

**НОВІ ТЕХНІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ У ВИНОРОБСТВІ**

УДК 663.256.1:577.11

**РОЗРОБКА РАЦІОНАЛЬНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ  
ЗАСТОСУВАННЯ ХІТОЗАНУ У ВИНОРОБСТВІ  
DEVELOPMENT OF RATIONAL TECHNOLOGY OF CHITOSAN  
APPLICATION IN WINEMAKING**

Калмикова І. С., канд. техн. наук, доцент

Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

Kalmykova I. S.

Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Стаття присвячена вивченняю здатності природного полімеру хітозану сорбувати іони заліза із білих столових вин і розробці раціональної технології їх деметалізації. Автором проаналізовано шляхи потрапляння заліза у вино на різних етапах технологічного процесу. Наведено наслідки надмірного вмісту заліза у вині, а саме — появі таких пороків, як залізний кас і покоричневіння столових вин. Описано зміни зовнішнього вигляду та інших сенсорних характеристик столових вин під впливом цих пороків. Наведено технологічні схеми видалення заліза із вин із зазначенням їх недоліків. На основі аналізу недоліків існуючих у виноробстві деметалізаторів автором обґрунтовано актуальність використання нових ефективних та екологічно безпечних природних сорбентів — деметалізаторів, зокрема природного полімеру хітозану, одержаного з панцира камчатського краба. Метою дослідження стала розробка раціональної схеми видалення заліза із білих столових вин за допомогою хітозану. Для реалізації мети дослідження були поставлені наступні задачі: визначити вплив дози хітозану на ефективність абсорбції заліза з білих столових вин; оптимізувати підготовку суспензії хітозану до обробки вина; вивчити вплив хітозану на якість білих столових вин. В результаті наукової роботи було обґрунтовано оптимальну дозу хітозану для видалення заліза і фенольних речовин з білих столових виноматеріалів — 1 г/дм<sup>3</sup>; показано, що достатньою умовою для набухання хітозану є витримка його водної суспензії протягом 1 години при температурі 20 °C; встановлено, що хітозан в оптимальній дозі 1,0 г/дм<sup>3</sup> не проявляє негативного впливу на фізичні, фізико-хімічні та органолептичні показники білих столових вин. Розроблена раціональна технологія деметалізації білих столових виноматеріалів продемонструвала перспективність застосування хітозану у виноробстві.

The article is devoted to investigation of the ability of a natural polymer chitosan to adsorb iron ions from white table wines and the development of rational technology of their demetallization.

The author analyzes the ways of iron penetration into wine at different stages of the technological process. The consequences of excess iron content in wine are given, namely, the appearance of malformations, such as iron casse and browning of table wines. The changes in appearance and other sensory characteristics of table wines under the influence of these vices are described. The technological schemes of iron removal from wines are given, including indication of their shortcomings.

Based on the analysis of deficiencies of demetallizers existing in winemaking, the author substantiates the relevance of the use of a new efficient and environmentally friendly natural sorbents — demetallizers, in particular, the natural polymer chitosan, derived from crab shell.

The aim of the study was to develop a rational scheme of removal of iron from white table wines with the help of chitosan. For the realization of the research objective the following tasks were set: to determine the effect of chitosan dose on the efficiency of iron absorption from white table wines; to obtain the treatment of chitosan suspension before wine processing; investigation of the influence of chitosan on quality of white table wines.

As a result of scientific work, the optimal dose of chitosan for the removal of iron and phenolic compounds from white table wine was proved — 1 g/dm<sup>3</sup>; it was shown that a sufficient condition for the swelling of chitosan is isolation of its aqueous suspension for 1 hour at 20 °C; it was found that chitosan at an optimal dose of 1,0 g/dm<sup>3</sup> has no negative impact on the physical, physic-chemical and sensory characteristics of white table wines.

Developed rational technology of demetallization of white table wine materials has demonstrated promising

## НОВІ ТЕХНІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ У ВИНОРОБСТВІ

*applications of chitosan in winemaking.*

**Ключові слова:** сорбенти біологічного походження, хітозан, залізний кас, деметалізація вина.

**Keywords:** adsorbents of biological origin, chitosan, iron casse, demetallization of wine.

Аналіз численних публікацій, присвячених закономірностям протікання біохімічних процесів у вині, дозволяє зробити висновок, що однією з умов якості вина є відсутність в ньому іонів металів (зокрема іонів заліза) [1—3].

