нм. У молодых вин максимум выражен при 520 — 530 нм, что обусловлено наличием антоцианов и отсутствием продуктов конденсации дубильных веществ.

В очень старых красных винах, как показали наши исследования, антоцианов почти нет, поэтому по мере старения вина максимум и минимум их смещаются, становятся менее четкими и спектры имеют вид сравнительно плавных кривых (рис. 5-б).

Таким образом, показано прогрессивное разрушение антоцианов в ходе созревания и старения красных вин различных типов и преимущественное вмешательство продуктов конденсации дубильных веществ в окраску старых вин.

Принимая во внимание большое влияние рН на цвет вина, мы изучили изменение окраски красных вин в зависимости от величины рН. С этой целью изменяли величину рН в пределах от 1,0 до 12,0, а затем снимали спектры при длинах волн 400 — 600 нм. У всех молодых вин (рис. 6) уменьшение рН резко увеличивает максимум поглощения при 520 нм и, наоборот, увеличение рН приводит к снижению максимума при 520 нм, кривая принимает почти плавный характер, как это имеет место у старых, выдержанных вин.

Увеличение рН от 9 до 12 изменяет спектр поглощения. Максимум при 520 нм исчезает и сдвигается в коротковолновую область.

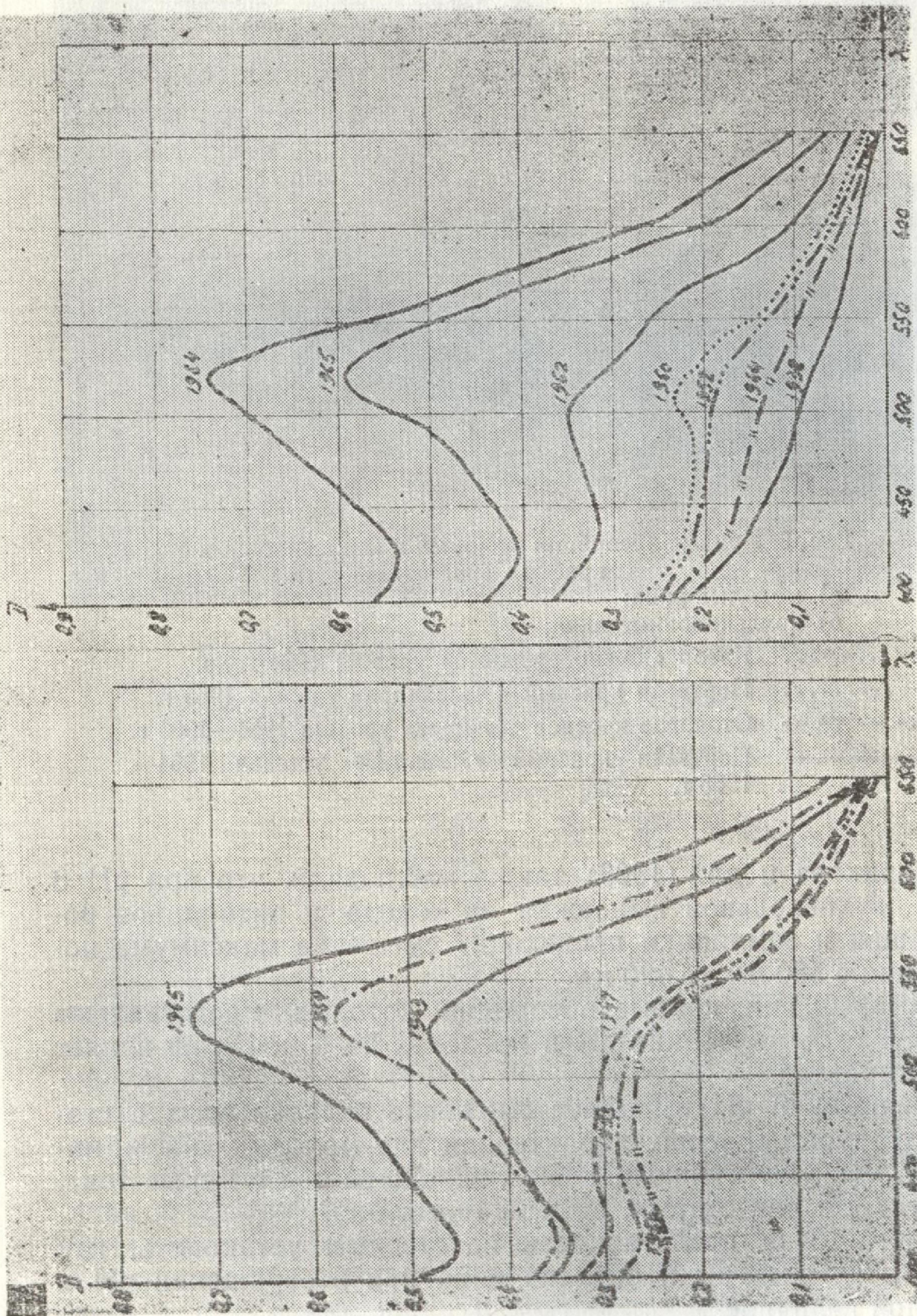


Рис. 4. Спектры красных вин разных лет урожая.
 а) столовое красное «Алушта», б) портвейн красный «Ливадия».

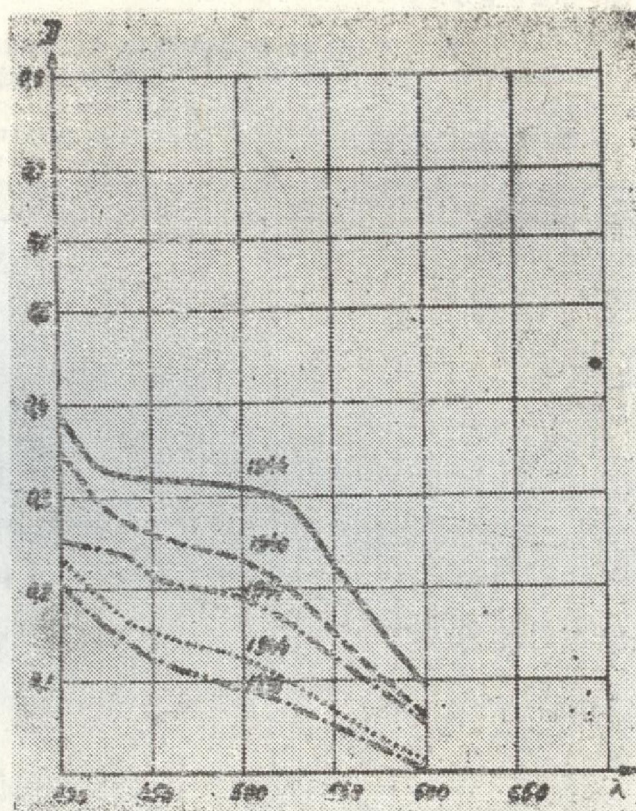
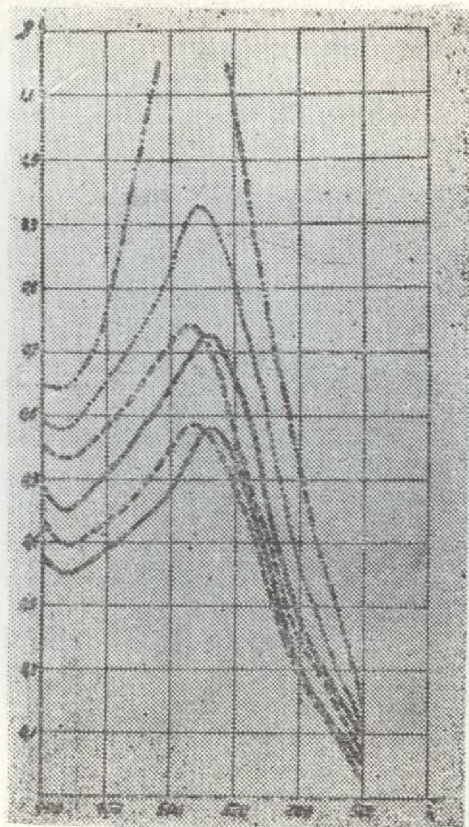


