

Роль пирогалловых гидроксильных групп во взаимодействии танинов с препаратами желатина

Чурсина О.А., к.т.н., вед. н.с. отдела химии и биохимии
Гержикова В.Г., д.т.н., проф., зав. отделом химии и биохимии вина
Бабич И., аспирантка
Погорелов Д.Ю., м.н.с. отдела химии и биохимии вина
Национальный институт винограда и вина "Магарач", г. Ялта

Актуальными проблемами современной винодельческой отрасли являются качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции, важной составляющей которых остается ее стабильность к помутнениям. С выходом Украины на международный рынок и необходимостью обеспечения в связи с этим более длительных гарантированных сроков стабильности вин требуются новые подходы к решению этой проблемы, одним из которых является применение новых эффективных технологий и вспомогательных материалов для производства и стабилизации вин.

Для обработки виноматериалов против коллоидных помутнений наиболее часто используют препараты желатина в сочетании с бентонитом и танином [1]. В настоящее время отечественный рынок вспомогательных материалов насыщен импортными оклеивающими препаратами животного, растительного и рыбного происхождения, отличающихся как по внешнему виду, так и по структуре, составу и свойствам. Препараты танина, рекомендуемые для гармонизации вкуса и обеспечения стабильности вин, также отличаются большим многообразием. Широко представлены как гидролизуемые танины, так и конденсированные [2]. Большую группу представляют танины смешанного типа. Исследованию процесса стабилизации вин посвящены многочисленные работы, однако особенности взаимодействия белковых и фенольных веществ экзогенного и эндогенного происхождения до конца не выяснены, [3,4,5].

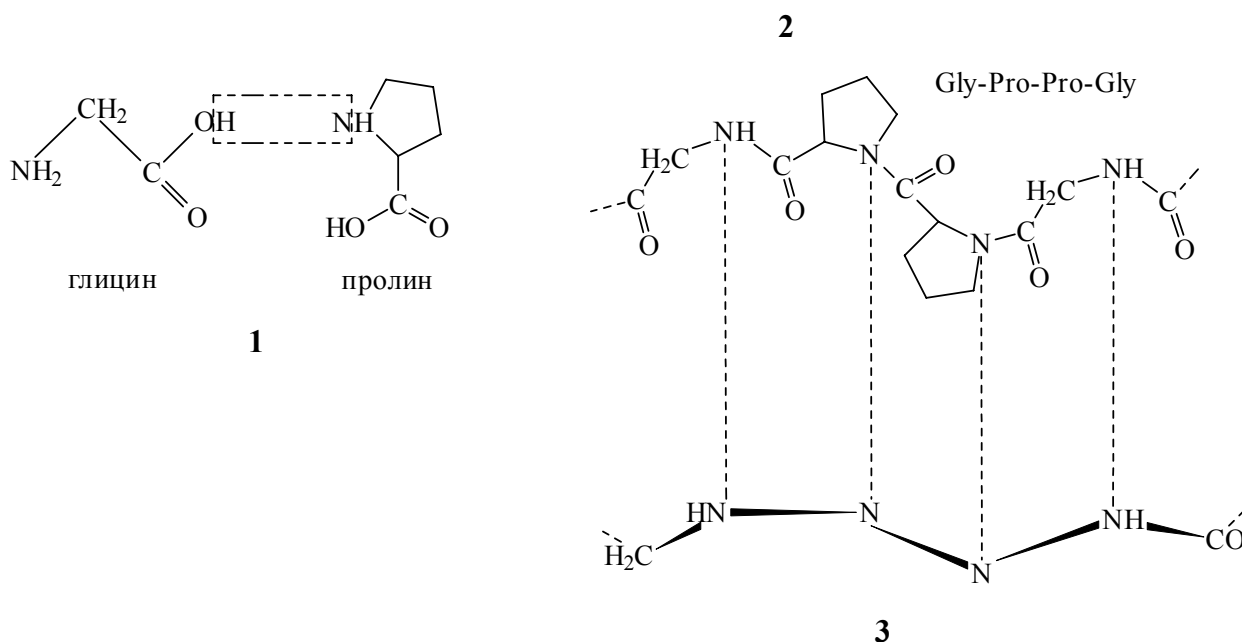
Целью настоящей работы явилось изучение процессов взаимодействия различных белковых препаратов с танинами разных типов.