Залізо в кількості 3...5 мг/дм<sup>3</sup> є природною складовою частиною винограду. Таке залізо, що перейшло в суперечку і вино з винограду, тобто природним шляхом, не має негативного впливу на стабільність вина, тому що його кількість, як правило, незначна.

Основні труднощі у виробництві пов'язані з надмірним вмістом заліза, яким вино збагачуються на різних етапах технологічного процесу. Залізо може потрапити у вино із землі, якою забруднюються низько розташовані грони винограду, а також при контакті з металевим виноробним обладнанням.

Підвищена концентрація заліза у вині (більше 10 мг/дм<sup>3</sup>) може викликати появу пороків вина хімічної природи під назвою залізний (чорний, синій, білий) кас. До таких помутнінь схильні вина з низькою кислотністю (рН 3,6), зазвичай після аерації, а також після завершення яблучно—молочного бродіння. Чорний кас є результатом взаємодії заліза з конденсованими танінами. Синій кас — це результат взаємодії заліза з антиоціанами. Білий кас утворюється при взаємодії заліза з фосфатами [3].

Залізний кас проявляється в тому, що трохвалентне залізо, реагуючи з фосфатами і фенольними речовинами вина, утворює нерозчинні осади різного кольору в залежності від вмісту заліза. Колір осадів може бути білувато—сизим, фіолетово—синім, чорним. При цьому вина втрачають гармонійний смак; білі вина мутніють, набувають брудно—бурого кольору, червоні — втрачають бліск і чорніють.

Відомо, що іони заліза є каталізаторами процесу окиснення: їх присутність у вині активізує протікання вільно—радикальних окислювальних реакцій [3]. Наслідком цього є поява пороку — покоричневіння столових вин. Колір білих вин змінюється від солом'яного із зеленуватим відтінком до слабко—коричневого. Рубінове забарвлення червоних вин перетворюється на буре і навіть набуває кольору цегли. Також погіршуються аромат і смак вин: зникає сортовий аромат; букет і смак набувають мадерного тону; з'являється запах сухих трав і фруктів, що не є характерним для столових вин.

Таким чином, видалення заліза із вина є необхідним технологічним прийомом, який сприяє його стабілізації; знижує імовірність появи пороків; підвищує безпечність вина, адже залізо є ксенобіотиком, що потенційно володіє токсичними та канцерогенними властивостями.

Найпоширенішим засобом деметалізації вина є обробка неорганічними (жовта кров'яна сіль (ЖКС)) та органічними (фітин, двоводна тринатрієва сіль нітрилоприметилфосфонова кислота (НТФ), трилон Б) речовинами. Однак схеми обробки ними вин тривали і трудомісткі. При великих масштабах їх використання виникають проблеми утилізації осадів, які небезпечні для здоров'я людини і забруднюють навколошнє середовище. Наприклад, обробка вин ЖКС вимагає особливо ретельного виконання і контролю, щоб повністю виключити ризик потрапляння у вино отруйних ціанідів.

З огляду на недоліки існуючих у виноробстві деметалізаторів (токсичність, неповне виведення металів, багатостадійність обробки, можливість виникнення повторних помутнінь) і зростом уваги до безпеки харчових продуктів вельми актуальним є пошук нових ефективних і екологічно безпечних природних сорбентів—деметалізаторів. З цієї точки зору викликає цікавість природний біополімер хітозан — продукт деацетилювання хітину. Унікальна структура хітозану зумовлює прояв цілого ряду привабливих властивостей, основними з яких є: здатність до селективного з'язування важких металів; гігроскопічність і схильність до набухання; біодеградація під впливом ферментів хітинази і лізоциму; гіпоалергенність; відсутність токсичності [4]. Підвищена вибірковість хітозану до іонів важких металів дозволяє очікувати високу ефективність в процесі очищення вина від заліза [5].

Виходячи із вищевикладеного, метою нашої роботи було розробити раціональну схему видалення заліза із білих столових виноматеріалів за допомогою хітозану. Для реалізації мети дослідження були поставлені наступні задачі: визначити вплив дози хітозану на ефективність абсорбції заліза з білих столових виноматеріалів; оптимізувати підготовку суспензії хітозану до обробки виноматеріалу; вивчити вплив хітозану на якість білих столових вин.