Рис. 5. Кривые абсорбции молодых и коллекционных красных вин.

- а) молодые вина;
 б) коллекционные вина;

- ··· — ··· Кагор «Южнобережный» урожая 1964 года.
 ········· Портвейн красный «Массандра» урожая 1965 г.
 — — — — Столовое красное «Алушта» урожая 1964—1965 г.
 ————— Портвейн красный «Ливадия» урожая 1964—1965 г.

Скорикова и др. (1966) также наблюдали, что при рН 8 после двухнедельной выдержки на холоде у антоцианов розы, вишни и земляники происходит смещение максимума поглощения с 580 нм до 420 нм.

У старых вин, кривые абсорбции которых представлены на рисунке 7, колебание рН в пределах 2—5 почти не влияет на их характер.

Уменьшение рН вызывает смещение окраски вина в сторону пурпурно-красной, характерной для молодых вин, и, наоборот, при увеличении рН вино окрашивается в бурые тона, характерные для старых, выдержанных вин.

В этой связи представилось интересным установить, как изменяются спектры и окраска вина при возвращении рН к исходной величине.

Для этого мы в вине «Саперави» с исходным значением рН 3,3 изменяли рН в пределах от 1 до 7, а затем вновь возвращали к исходному значению. Оказалось, что при рН 1, 2 после возвращения их к первоначальной величине окраска вина

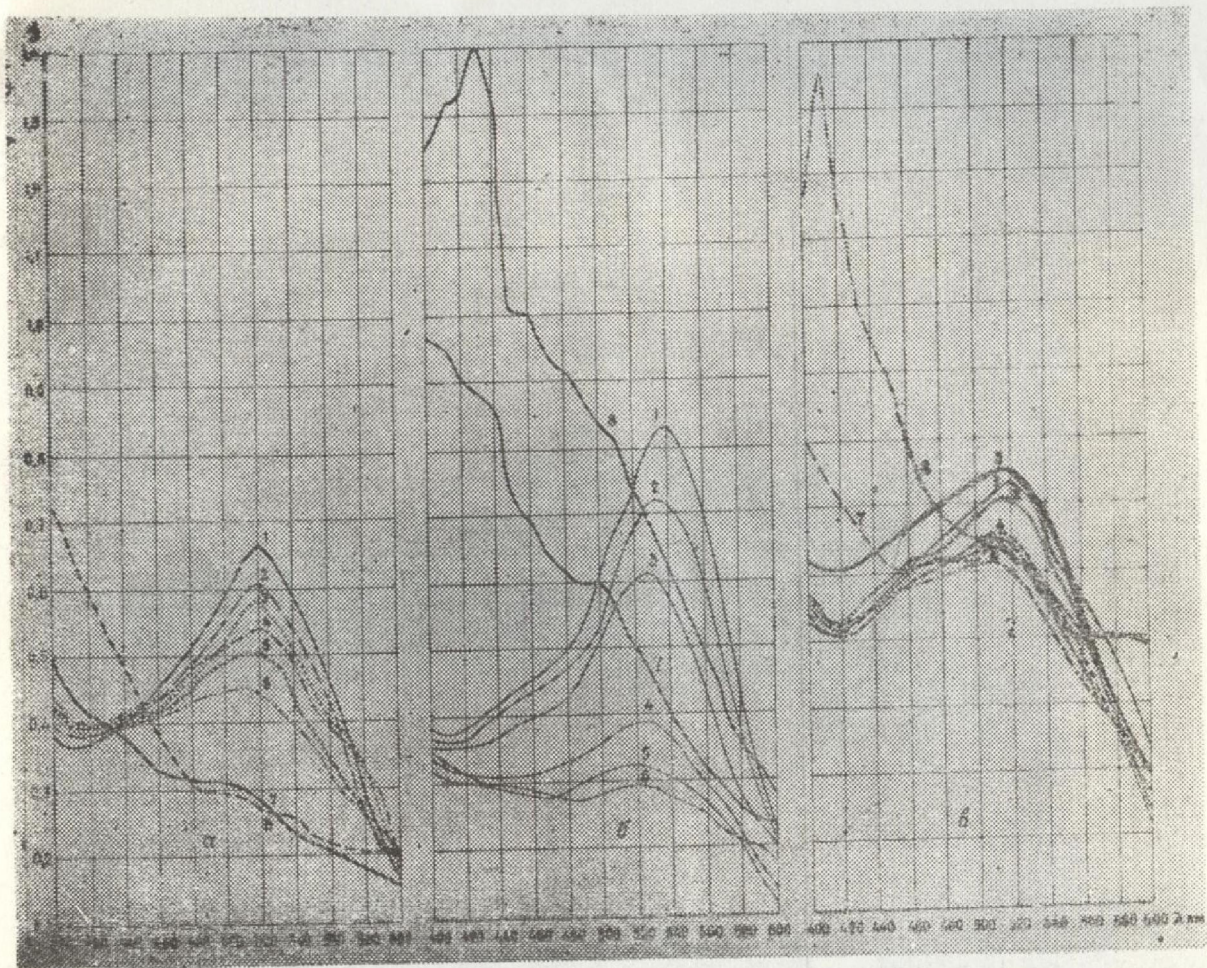


Рис. 6. Изменение спектров поглощения в зависимости от величины рН.

- а) Портвейн красный «Ливадия» урожая 1965 года.
 б) Красное столовое «Алушта» урожая 1966 года.
 в) Кагор «Южнобережный» урожая 1963 года.

Величина рН:

1 — 2,0	6 — 5,0
2 — 2,5	7 — 7,0
3 — 3,0	8 — 9,0
4 — 3,5	9 — 12,0
5 — 4,0	

восстанавливается и спектры близки к контролю, при рН 4 и 5 окраска тоже восстанавливается, но не достигает уровня контроля. И только при рН выше 5 происходят необратимые изменения антоцианов и окраска вина не восстанавливается.