Для исследования были отобраны препараты отечественного и импортного производства, предлагаемые для использования в виноделии. Среди них жидкие препараты желатина производства Германии и Франции: "Гелисол", "Альбуминокол", "Жидкий желатин", "Аквакол", гранулированные - "Пульвиклар", Экстра", "Эрбижель", "П-11" (отечественный); препараты гидролизуемого танина - "Танигал", "Бланк", смешанного типа - "Оэнотан", "Руж" и конденсированные - "Витанил", а также "Энотанин", полученный из виноградных семян.

В работе использовали модельные водно-спиртовые растворы с объемной долей спирта 10 %, рН 3 и массовой концентрацией танина 1 г/дм³, в которые вносили растворы препаратов желатина массовой концентрации 10 г/дм³ с тем, чтобы соотношения танин: желатин в растворе составляло

0,25:1; 0,5:1; 1:1; 3:1; 7:1; 11:1; 15:1. После отделения осадка центрифугированием в растворе определяли массовую концентрацию пирогалловых гидроксильных групп по методике Запрометова [6], а также ванилинреагирующих и общих фенольных веществ согласно общепринятым методам.

Как известно, основу белковых фракций препаратов желатина составляют аминокислоты, которые связаны между собой пептидными связями. Пространственное расположение полипептидных цепей белков зависит от количественного содержания пролина, который, благодаря рядовому расположению COOH- и NH- групп определяет складчатую вторичную структуру белковых молекул препаратов желатина (рис.1). [7].



1—свободные аминокислоты, 2—первичная структура, 3—вторичная структура, Рисунок 1. Структура желатина

Осветляющее и стабилизирующее действие желатина основано на его способности вступать в реакцию с фенольными веществами, пектинами, ионами металлов и другими компонентами виноматериалов.

Для оклейки вин обычно используют желатины, полученные кислотной обработкой или подвергшиеся ферментативному гидролизу в той или иной степени. Высокогидролизованые желатины хорошо растворяются в холодной воде, что выгодно отличает их от желатинов, растворимых только при нагреве.

Результаты электрофоретических исследований, проведенных М. Паэтзольд и И. Глорис, показали, что в желатинах, растворимых на холоде, не содержится протеинов с молекулярным весом от 43.700 до 67.000 Да [8]. Желатины, растворимые при нагреве, состоят из белковых фракций с разным молекулярным весом, самые крупные из которых превышают 67.000 Да.

Таким образом, эффективность взаимодействия белковых и фенольных веществ при обработках виноматериалов будет определяться также и степенью гидролиза используемого препарата желатина.

На первом этапе наших исследований изучали взаимодействие желатина (отечественного производства) с танинами разных типов (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристика препаратов танина

№	Наименование препарата танина	Тип	Массовая концентрация, мг/дм ³		
			пирогалловых гидроксильных групп	фенольных веществ	ванилин-реагирующих веществ
1	"Бланк"	гидролизуемый	190	689	-
2	"Танигал"	гидролизуемый	168	661	-
3	"Клар"	смешанный	148	515	25,8
4	"Оэнотан"	смешанный	145	583	16,7
5	"Руж"	смешанный	122	571	46,6
6	"Витанил"	конденсирован.	96	550	35,1
7	"Энотанин"	конденсирован.	23	452	54,5

Исследуемые танины отличались содержанием гидроксильных групп. Так, массовая доля пирогалловых гидроксильных групп в танинах варьирует от 19 % в галлотанине до 2,3 % в конденсированном танине. Массовая доля гидроксильных групп, расположенных в флороглюциновом кольце танинов смешанного и конденсированного типа - от 1,7 % до 5,5 %. В гидролизуемом танине флороглюциновые гидроксильные группы отсутствуют, поскольку структурным элементом галлотанинов является галловая кислота.

При внесении возрастающих доз желатина в растворы танинов массовая доля гидроксильных групп снижается, максимальные значения отмечены при соотношении танина к желатину (11-15):1 (рис.2).

