

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВИНОГРАДНЫХ ВЫЖИМОК*

Агеева Н.М., *д-р техн. наук*, Тихонова А.Н., *канд. техн. наук*, Глоба Е.В., *аспирант*

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

Реферат. Представлены экспериментальные данные о содержании органических кислот и катионов щелочных и щелочно-земельных элементов в виноградной выжимке белых и красных сортов винограда. Показано, что преобладающей кислотой является винная, концентрация которой зависит от сорта винограда и технологии его переработки. Среди противоионов – катионов металлов – выделяется калий, концентрация которого была наибольшей. Выявлено, что сбраживание мезги красных сортов винограда обедняет выжимки органическими кислотами и катионами щелочных и щелочно-земельных элементов.

Ключевые слова: виноградные выжимки, органические кислоты, катионы щелочных и щелочно-земельных элементов

Summary. Experimental data on the content of organic acids and cations of alkaline and alkaline-earth elements in grape pomace of white and red grape varieties are presented. It is shown that the predominant acid is tartaric acid, the concentration of which depends on the grape variety and the technology of its processing. Among the antiions - metal cations - potassium is released, the concentration of which was the highest. It was revealed that fermentation of pulp of red grape varieties impoverishes the squeezes with organic acids and cations of alkaline and alkaline-earth elements.

Key word: grape squeezes, organic acids, cations of alkaline and alkaline earth elements

Введение. Среди основных вопросов глобальной и региональной политики вновь и вновь внимание привлекают проблемы утилизации отходов переработки сельскохозяйственного сырья. Рост их последние десятилетия прошедшего века и в начале нынешнего привлекает особое внимание исследователей, так как отходы пищевой промышленности, в том числе винодельческой, могут стать хорошим сырьем для получения новых видов продукции – концентратов, напитков, комплекса ферментов и пр. К важнейшим отходам винодельческой промышленности относятся виноградные выжимки. В последние годы переоборудование предприятий привело к необходимости обновления данных по физико-химическим показателям выжимок. Так, применение пневматических прессов обеспечило увеличение выхода сусла и снижение величины влажности выжимок [1, 2]. Внедрение новых технологий производства красных вин способствовало увеличению экстракции полифенолов в вино и снижению их количества в отходах виноделия [3, 4]. В связи с этим, важным вопросом является актуализация данных по химическому составу выжимок с целью совершенствования технологии их переработки.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований были сладкие и сброженные выжимки белых и красных сортов винограда, переработанных различными винодельческими предприятиями Краснодарского края по общепринятым технологическим схемам производства сухих вин. Массовую концентрацию органических

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

кислот и катионов щелочных и щелочноземельных элементов определяли методом капиллярного электрофореза [5, 6].

Обсуждение результатов. Важнейшими органическими кислотами виноградных выжимок являются:

- винная, образующая из глюкозы по схеме: глюкоза- кето-5-глюконовая кислота – альдегид винной кислоты – гликолевый альдегид – винная кислота;
- яблочная, синтез которой протекает несколькими путями, в частности, путем декарбоксилирования пировиноградной кислоты;
- янтарная (мощный антиоксидант, наличие которого способствует инактивации окислительных процессов в винограде и продуктах его переработки), образуется в процессе дыхания; янтарная кислота является продуктом пятой и субстратом шестой реакции цикла трикарбоновых кислот;
- лимонная кислота синтезируется в цикле Кребса ферментативным путем из ацетилкофермента А. Синтез лимонной кислоты происходит в результате конденсации какой-либо кислоты, содержащей четыре атома углерода и две карбоксильные группы, с кислотой, содержащей два атома углерода и одну карбоксильную группу [7-9].

Основной кислотой как вина, так и выжимок является винная (табл. 1) – ее количество в выжимке белых сортов винограда варьирует от 22,4 (выжимки отобраны на предприятиях Анапского района) до 104,5 г/кг. При этом наибольшее количество винной кислоты обнаружено в выжимках предприятий Темрюкского района. В выжимке красных сортов винограда концентрация винной кислоты изменялась в аналогичных пределах – от 22,6 до 102,3 г/кг. Отмечена та же тенденция: наибольшее количество винной кислоты было в выжимках предприятий Темрюкского района.

