

Оценка физико-химических показателей препаратов жидких желатинов, используемых в виноделии

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

С целью повышения конкурентоспособности винопродукции на международном рынке важной задачей отечественного виноделия является увеличение сроков стабильности вина, которое требует использования оптимальных способов обработки виноматериалов с использованием наиболее эффективных вспомогательных материалов.

Для стабилизации виноматериалов против коллоидных помутнений широко используется желатин [1, 2]. Рынок вспомогательных материалов отличается большим разнообразием препаратов желатина, физико-химические свойства которых в зависимости от происхождения и способа производства варьируют в широком диапазоне. Технологические свойства желатина, главным из которых является коллоидная стабилизация, будут зависеть от аминокислотного состава желатина, который определяет его макромолекулярный заряд и структуру молекулы, наличия реакционноспособных амино- и оксигрупп, молекулярного веса и соответственно степени его гидролиза.

Отечественные препараты желатина, как правило, животного происхождения, полученные кислотным способом, характеризуются хорошими желирующими свойствами, образуя прочный студень, высокой вязкостью (не ниже 14,4 мПа*с), представлены в воздушно-сухой форме в виде порошка, гранул, крупинок или пластинок.

Препараты желатина нового поколения производят в сухой и жидкой форме из различного сырья - животного, растительного, кожи морских рыб. Препараты жидкого желатина получают в результате ферментативного гидролиза высокомолекулярного желатина и характеризуются низкой температурой желирования. В зависимости от применяемой технологии, качество и свойства препаратов могут быть разными.

Целью настоящих исследований является разработка требований к препаратам жидких желатинов на основе изучения их физико-химических и технологических свойств.

В работе использовались препараты жидких желатинов французской фирмы "Martin Vialatte Oenologie" - "Гелисол", "Альбуминокол", "Жидкий желатин" (животного происхождения), "Аквакол" (из кожи рыб), а также частично гидролизованные воздушно-сухие препараты желатина - "Экстра", "Эрбижель" (немецкой фирмы "Erbslöh Geisenheim") и ряд отечественных препаратов.

Для оценки эффективности взаимодействия желатина с фенольными веществами использовали препараты гидролизуемого танина - "Танигал",

"Танин Бланк", смешанного типа – "Оэнотан", "Танин Руж" и конденсированные - "Витанил" и "Энотанин". В модельные водно-спиртовые растворы с объемной долей этилового спирта 10 %, рН 3 и массовой концентрацией танина 1 г/дм³ 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 М.Н. [3].

Анализ белковых фракций препаратов желатина проводили методом SDS-PAGE в модификации Э.Л. Зинькевича [4]. При проведении электрофореза использовали белковые маркеры известной молекулярной массы: лизоцим (М.м.=13000 Да), химотрипсиноген (М.м.=25700 Да), яичный альбумин (М.м.=43000 Да) и бычий сывороточный альбумин (М.м.=67000 Да).

Исследования препаратов желатина показали, что массовая доля сухих веществ в них варьирует от 10 до 25 %, величина рН колеблется от 4,3 до 5,7, показатель динамической вязкости не превышает 3 мПа·с (табл. 1).

