

О.А. Чурсина, д.т.н., начальник отдела технологии вин, коньяков и вторичных продуктов,

В.А. Загоруйко, д.т.н., профессор, член-корр. НААН, и.о. директора НИВиВ «Магарач»
Национальный институт винограда и вина «Магарач»

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ПРЕПАРАТА ЖЕЛАТИНА ДЛЯ ВИНОДЕЛИЯ

Приведены результаты исследований по разработке технологии получения нового препарата желатина и его применению в виноделии. Изучены физико-химические показатели и технологические свойства нового препарата, установлены преимущества его использования в виноделии. Показано, что снижение молекулярной массы белковой молекулы и увеличение количества реакционноспособных групп обеспечивают высокую эффективность взаимодействия энтожелатина с танинами виноматериалов.

Ключевые слова: физико-химические показатели, виноматериалы, танин, обработка.

Проведенная нами ранее оценка физико-химических и технологических показателей препаратов желатина, поступающих на рынок вспомогательных материалов Украины для виноделия, показала особенности их взаимодействия с компонентами химического состава виноматериалов и обозначила необходимость дифференцированного подхода к их использованию в зависимости от физико-химических характеристик виноматериалов [1-3]. Установлено, что одним из перспективных направлений в стабилизации труднообрабатываемых виноматериалов, прежде всего красных столовых и крепленых виноматериалов, явилось использование препаратов желатина с низкой молекулярной массой белковых фракций.

Важной характеристикой желатина, определяющей его технологические свойства, является также содержание реакционноспособных аминогрупп, благодаря которым возникают водородные, ковалентные и ионные связи с молекулами танинов [4]. Поэтому изыскание способа увеличения содержания аминогрупп в желатине и разработка технологии получения нового препарата с улучшенными свойствами явилось задачей наших дальнейших исследований.

Для разработки технологических режимов производства нового желатина с необходимыми свойствами оценивали влияние сырья и параметров процесса экстрагирования на физико-химические показатели желатиновых бульонов. Основным сырьем для получения желатина на отечественном желатиновом заводе являются отходы мясоперерабатывающих заводов, которое представлено следующими видами: говяжье, свиное и куриное. Наибольшую долю в общем объеме (до 97%) составляет говяжье сырье. Полученный из него желатин, как показал анализ физико-химических показателей, характеризовался наиболее высокими значениями вязкости (18-24 мПа·с) по сравнению с другими видами сырья, из которых наиболее низкие показатели отмечены у желатина из куриного сырья (14-17 мПа·с). Желатин из говяжьего сырья отличался также наиболее высоким содержанием пролина, а также основных аминокислот, содержащих NH_2 -группы. Более трети (38%) от всего аминокислотного состава занимают 6 аминокислот, содержащих основное количество NH_2 -концевых остатков, являющихся реакционными центрами молекулы желатина: глицин, аланин, аспарагиновая кислота, серин, треонин и глутаминовая кислота, при-

чем согласно данным многих исследователей более половины NH_2 -концевых групп приходится на глицин [4, 5].

Перспективным направлением в обработке коллагенсодержащего сырья является использование биотехнологических методов с применением ферментативного катализа [6]. Для оптимизации процесса получения желатина для виноделия в наши исследования входило изучение влияния ферментного препарата, температуры, продолжительности процесса и дозировки препарата. Результаты исследований позволили обосновать оптимальные параметры и продолжительность процесса гидролиза для получения нового препарата. Новизна способа получения желатина подтверждена патентом Украины № 55194 «Спосіб готування желатину для обробки виноматеріалів».

Оценка физико-химических свойств полученного желатина показала, что накопление низкомолекулярных продуктов распада белков явилось причиной снижения его вязкости, что обусловило уменьшение продолжительности растворения. Значительный рост свободных аминокислот в среде привел к возрастанию способности желатина осаждать танин.

На основании проведенных исследований совместно со специалистами ПАО «Лисичанский желатиновый завод» разработана технология по производству нового продукта – эножелатина. Анализ его физико-химических показателей показал увеличение содержания аминокислот более чем в 1,5 раза по сравнению с традиционным желатином (0,99 ммоль/г), снижение показателя динамической вязкости до 1,98 мПа·с и увеличение показателя таниносаждающей способности в 10 раз. Продолжительность растворения сухого эножелатина составила 1,6 мин, что в 10 раз ниже аналогичного показателя желатина по ГОСТ 11293. Эножелатин хорошо растворяется в холодной воде и не требует предварительного замачивания для набухания. При использовании желатина по ГОСТ 11293 эта операция занимала не менее 6-12 ч.