Відомо, що здатність хітозану абсорбувати іони важких металів залежить від ряду показників: ступеня деацетилювання вихідного матеріалу, молекулярної маси, специфіки підготовки сорбенту до роботи, але перш за все — від природи сировини. Найбільш доступним джерелом отримання хітину і хітозану є панцири промислових ракоподібних [6].

Нами в якості об'єкту дослідження було вибрано препарат хітозану, одержаний із далекосхідної сировини — панцира камчатського краба (компанія «Сонат»). Хітозан вносили у вигляді 10-відсоткової водної суспензії.

## НОВІ ТЕХНІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ У ВИНОРОБСТВІ

З метою вивчення впливу дози хітозану на абсорбцію заліза із білих столових виноматеріалів в якості модельних об'єктів досліджень використовувалися білі столові вина з винограду сортів Аліготе і Шардоне, які були виготовлені у виробничих умовах. Для підвищення вмісту заліза до значень, що в кілька разів перевищують гранично допустимі згідно з нормативними документами, в виноматеріали вносили розчин хлориду заліза  $FeCl_3$ .

В процесі досліджень використовували загальноприйняті методи аналізу. Для визначення впливу дози хітозану на вилучення заліза із вина в пробірки з досліджуваними модельними розчинами вносили 10-відсоткову суспензію хітозану у кількості від 0,5 до 4,5 см<sup>3</sup> на 50 см<sup>3</sup> вина. Вино із сорбентом перемішували струшуванням і залишали на 24 години при кімнатній температурі. Через добу сорбент відокремлювали фільтруванням, а у вині визначали масову концентрацію заліза методом, який базується на реакції комплексоутворення заліза (ІІІ) з гексаціаноферратом (2) калію в кислому середовищі. Отримані результати наведені у табл. 1.

**Таблиця 1 — Вплив дози хітозану на ступінь сорбції заліза із вина**

Суспензія хітозану $C = 10 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ на 50 см <sup>3</sup> вина, см <sup>3</sup>	Кількість хітозану, г/дм <sup>3</sup>	Аліготе		Шардоне	
		масова концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>	ступінь сорбції, %	масова концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>	ступінь сорбції, %
0,0	0,0	44,6	—	20,0	—
1,0	2,0	10,5	76,5	6,2	69,0
1,5	3,0	9,4	78,9	2,8	86,0
2,0	4,0	8,7	80,5	0,0	100,0
2,5	5,0	7,4	83,4	0,0	100,0
3,0	6,0	6,2	86,1	0,0	100,0
3,5	7,0	5,7	87,2	0,0	100,0
4,0	8,0	5,2	90,8	0,0	100,0
4,5	9,0	4,1	92,6	0,0	100,0

Із даних, представлених в табл. 1, видно, що підвищення дози хітозану із 2 г/дм<sup>3</sup> до 9 г/дм<sup>3</sup> призводить до збільшення ефективності сорбції заліза з вина Аліготе з 77 % до 94 %. При обробці вина Шардоне із збільшеннем кількості хітозану з 2 г/дм<sup>3</sup> до 4 г/дм<sup>3</sup> ступінь сорбції заліза швидко зростає і досягає 100 %.

Для уточнення дози хітозану було проведено повторне дослідження, яке показало, що ефективне (нижче 10 мг/дм<sup>3</sup>) видалення заліза з вина досягається вже при дозі 1 г/дм<sup>3</sup> (табл. 2).

**Таблиця 2 — Уточнення дози хітозану при обробці вина Аліготе**

Суспензія хітозану $C = 10 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ на 50 см <sup>3</sup> вина, см <sup>3</sup>	Кількість хітозану, г/дм <sup>3</sup>	Масова концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь сорбції, %
0,0	0,0	38,5	—
0,5	1,0	9,4	75,6
1,0	2,0	8,4	78,2
1,5	3,0	7,6	80,1
3,0	6,0	5,1	86,8

З метою оптимізації підготовки суспензії хітозану проводили обробку модельного зразка вина суспензією після набухання протягом 1 год та 24 год при температурі 20 °C (табл. 3).