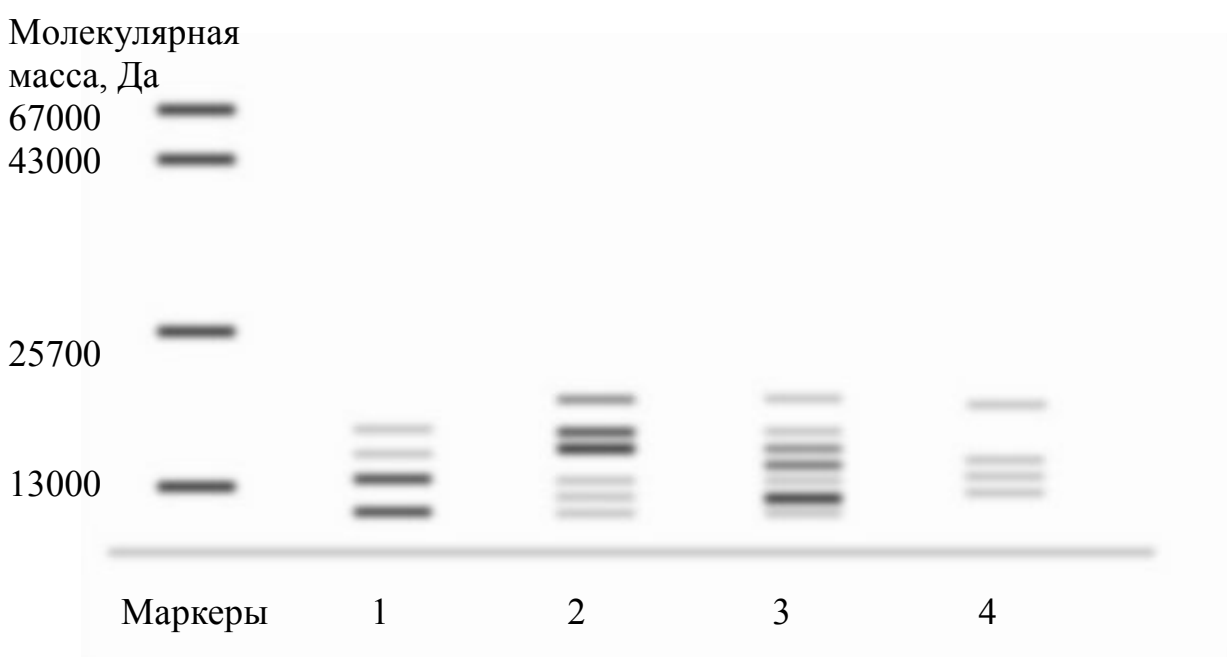
Таблица 1.

Результаты испытаний препаратов желатина

Наименование показателя (норма)	Наименование препарата желатина					
	"Аквакол"	"Жидкий желатин"	"Альбуминокол"	"Гелисол"	"Экстра" "Эрби-жель"	Отечественные
Массовая доля сухого вещества, %	18,42	17,24	19,47	9,47	-	-
Динамическая вязкость 10 % раствора желатина в воде, мПа•с, (в пересчете на безводный желатин)	2,3	1,9	2,3	2,9	5,5-6,1	15,4-26,6
Показатель активности водородных ионов 1% раствора желатина в воде, ед рН	5,2	5,7	4,7	4,3	4,6-5,5	6,2-6,8
Массовая доля влаги, %	-	-	-	-	8,5-11,4	11-14,3
Продолжительность растворения, мин	-	-	-	-	5-15	15-25
Массовая доля золы, %, (в пересчете на безводный желатин)	0,28	0,43	0,18	0,21	0,78-1,39	0,7-1,1

Как видно из приведенных в таблице данных физико-химические показатели препаратов жидких желатинов существенно отличаются от отечественных и не соответствуют действующей НД по ряду требований, в том числе по величине рН и динамической вязкости, низкая величина которой определяется их высокой степенью гидролиза.