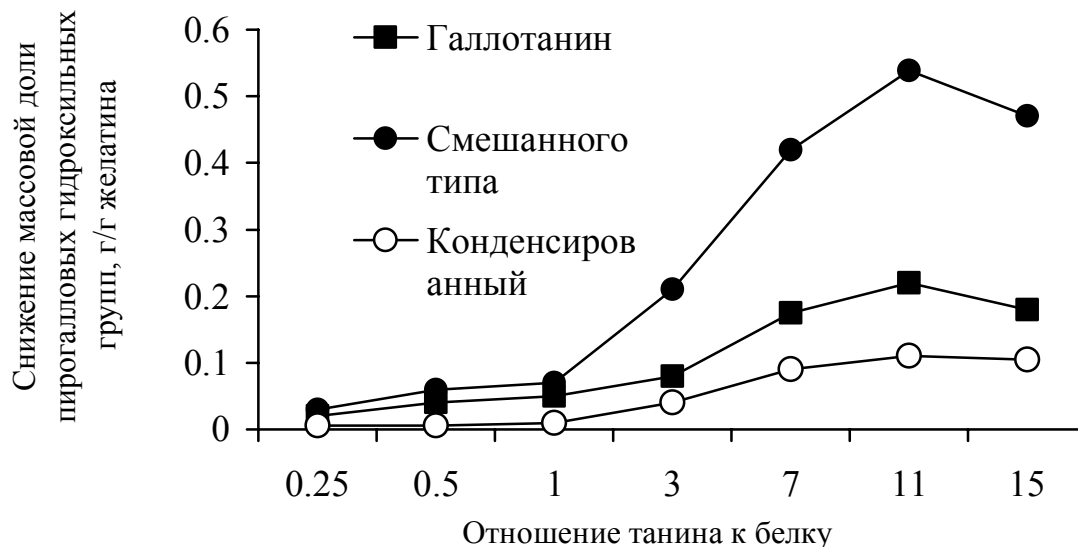


Рис. 2 Изменение массовой доли пирогалловых гидроксильных групп танинов при взаимодействии с желатином (отечественного производства)

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что количество связавшихся пирогалловых гидроксильных групп в растворе танин-желатин коррелирует с исходным их содержанием в препарате танина ($r = 0,75$) (рис.3).

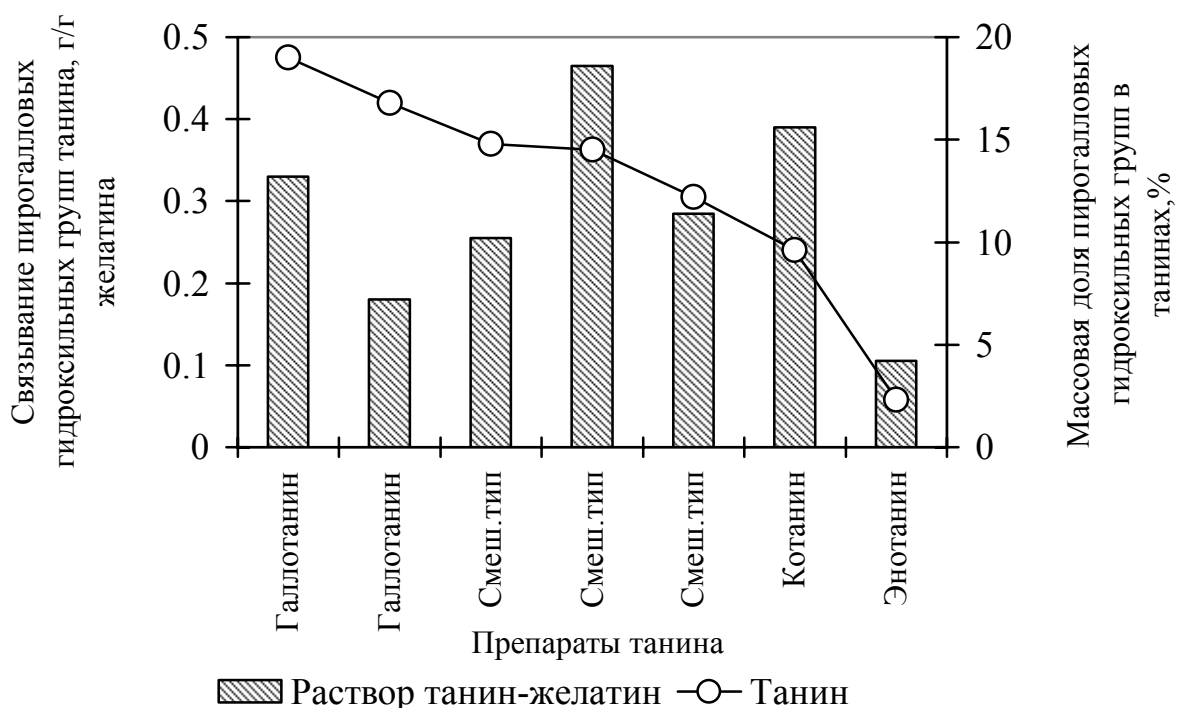


Рис.3 Зависимость доли связанных пирогалловых гидроксильных групп от исходного их содержания в препарате танина (танин/желатин 15:1)

