

УДК 663.257

О.І. МАМАЙ, М.І. ВАЛЬКО, Т.О. КУЗЬМІНА,
К.А. КОВАЛЕВСЬКИЙ, О.Д. ШАНИН
Херсонський національний технічний університет

СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ВИН І КОНЬЯКІВ

Розроблено новий високоефективний препарат для зниження вмісту заліза у виноматеріалах і коньяках. Проведені дослідження дії препарату на виноматеріали різних типів і ординарні коньяки. Приведені результати обробки виноматеріалів різних типів і ординарних коньяків досліджуваним препаратом. Встановлено, що застосування препарату для обробки виноматеріалів і коньяків дозволяє знизити концентрацію заліза до рівня, що вимагається по технології і забезпечити стабільність виноматеріалів і коньяків проти залізних помутнень.

Ключові слова: залізо, виноматеріали, коньяки, новий препарат, деметалізація.

О.И. МАМАЙ, Н.И. ВАЛЬКО, Т.О. КУЗЬМИНА,
К.А. КОВАЛЕВСКИЙ, А.Д. ШАНИН
Херсонский национальный технический университет

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВИН И КОНЬЯКОВ

Разработан новый высокоэффективный препарат для снижения содержания железа в виноматериалах и коньяках. Проведены исследования действия препарата на виноматериалы разных типов и ординарные коньяки. Приведены результаты обработки виноматериалов разных типов и ординарных коньяков исследуемым препаратом. Установлено, что применение препарата для обработки виноматериалов и коньяков позволяет снизить концентрацию железа к уровню, который требуется по технологии и обеспечить стабильность виноматериалов и коньяков против железных помутнений.

Ключевые слова: железо, виноматериалы, коньяки, новый препарат, деметаллизация.

O.I. MAMAI, M.I. VALKO, T.O. KUZMINA,
K.A. KOVALEVSKY, A.D. SHANIN
Kherson National Technical University

METHOD FOR REMOVING IRON FROM WINES AND COGNACS

A new highly effective preparation for reducing the iron content in the wine materials and the brandy. The investigations of the preparation in the wine materials of various types and the brandy. We present the results of processing of wine materials for various types and the brandy of study the preparation. It was found that the use of the preparation for the treatment of wine and brandy can reduce the iron concentration to a level that is required by the technology and ensure the stability of wine and brandy against haze iron.

Keywords: iron, wine materials, cognac, a new preparation, demetallization.

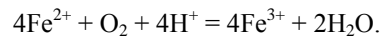
Постановка проблеми

Причиною появи металевих касів у виноматеріалах є надмірна концентрація металів: заліза, міді, алюмінію, олова, нікелю та ін. Однак поява цих касів зумовлена не лише вказаними металами, але й наявністю у вині фенольних сполук, білкових речовин, органічних кислот, фосфатів, вмістом сірчистої кислоти, рівнем окислювального потенціалу, величини рН та іншими факторами.

Надмірне збагачення вин і коньяків металами має технологічне походження. В сучасних умовах виноробства України уникнути дотику суслу, виноматеріалів і коньяків з металами практично неможливо. Уже при зборі (ручному, рідше машинному), транспортуванні виноград збагачується залізом, міддю, цинком, рідше оловом. Крім того, для приймання, переробки винограду й вироблення виноматеріалів на винзаводах використовуються металеві бункери, технологічне обладнання, резервуари (у т.ч. алюмінієві) з ненадійним захисним покриттям.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Під час зберігання молодих виноматеріалів без доступу повітря залізо у вині перебуває у вигляді двовалентних іонів Fe^{2+} і у формі розчинних металоорганічних комплексів [1]. Двовалентне та комплексно зв'язане залізо не викликає помутніння вина. При проведенні переливання та інших технологічних обробок виноматеріалів під дією розчиненого кисню двовалентне залізо окислюється до тривалентного:



Під час взаємодії Fe^{3+} з фенольними речовинами (конденсованими танінами, лейкоантоціанами, антоціанами) утворюються важкорозчинні комплекси. Білі вина набувають сірого відтінку, з'являються дрібні аморфні чорні або темно-коричневі частки. Червоні вина темніють, випадає чорний або синій осад. Антоціани утворюють з Fe^{3+} комплекс фіолетово-синього кольору. Це сформована вада: чорний або синій кас.

