

В.Г.Гержикова, д.т.н., проф., нач. отд. химии и биохимии вина,
Н.В.Гниломедова, к.т.н., с.н.с.,
Н.М.Агафонова, м.н.с.,
О.В.Рябинина, ведущий химик
 Национальный институт винограда и вина «Магарач»

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ И КРЕПКИХ ВИНАХ

Установлено, что накопление фурановых производных в условиях среды крепких вин зависит от рН и качественного состава сахаров; ионы железа не влияют на этот процесс.

Ключевые слова: арабиноза, глюкоза, фруктоза, аминокислоты, ионы железа.

Крепкие вина занимают значительную часть в объеме выпуска отечественной винопродукции. Поэтому актуальной задачей остается изучение процессов, протекающих при формировании и выдержке крепленых крепких вин, а также пути усовершенствования технологии их производства.

Отличительной особенностью крепких вин является активное протекание окислительных процессов неферментативного характера, в том числе карбониламинных реакций (реакций меланоидинообразования). На начальной стадии происходит сахаро-аминная конденсация и преобразование Амадори. На второй – дегидратация сахаров с их дальнейшим расщеплением, а также распад аминокислот по Штреккеру с образованием соответствующих альдегидов. Альдольная и альдегид-аминная конденсация с образованием азотистых гетероциклических соединений протекает на конечном этапе [1, 2].

При протекании этих реакций происходит накопление целого ряда веществ, в том числе О-гетероциклических соединений – фурановых производных, ответственных за формирование типичных тонов аромата вин типа портвейн и мадера [3]. По данным литературы, преобладающей формой является гидроксиметилфурфурол – продукт дегидратации гексоз, в первую очередь фруктозы как более реакционноспособного вещества [1,4]. Глюкоза также способна подвергаться трансформации по пути 2,3-енолизации (схема 1) [5].

Накопление фурфурола происходит за счет дегидратации пентоз. Из несбраживаемых сахаров, не усваиваемых дрожжами, в виноградных винах

в наибольшем количестве присутствует арабиноза – 0,2-1,4 г/дм³ [6].

Ход реакции Майяра зависит от целого ряда факторов: химической природы исходных аминных и карбонильных компонентов, соотношения и концентрации исходных реагентов, природы растворителя, температуры реакции, рН среды, наличия катализаторов и ингибиторов [7].

Образование фурановых производных также может происходить при взаимодействии сахаров и аминокислот. Строение и соотношение исходных карбонильных и аминных реагентов во многом определяет интенсивность процессов карбониламинных реакций. Активность аминокислот в реакции с сахарами связана с их изоэлектрической точкой – высокое значение определяет большую реакционную способность. Скорость вступления в реакцию сахаров связана со степенью открытости пиранозного кольца: ксилоза > арабиноза > фруктоза > глюкоза [8]. Аминокислоты в карбониламинных процессах способны распадаться по реакции Штреккера (схема 2), в результате чего образуется альдегид, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходная аминокислота. Образующиеся альдегиды играют важную роль в формировании аромата крепких вин (табл. 1) [9].

В процессе реакции Майяра образуется множество соединений, классификацию которых произвел Н. Нурстен в 1980 г., сгруппировав соединения в три различные группы в зависимости от их происхождения и типа предшественников.

Соединения, относящиеся к 1-й группе (фураны, пираны, циклопентены, карбонильные соединения)

обладают ореховыми, фруктовыми, карамельными нотами. Соединения 2 группы состоят из карбонильных соединений, большинство из которых имеет неприятные запахи с оттенками прогорклого жира. Вещества 3-й группы (пирролы, пиридины, пиррази-