Наибольшую активность при взаимодействии с исследуемым желатином проявляют танины смешанного типа с массовой долей пирогалловых гидроксильных групп – 9,6 - 14,5 %, несколько уступают им гидролизуемые танины. Самые низкие значения получены для препарата конденсированного типа с наиболее низкой долей пирогалловых гидроксильных групп ("Энотанин").

Таким образом, природа танина, доля реакционноспособных пирогалловых гидроксильных групп в нем, оказывают существенное влияние на эффективность взаимодействия танинов с желатинами.

Проведение гидролиза желатина обуславливает изменение его свойств. В таблице 2 представлены результаты анализа по ГОСТ 11293 желатинов импортного и отечественного производства.

Анализ показал, что все жидкие препараты желатина характеризуются очень низкими значениями показателя динамической вязкости, не превышающие 3 мПа•с, в то время как у отечественных препаратов он не ниже 14,4 мПа•с.

При взаимодействии желатинов с танинами выявлено, что жидкие препараты активно реагируют с гидролизуемыми танинами, при этом отмечено наибольшее снижение пирогалловых гидроксильных групп, которое составляет 0,64-1,09 (в среднем 0,8) в пересчете на единицу белка.

Таблица 2 - Результаты испытаний препаратов желатина на соответствие ГОСТ 11293.

Наименование показателя (норма)	Препараты желатина		
	жидкие	гранулированные	отечественные
Массовая доля сухого вещества, %	9,5-19,5	-	-
Динамическая вязкость 10 % раствора желатина в воде, мПа•с, (в пересчете на безводный желатин), (не менее 14,4)	1,9-2,9	3,0-6,1	15-26,6
Показатель активности водородных ионов 1% раствора желатина в воде, ед рН (норма 5-7)	4,3-5,7	4,6-5,5	6,2-6,8
Массовая доля влаги, %, (не более 16)	-	5-15	11-14,3
Массовая доля золы, %, (в пересчете на безводный желатин), (не более 2,0)	0,21-0,48	0,78-1,39	0,7-1,1
Продолжительность растворения, мин (не более 25)	-	5-15	15-25

Менее активны гранулированные препараты желатина - 0,2-0,26 (в среднем 0,21), для отечественных препаратов характерна низкая активность - 0,02-0,04 (в среднем 0,03). Однако при взаимодействии с танинами смешанного типа твердые препараты желатина импортного и отечественного производства показали наиболее высокую реакционную способность. Конденсированные танины лучше всего реагировали с жидкими препаратами желатина (рис. 4).

Таким образом, можно отметить, что желатин с высокой степенью гидролиза активно вступает во взаимодействие с танинами любого типа, в первую очередь с галированными танинами, также являясь лучшим средством для удаления конденсированных танинов (в том числе и энотанинов). Последнее важно при проведении "омоложения" вина и гармонизации излишне танинных вин.