При взаємодії Fe^{3+} з фосфатами у вині утворюється біла суспензія, потім через кілька днів на дно випадає осад у вигляді аморфного порошку сірого кольору: білий кас.

Запобігти появі у винах чорного і білого касів можна такими технологічними прийомами:

- звести до мінімуму збагачення суслу (соку) і вина залізом на різних етапах технологічного процесу;

- оскільки наші вина майже завжди містять надмір заліза, то вино перед усіма операціями, пов'язаними з його аерацією, рекомендується сульфитувати до 20 мг/дм^3 вільної сірчистої кислоти, а ще краще з добавкою аскорбінової кислоти (до 100 мг/дм^3) [2].

І у нашій країні, і за кордоном, щоб запобігти утворенню металевих помутнень, додають у виноградні вина лимонну кислоту (до 2 г/дм^3), яка зв'язує залізо в розчинний досить міцний лимоннокислий комплекс. За відсутності вільної сірчистої кислоти ці комплекси легко руйнуються бактеріями. Роль комплексоутворювача може виконувати і винна кислота, легко витісняючи залізо з його фенольних сполук.

У флокуляції осадів при білому касі активну роль відіграють білки вина. Тому вина, оброблені бентонітом, позбавлені білків, менш схильні до появи білого касу, незважаючи навіть на високий вміст заліза.

Запобігти залізному касу та усунути його можна видаленням надмірного вмісту заліза обробкою виноматеріалів. Згідно з чинною нормативною документацією встановлена гранично допустима масова концентрація заліза в оброблених виноматеріалах: для приготування ординарних вин — не більше 15 мг/дм^3 , для марочних вин — до 10 мг/дм^3 .

Дозволені до використання у виноробстві і рекомендовані чинною нормативною документацією препарати для обробки виноматеріалів з метою усунення металевих помутнень умовно можна розділити на три групи:

- видалення металів у вигляді важкорозчинних комплексів — жовта кров'яна сіль (ЖКС) і тринатрієва сіль нітрлотриметилфосфонової кислоти (НТФ);
- сполучення металів у міцні розчинні комплекси - лимонна кислота і дивонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б);
- видалення металів шляхом іонообміну.

Нині з усіх відомих прийомів деметалізації вин, які ґрунтуються на використанні речовин, що утворюють з металами важкорозчинні сполуки, найбільшу ефективність та універсальність має ЖКС. До недоліків даного способу слід віднести ту обставину, що за найменшого порушення технологічного процесу і санітарних норм існує загроза появи надлишку жовтої кров'яної солі у вині. По-друге, навіть у старанно обробленому вині містяться незначні залишкові кількості ціаністих сполук. По-третє, деметалізація вин, які містять більше, ніж 40 мг/дм^3 катіонів важких металів, не може бути досягнутою за один прийом. І останнє, проводити обробку вин ЖКС у потоці не можливо.

Останнім часом для деметалізації вин використовують НТФ, яка за один прийом видаляє до 200 мг/дм^3 заліза у будь-якій формі [3]. Обробляють виноматеріали НТФ за температури не нижче 10°C . Використання НТФ не виключає появи "переобклеювання" і мути після фільтрації та десятиденного відпочинку. Нерідко на практиці вина, оброблені НТФ, фільтрують двічі. На якість обробки істотно впливає рН середовища.

На сьогоднішній день більше уваги заслуговує використання іонообміну. Загальними недоліками всіх іонообмінників є неповне виведення металів, складність регенерації, необхідність спеціальних установок, помітний вплив на склад і якість вин [2].

Умови сучасного виробництва потребують розробки нових ефективних препаратів для деметалізації вин, які не впливають на санітарно-гігієнічний стан та органолептичні показники вина.

Формулювання мети дослідження

На кафедрі харчових технологій Херсонського національного технічного університету розроблено новий високоефективний препарат для зниження вмісту заліза у виноматеріалах. Цей препарат – комплексон, що містить фосфор, рекомендується використовувати для стабілізації виноматеріалів і коньяків проти металокасових помутнень.

В зв'язку з вищевикладеним, доцільно було дослідити вплив запропонованого препарату на кінетику сорбції іонів Fe^{3+} і якісні показники обробленого виноматеріалу і коньяку для виявлення оптимальних умов деметалізації вин.