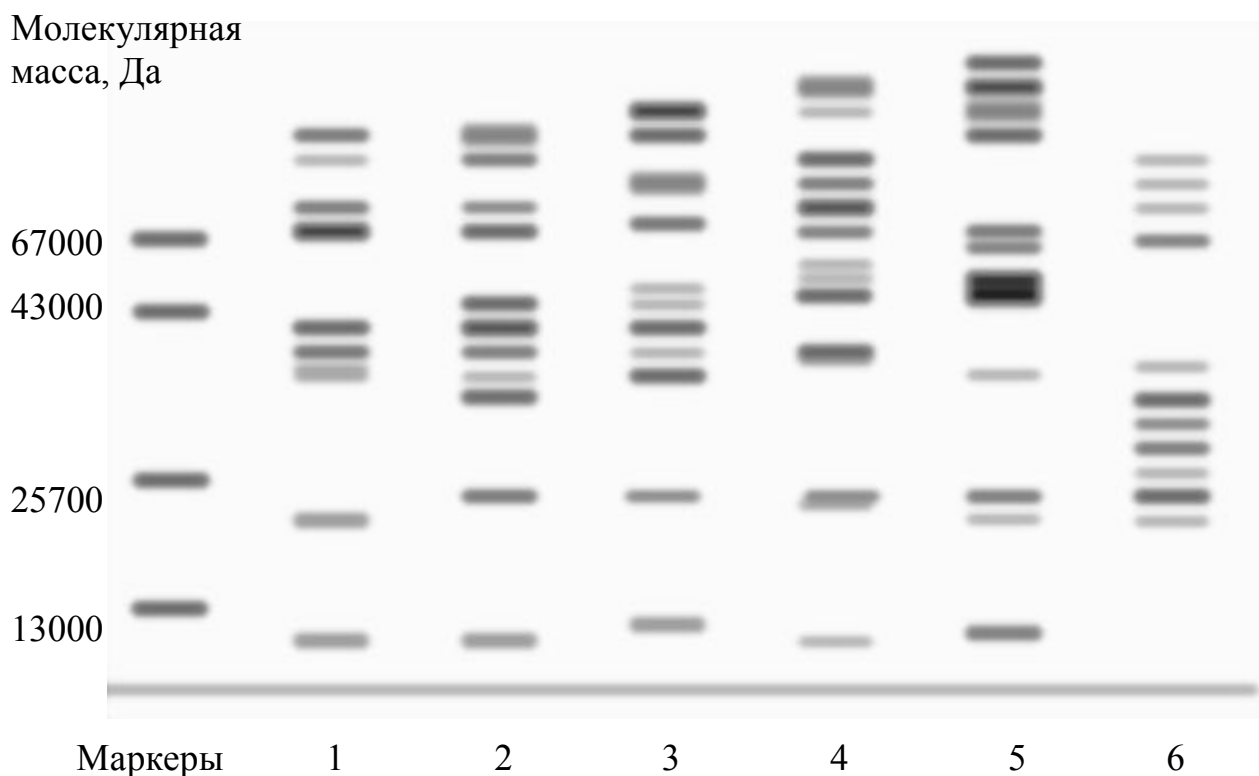
Результаты электрофоретических исследований желатина показали существенные отличия между распределением молекулярных масс протеиновых фракций в жидких и воздушно-сухих формах желатина. В препаратах жидких желатинов преобладают низкомолекулярные фракции белков с молекулярной массой от 10000 до 21000 Да (рис. 1). Так, а в препарате "Гелисол" доминирующими являются белковые фракции с молекулярной массой 10000 и 13000 Да, а в "Жидком желатине" – 16000 и 17700 Да.



Препараты: 1 – "Гелисол"; 2 – "Жидкий желатин"; 3 - "Альбуминокол"; 4 – "Аквакол".

Рис. 1 Электрофореграмма белковых фракций жидких препаратов желатина

Белковые фракции препаратов воздушно-сухого желатина характеризуются широким спектром молекулярных масс, самые крупные из которых превышают 67 000 Да (рис. 2). Эти данные согласуются с результатами исследования Paetzold M. и Glories Y [5].



Препараты: 1 – "Пульвиклар"; 2 – "Эрбижель"; 3 – "Экстра" (ФРГ); 4 – "Быстрорастворимый" (отеч.); 5 - П-11 (отеч.); 6 – Желатин (ФРГ).