**Таблиця 3 — Вплив часу набухання хітозану на ефективність деметалізації вина**

Суспензія хітозану $C = 10 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ на 50 см <sup>3</sup> вина, см <sup>3</sup>	Кількість хітозану, г/дм <sup>3</sup>	Масова концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>	
		час набухання 1 год	час набухання 24 год
0,0	0,0	38,0	38,5
0,5	1,0	8,9	9,4
1,0	2,0	7,4	8,4
1,5	3,0	6,6	7,6
3,0	6,0	5,1	5,1

Відомо, що при набуханні хітозану відбувається збільшення питомої поверхні сорбенту та зростає його реакційна здатність [5]. Однак, отримані дані свідчать про те, що підвищення часу набухання хітозану з 1 год до 24 год не виявляє значного впливу на ефективність деметалізації вина.

## НОВІ ТЕХНІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ У ВИНОРОБСТВІ

Згідно із літературними даними, хітозан, завдяки високомолекулярній масі та лінійній структурі молекули, є засобом підвищення в'язкості емульсії при низьких значеннях pH [6]. З метою визначення впливу дози хітозану на зміну в'язкості у винах визначали кінематичну в'язкість за допомогою капілярного скляного віскозиметра ВПЖ—4.

Отримані результати представлені в табл. 4, з яких випливає, що кінематична в'язкість вина до і після обробки різними дозами хітозану практично не змінилася.

**Таблиця 4 — Вплив дози хітозану на кінематичну в'язкість вина Аліготе**

Суспензія хітозану $C = 10 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ на $50 \text{ см}^3$ вина, $\text{cm}^3$	Кількість хітозану, $\text{г}/\text{дм}^3$	Час витікання вина, с	Кінематична в'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}^2$
0,0	0,0	143	4,97
0,5	1,0	137	4,77
1,0	2,0	136	4,73
1,5	3,0	134	4,66
2,0	4,0	138	4,80
2,5	5,0	135	4,70
3,0	6,0	137	4,77
3,5	7,0	135	4,70
4,0	8,0	136	4,73
4,5	9,0	136	4,73

З літературних джерел відомо [5], що використання великих доз хітозану ( $3\dots4 \text{ г}/\text{дм}^3$ ) призводить до зміни величини pH і масової концентрації титрованих кислот, що є небажаним при обробці малокислотних вин. Крім того, завдяки наявності різних функціональних груп, хітозан є ефективним сорбційним матеріалом, який селективно утримує не тільки метали, але і поліфеноли. Тому було доцільним вивчити вплив обробки хітозаном вина Шардоне на ряд його показників (табл. 5).

**Таблиця 5 — Вплив обробки хітозаном на якість вина**

Кількість хітозану, $\text{г}/\text{дм}^3$	рН	Об'ємна частка спирту, %	Масова концентрація		
			титрованих кислот, $\text{г}/\text{дм}^3$	фенольних речовин, $\text{мг}/\text{дм}^3$	заліза, $\text{мг}/\text{дм}^3$
0,0	3,3	10,9	5,1	280,00	39,5
1,0	3,4	10,8	5,2	236,18	9,7
2,0	3,3	10,9	5,1	221,47	8,4
3,0	3,3	10,9	5,1	215,13	7,6
6,0	3,2	10,9	5,2	203,70	5,5

Аналіз даних, представлених в табл. 5, показує, що внесення хітозану у вино в кількості  $1\dots6 \text{ г}/\text{дм}^3$  істотно не впливає на величину pH, загальну титровану кислотність і об'ємну частку етилового спирту. Найбільше зменшення масової концентрації фенольних речовин спостерігається при внесенні хітозану у кількості  $6 \text{ г}/\text{дм}^3$  (на 27,3 %), а при внесенні  $1 \text{ г}/\text{дм}^3$  зниження їх концентрації у вині є незначним (на 15,7 %).

Дослідження підтвердили здатність хітозану сорбувати фенольні речовини, що для білих столових вин є позитивним фактором.

Була проведена органолептична оцінка зразків білих столових вин, оброблених хітозаном в дозі  $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ . Дегустація показала, що дана схема стабілізації вин до металевих помутнінь не погіршує їх органолептичні властивості.