Таблица 1 – Массовая концентрация органических кислот в экстракте виноградных выжимок в пересчете на сухое вещество, г/кг

Сорт винограда	Кислота				
	винная	яблочная	янтарная	лимонная	молочная
Белые сорта винограда					
1. Шардоне	29,3-40,3	8,1-19,4	0,3-2,5	1,4-2,5	0,2-3,3
2. Совиньон	58,4-64,3	5,4-6,3	2,2-3,1	2,9-3,5	0,4-1,3
3. Рислинг	54,2-104,5	7,8-10,1	0,7-5,0	1,4-1,7	0,8-2,9
4. Пино блан	32,4-35,6	9,2- 11,4	2,1-2,4	1,8-2,6	0,3-0,7
5. Траминер	32,3-35,5	14,9-15,8	1,3-1,6	1,8-2,4	0,4-1,3
6. Морава	22,4-24,6	10,2-15,9	6,7 -11,7	3,1 -12,6	3,2-8,6
7. Вионье	70,1 – 74,5	7,9-11,1	3,7-5,4	0,8-1,1	2,7-3,1
8. Подарок Магарача	68,5-73,2	5,8-7,5	0,8-1,7	0,8-1,7	1,4-2,8
9. Алиготе	84,3-93,8	9,6-13,8	1,0-1,4	0,6-0,8	0,7-1,8
<i>Максимум</i>	104,5	13,8	11,7	3,5	8,6
<i>Минимум</i>	22,4	6,3	0,3	0,6	0
Красные сорта винограда					
10. Пино нуар	27,6-30,2	4,4-5,8	1,7-2,3	0,8-1,4	1,6-1,8
11. Розлер	20,3-22,6	1,3-2,2	1,6 -2,4	0,6-1,0	0,8-1,1
12. Саперави	27,7-30,4	4,7-5,8	0,1-0,4	0,6-1,0	0,5-0,8
13. Каберне Совиньон	45,5 -49,5	1,9 -2,3	0,7-1,9	0,7-0,9	0
14. Каберне фран	31,5-35,8	1,8-4,6	1,7-2,3	0,6-0,8	0-0,6
15. Цимлянский черный	25,6-33,7	1,7-2,4	2,1-3,0	0,7-0,9	0-0,4
16. Мерло	86,4-88,2	2,8-3,1	3,1-3,4	1,1-1,6	0,9-1,3
17. Ребо	100,2-102,3	2,9-3,6	2,5-3,1	0,9-1,2	2,2-2,4
<i>Максимум</i>	102,3	5,8	3,4	1,6	2,4
<i>Минимум</i>	22,6	1,7	0,1	0,6	0

В значительно меньших диапазонах изменяются концентрации других органических кислот, при этом содержание яблочной, янтарной и лимонной кислот в выжимке белых сортов винограда было выше, чем в красных. Это связано с тем, что, в отличие от белых, в технологии красных вин чаще всего применяется брожение мезги, при протекании которого происходят существенные превращения органических кислот. Так, под действием ферментных систем винных дрожжей из аминокислот синтезируются янтарная, молочная, яблочная, глиоксалева и другие кислоты. Часть яблочной кислоты превращается в молочную, лимонная кислота активно реагирует с катионами металлов, образуя соли и связанные формы [10]. В связи с этим, в сброженных выжимках в сравнении со сладкими возможно снижение концентраций органических кислот. В результате проведенных исследований установлено, что массовые концентрации органических кислот в сброженных выжимках варьировали в достаточно широком интервале значений в зависимости от сорта винограда и места его произрастания. Наибольшее количество винной кислоты выявлено в выжимках винограда красного сорта Ребо Геленджикского района (102,3 г/кг).

На массовую концентрацию молочной кислоты в выжимке красных сортов винограда существенное влияние оказывает проведение яблочно-молочного брожения. Наибольшие значения ее концентраций выявлено в выжимке в тех вариантах, где бактерии яблочно-молочного брожения вносили на стадии спиртового брожения мезги.

К числу ценных компонентов виноградной выжимки относится янтарная кислота, которая, как и ее соли, обладает антиоксидантным действием. Ее наибольшее количество обнаружено в выжимках сорта винограда Морава (11,7 г/кг). Это свидетельствует о возможности их переработки с целью производства экстрактов, концентратов и другой продукции с высокой биологической ценностью и антиоксидантной активностью.