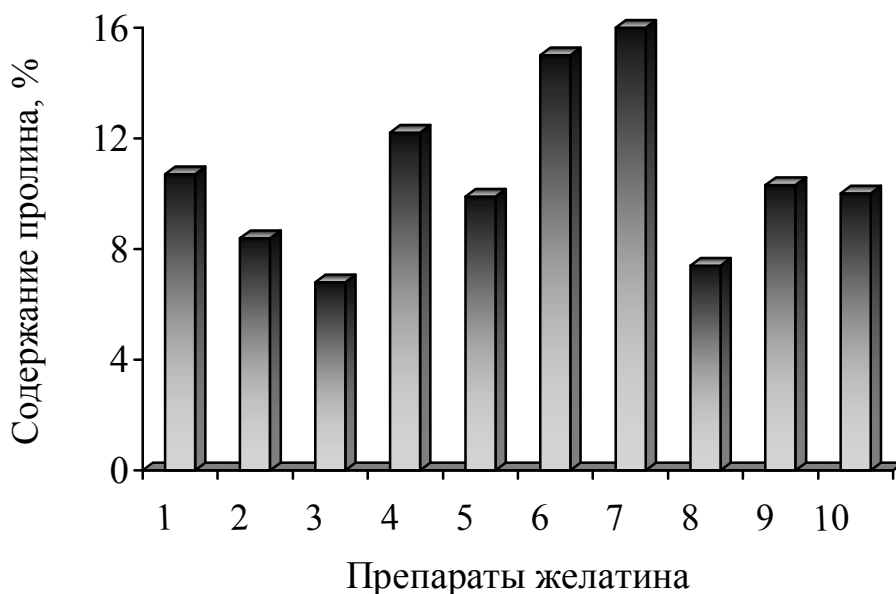
Рис. 2 Электрофореграмма белковых фракций препаратов воздушно-сухого желатина

Одним из показателей, характеризующих активность белка по отношению к фенольным веществам вина, является пролин, содержание которого в желатине животного происхождения может составлять 13 % [6]. Белки, содержащие пролин, по мнению ряда авторов обладают наибольшим аффинитетом к процианидинам вина [7,8,9]. Установлена высокая реакционная способность полифенолов вина по отношению к пептидам типа поли-L-пролин, обусловленная высоким содержанием пролина и линейной структурой молекулы.

Результаты анализа пролина в препаратах желатинов показали, что содержание его в жидких желатинах составляет 6,8-12,2 %, в воздушно-сухих - 7,4 - 16,1 %, в том числе в отечественных – 10,0-10,3 % (рис. 3). Наиболее высокое содержание пролина в ряду жидких желатинов установлено для "Аквакола", изготовленного из кожи рыб (12,2 %). В препарате жидкого желатина растительного происхождения концентрация аминокислоты составила 0,28 %, что значительно ниже, чем в препаратах животного происхождения.

Аналитические данные показывают присутствие пролина в препарате жидкого желатина еще до гидролиза (0,114-0,33 %), что обусловлено расположением аминокислоты на концах белковых цепочек. При этом в

воздушно-сухих желатинах до проведения гидролиза содержание аминокислоты выявлено не было.



Препараты жидких желатинов: 1 – "Гелисол"; 2 – "Альбуминокол"; 3 – "Жидкий желатин"; 4 – "Аквакол"; Препараты воздушно-сухих желатинов: 5 – "Эрбижель"; 6 – "Экстра"; 7 – "Пульвиклар"; 8 – Желатин (ФРГ); 9 – Желатин быстрорастворимый (отеч.); 10 - П-11 (отеч.)

Рис. 3. Содержание пролина в препаратах желатина после гидролиза.

Эффективность взаимодействия желатинов с танинами в значительной мере определяется также типом танина и массовой долей пирогалловых гидроксильных групп в нем [10].

Для исследования взаимодействия препаратов жидких желатинов с танином использовали модельные растворы танина различной природы (гидролизуемые, конденсированные), отличающиеся содержанием гидроксильных групп, которые варьируют от 2,3 % в препаратах конденсированного танина до 19 % в препаратах гидролизуемых танинов (галлотанин). 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.4).