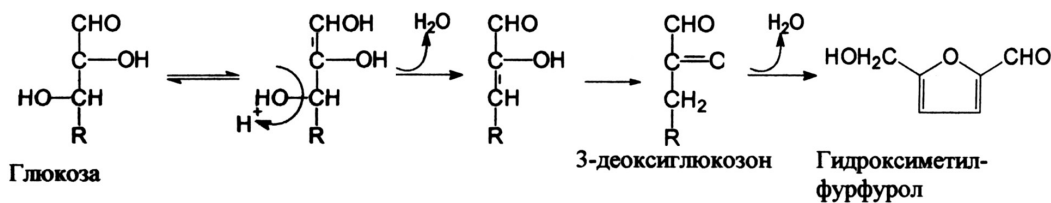


Схема 1. Дегидратация глюкозы посредством 2-3-енолизации

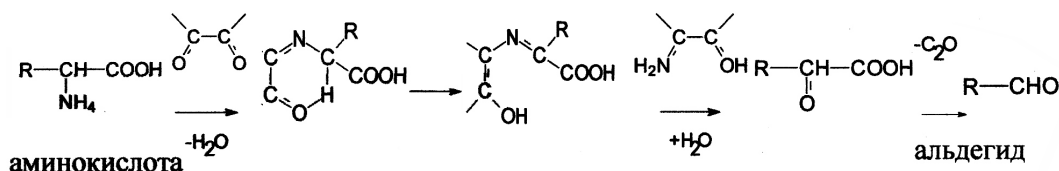


Схема 2. Дегидратация аминокислот по Штреккеру

Таблица 1

Производные аминокислот, участвующие в сложении аромата крепких вин

Аминокислота	Производные	Запах
Аланин	ацетальдегид	Резкий, эфирный
Валин	изомасляный альдегид	Свежей зелени, при большом разведении в водном растворе – очень приятный, фруктовый
Изолейцин	2-метилбутаналь	При большом разведении – фруктовый, жареного кофе или какао
Метионин	метиональ	Сильный картофельный, луково-чесночный
Фенилаланин	фенилацетальдегид	Цветочный, сладкий, розового масла

ны, имидазолы, оксазолы, вещества, полученные после альдольной конденсации, тиазолы, фурантиолы) имеют запах грибов, а также печеных или жареных продуктов [10].

Известно, что в условиях кислой среды вина фурановые производные (фурфурол, оксиметилфурфурол, 5-метилфурфурол, 5-этоксиметилфурфурол и др.), проходя сложную трансформацию, образуют ряд других соединений: мальтол, изомальтол, гидроксимальтол, фуранеол, сотолон, этиллевулинат, этилпируват и др.) [10, 11]. Эти вещества были выделены из белых сладких натуральных вин в процессе выдержки. Механизм образования некоторых производных представлен на схемах 3 и 4 [11, 12].

Интенсивность и направленность процессов синтеза веществ фуранового ряда зависит не только от качественного состава и количественного содержания сахаров и аминокислот, но и от условий реакций. При увеличении температуры от 45 до 55°C количество гидроксиметилфурфуrolа возрастает в 10 раз, что объясняется ускорением химических процессов [4]. Эффективными катализаторами реакций меланоидинообразования являются ионы железа (20-100 мг/дм³) и меди, этиловый спирт [13]. Процесс протекает более интенсивно при сдвиге pH в щелочную область [8]. Ингибиторами процессов меланоидинообразования являются диоксид серы, серосодержащие аминокислоты, аскорбиновая кислота [7].

Однако большинство сведений, касающихся карбониламинных процессов, относится в целом к пищевым продуктам и высокотемпературным режимам (100 и более °C), без учета специфики винной сре-

Таблица 2

Элементы и параметры модельных систем крепких вин

Элемент	Варьируемый параметр	Диапазон значений	Модельная система
компоненты			
Сахара (гексозы и пентозы)	Качественный состав: арабиноза, глюкоза, фруктоза		Водно-спиртовая среда
	Массовая концентрация, г/дм ³	10-60	Виноматериал
Аминокислоты	Качественный состав	глицин, аланин, валин, лейцин, серин, лизин, аргинин, метионин, пролин, цистеин, глутаминовая кислота, фенилаланин, тирозин, триптофан	Водно-спиртовая среда
	Массовая концентрация аминокислоты в пересчете на аминный азот, мг/дм ³	200	Водно-спиртовая среда
		50	Виноматериал
Ионы железа	Массовая концентрация, мг/дм ³	3-15	Виноматериал
pH		3,5-4,2	Водно-спиртовая среда
Время термостатирования при температуре 50°C	неделя	0-4	Виноматериал
	месяц	0-6	Водно-спиртовая среда