Чтобы выяснить влияние тяжелых металлов на окраску вина и установить возможность деме­таллизации красных вин трилоном «Б» вино обрабатывали ЖКС и трилоном «Б». Контролем служили два образца вина: один — не содержал железа, т. е. исходное вино, и второй — с искусственно введенным Fe. Полученные данные представлены на рис. 8 и в таблице 4.

Установлено, что вино, обработанное трилоном «Б», более интенсивно окрашено и в течение года сохраняет устойчивую

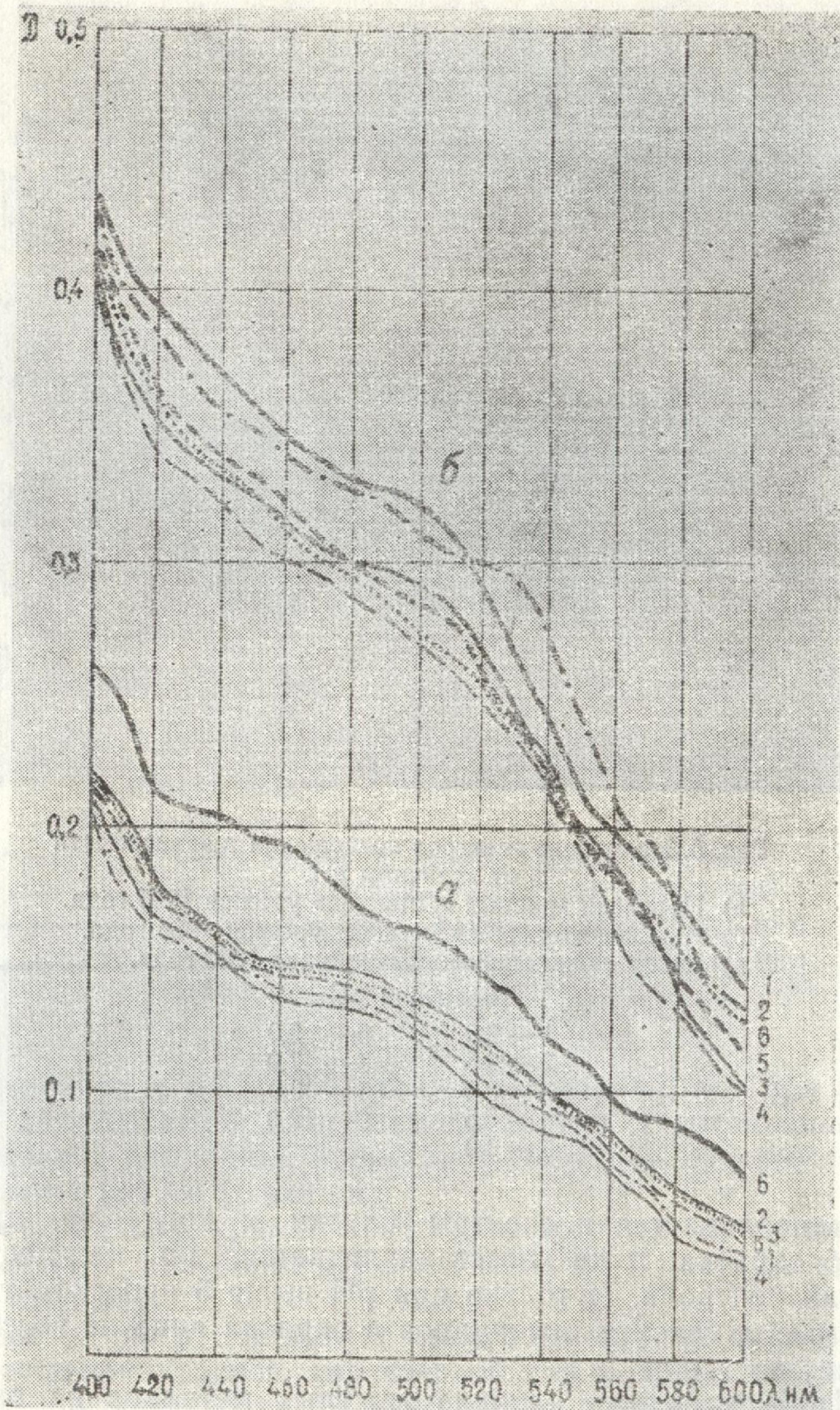


Рис. 7. Изменение кривых абсорбции коллекционных красных вин в зависимости от pH.

а) Портвейн красный «Ливадия» урожая 1956 г.

б) Кагор «Южнобережный» урожая 1940 г.

1 — pH 2; 2 — pH 2,5; 3 — pH 3,0; 4 — pH 3,5; 5 — pH 4;
6 — pH 5.