Анализ аминокислотного состава эножелатина показал увеличение массовой доли пролина (на 7-11%) по сравнению с другими марками желатина, что способствует усилению его технологических свойств, поскольку активные центры пролина, являясь наиболее доступными для полифенолов на всей белковой цепочке, служат точками их прикрепления к белковой молекуле [7].

Согласно результатам электрофоретических исследований в препаратах эножелатина преобладают низкомолекулярные фракции белков с молекулярной массой от 13 до 24 кДа. В незначительных количествах присутствуют фракции с молекулярной массой 40-43 кДа. Гидролиз влияет не только на структуру и молекулярную массу желатина, но и на величину заряда, которая по результатам потенциометрического титрования составила 0,11-0,13 мг-экв/г. Превалирующее содержание низкомолекулярных фракций, которые являются по мнению М. Paetzold основными носителями заряда [8], обуславливает активное взаимодействие эножелатина с полифенолами вина даже при минимальных дозировках.

Исследования взаимодействия эножелатина с танинами разного типа показали его высокую эф-

фективность по отношению ко всем типам танина, в том числе и к конденсированным танинам винома- териалов. Так, снижение содержания фенольных веществ при взаимодействии эножелатина с галлотанином (при соотношении 14:1) составило 65% или 8 г на единицу желатина, а с конденсированным танином – 46% или 4 г, что превышает аналогичный показатель желатина по ГОСТ 11293, который составил соответственно 0,26 г и 2,1 г.

Высокая реакционная способность эножелатина вступать во взаимодействие с гидролизуемыми и с конденсированными танинами обуславливает целесообразность его использования для обработки как белых столовых винома- териалов в комплексной схеме с галлотанином, так и для обработки высокоэк- страктивных вин окисленного типа, а также молодых красных или полученных из пресовых фракций сула. Таким образом, установлено, что эно- желатин активно вступает во взаимодействие с танинами любого типа, в первую очередь с гидролизуемыми, являясь также наиболее эффективным средством для удаления конденсированных танинов (энотанинов).

Процесс взаимодействия танина и белка зависит от множества факторов, важным из которых является концентрация исходных реагентов в растворе. Установлено, что при высоких концентрациях компонентов осаждение таннатом происходит быстро и полно. Низкие концентрации приводят к снижению показателя связывания фенольных веществ (в 2-5 раз) и увеличению их соотношения, при котором происходит полное связывание. Эти исследования согласуются с концептуальной моделью С. Poncet-Legrand и др.[9], согласно которой количество активных центров белковой молекулы строго фиксировано. При низких соотношениях танина и желатина осаждение комплексов также может происходить, но при неполном насыщении белка танином, что объясняет непостоянство состава образующихся таннатом.

Степень насыщенности активных центров связи желатина молекулами танина будет оказывать влияние на его взаимодействие со вспомогательными материалами, например с коллоидным раствором диоксида кремния. Поскольку диоксид кремния связывается с теми же белками, что и полифенолы, высокий уровень танинов в образовавшемся белково-таннатном комплексе будет снижать способность диоксида кремния удалять нестабильный белок.

Таким образом, изучены особенности взаимодействия эножелатина с танинами различной природы и выявлены основные закономерности их взаимодействия. Установлена и обоснована активность эножелатина по отношению к танинам любого типа, в основе которой лежат особенности его химического состава и строения.

При определении оптимальной дозировки эножелатина на белых и красных столовых и крепленых винома- териалах, выработанных из винограда сортов Алиготе, Рислинг рейнский, Ркацителли, Мерло, Каберне-Совиньон по различным технологическим схемам, установлено, что дозы препарата сопоставимы с дозами желатина по ГОСТ 11293 и ниже (рис. 1).

Необходимо отметить, что более низкие дозы

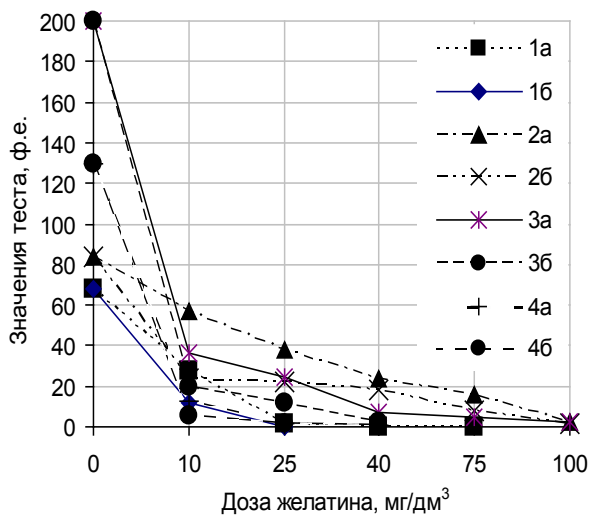


Рис. Обработка виноматериалов желатином и бентонитом: а – желатин по ГОСТ 11293; б – эножелатин; 1 – белый столовый; 2 – красный столовый; 3 – красный крепленый; 4 – белый крепленый.