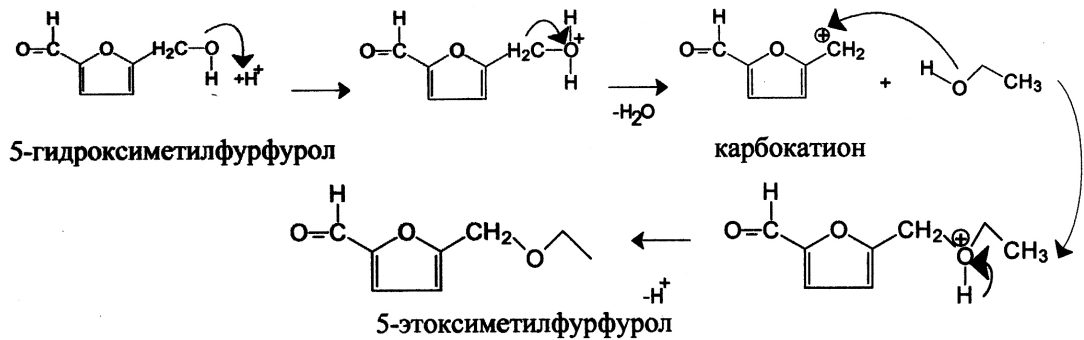


Схема 3. Образование 5-этоксиметилфурфуrolа из гидроксиметилфурфуrolа

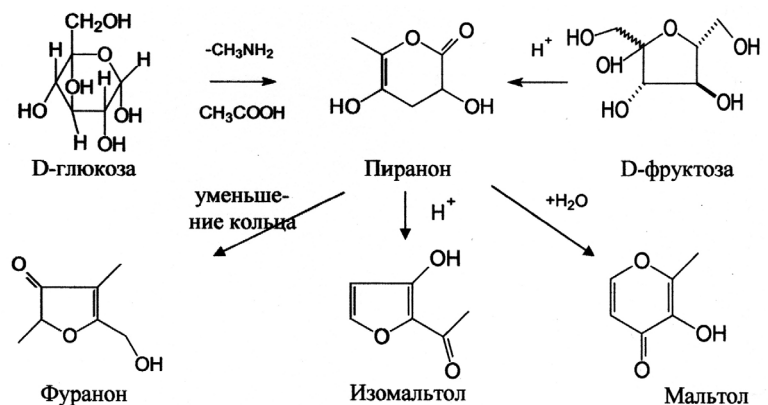


Схема 4. Механизм образования некоторых производных гексоз

ды и условий технологического процесса.

Целью наших исследований являлась оценка влияния углеводно-кислотного комплекса, аминокислот и ионов железа на образование фурановых производных в модельных системах и крепких виноматериалах.

Объектами исследования являлись модельные системы, имитирующие белые крепкие вина и крепкие виноматериалы типа портвейн белый (табл.2). Изменение pH водно-спиртовых виннокислых растворов в диапазоне, характерном для крепких вин, 3,5 до 4,2 ед., – осуществляли внесением раствора гидроксида натрия и винной кислоты.

В исследуемых образцах определяли массовую концентрацию фурановых производных, для чего нами был модифицирован метод, основанный на способности производных фурана вступать в реакцию с барбитуровой кислотой и п-толуидином, с образованием соединения сложного химического состава, окрашенного в ярко-красный цвет, интенсивность которого определяют с помощью колориметра при длине световой волны $\lambda = 550$ нм [14].

Качественный состав и количественное содержание фурановых производных в образцах определяли хроматографическим методом на хроматографе Agilent Technology 6890 с плазменно-ионизационным детектором [15].

Органолептическое тестирование виноматериалов проводили как по традиционной 10-балльной системе, так и по методике, предусматривающей определение 5 основных показателей (дескрипторов) ароматической составляющей [16].