Викладення основного матеріалу дослідження

Експериментальні дослідження дії нового препарату на виноматеріали проводились в лабораторних умовах кафедри харчових технологій Херсонського національного технічного університету.

Технологічний режим включав наступні операції: введення робочого розчину нового препарату у виноматеріал → ретельне перемішування → освітлення виноматеріалу в статичних умовах при 20, 40°C - фільтрація.

Для визначення вмісту заліза використовували фотоколориметричний метод, оснований на утворенні забарвлених комплексів заліза з жовтою кров'яною сіллю за методикою, прийнятою у виноробстві [5]. Вміст спирту визначали по ДСТУ 4112.3—2002. Масову концентрацію сахарів визначали по методу Бертрана і методу прямого титрування. Масову концентрацію фенольних речовин визначали перманганатометричним методом, масову концентрацію титруємих кислот методом прямого титрування, масову концентрацію білків фотоколориметричним методом [5].

Дію нового препарату вивчали на сухих і міцних виноматеріалах.

Ефективність зв'язування (сорбційність) металів (С,%) визначали по різниці між кількістю металу у виноматеріалі після обробки новим препаратом і в вихідному виноматеріалі.

В таблиці 1 приведені результати обробки виноматеріалів новим препаратом. Як видно, при дозах препарату від 50 до 300 мг/дм³ вдається знизити вміст заліза до концентрації 5 мг/дм³ і нижче, і забезпечити стабільність до залізного касу. Сорбційна ємність (кількість міліграмів заліза, що сорбується 100 мг препарату) знижується зі збільшенням дози і залежить від типу виноматеріалу. В міцних винах новий препарат більш активний, що очевидно, пояснюється кращим диспергуванням в більш спиртовому середовищі.

Підвищення температури з 20 до 40 °С під час освітлення виноматеріалів при дозі препарату 100 мг/дм³ дозволяє підвищити сорбційну ємність на 2,3 мг заліза.

Аналізуючи отримані дані, можна передбачити, що новий препарат видаляє в основному катіонну форму заліза. Підвищення температури з часом частково руйнує нестійкі форми комплексів заліза з виділенням його в катіонній формі, що сприяє зв'язуванню його комплексотворювачем.

В стані, що настає після 5 діб контакту, залишкова концентрація заліза не перевищує 3-4 мг/дм³. Тому доцільно проводити обробку виноматеріалів при 40 °С.

Таблиця 1

Вплив нового препарату на вміст заліза у виноматеріалах

Вино-матеріал	Доза препарату	Час контакту, діб	Залізо, мг/дм ³ при температурі		Сорбційна ємність, мг Fe на 100 мг препарату при		Схильність до касу при	
			20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C
Столовий червоний	–	–	24,0	24,0	–	–	+	+
	50	5	21,8	20,5	4,4	7,0	+	+
	100	–“–	13,3	11,4	10,7	12,6	+	–
	200	–“–	9,1	6,2	7,5	8,9	–	–
	300	–“–	6,1	4,1	6,0	6,6	–	–
Портвейн	–	–	26,2	26,2	–	–	+	+
	50	4	20,9	19,2	10,6	14,0	+	+
	100	–“–	14,2	11,6	12,0	14,6	+	–
	200	–“–	6,9	5,1	9,7	10,6	–	–
	300	–“–	3,9	3,4	7,4	7,6	–	–

Приведені дані в табл. 1 свідчать про те, що в столових винах 100 мг препарату при 40°C видаляють в середньому 11 мг заліза, а мінімальні і максимальні кількості заліза, що видаляються цією дозою препарату, коливаються від 9,4 до 12,6 г в залежності від складу виноматеріалу, що оброблюється. Широкий інтервал коливань вказує на значну залежність ефективності дози від фізико-хімічного складу вина і необхідність її визначення в кожному конкретному випадку.

Досліджуваний препарат утворював в оброблених виноматеріалах помутніння, які в більшості випадків легко видалити фільтруванням. Склад інших компонентів виноматеріалів при обробці новим препаратом не змінюється.

Дію нового препарату також вивчали на коньяках 3-х, 4-х і 5-ти річної витримки. Ефективність зв'язування (сорбційність) металів (С,%) визначали по різниці між кількістю металу у коньяку після обробки новим препаратом і до обробки.