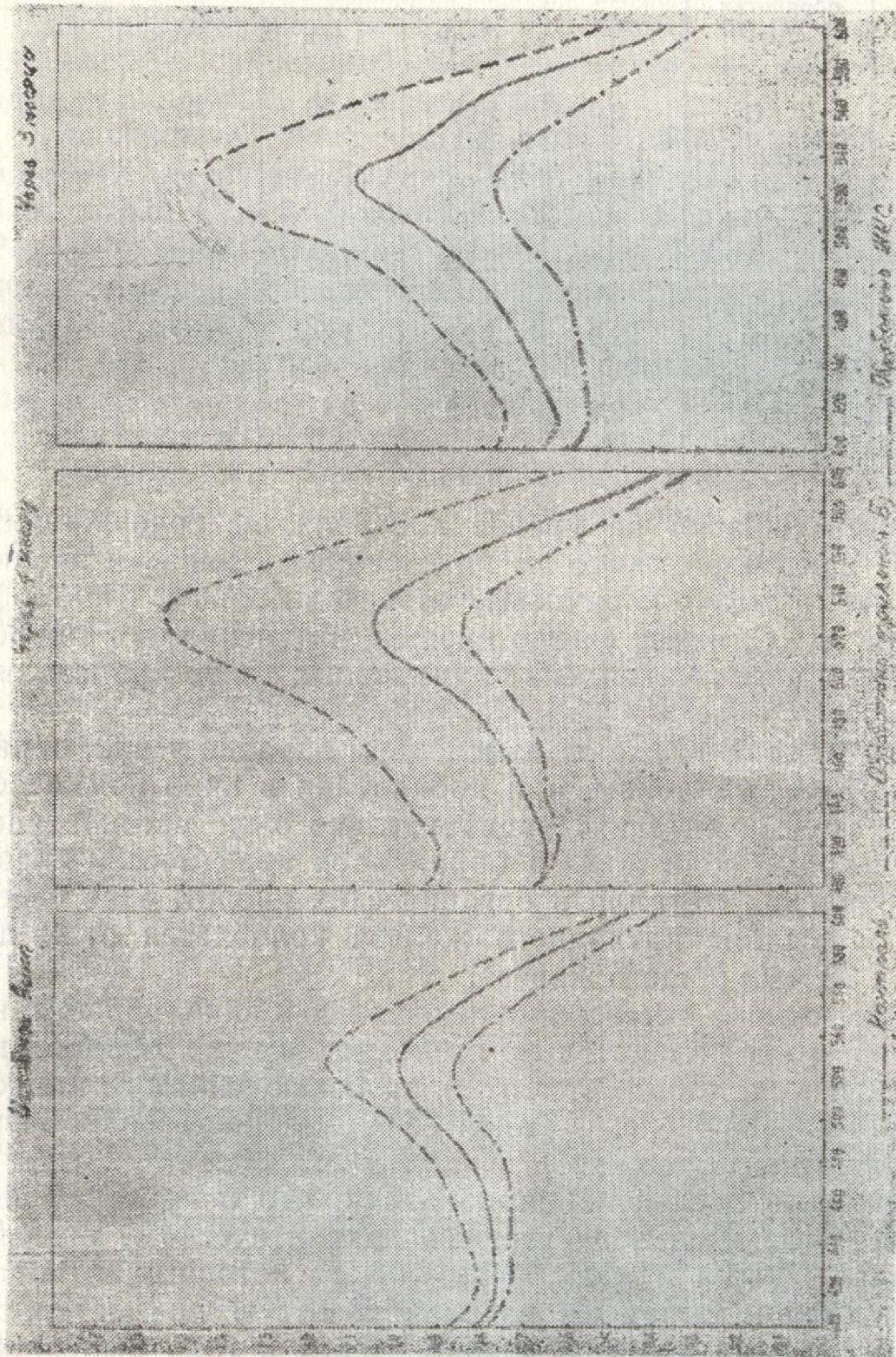


Рис. 8. Спектры красных вид, обработанных ЖКС и трилоном «Б».

Изменение окраски вина при хранении в зависимости от обработки

Варианты	Вид обработки	Наличие Fe, мг/л	Характеристика окраски			
			И = $D_{420} + D_{520}$		Т = D_{420}/D_{520}	
			исходные	1 год	исходные	1 год
1	ЖКС	2,0	2,68	1,36	0,473	0,559
2	Трилон Б, 6 мг	22,0	2,68	1,97	0,473	0,576
3	Трилон Б, 8 мг	22,0	2,68	1,98	0,473	0,584
Контроль	Без обработки	22,0	2,68	1,54	0,473	0,638
Контроль	Без обработки	2,0	2,68	2,1	0,473	0,548

стабильность окраски на уровне контроля, не содержащего железа. В контроле с железом интенсивность окраски значительно ниже, а желто-коричневых оттенков больше. Вино, обработанное ЖКС, имеет самую низкую интенсивность окраски, но вместе с тем накопление луковичных тонов происходит медленно.

Мы проследили также за изменением окраски у вин, обработанных ЖКС, трилоном, при добавлении в вино комплексных солей железа и меди. Предварительно было установлено, что комплексные соли железа образуются практически сразу после добавления металла и органических кислот. Уже через 4 часа содержание катионного железа колеблется от 2 до 7 мг/л при 33 мг/л общего железа.

И в этом случае интенсивность окраски в вине, обработанном трилоном «Б», значительно выше, чем в вине, обработанном ЖКС, и в вине без обработки, за исключением лимоннокислого комплекса железа. Такая закономерность сохраняется в течение года выдержки.

Проведенные исследования показали, что в процессе выдержки красные вина подвергаются каталитическому воздействию солей железа и меди, в результате которого антоцианы окисляются и выпадают из вина. В отсутствие металлов эти процессы идут более медленно. Через 2 года выдержки содержание оставшихся антоцианов в вине с металлами и без них нивелируется.

Кроме того, изучено влияние на окисление антоцианов танина, ацетальдегида, содержания сернистой кислоты, аэрирования и др. факторов. Показано, что танин препятствует окислению антоцианов, улучшает окраску вина при хране-

нии. Альдегиды ускоряют окислительные превращения красящих и дубильных веществ.

АНТИМИКРОБИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АНТОЦИАНОВ

Антибиотические свойства отдельных полифенольных соединений, распространенных в растительных организмах, издавна привлекали исследователей.

Большинство авторов (Пирогова, 1950; Чулакова, 1960; Саматмаджа, Пауэрс, Виллер, 1965; Бокучава, Дмитриев, Коренько, 1960; Патей, Маскелье, Данон, Бернар, 1962; Радучев, Ризванов, 1963; Маринова-Бояджинова, 1968) отмечает токсичность фенольных веществ на микрофлору полости рта и кишечника.

Имеются и противоположные данные, свидетельствующие об отсутствии антибактериальных свойств у антоцианов (Бланк и Сутер, 1943; Мандрик, 1953).

Циммерман (1957) установил, что скорость роста гнилостного анаэроба 3679 даже стимулировалась антоцианами. Рост *Lactobacillus acidophylus* стимулировался при концентрациях от 0,008 до 0,025 мг%, тогда как концентрация 2,5 мг% ингибировала скорость роста.

Дурмишидзе (1955), Шандерль (1967), Мержаниан и Чанпалова (1969) наблюдали, что развитие дрожжей и брожение замедляются при высоких концентрациях дубильных веществ.

Для исследования антимикробических свойств антоцианов очень важно было выделить их в чистом виде из кожицы винограда сорта Саперави. Для этой цели привлекался несколько измененный нами метод препаративной бумажной хроматографии. Агликоны были получены путем кислотного гидролиза антоцианов.

Полученные данные*), представленные в табл. 5 и на рис. 9, показывают, что моногликозиды антоцианов задерживают процесс развития винных дрожжей расы Феодосия 1—19 по сравнению с контролем на 24—30 дней в белом столовом вине. Практически такое же влияние оказали и агликоны.

Молочнокислые бактерии хорошо развиваются в присутствии гликозидов антоцианов, тогда как агликоны задерживают их развитие от 3 (для мальвидина) до 30 (для пеонидина) дней.

Рост *Botrytis cinerea* полностью подавлялся моногликозидами антоцианов, тогда как агликоны дельфинидина, пету-

*) Микробиологическая часть работы выполнена под руководством зав. отделом микробиологии ВНИИВиВ «Магарач» канд. биол. наук Бурьян Н. И.

Ингибирующее действие антоцианов на отдельные микроорганизмы
(в днях по сравнению с контролем)

Среды	Микроорганизмы	Контроль без антоцианов	Моногликозиды				Агликоны			
			дельфинидин и петунидин	мальвидин	пеонидин	неидентифицированные	дельфинидин и петунидин	мальвидин	пеонидин	неидентифицированные
Белое столовое	Феодосия 1—19	+3	±24	±24	±30	±30	±30	±17	±30	±30
	<i>Sand. musoderma</i>	-24	-24	-24	-24	-24	-12	-12	-12	-12
Красное столовое	Феодосия 1—19	+3	+9	+11	+9	+18	+6	+8	+14	+14
	<i>Sand. musoderma</i>	-21	-21	-21	-21	-21	-12	-12	-12	-12
Солодовое сусло	Молочнокислые	++	+	+	+	+	+7	+3	±30	±30
	<i>Botrytis cinerea</i>	+2	-30	-30	-30	-30	++	++	+4	+4

+ нормальное развитие, ± медленное, ++ обильное, — нет развития. Ницина и мальвидина в испытываемых дозах даже стимулируют развитие.