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью методов математической статистики на основе использования стандартных пакетов прикладных программ.

На первом этапе работы было исследовано влияние качественного состава, количественного содержания сахаров и pH среды на образование веществ фуранового ряда в модельных системах (табл. 3).

Показано, что содержание фурановых производных за 1 месяц в среде с фруктозой многократно превышает аналогичный показатель в вариантах опыта с глюкозой и арабинозой. При концентрации сахаров 30 г/дм³ при pH 3,5 значения этого показателя составляют для растворов фруктозы, глюкозы, арабинозы – 25,0, 0,2 и 0,7 мг/дм³ соответственно. Увеличение массовой концентрации сахаров в 2 раза приводит к возрастанию содержания соединений фуранового ряда в варианте с фруктозой на 18 мг/дм³, для глюкозы и арабинозы значение

этого показателя практически не изменяется, составляя 0,9-1,1 мг/дм³. Через 2 месяца термостаивания активное накопление фурановых производных происходит при наличии в среде фруктозы (60 г/дм³) – до 106 мг/дм³ и незначительно в среде с арабинозой (60 г/дм³) – 3,4 мг/дм³. Глюкоза приводит к образованию фурановых производных в следовых количествах.

Данные, полученные на модельных растворах, свидетельствуют о том, что увеличение pH на 0,7 ед. приводит к изменению концентрации веществ фурановой группы, что обусловлено активизацией процессов деструкции сахаров (табл. 3). Этот показатель возрастает с 79-106 мг/дм³ до 138-182 мг/дм³ в растворах фруктозы и с 2,4-3,4 мг/дм³ до 5,0-6,7 мг/дм³ в растворах арабинозы. Изменение pH среды в растворах с глюкозой не влияет на образование фурановых производных.

Полученные данные позволяют заключить, что в крепких винах фруктоза способна вносить существенный вклад в накопление ароматобразующих компонентов при условии отсутствия аминокислот. Арабиноза, определенная в литературе как более реакционноспособный сахар [8], в условиях pH вина проявляет меньшую активность. Установлено, что сдвиг pH в щелочную сторону в диапазоне, характерном для крепких вин, активизирует процессы образования фурановых производных путем дегидратации фруктозы.

Нами получены данные о влиянии гексоз и пентоз на формирование цветочных и ароматических

Таблица 3

Влияние различных факторов на образование фурановых производных

Сахар	pH	Массовая концентрация, г/дм ³	Массовая концентрация фурановых производных, мг/дм ³		Органолептическая характеристика модельного раствора	
			1 мес.	2 мес.	1 мес.	2 мес.
Арабиноза	3,5	1,0	0	0	Бесцветный, запах отсутствует	
		30	0,7	2,4		
		60	1,8	3,4		
	4,2	1,0	0	0,2	Бесцветный, запах отсутствует	
		30	2,2	5,0		
		60	5,2	6,7		
Глюкоза	3,5	30	0,2	0,6	Бесцветный, запах отсутствует	
		60	1,1	1,3		
	4,2	30	0,6	0,8		
		60	0,8	0,6		
Фруктоза	3,5	30	25	79	Бесцветный, запах отсутствует	Бесцветный, запах – слабый ореховый оттенок
		60	43	106	Бесцветный, запах отсутствует	Бесцветный, запах – ореховый оттенок
	4,2	30	50	138	Бесцветный, запах – ореховый оттенок	Бесцветный, запах – ореховый
		60	75	182	Цвет – лимонно-желтый, запах – интенсивный ореховый	Цвет – светло-янтарный, запах – сложный, плодово-орехово-сухофруктовый