Кислоты в винограде и продуктах его переработки могут находиться в свободном (по разным данным от 2,8 до 10 %) и связанном (преимущественно) состоянии [11, 12]. При этом основными компонентами винограда, с которыми связаны кислоты, являются катионы щелочных и щелочноземельных элементов, прежде всего калия и кальция, образующие смесь виннокислого калия и виннокислого кальция, так называемый винный камень. В 70-80-е годы прошлого столетия винодельческие заводы, имевшие цеха утилизации, выделяли винный камень и передавали на предприятия по выработке винной кислоты. В связи с этим представляет интерес исследование концентрации щелочных и щелочноземельных элементов виноградных выжимках.

Выявлено, что основным катионом как белой, так и красной выжимки является калий, доля которого в общей минерализации выжимки составляла до 94 % (табл. 2, рис.). Вторым по концентрации следует натрий, магний и кальций имели близкие значения.

Установлено влияние сортовых особенностей винограда на концентрацию катионов металлов в выжимке. Так, в целом, в выжимке красных сортов винограда содержание катионов было меньше в сравнении с выжимкой белых сортов. Это может быть вызвано тем, что большая часть красной выжимки долгое время соприкасается с виноматериалом при брожении мезги. В связи с этим катионы в значительно большем количестве экстрагируются красным виноматериалом и остаются в нем, обедняя ими выжимки. Это подтверждается исследованиями, результаты которых приведены на рисунке, из которого следует, что в свежей выжимке красных сортов винограда концентрация катионов щелочных и щелочно-земельных элементов значительно выше, чем в сброженной. Следовательно, для получения кормов, биологически активных добавок, концентратов полифенолов целесообразны свежие (сладкие) выжимки красных сортов винограда.

Установлено наличие корреляции ($r=0,68$ для красной и $0,82$ для белой выжимки) между содержанием органических кислот и катионов щелочных и щелочноземельных элементов. Наибольшая концентрация как винной кислоты, так и противоиона калия выявлена в выжимке сортов винограда Рислинг, Алиготе, Подарок Магарача.

Таблица 2 – Массовая концентрация катионов металлов в экстракте виноградных выжимок в пересчете на сухое вещество, г/кг

Сорт винограда	Катионы металлов			
	калий	натрий	магний	кальций
Белые сорта винограда				
1 Шардоне	7,3-13,4	1,1-3,4	0,3-0,4	0,1-0,3
2.Совиньон	9,4-23,2	0,4-4,1	0,1-0,7	0,1-0,4
3. Рислинг	22,3-34,7	3,1-3,7	0,5-0,8	0,5-0,7
4.Пино блан	7,4-8,2	1,1-0,4	0,2-0,4	0,3-0,5
5. Траминер	8,4-11,9	0,7-0,9	0,2-0,5	0,2-0,6
6. Морава	9,1-14,7	1,6-2,3	0,3-0,5	0,4-0,8
7. Вионье	9,4-10,6	1,1-2,3	0,2-0,5	0,3-0,6
8.Подарок Магарача	11,1-19,6	0,4-1,0	0,2-0,5	0,5-0,7
9.Алиготе	11,7-21,3	0,2-0,8	0,2-0,5	0,5-1,1
<i>Максимум</i>	34,7	4,1	0,8	0,8
<i>Минимум</i>	7,3	0,1	0,1	0,1
Красные сорта винограда				
10. Пино нуар	5,2- 9,8	0,8-1,6	0,2-0,5	0,5-0,7
11. Розлер	5,4-10,1	1,1-1,3	0,1-0,6	0,3-0,7
12. Саперави	5,0-9,6	0,8-1,2	0,2-0,4	0,1-0,4
13. Каберне Совиньон	4,8-10,0	1,1-1,5	0,1-0,5	0,5-0,8
14.Каберне фран	4,8-9,7	0,9-1,2	0,1-0,3	0,4-0,8
15.Цимлянский черный	5,1-11,2	0,9-1,3	0,2-0,5	0,5-0,8
16. Мерло	5,0-11,4	0,7-1,5	0,1-0,4	0,5-0,8
17. Ребо	4,5-10,2	0,6-1,2	0,08-0,3	0,1-0,5
<i>Максимум</i>	11,4	1,5	0,5	0,8
<i>Минимум</i>	4,5	0,6	0,08	0,1