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

— в результаті наукової роботи обґрунтовано оптимальну дозу хітозану для видалення заліза і фенольних речовин з білих столових виноматеріалів —  $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ ;

— показано, що достатньою умовою для набухання хітозану є витримка його водної суспензії протягом 1 години при температурі  $20^\circ\text{C}$ ;

— встановлено, що хітозан в оптимальній дозі  $1,0 \text{ г}/\text{дм}^3$  не виявляє негативного впливу на фізичні, фізико-хімічні та органолептичні показники білих столових вин.

Таким чином, розроблена раціональна технологія деметалізації білих столових виноматеріалів продемонструвала перспективність застосування хітозану у виноробстві.

**НОВІ ТЕХНІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ У ВИНОРОБСТВІ**

**Література**

1. Валуйко, Г. Г. Стабилизация виноградных вин [Текст] / Г. Г. Валуйко, В. И. Зинченко, Н. А. Мехузла. – 3-е изд., доп. – Симферополь: Таврида, 2002. – 208 с.
2. Агеева, Н. М. Стабилизация виноградных вин: теоретические аспекты и практические рекомендации [Текст] / Н. М. Агеева – Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. – 251 с.
3. Кишковский, З. Н. Технология вина [Текст] / З. Н. Кишковский, А. А. Мержаниан. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 504 с.
4. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение [Текст] / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
5. Маметнабиев, Т. Э. Деметаллизация вин хитинсодержащими сорбентами и биосорбентами на их основе [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 03.00.23, 02.00.02: защищена 23.12.05 / Маметнабиев Тажир Эскерович. – М., 2005. – 115 с.
6. Немцев, С. В. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных [Текст] / С. В. Немцев. – М: ВНИРО, 2006. – 134 с.

**References**

1. Valuyko, G. G., Zinchenko, V. I., Mehuzla, H. A. (2002). Stabilizatsiya vinogradnyih vin (3rd ed.). Simferopol, Ukraina: Tavrida, 208.
2. Ageeva, N. M. (2007). Stabilizatsiya vinogradnyih vin: teoreticheskie aspekty i prakticheskie rekomendatsii. Krasnodar, Rossiia: Prosveschenie-Yug, 251.
3. Kishkovskiy, Z. N., Merzhanian, A. A. (1984). Tehnologiya vina. Moskva, Rossiia: Legkaya i pishevaya promyshlennost, 504.
4. Skryabin, K. G., Vihoreva, G. A., Varlamov, V. P. (2002). Hitin i hitozan: poluchenie, svoystva i primenenie. Moskva, Rossiia: Nauka, 368.
5. Mametnabiev, T. E. (2005). Demetallizatsiya vin hitinsoderzhaschimi sorbentami i biosorbentami na ih osnove: dis. ... kand. him. nauk . Moskva, Rossiia, 115.
6. Nemtsev, S. V. (2006). Kompleksnaya tehnologiya hitina i hitozana iz pantsirya rakoobraznyih. Moskva, Rossiia: VNIRO, 134.

УДК 663.44/45:663.123-913.1:57.017-056.13

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЗБРОДЖУВАННЯ ПИВНОГО СУСЛА  
В УМОВАХ ВИРОБНИЦТВА ТОВ «ПІВОВАРНЯ «ОПІЛЛЯ»  
INTENSIFICATION DIGESTION PROCESS OF BEER WORT  
IN LLC «PIVOVARNYA «OPILLYA» MANUFACTURE**

Мельник І. В., канд. техн. наук, доцент, Чуб С. А., аспірант  
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

Melnik I. V., Chub C. A.  
Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Ефективність виробництва пива визначається тривалістю основних процесів технологічного циклу. Головною та найбільш тривалою стадією є зброджування пивного сусла та дозрівання молодого пива. Одним з направлень підвищення ефективності бродіння є використання препаратів активних сухих дріжджів. Основними перевагами сухих дріжджів є їх доступність, гнучкість у використанні, легкість транспортування і можливість довготривалого зберігання.

Розмеження дріжджів в пивному суслі обмежується в зв'язку з нестачею в ньому асимілюючого азоту, солей цинку, заліза і пантотеноної кислоти. Нестача заліза може компенсуватися іонами магнію, концентрація яких в декілька раз перевищує потреби дріжджів, в той час як ліміт іонів цинку, пантотеноної кислоти і