эножелатина чаще всего применяли при обработке красных виноматериалов с высокой массовой концентрацией фенольных веществ (более 2 г/дм³). Снижение дозы эножелатина повлекло за собой снижение дозы бентонита, а также объема образующегося осадка. По сравнению с контролем (желатин по ГОСТ 11293), объем осадка снизился, в среднем, на 35%.

Анализ физико-химических показателей виноматериалов, обработанных эножелатином, показал снижение массовой концентрации фенольных соединений в среднем на 16%, в основном, за счет по-

лимерных их форм, в то время как в контроле на 9% (табл. 1). При этом в обработанных виноматериалах отмечено возрастание показателя окисляемости, который свидетельствует об удалении окисленных форм фенольных веществ. Содержание основных показателей – спирта, сахаров, титруемых кислот, общего экстракта практически не изменилось.

Проведенные исследования позволили разработать технологические режимы и параметры применения эножелатина для обработки виноматериалов, установить возможность использованияточной технологии и выявить технологическую целесообразность совмещения оклейки с обработкой холодом, что позволит снизить дозы вспомогательных материалов.

Разработанная технология обработки виноматериалов с применением эножелатина успешно прошла межведомственные приемочные испытания в условиях ГК «НПАО «Массандра» и ЧАО «Одессавинпром».

Дегустация виноматериалов показала, что обработка эножелатином обеспечивает хорошую прозрачность, способствует сохранению типичного цвета и букета ординарных и марочных вин, а также формированию гармоничного вкуса, не вызывает появления в букете и во вкусе посторонних оттенков и недостатков. Обработанные эножелатином виноматериалы обладали высокой стабильностью и сохраняли свою прозрачность не менее 1 года хранения.

Установлены существенные технико-экономические преимущества обработки виноматериалов препаратами эножелатина в сравнении с желатином по ГОСТ 11293 – снижение дозировок оклеивающих веществ и объема образующихся осадков.

Разработаны требования к эножелатину, нормы

Таблица 1

Изменение физико-химических показателей виноматериалов при технологической обработке

Показатели	Рислинг рейнский, ур. 2008 г.			Каберне-Совиньон, ур. 2008 г.			Портвейн белый, ур. 2005 г.			Сердолик Тавриды, ур. 2007 г.		
	до обработки	производ. контроль*	опыт**	до обработки	производ. контроль	опыт	до обработки	производ. контроль	опыт	до обработки	производ. контроль	Опыт
Объемная доля спирта, %	12,1	12,1	12,1	12,5	12,5	12,5	17,4	17,4	17,4	16,8	16,8	16,7
pH, ед.	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,6	3,6	3,6	3,7	3,7	3,7
Мутность, ф.е	13	2,5	2	7,0	4,7	4,1	23,1	1,0	0,7	34	24,4	9,0
Таниновый тест, ф.е	9	1,4	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Тест на ОКП, ф.е	-	-	-	130	12,5	1,7	11,7	1,2	0,7	75,0	15,0	3,4
Массовая концентрация:												
сахаров, г/дм³	2,7	2,7	2,7	3,2	3,2	3,2	61	61	61	170	170	169
титруемых кислот, г/дм³	8,2	8,2	8,2	7,3	7,3	7,3	4,3	4,3	4,3	4,2	4,2	4,2
Общего экстракта, г/дм³	19,8	19,8	19,8	23,7	23,7	23,7	81	81	81	190	190	188
Приведенного экстракта, г/дм³	17,1	17,1	17,1	20,5	20,5	20,5	20	20	20	20	20	19
Фенольных веществ, мг/дм³	255	250	247	1381	1207	1167	653	503	517	400	362	366
Полимерных форм фенольных веществ, мг/дм³	53	48	45	591	567	552	448	373	350	187	178	144
Показатель окисляемости W	0,7	0,7	0,8	0,16	0,17	0,18	0,01	0,05	0,1	0,06	0,1	0,1
Интенсивность окраски И	0,16	0,16	0,16	0,66	0,57	0,56	0,82	0,82	0,53	0,89	0,73	0,77
Показатель желтизны G	12	12	11	62	58	54	62	61	43	68	61	61

Примечание: * – желатин по ГОСТ 11293; ** – эножелатин; доза желатина 40 мг/дм³; доза бентонита 2 г/дм³.