В табл. 2 приведені результати обробки коньяків новим препаратом. Як видно, при дозах препарату від 50 до 300 мг/дм³ вдається знизити вміст заліза до концентрації 1 мг/дм³ і нижче і забезпечити стабільність до залізного касу. Сорбційна ємність знижується зі збільшенням дози.

Підвищення температури з 20 до 40⁰С під час освітлення коньяків при дозі препарату 100мг/дм³ дозволяє підвищити сорбційну ємність на 2-3 мг заліза.

Таблиця 2

Вплив нового препарату на вміст заліза у коньяках								
Коньяк, витриманий	Доза препарату	Час контакту, діб	Залізо, мг/дм ³ при температурі		Сорбційна ємність, мг заліза на 100мг препарату		Схильність до касу при температурі	
			20 ⁰ С	40 ⁰ С	20 ⁰ С	40 ⁰ С	20 ⁰ С	40 ⁰ С
3 роки	-	-	12,9	12,9	-	-	+	+
	50	5	10,8	9,2	4,2	7,4	+	+
	100	5	6,4	4,1	6,5	8,8	+	-
	200	5	3,4	2,2	4,8	5,4	-	-
	300	5	1,6	0,9	3,8	4,0	-	-
4 роки	-	-	10,2	10,2	-	-	+	+
	50	5	8,4	7,1	3,6	6,2	+	+
	100	5	5,3	3,8	4,9	6,4	+	-
	200	5	2,1	1,7	4,0	4,3	-	-
	300	5	1,2	0,8	3,0	3,1	-	-
5 років	-	-	11,7	11,7	-	-	+	+
	50	4,5	9,4	8,1	4,6	7,2	+	+
	100	4,5	5,8	3,7	5,9	8,0	+	-
	200	4,5	2,9	2,1	4,4	4,8	-	-
	300	4,5	1,1	0,6	3,5	3,7	-	-

Приведені дані в табл.2 свідчать про те, що 100мг препарату при 40⁰С видалають в середньому 7,7 мг заліза, а мінімальні і максимальні кількості заліза, що видалаються цією дозою препарату коливаються від 6,4 до 8,8мг в залежності від складу коньяку, що обробляється. Інтервал коливань вказує на залежність ефективності дози від фізико-хімічного складу коньяку і необхідність його визначення в кожному конкретному випадку.

Досліджуваний препарат утворював в оброблених коньяках помутніння, які в більшості випадків легко видалити фільтруванням.

З літературних даних відомо, що іони заліза зв'язуються іоногенними групами фосфорнокислих катіонів координаційним зв'язком. Відомо також, що коли швидкість сорбції визначається дифузійними процесами, то процеси сорбції визначаються малим часом досягнення рівноваги. У випадку, коли швидкість сорбції визначається хімічною реакцією утворення комплексів з активними групами сорбентів, час досягнення рівноваги різко зростає. Іони заліза володіють значною координаційною спроможністю по відношенню до фосфатних груп. Таким чином можна зробити припущення, що катіони заліза зв'язуються координаційним зв'язком з фосфатними групами нового препарату, при цьому залізо вилучається майже повністю, хоча і повільно. Слід звернути увагу, що це припущення справедливе у випадках відсутності в розчині інших речовин, здатних утворювати комплекси із залізом.

Результати, отримані при дослідженні ефективності дії нового препарату на коньяки, приведено в табл. 3.

З даних табл. 3 видно, що при обробці коньяків запропонованим препаратом відбувається зниження вмісту заліза до рівня, що вимагається за технологією, зникає схильність коньяків до залізного касу, покращуються органолептичні показники по кольору, букету, смаку. На інші показники обробка новим препаратом не впливає.

Таблиця 3

Хімічні і органолептичні показники коньяку до і після обробки новим препаратом при 40⁰С

Показник	Коньяк, 3 роки витримки		Коньяк, 5 років витримки	
	вихідний	оброблений	вихідний	оброблений
1	2	3	4	5
Об'ємна доля етилового спирту, %об.	40	40	42	42
Масова концентрація заліза, мг/дм ³	12,9	0,9	11,7	0,6
Цукрів, г/100 см ³	15	15	15	15
Титрованих кислот, г/дм ³	6,9	6,8	6,6	6,4