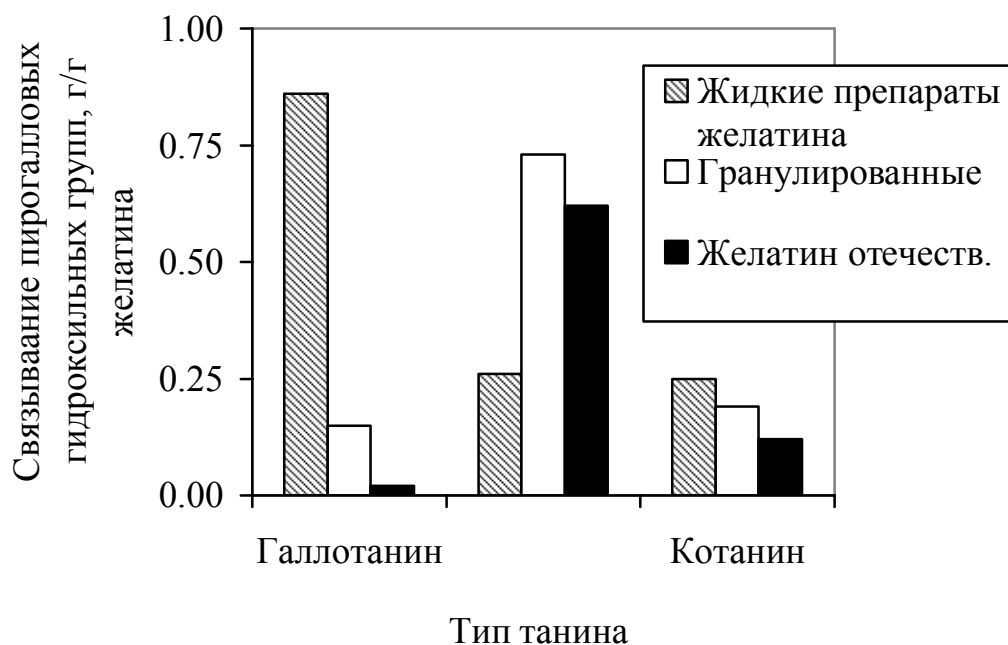


Рис. 4 Связывание пирогалловых гидроксильных групп танинов при взаимодействии с разными желатинами (танин/желатин 15:1)

Математическая обработка данных выявила тесную зависимость между снижением массовой доли пирогалловых гидроксильных групп в танине и динамической вязкостью желатина. Для гидролизуемых танинов эта зависимость наиболее тесная и носит обратный знак: чем меньше вязкость желатина, тем больше связывается пирогалловых гидроксильных групп (рис. 5).

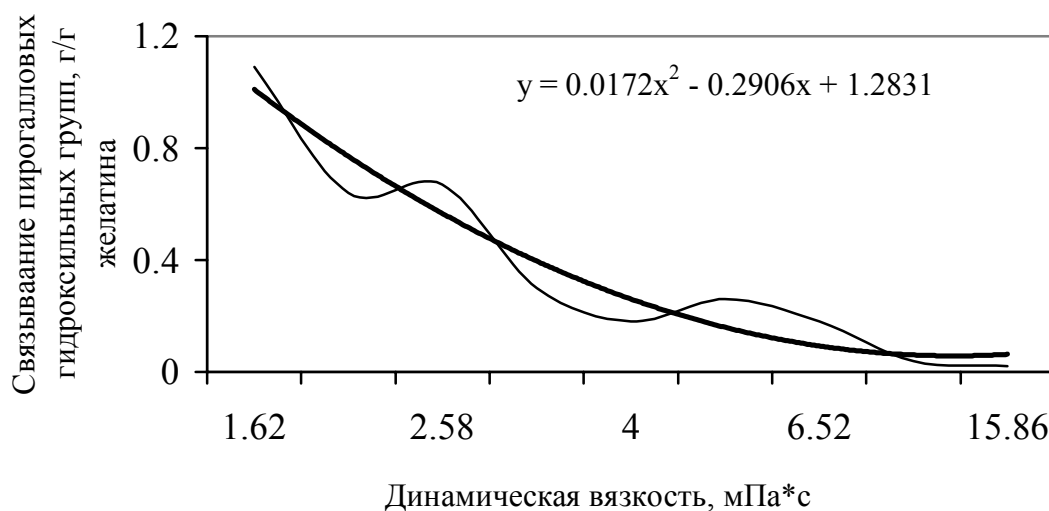
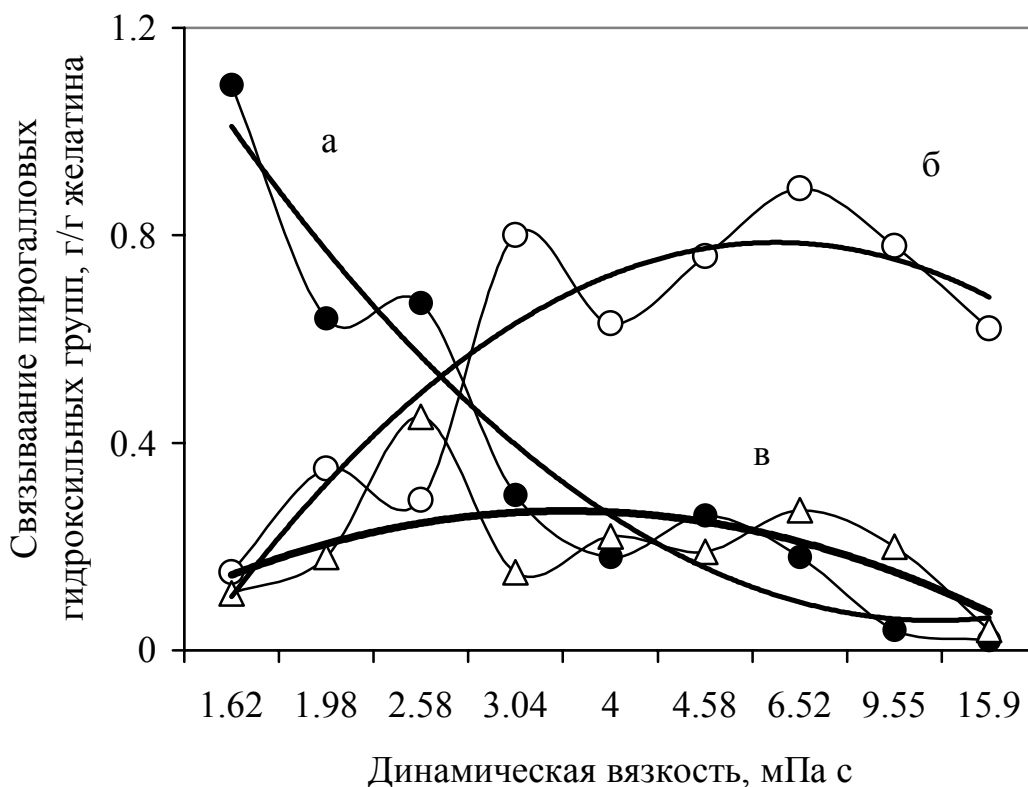