и методы оценки его качества. По органолептическим и физико-химическим показателям эножелатин должен соответствовать требованиям, указанным в табл. 2.

Результаты испытаний показали, что обработка виноматериалов эножелатином (в сочетании с минеральным сорбентом) является эффективным технологическим приемом для стабилизации виноматериалов и рекомендована комиссией для широкого применения на винодельческих предприятиях.

По результатам исследований разработана и утверждена следующая нормативная документация: «Эножелатин. Технические условия» (ТУ У 24.6-00418030-006:2011); «Технологическая инструкция по производству эножелатина» (ТИ У 00418030-14-2011), утвержденная ПАО «Лисичанский желатиновый завод». Проведена санитарно-эпидемиологическая экспертиза эножелатина в Институте гигиены и медицинской экологии им. О.М. Марзеева АМН, получено положительное заключение. Новая технология производства эножелатина внедрена в ПАО «Лисичанский желатиновый завод». Разработана «Технологічна інструкція з обробки виноматеріалів еножелатином» (ТІ 00011050-1272-2011), утвержденная Министерством аграрной политики и продовольствия Украины. Технология обработки виноматериалов эножелатином внедрена на ряде винодельческих предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чурсіна О. Нові допоміжні матеріали / О. Чурсіна // Харчова і переробна промисловість. — 2007, січень. — С.24-26.
2. Чурсина О.А. Физико-химическая и технологическая оценка препаратов желатина в виноделии / О.А. Чурсина // Виноградарство и виноделие: сб. науч. тр. НИВиВ «Магарач». — 2008. — Т. XXXVIII — С. 94-98.
3. О взаимодействии препаратов танина и желатина / О.А. урсина, В.Г. Гержикова, В.А. Загоруйко, Н.В. Гниломедова, Л.М. Михеева // «Магарач». Виноградарство и виноделие. — 2008. — № 4. — С.20-22.
4. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина / А. Вейс; [под ред. В.Н.Измайловой]. — М.: Пищевая промышленность, 1971. — 478 с.
5. Schrieber R. Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice / R. Schrieber, H. Gareis // Weinheim: Wiley-VCH, 2007. — P.347.
6. Рид Дж. Ферменты в пищевой промышленности / Дж. Рид; [перевод с англ. Р. В. Фениксовой]. — М.: Пищевая пром-сть, 1971. — 414 с.

Таблица 2

Требования к эножелатину

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	гранулы, пластинки, крупинки, порошок, раствор
Цвет	от бесцветного до янтарного
Запах	без посторонних, с легким запахом SO ₂
Вкус	пресный
Массовая доля сухих веществ (для раствора), %, не менее	10
Массовая доля влаги (для гранул, пластинок, крупинок, порошка) %, не более	16
Массовая доля золы, %, не более	2,0
Динамическая вязкость раствора с массовой долей желатина 10%, мПа·с	1,6
Показатель активности водородных ионов (рН) массовой концентрации 10 г/дм ³ желатина в воде, ед.	4-7
Продолжительность растворения (для гранул, пластинок, крупинок, порошка), мин, не более	25
Таниносаждающая способность (по галлотанину), г/г, не менее	2
Содержание аминокрупп, ммоль/г, не менее	0,6

7. Charlton A. J. Multiple conformations of the proline-rich-protein/epigallocatechin gallate complex determined by time-averaged nuclear overhauser effects / A.J. Charlton, E. Haslam, M.P. Williamson // J. of Am. Chem. Soc. — 2002. — V. 124. — P. 9899-9905.

8. Paetzold M. Fractionnement et caracterization des glycoproteines dans les mouts de raisins blancs / M. Paetzold, L. Dulau, D. Dubourdieu // Connais. Vigne et Vin. — 1990. - V. 24. — I. 1. - P. 13-28.

9. Poly(L-proline) interactions with flavan-3-ols units : Influence of the molecular structure and the polyphenol/protein ratio/ C. Poncet-Legrand, E. Edelmann, J.-L. Putaux [et al.] // Food hydrocolloids. — 2006. — V. 20. — P. 687-697.

Поступила 04.02.2013
©О.А.Чурсина, 2013
©В.А.Загоруйко, 2013