Таблица 4

Накопление фурановых производных в модельных растворах

Массовая концентрация фурановых производных, мг/дм ³	Вариант					
	арабиноза	глюкоза	фруктоза	арабиноза	глюкоза	фруктоза
	pH 3,5			pH 4,2		
5-оксиметилфурфурол	–	0,16	5,51	–	0,10	9,9
Фурфурол	2,9	0,04	0,9	5,2	0,06	7,2
5-метилфурфурол	–	–	0,14	–	0,004	0,08
5-этоксиметилфурфурол	–	–	0,5	–	–	–
2-оксиацетилфуран	–	–	0,29	–	–	0,31
Фурфуриловый спирт	0,03	–	–	0,06	–	–
2(5Н)-фуранон (сотолон)	0,01	–	–	0,014	–	0,25
Фурфурол диэтилацеталь	–	–	–	0,06	–	–
2,3-дигидро-5-окси-6-метил-4Н-пиран-4-он	–	–	–	–	–	0,53
5-окси-мальтол	–	–	0,05	–	–	0,23
2-этоксиметилфурфурол	–	–	–	–	–	0,06

характеристик модельных растворов, имитирующих крепкие белые вина по содержанию этилового спирта и винной кислоты. Показано, что даже в отсутствие азотсодержащих соединений при pH 4,2, фруктоза способна давать вещества, обуславливающие желтое окрашивание раствора уже через 1 мес. термостатирования; интенсивность окраски меняется от лимонно-желтой до светло-янтарной в течение дальнейшего нагрева. Аромат модельного раствора, включающего фруктозу, проявляется при pH 3,5 и массовой концентрации фруктозы 30 г/дм³, через 2 мес. термостатирования отмечается слабый ореховый оттенок, при массовой концентрации данной гексозы 60 г/дм³ ореховый оттенок более выражен. При более высоком значении pH и массовой концентрации фруктозы 30 г/дм³ ореховый тон появляется уже через 1 месяц термостатирования и в дальнейшем усиливается.

Отмечено, что ореховый тон в модельной системе при массовой концентрации сахара 60 г/дм³ в процессе выдержки в течение 2 мес. трансформируется в сложный плодово-сухофруктовый, типичный для качественных вин типа портвейн белый. Помимо фурановых производных, в модельных растворах в присутствии фруктозы обнаружены такие вещества как кротоновый альдегид и его производные, этилдиэтоксиацетат и этилоксиацетат, этилпируват и др., отсутствующие в вариантах с арабинозой и глюкозой.

Арабиноза в дозе 60 г/дм³ при pH 4,2 обуславливает очень слабый тон цветочного направления с оттенком лекарственных трав; раствор остается бесцветным. Учитывая, что арабиноза в винах по сравнению с гексозами представлена в незначительном количестве, можно говорить о минимальном вкладе этого вещества в формирование ароматобразующих компонентов.

Во всех вариантах модельных систем, включающих глюкозу, растворы были бесцветными, без запаха.

Модельные растворы с массовой концентрацией сахаров 60 г/дм³, не содержащие аминокислот через 2 мес. термостатирования, были проанализированы методом газожидкостной хроматографии (табл. 4). Ожидаемые результаты получены на модельных системах без внесения аминокислот в варианте с арабинозой – основным компонентом является фурфурол, в незначительных количествах обнаружены продукты его трансформации: фурфуриловый спирт, 2(5Н)-фуранон (сотолон), фурфурол, диэтилацеталь. Глюкоза, как представитель гексоз, образует в первую очередь 5-оксиметилфурфурол и следовые количества фурфуrolа и 5-метилфурфуrolа. Наибольшее количество производных и в более высоких концентрациях наблюдается в варианте опыта с фруктозой. Необходимо заметить, что при более высоком значении pH качественный состав фурановых производных расширяется во всех случаях, а для фруктозы отмечен значительный прирост содержания фурфуrolа.

Учитывая, что ионы железа являются катализаторами ОВ-процессов и, по данным литературы [13], активизируют меланоидинообразование, нами исследовано влияние ионов этого металла на накопление фурановых производных в крепких винах.

Установлено, что внесение ионов железа в виде соли Мора, в диапазоне, разрешенном нормативной документацией – до 15 мг/дм³ [17], не приводит к достоверному увеличению синтеза фурановых производных в виноматериале по сравнению с контрольным образцом (массовая концентрация железа 3 мг/дм³) и составляет 83,3 и 85,0 мг/дм³ соответственно.