Следует отметить, что во всех опытах наблюдается более сильное ингибирующее действие пеонидина по сравнению с остальными исследуемыми антоцианами, концентрация которых в вине значительно выше.

Менее токсичен мальвидин, который имеет две метоксильные группы в мета-положении, что согласуется с указаниями Ле Турно и сотр. (Le Tourneau D., Me Lean S. G., Senthrie I. W., 1956, 1957) о связи явления токсичности со строением веществ, то есть химической структурой исследуемых соединений.

По мнению некоторых авторов (Бедросова, Никитина, 1961), антибиотические свойства связаны главным образом с агликонами антоцианов, но не с гликозидами.

Как показали результаты проведенных нами опытов, не все представители микроорганизмов одинаково реагируют на присутствие антоцианов. Одни микроорганизмы ингибируют

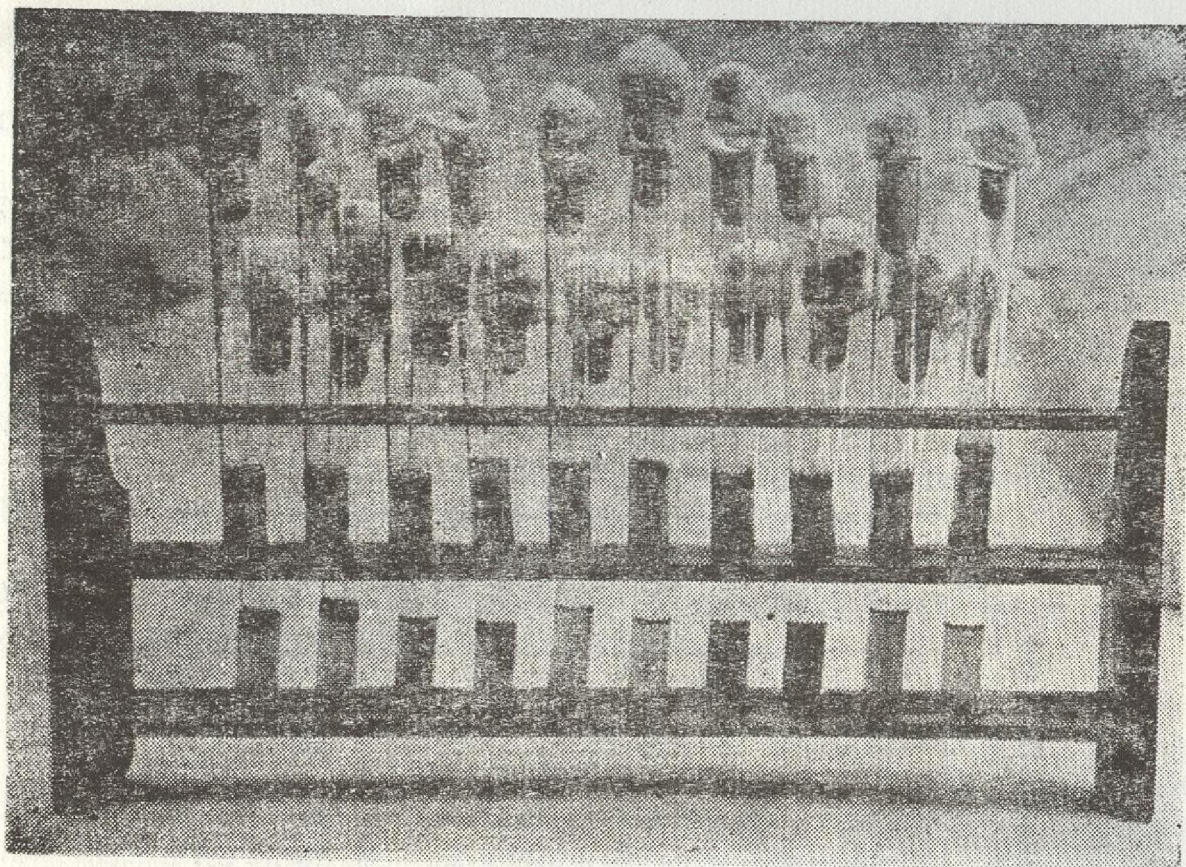


Рис. 9. Рост *Botrytis cinerea* на солодовом сусле. Верхний ряд пробирок с агликонами, нижний — с моногликозидами. (Справа налево для каждого ряда). В первую пару пробирок добавляли дельфинидин и петунидин, во вторую — мальвидин, в третью — пеонидин, в четвертую — неидентифицированный пигмент, в пятую — антоцианов не давали (контроль).

ся гликозидами антоцианов, другие — их агликонами. Некоторые агликаны (дельфинидин, петунидин, мальвидин), как это имеет место в случае с *Botrytis cinerea*, даже стимулируют развитие. Подобное явление установлено при исследовании токсичности антоцианов и других фенольных соединений на патогенные микроорганизмы (Zimmerman, 1957; Соколова, Звягинцева, Казанцева, 1969).

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Режимы экстракции в производственных условиях отрабатывались на экстракторе ВЭКД-5.

В таблице 6 приведены некоторые данные, характеризующие сырье и виноматериалы, полученные экстракцией в потоке. Нагрев мезги дает положительные результаты. Лучшее время экстракции 8—10 часов. Трехчасовое экстрагирование явно недостаточно. Чем выше спиртуозность среды при экстрагировании, тем больше дубильных веществ.

Установлено, что в процессе экстракции при хорошем антикоррозийном покрытии количество железа увеличивается

Таблица 6

Характеристика вин, полученных на линии ВПЛК-10

Тип вина	Технологические приемы	Время экстракции в часах	Характеристика сусле				Кондции виномагериала				
			плотность	сахар, %	титруемая кислотность, ‰	SO ₂ общее/свобод., мг/л	спирт, % об.	сахар, %	красящие, мг/л	дубильные, г/л	органо-лептические оценки, баллы
Портвейн белый	Нагрев мезги	3 без подбр.	1.073	16,4	8,5	50/33	18,4	10,6	—	0,22	7,2
	„	6	1.071	15,9	8,5	48/24	18,4	10,0	—	0,41	7,4
	„	8	1.073	16,4	7,5	61/42	18,9	7,1	—	0,66	7,5
	„	10	1.074	16,7	7,5	51/18	16,4	9,94	—	1,1	7,6
	Без подогрева	8	1.074	16,7	8,0	54/28	17,95	7,5	—	0,59	7,6
	„	10	1.071	15,9	8,0	66/43	18,6	9,8	—	0,54	7,4
Портвейн красный	Контроль	—	1.074	16,7	8,2	30/14	18,0	10,0	—	0,29	7,1
	Без подогрева	8	1.072	16,2	7,8	30/12,7	17,2	7,2	142	0,51	7,4
	Нагрев	8	1.072	16,2	7,8	30/12,7	17,2	6,8	260	0,82	7,6
	Контроль	—	1.072	16,2	7,8	27/10,4	17,0	7,0	108	0,30	7,0

очень незначительно и колеблется от 4,4 в контроле до 10,6 мг/л в опытных виноматериалах. Только в отдельных емкостях было заметно увеличение железа до 21 мг/л.