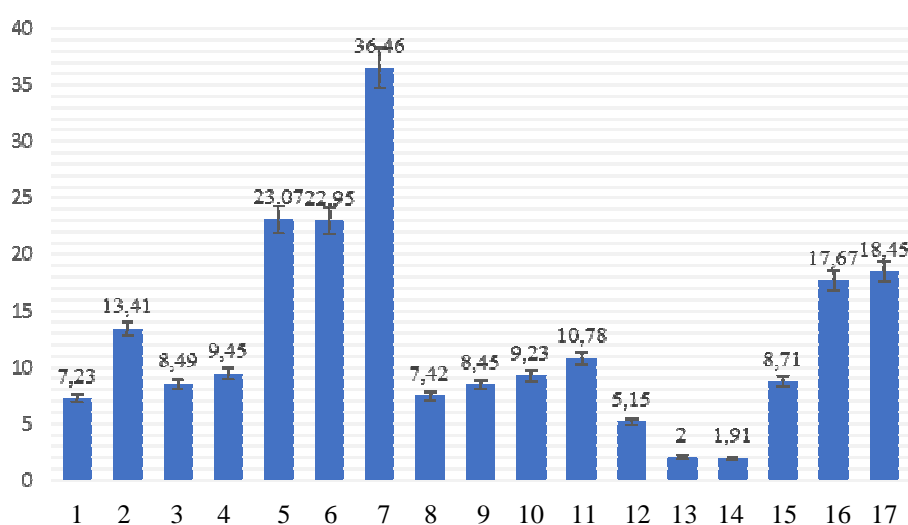


Рис. Массовое содержание калия в исследуемых выжимках в пересчете на сухое вещество, г/кг, где 1, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15 – сброженная выжимка красных сортов винограда; 2, 5, 6, 7, 11, 16, 17 – свежая выжимка красных сортов винограда

Выводы. Превалирующими органическими кислотами виноградных выжимок белых и красных сортов винограда являются винная и яблочная. Среди катионов выделяется калий, количество которого достигает 34,7 г/кг выжимки. Выявлена корреляция между содержанием органических кислот и катионов щелочных и щелочно-земельных элементов.

Литература

1. Виноградная выжимка и ее использование [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://tehnologvina.ru/602/index.htm>
2. Экономика вторичных продуктов виноделия. Режим доступа: http://www.svvr.ru/Vtorichnye_produkty_vinodeliya
3. Zaitsev, G. Polyphenols of Red Grape Wines and Alcohol-Free Food Concentrates in Rehabilitation Technologies / A. Kubyshev, Yu. Ogai, I. Fomochkina, I. Chernousova, G. Zaitsev, Yu. Shramko // In book: Polyphenols. – 2018, P. 99-120. doi: 10.5772/intechopen.76655
4. Integrated enology – Utilization of winery by-products in high added value products [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://e-jst.teiath.gr/issue_3_2011/Nerantzis_3.pdf
5. ГОСТ 31869. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза.
6. ГОСТ Р 52841-2007. Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза.
7. Coulter, A.D. Succinic acid-how is it formed, what is its effect on titratable acidity, and what factors influence its concentration in wine? / A.D. Coulter, P.W. Godden, I.S. Pretorius // Wine Ind. J.– 2004. – Vol.19. P.16–24
8. Ford, C. M. The Biochemistry of Organic Acids in the Grape / C. M. Ford // The biochemistry of the grape berry / editors Gerós H., Chaves M.M., S. Delrot. – Bentham Books. –2012. – Chapter 4. – P. 67-88.
9. Vasudevan, D.M. Citric Acid Cycle/ D.M. Vasudevan, S. Sreekumari, V. Kannan// Textbook of Biochemistry for Medical Students. – 2016. – P. 303-311. DOI:https://doi.org/10.5005/jpp/books/13014_21.
10. Bayraktar, V.N. Organic acids concentration in wine stocks after *saccharomyces cerevisiae* fermentation / V.N. Bayraktar // Biotechnologia Acta. – 2013. – Vol.6, № 2. – P. 97 – 106. DOI: <https://doi.org/10.15407/biotech6.02.097>.
11. Ribéreau-Gayon, P. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments / P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, C. Rychlewski, A. Maujean, D. Dubourdieu// Handbook of Enology. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments / John Wiley & Sons. – 2006. –Vol.2. – 441 p.
12. Nunes, M.A. Grape Processing By-Products as Active Ingredients for Cosmetic Proposes. Minerals / M.A. Nunes, F. Rodrigues, M.B.P.P. Oliveira // Handbook of Grape Processing By-Products. Sustainable Solutions / editors C.M. Galanakis, – Academic Press. – 2017. – Chapter 11. – P. 267-292. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00011-9>.