При изучении реакций между сахарами и аминокислотами показано, что при наличии в модельной среде глюкозы наблюдается незначительный рост содержания соединений фуранового ряда. Так, в контрольном варианте, включающем глюкозу, массовая концентрация фурановых производных после термообработки составила 0,7 мг/дм³, в сочетании с серином, аланином и аргинином – 2,4, 3,1 и 4,2 мг/дм³ соответственно. Внесение других аминокислот не привело к приросту содержания фурановых производных.

В модельных водно-спиртовых системах с фруктозой в контрольном варианте массовая концентрация фурановых соединений составила 52,3 мг/дм³. В случае добавки глицина, аланина, лейцина, серина, аргинина, глутаминовой кислоты значимого возрастания этого показателя не установлено. Внесение валина, лизина, метионина, тирозина, пролина, триптофана, цистеина, фенилаланина снизило содержание фурановых производных на 45-55%. Это может быть связано с тем, что фурановые производные способны взаимодействовать с аминокислотами с образованием альдиминов, как промежуточного звена в синтезе меланоидинов [1]. Аналогичные тенденции получены в экспериментах на виноматериалах.

Исследование влияния аминокислот на формирование аромата виноматериалов в процессе портвейнизации показало, что продукты их трансформации придают различные оттенки: плодовые, медовые, смолистые и др. (рис.). Образцы с внесением валина, серина и пролина были отмечены как наи-