При производстве красных портвейнов можно отметить, что контроль, приготовленный брожением на мезге, значительно ниже по качеству по сравнению с образцами, приготовленными путем экстрагирования.

Кроме того, нами были проведены сравнительные испытания технологических схем приготовления крепких вин типа портвейна белого. Сравнялись три схемы:

1) существующая классическая схема приготовления портвейна, предусматривающая настаивание на мезге;

2) технологическая схема, рекомендованная «Росглавино», в основу которой положено купажирование крепленого суслу с сухими крепкими виноматериалами;

3) технология приготовления портвейна путем экстракции в потоке, разработанная ВНИИВиВ «Магарач».

В таблице 7 представлены физико-химические данные и органолептическая оценка качества белого портвейна, приготовленного по разным технологическим схемам.

Таблица 7

Химическая и органолептическая характеристика
портвейна белого

№ п/п.	Технологическая схема	Спирт, %об.	Сахар, %	Плотность	Альдегиды, мг/л	Азот, мг/л	Дубильные вещества, г/л	Дегустационная оценка в баллах
1	Контроль (существующая технологическая схема)	18,3	9,9	1,0208	48,6	130	0,17	8,3
2	Технология «Росглавино» (мистель + сухокрепкие)	18,4	10,2	1,023	46,5	329	0,23	8,4
3	Экстракция в потоке на ВЭКД-5	18,5	9,9	1,021	38,5	252	0,47	8,6

Дегустационная оценка вина показала, что экстракцией в потоке получен наиболее близкий к типу портвейн. В нем отмечались полнота вкуса, плодовый аромат, красивая интенсивная окраска.

Контрольный образец отличался мягким гармоничным вкусом, легким тоном портвейна в букете, но был недостаточ-

но полным и типичным по цвету. Портвейн, полученный путем купажа мистельного сусла с сухокрепкими виноматериалами, был проще во вкусе.

Технологическая схема и линия приготовления в потоке красных и белых крепленых виноматериалов, требующих контакта с мезгой

Проведенные исследования позволили определить технологическую стадию, на которой необходимо проводить процесс экстракции, чтобы при минимальной продолжительности процесса обеспечить наиболее полное извлечение красящих, дубильных и других экстрактивных веществ.

Отработанные режимы и параметры экстракции при промышленном применении показали положительное влияние на процесс первичной переработки винограда, что позволило разработать технологическую схему и линию для приготовления крепленых вин, требующих длительного контакта с мезгой (рис. 10).

Линия комплектуется из серийно выпускаемого оборудования.

Работа линии осуществляется по следующей схеме: виноград поступает в саморазгружающийся шнековый бункер-питатель типа Т1-ВБШ-10, из которого подается в центробежную дробилку-гребнеотделитель ЦДГ-20. Отделенные гребни транспортером удаляются из цеха. Из-под дробилки мезга насосом ПМН-28 подается в винификатор-экстрактор ВЭКД-5, при этом производится сульфитация мезги в потоке на сульфитодозаторе ВСД-3М из расчета 75—100 мг/л. В зависимости от температуры и состояния винограда дозы сернистой кислоты могут варьировать от 75 до 250 мг/л.

При недостаточном накоплении красящих веществ в винограде мезга после сульфитации может быть направлена в мезгоподогреватель ППНД-10, а затем в экстрактор. Мезга закачивается через подводящий патрубок в нижнюю часть экстрактора, причем при переработке одного сорта можно загружать оба экстрактора одновременно через трехходовые краны или поочередно, если перерабатывается два сорта винограда.

В случае нагрева мезги после ее самопроизвольного остывания до 35—38°C в экстрактор задается разводка чистой культуры дрожжей.

После заполнения экстрактора, формирования «шапки» и забраживания мезги приступают к процессу экстракции. С этой целью бродящее сусло насосом забирается из нижней части экстрактора и подается в верхнюю часть через оросительную систему на «шапку» (рис. 11).