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

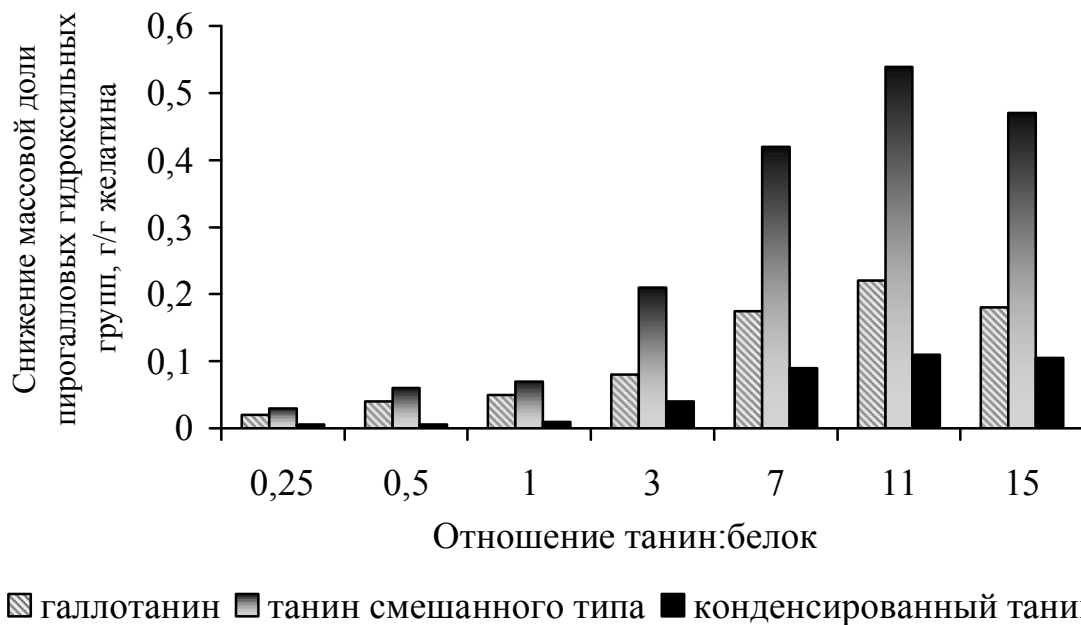


Рис. 4 Изменение массовой доли пирогалловых гидроксильных групп танинов при взаимодействии с желатином

Исследования показали особенности взаимодействия желатинов с танинами различной природы в зависимости от степени их гидролизованности. Наибольшую активность проявляли препараты жидких желатинов при взаимодействии с гидролизуемыми танинами, а препараты воздушно-сухих желатинов – с танинами смешанного типа. Конденсированные танины виноградного происхождения эффективно взаимодействовали с препаратами жидких желатинов (рис. 5).