Рис. 5 Зависимость между динамической вязкостью желатинов и величиной связывания пирогалловых гидроксильных групп гидролизуемого танина (соотношение танин/желатин 15:1)

Для танина смешанного типа эта зависимость прямая: с увеличением вязкости желатина количество связанных пирогалловых гидроксильных

групп растёт. Эффективность взаимодействия конденсированных танинов мало зависит от вязкости желатинов.



а – галлотанин, б – танин смешанного типа, в – котанин

Рис. 5 Зависимость между динамической вязкостью желатинов и величиной связывания пирогалловых гидроксильных групп танинов разных типов (соотношение танин/желатин 15:1)

Таким образом, проведенные исследования показали, что эффективность взаимодействия танинов и желатинов в значительной мере определяется типом танина, массовой долей пирогалловых гидроксильных групп в нем и молекулярным весом белковой составляющей желатинов. Последняя зависит от степени гидролиза желатина, опосредовательным показателем которого может служить динамическая вязкость растворов желатина. Наиболее высокий аффинитет установлен между гидролизуемыми танинами и жидкими желатинами с низкими значениями показателя вязкости.

Используемая литература:

1. Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин. Симферополь: Таврида, 1998. – 208 с.
2. Шарапова Т. А. Разработка методов оценки и способов активации танина для стабилизации белых столовых виноматериалов: Дис. ...к-та техн. наук. – Ялта, 2004. – 135 с.
3. Рибера-Гайон Ж., Пейно Э., Рибера-Гайон П., Сюдро П. Теория и практика виноделия. Т 3. М: Пищевая промышленность, 1980. - 480с.
4. Павленко Н.М. Разработка новых способов стабилизации и контроля вин: Дис. ... д-ра техн. наук. - Ялта, 1981. - 399 с.
5. Scotti B., Poinsaut P. Le collage a la gelatine entre science et traditions// Revue des Oenologues. № 85. S. 41-48.
6. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. – М., 1993. – С 12-16.
7. Kaufmann G. Gelatine ist nicht gleich Gelatine // Weinwirtschaft Technick. BRD, 1988. – S. 25-29.
8. Paetzold M., Glories Y. Etude de gelatines utilisees en oenologie par mesure de leur charge macromoleculaire // Journal International des Sciences de la Vin, 1990, 24. - № 2. – P. 79-86

РЕФЕРАТ

Приведены результаты исследования по взаимодействию танинов разных типов с препаратами желатина. Установлена зависимость между массовой долей пирогалловых гидроксильных групп в танине и