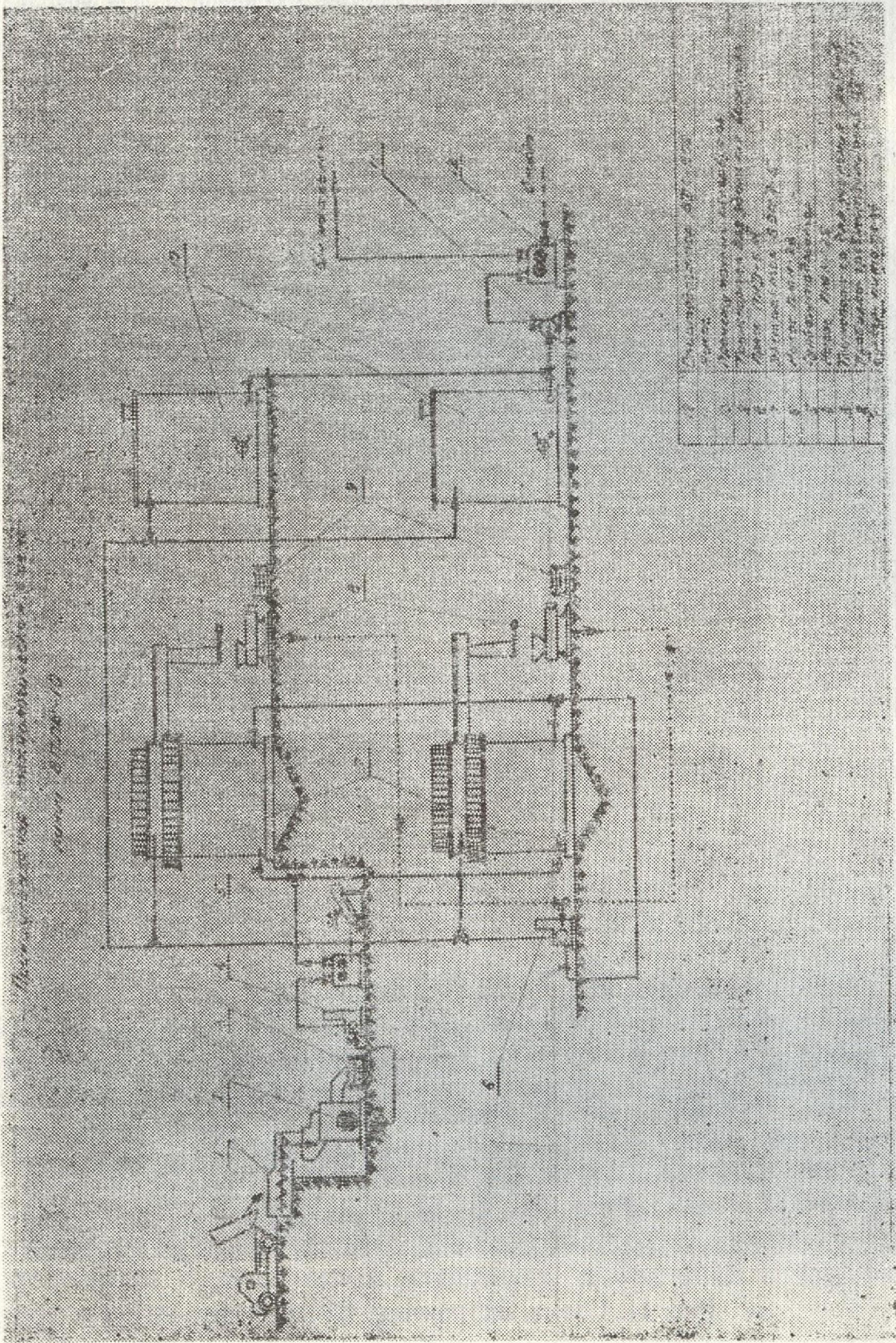


Рис. 10. Принципиальная схема линии ВЛК-10.

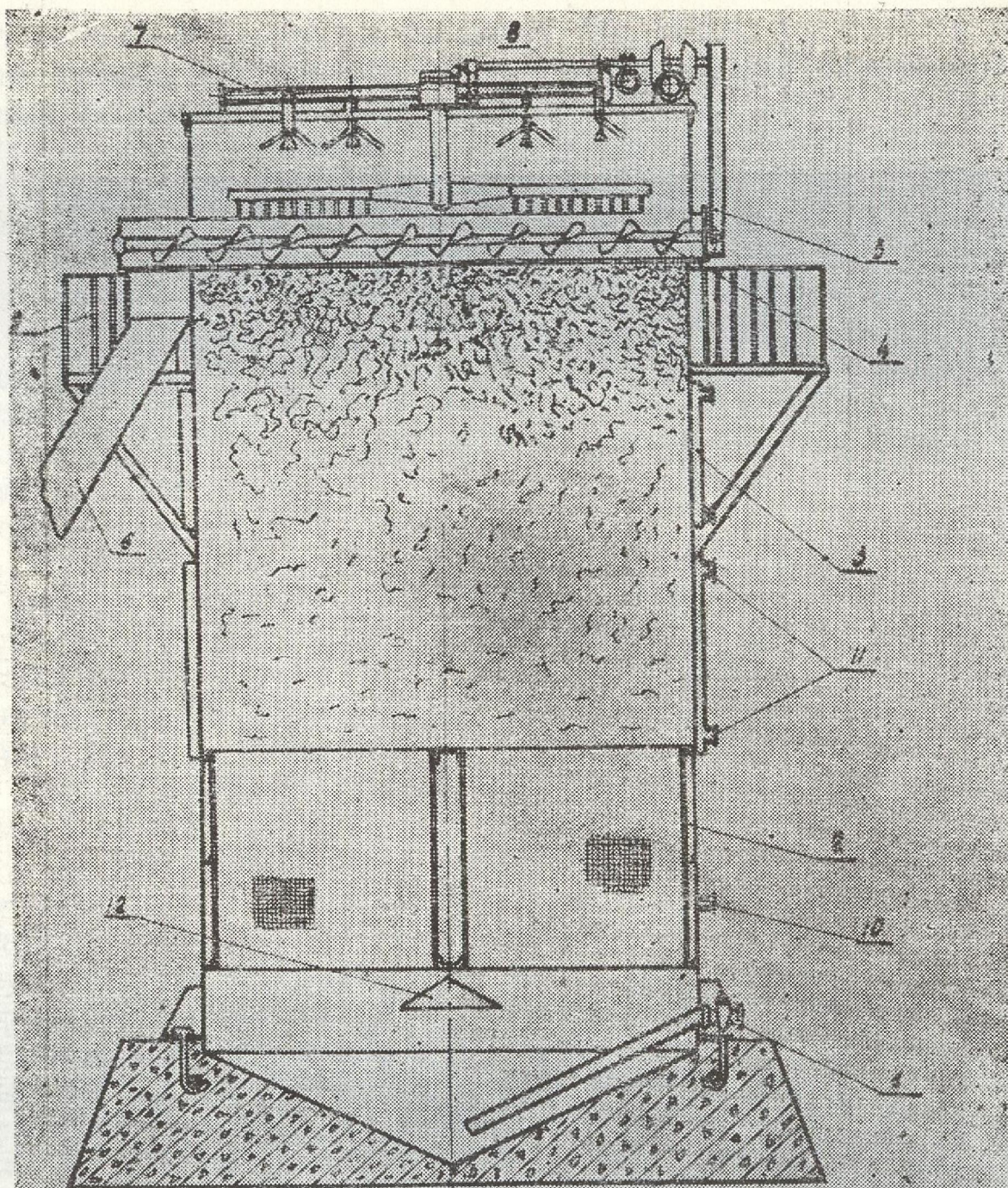


Схема экстрактора ВЭКД-5

1-труба подачи мезги в экстрактор, 2-вакуирующее устройство,
 3-„рубашка“ для охлаждения, 4-шнек для выгрузки мезги,
 5-грабли для выгрузки мезги, 6-лоток для подачи мезги
 в пресс, 7-ороситель для подачи воды в экстрактор,
 8-привод узла разгрузки, 9-площадка для обслуживания,
 10-патрубок для отбора газа-самосека и титанового газа,
 11-патрубки для подачи охлаждающей воды, 12-отража-
 тель мезги.

Рис. 11. Схема экстрактора ВЭКД-5.

Одновременно происходит подбраживание мезги, что обеспечивает оптимальные условия экстрагирования и удерживание «шапки» в плавающем состоянии.

Обычно процесс экстракции длится 6—10 часов и контролируется ТХМК. При достижении оптимального содержания красящих и дубильных веществ в сусле экстрагирование прекращают и приступают к разгрузке. При этом необходимо также следить за содержанием сахара в сусле, чтобы не упустить момент крепления.

Сначала производится отъем проэкстрагированного сусла (не более $\frac{1}{2}$ общей емкости экстрактора, чтобы «шапка» не осела на дно) в накопительные емкости. В процессе перекачивания производится спиртование его в потоке на спиртодозаторе СПД-1500М. Затем в экстрактор подается свежая мезга, которая вытесняет более легкую проэкстрагированную мезгу вверх, к разгрузочному устройству, при помощи которого проэкстрагированная мезга удаляется из экстрактора и по лотку направляется в пресс. Прессовое сусло объединяется вместе с самотеком и спиртуется.

Если стремятся получить более нежное, тонкое десертное вино, то прессовые фракции объединять нежелательно. В таком случае они используются на крепкие вина типа портвейна.

Подача свежей мезги продолжается до тех пор, пока разгрузится вся проэкстрагированная мезга. В дальнейшем весь технологический цикл повторяется. В конце сезона виноделия «шапку» можно вытеснить любым суслом или виноматериалом.