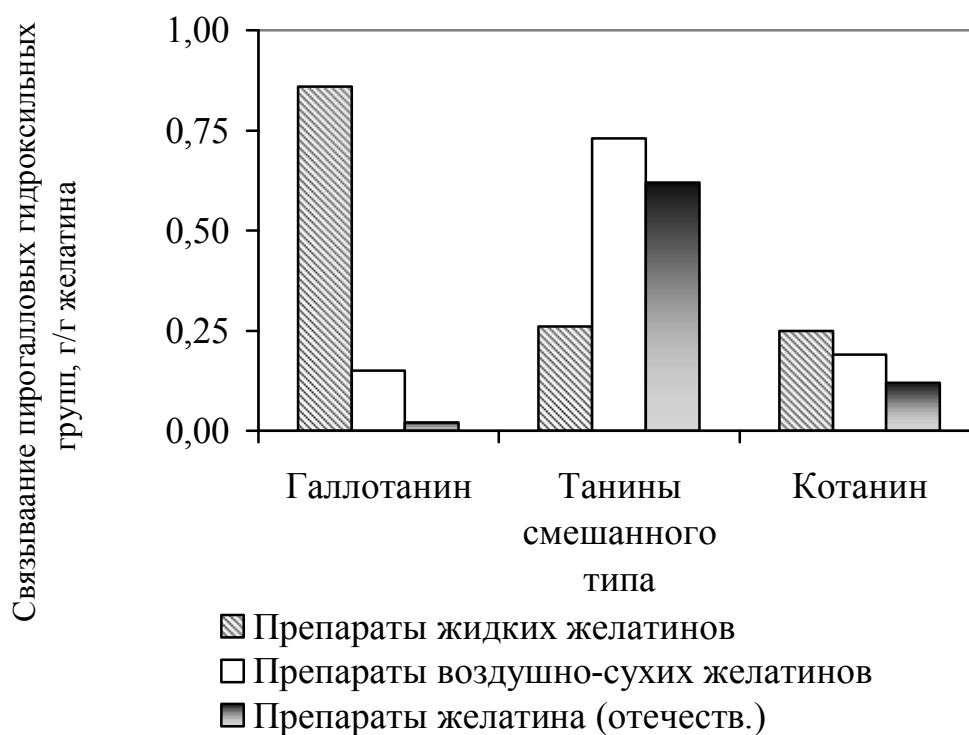
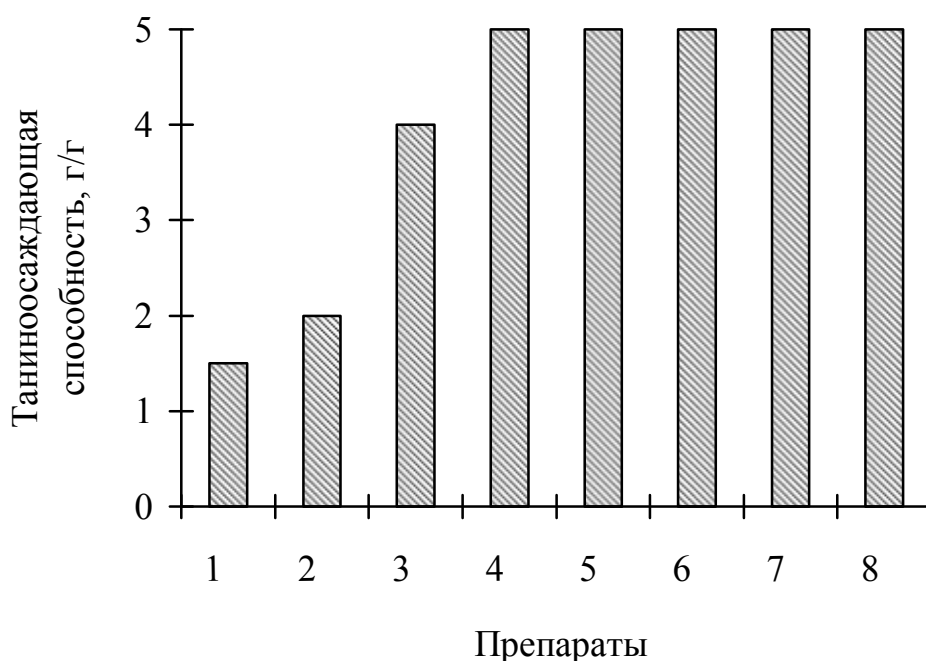


Рис. 5 Связывание пирогалловых гидроксильных групп танинов при взаимодействии с разными препаратами желатина (танин/желатин 15:1)

Таким образом, препараты желатина с высокой степенью гидролиза активно вступают во взаимодействие с танинами любого типа, в первую очередь с галлотанинами, в то же время они являются также лучшим средством для удаления конденсированных танинов (в том числе и эготанинов).

Способность осаждать танин является важным технологическим свойством препарата. Показатель таниноосаждающей способности желатинов основывается на определении количества танина, необходимого и достаточного для осаждения всех фракций желатина, способных образовывать нерастворимые комплексные соединения с танином [11]. Для коммерческих препаратов желатина импортного производства (жидких и воздушно-сухих) этот показатель равен 4-5 г на 1 г желатина, а для отечественных препаратов - 1,5-2 (рис. 6).