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5
Масова концентрація метанолу, г/дм ³	0,3	0,3	0,4	0,4
Летких кислот, мг/100см ³	1,0	1,0	1,0	1,0
Органолептична характеристика				
Зовнішній вигляд	Мутний, коричневий	Прозорий, золотисто-коричневий	Мутний, коричневий	Прозорий, золотисто-коричневий
Букет	Добре розвинений, але грубуватий	Характерний для коньяку даного типу, без стороннього запаху	Добре розвинений, але грубуватий	Характерний для коньяку даного типу, без стороннього запаху
Смак	Негармонійний, з металевим присмаком	Характерний для коньяку даного типу, без стороннього присмаку	Негармонійний, з металевим присмаком	Характерний для коньяку даного типу, без стороннього присмаку
Схильність до залізного касу	+	-	+	-

Таблиця 4

Фізико-хімічні і органолептичні показники виноматеріалів до і після обробки новим препаратом при 40°C

Показник	Виноматеріал столовий червоний		Портвейн білий	
	вихідний	Оброблений препаратом	вихідний	Оброблений препаратом
Фізико-хімічні показники				
Об'ємна доля етилового спирту, %об.	12,9	12,9	18,4	18,4
Масова концентрація заліза, мг/дм ³	54,3	4,2	56,7	4,1
Вміст сахарів, г/100см ³	0,2	0,2	6,4	6,4
Титрованих кислот, г/дм ³	6,7	6,7	5,6	5,6
Вміст летких кислот, г/дм ³	0,9	0,9	0,6	0,6
Фенольних речовин, мг/дм ³	2830	2130	928	605
Білків, мг/дм ³	5,1	5,2	6,1	6,4
Схильність до залізного касу	+	-	+	-
Схильність до фенольних помутнінь	+	-	+	-
Органолептичні показники				
Зовнішній вигляд	Мутний, осад темного кольору	Прозорий з блиском, забарвлення відповідає даному типу вина	Тьмянний, осад темного кольору	Прозорий з блиском, забарвлення відповідає даному типу вина
Аромат	Добре розвинений, але грубуватий	Характерний для вина даного типу, без стороннього запаху	Добре розвинений, але грубуватий	Характерний для вина даного типу, без стороннього запаху
Смак	Металевий присмак	Характерний для вина даного типу, без стороннього присмаку	Металевий присмак	Характерний для вина даного типу, без стороннього присмаку

Вплив обробки новим препаратом на фізико-хімічні і органолептичні показники наведено в табл. 4.

Одержані результати свідчать про те, що запропонована обробка знижує вміст заліза до рівня, що вимагається за технологією, зникає схильність до фенольних помутнень і помутнень, викликаних надлишком заліза, виноматеріал стає прозорим з блиском, зникають сторонні запахи і присмаки, аромат і смак стає характерним для даного типу вина. На інші показники обробка не впливає.

Висновки

Таким чином встановлено, що новий препарат ефективно діє при 20, 40°C, але освітлення при 40°C завершується за 4-5 діб, а при 20°C — за 7-8 діб. На органолептичні показники препарат діє тільки позитивно. Отже, застосування нового препарату сприяє видаленню з виноматеріалів і коньяків різних форм заліза і в незначній мірі фенольних речовин і стабілізації вин проти залізних помутнень.

Висока ефективність препарату, його нетоксичність, а також можливість застосування нового препарату для обробки виноматеріалів і коньяків у потоці дозволяють рекомендувати використання нового препарату у виробничих умовах.

Список використаної літератури

1. Г.Г.Валуйко, В.И.Зинченко, Н.А.Мехузла. Стабилизация виноградных вин. Симферополь. „Таврида”. – 2002. – 207с.
2. В.И.Зинченко, Н.Г.Таран, М.Л.Шарыгин. Стабилизация вин при кристаллических и металлических помутнениях в поточных режимах.//Виноделие и виноградарство. - Москва.- 2004.-№4.-С.17-20.
3. А. Л. Панасюк, С. Г. Тарасов. Применение препаратов на основе НТФ для деме­таллизации вин//Российская Академия сельско-хозяйственных наук. Хранение и переработка сельхозсырья.— 1998.— №2.— с. 12–13.
4. О.І.Мамай, О.Д.Шанін, Є.І.Широкий. Новий препарат для деме­талізації вин.// Таврійський науковий вісник. - Херсон.-2004.-Вип.32.-С.107-111.
5. Методы тех­нохимического контроля в виноделии. Под ред. Гержи­ковой В.Г. Симферополь. „Таврида” .- 2002.-260с.