Во время работы экстракторов необходимо строго контролировать своевременное удаление проэкстрагировавшей «шапки» и не допускать ее полного выбраживания и оседания на дно.

Для регулирования температурного режима процессов брожения и экстрагирования на наружной поверхности экстрактора предусмотрены рубашки, через которые в случае необходимости можно пропускать холодную или горячую воду.

В данной поточной линии все процессы механизированы. Меняя режимы брожения и экстрагирования, на линии можно получать крепкие, десертные и столовые виноматериалы с различным содержанием красящих, дубильных и других экстрактивных веществ.

Линия проста в эксплуатации и экономична, позволяет уменьшить производственные площади, улучшить санитарное состояние цехов переработки винограда. Годовой экономический эффект от внедрения одной линии составляет 2,8 тыс. рублей.

В соответствии с приказом Главпищемаша № 183 от 27 сентября 1968 года проведены приемочные испытания линии ВПЛК-10. Линия рекомендована к серийному производству.

ВЫВОДЫ

1. Установлено количественное содержание и качественный состав антоцианов, переходящих в сусло и вино из кожицы винограда. При переработке винограда в сусло переходит в первую очередь моногликозид мальвидина. Через двое суток настаивания в сусле обнаруживаются все антоцианы, содержащиеся в кожице.

Дальнейшее настаивание или полное выбраживание на мезге способствует количественному увеличению антоцианов, качественный состав их при этом не изменяется.

В процессе экстрагирования или брожения по красному способу из кожицы полностью извлекается только моногликозид пеонидина, остальные пигменты (до 50%) остаются в выброженной кожице.

2. Показано, что окраска молодых вин, обусловленная антоцианами, подвержена глубоким превращениям и зависит от состава вина, величины рН, наличия тяжелых металлов и других факторов.

Процесс выпадения антоцианов в результате окислительных превращений наиболее интенсивно протекает в первые месяцы хранения, затем замедляется, но может продолжаться до полного их исчезновения. Выдержанные красные вина не содержат антоцианов. Их окраска создается преимущественно продуктами конденсации фенольных веществ, в первую очередь катехинов и лейкоантоцианов.

Спектры поглощения молодых красных вин однотипны и имеют максимум при 520 нм и минимум при 420 нм. С возрастом вина максимум поглощения при 520 нм уменьшается, а величина абсорбции при 420 нм увеличивается.

3. Интенсивность окраски молодых красных вин зависит не только от содержания антоцианов, но и находится в обратной зависимости от рН вина. Наибольшую интенсивность окраски антоцианы проявляют при рН 1—2. С повышением рН интенсивность окраски снижается. Причем эти превращения до величины рН 5 обратимы. При дальнейшем повышении рН наступают необратимые изменения антоцианов и при последующем подкислении антоцианы уже не принимают красную форму.

4. Большое влияние на окраску красных вин оказывает танин. Он препятствует окислению антоцианов.

Альдегиды ускоряют окислительные превращения красящих и дубильных веществ.

5. Металлы переменной валентности (железо и медь) оказывают каталитическое воздействие на окисление антоцианов. В целях предупреждения окисления антоцианов предпочтительно использовать трилон «Б» для связывания металлов в комплексы.

6. Выделены из кожицы винограда антоцианы и изучены их антимикробиальные свойства. В результате показана избирательная способность антоцианов ингибировать одни виды изученных микроорганизмов и стимулировать другие. Установлено более сильное антимикробиальное действие пеонидина по сравнению с мальвидином, дельфинидином и петунидином, что связано с различным их строением.

Галловая кислота и танин ингибируют развитие микроорганизмов только в больших концентрациях (800 мг/л и выше).

7. Выявлено влияние отдельных факторов на процесс экстракции и отработаны рациональные приемы и оптимальные режимы экстрагирования при производстве крепких вин, требующих контакта с мезгой.

Экстрагирование из мезги красящих и дубильных веществ возрастает по мере увеличения времени экстракции до определенного предела, а затем снижается. Процесс экстракции необходимо проводить после сбраживания не менее 5—6% сахаров при температуре 20—25° в течение 8 часов или при температуре 35—40° в течение 4—6 часов. Максимальная интенсификация процесса достигается при спиртуозности среды 10% об. При крепости среды ниже 3% об. экстрагирование малоэффективно.

Сернистая кислота способствует лучшей диффузии красящих и дубильных веществ.

Органические кислоты, добавленные в мезгу перед брожением, сдерживают окисление не только антоцианов, но и других фенольных веществ, дающих максимум в УФ-области спектра поглощения при 275—280 нм.

8. Разработаны технологическая схема и линия ВПЛК-10 для приготовления крепленых вин, требующих длительного контакта с мезгой. Разработаны технологическая инструкция и инструкция по монтажу и эксплуатации линии ВПЛК-10. Проведены государственные испытания линии в сезон виноделия 1968 года на Качинском винзаводе Крымсовхозвинтреста. Линия ВПЛК-10 рекомендована к серийному производству.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО
В СЛЕДУЮЩИХ СТАТЬЯХ:**

1. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Экстракция красящих и дубильных веществ из мезги винограда». Москва, НТИ, сб. «Винодельческая промышленность». Выпуск 2, 1967.
2. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Изменение окраски красных вин в ходе созревания и старения». Ж. «Виноградарство и виноделие СССР», № 3, 1967.
3. Иванютина А. И. — «О производстве обычных белых портвейнов». Ж. «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», № 10, 1968.
4. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Влияние pH на изменение окраски красных вин». Ж. «Пищевая технология», Известия вузов, № 4, 1969.
5. Валуйко Г. Г., Германова Л. М., Иванютина А. И. — «Преобразования антоцианов в красных винах». Тезисы секционных сообщений. Второй Всесоюзный биохимический съезд. Издат. «Фан» Узбекской ССР.
6. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Технологические режимы приготовления в потоке крепких вин, требующих контакта с мезгой». Труды ВНИИВиВ «Магарач». «Виноделие и виноградарство», том. XVII. Изд. «Пищевая промышленность». Москва, 1970.
7. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Технологические режимы приготовления крепленых вин на линии ВПЛК-10». Сборник рефератов научных работ. Вопросы виноградарства и виноделия. Симферополь, 1971.
8. Валуйко Г. Г., Германова Л. М., Иванютина А. И. — «Преобразования красящих и дубильных веществ в красных винах». Сборник рефератов научных работ. Вопросы виноградарства и виноделия. Симферополь, 1971.
9. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Способ приготовления красных вин». Авторское свидетельство № 257408. Бюллетень изобретений № 36, 1969 г.
10. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И., Огородник С. Т. — «Определение окраски вина по международной колориметрической системе XYZ (хроматическая характеристика). Ж. «Виноделие и виноградарство СССР» (в печати).
11. Валуйко Г. Г., Иванютина А. И. — «Влияние фенольных веществ на некоторые микроорганизмы виноделия». Ж. «Прикладная биохимия и микробиология» (в печати).
12. Иванютина А. И. — «Переход фенольных веществ из мезги в сусло и вино». Ж. «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии» (в печати).