Препараты воздушно-сухих желатинов: 1, 2 – желатин (отечеств.); 3,4- "Эрбижель", "Экстра" (ФРГ);

Препараты жидких желатинов: 5 – "Гелисол", 6 - "Альбуминокол", 7 - "Аквакол", 8 - "Жидкий желатин" (Франция).

Рис. 6 Таниноосаждающая способность препаратов желатина

Технологическая обработка виноматериалов желатинами показала, что жидкие препараты более эффективно воздействуют на фенольные вещества, снижая их концентрацию, в основном, за счет полимерных форм, и по

сравнению с отечественными препаратами обеспечивают стабильность виноматериалов при обработке более низкими дозами, при этом снижается и доза вносимого бентонита.

На основании проведенных исследований для оценки качества препаратов жидких желатинов разработаны требования, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2

Требования к препаратам жидких желатинов

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Раствор
Цвет	От бесцветного до темно-желтого
Запах	Без постороннего
Вкус	Пресный
Массовая доля сухих веществ, %, не менее,	10
Массовая доля золы, % (в перерасчете на безводный желатин), не более	2,0
Динамическая вязкость 10% раствора желатина в воде, мПа*с (в перерасчете на безводный желатин), не менее	1,6
Показатель активности водородных ионов 1% раствора желатина в воде	4-6
Массовая доля пролина после гидролиза к весу сухого препарата, %	6-14
Таниносаждающая способность (по галлотанину)	1-6

Таким образом, препараты жидких желатинов показали хорошие технологические свойства, обладают высокой таниносаждающей способностью, что обуславливает снижение дозы оклеивающих материалов. Низкая желирующая их способность позволяет совмещать оклейку с обработкой холодом и снизить потери виноматериалов.

Используемая литература:

1. Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин. Симферополь: Таврида, 1998. – 208 с.
2. Рибери-Гайон Ж., Пейно Э., Рибери-Гайон П., Сюдро П. Теория и практика виноделия. Т 3. М: Пищевая промышленность, 1980. - 480с.
3. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. – М.: Высшая школа, 1974. – 214 с.
4. Зинькевич Э.Л. Разработка объективных методов анализа компонентов коллоидной системы соков, напитков и вин: Дис...канд. техн. наук. - Ялта, 1992. - 81с.
5. 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
6. Scotti B., Poinsaut P. Le collage a la gelatine entre science et traditions// Revue des Oenologues.- 2005. - № 85. P. 41-48.
7. Арпентин Г. Н. Основы технологии столовых вин с повышенной пищевой ценностью и их медико-биологическая оценка: Дис...докт.техн. наук. – Ялта, 1994. – 267 с.
8. Mc Manus J.P., Davis K.G., Beart J.E. et al. Polyphenol interactions.Part 1 . Introduction: some observations on the reversible complexation of polyphenols with proteins and polysaccharides. // J.Chem.Soc.Perkin Trans II 1985.- V.2.-P.1429-1438.
9. Butler L.G., Riedl D.G., Lebyrk D.G. et al. Interaction of proteins with sorghum tannin:mechanisme, specificity and significance // J. Am. Oil Chem.Soc. - 1984.- V.61.- P.916-920.
10. Шарапова Т. А. Разработка методов оценки и способов активации танина для стабилизации белых столовых виноматериалов: Дис. ...канд. техн. наук. – Ялта, 2004. – 135 с.
11. C. Viallate. Etude realisee sur des Gelatines en vue de la Revision du Codex Oenologique \ FV № 847. – 1711/90.

РЕФЕРАТ

Приведены результаты исследования по изучению физико-химических свойств препаратов жидких желатинов. Показано, что эффективность их взаимодействия с танинами определяется молекулярной массой белковых фракций, которая зависит от степени гидролиза желатина. Важными характеристиками жидких желатинов являются показатель динамической вязкости и содержание пролина. Разработаны требования для оценки качества препаратов жидких желатинов.