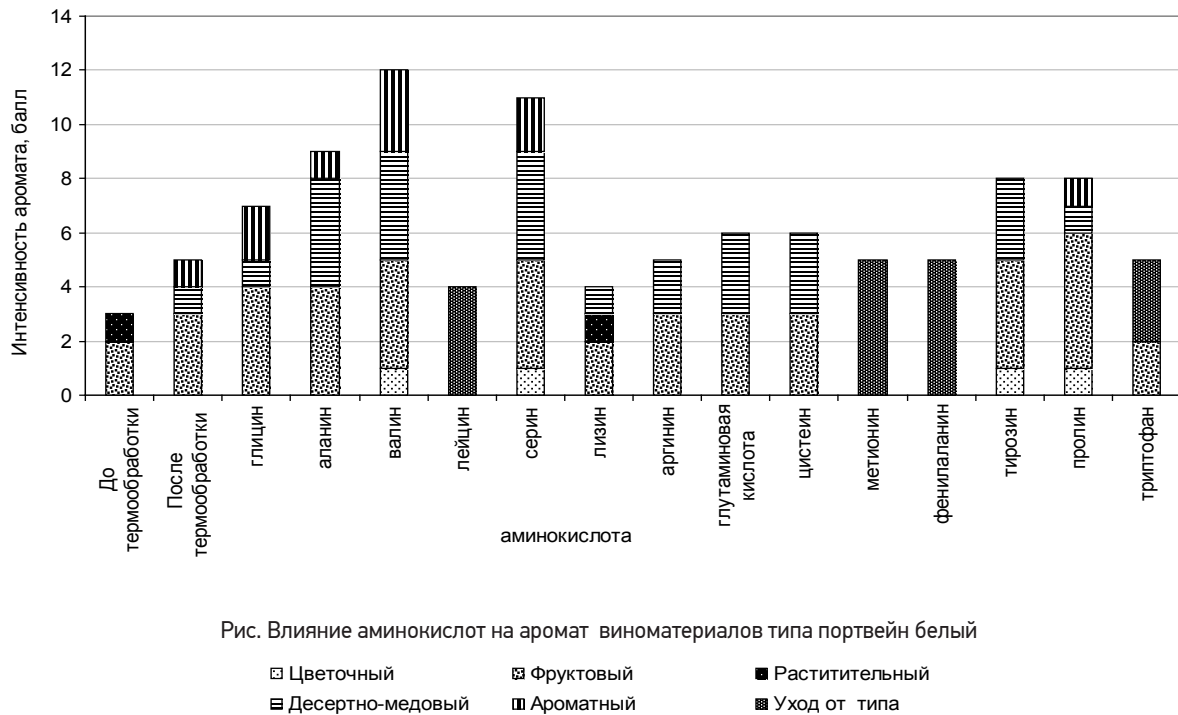


Рис. Влияние аминокислот на аромат виноматериалов типа портвейн белый

более типичные с выраженными тонами сухофруктов и гармоничным вкусом. Ряд аминокислот приводит к развитию нетипичных тонов в аромате. В частности, метионин привносит запах испорченного картофеля, фенилаланин – интенсивный тон бензальдегида и прогорклого розового масла, не свойственный портвейнам, треонин – мыльный оттенок.

Таким образом, количественное содержание и разнообразие качественного состава фурановых производных возрастают при увеличении pH в диапазоне, характерном для крепких вин; арабиноза в количествах, присутствующих в виноградных винах, не влияет на накопление веществ фуранового ряда; глюкоза участвует в их синтезе путем взаимодействия с аминокислотами, фруктоза – за счет реакций дегидратации, при этом активность фруктозы многократно превышает активность глюкозы; ионы железа в диапазоне массовой концентрации, регламентируемой нормативной документацией для виноградных вин, не влияют на синтез фурановых производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nursten H. The Maillard Reaction. Chemistry, Biochemistry and Implications. / H. Nursten // The University of Reading, Reading, UK. – 2005. – 226 p.
2. Кишковский З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.
3. О-гетероциклические соединения в аромате винодельческой продукции / А.Ф. Писарникий // Виноделие и виноградарство. – 2002. – № 3. – С. 22-23.
4. V. Pereira. Evolution of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (F) in fortified wines submitted to overheating conditions / V. Pereira, F.M. Albuquerque, A.C. Ferreira, J. Cacho, J.C. Marques // Food Research International. – 2011. – 44. – p. 71-76.
5. Wrolstad R. E. Wrolstad. Food Carbohydrate Chemistry / Ronald E. Wrolstad // Institute of Food Technologists Series, Kindle Edition. – 2012. – p. 256.
6. Бурьян Н.И. Микробиология виноделия / Н.И. Бурьян, Л.В. Тюрина. – М.: 1999.

7. Телегина Т.А. Реакции Майяра: аминокарбонильные взаимодействия in vivo и меланоидины. / Т.А. Телегина, С.Б. Давидяц // Успехи биологической химии. – 1995. – Т. 35. – С. 229-266.

8. Огородник С.Т. О превращениях аминокислот в виноградных винах при выдержке: дис. канд. хим. наук. / Огородник Стелла Тимофеевна. – Ялта, 1966. – 143 с.

9. Ikan R. The Maillard Reaction / R. Ikan // Consequences for the chemical and Life Sciences, Hebrew University of Jerusalem, Israel. – 1996. – p. 214.

10. Nursten H. Maillard Reaction. / H. Nursten // University of reading, Reading, UK. – 2011. – p. 217-235.

11. Cutzach I. Study of the formation mechanisms of some volatile compounds during the aging of sweet fortified wines / I. Cutzach, P. Chatonnet, D. Dubourdieu // J. Agric. Food Chem. – 1999. – 47. – p. 2837-2846.

12. Sonali S. Bharate. Non-enzymatic browning in citrus juice: chemical markers, their detection and ways to improve product quality. / S.S. Bharate, S.B. Bharate // Association of Food Scientists & Technologists (India), 2012.

13. Ramonaityte D.T. The Interaction of Heavy Metals (Cu, Fe, and Zn) with Maillard Reaction Products in the Lactose-Glycine System. / D.T. Ramonaityte, M. Kersiene, B. Mockaitiene // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1043. – 2005. – p. 889.

14. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел / [Пер. с франц. и общ. ред. Н.А. Мехузла] – М.: Пищевая промышленность, 1993. – 320 с.

15. Ткаченко О.Б. Научные основы совершенствования технологии белых столовых вин путем регулирования окислительно-восстановительных процессов их производства: дис. докт. техн. наук: 05.18.05 / Ткаченко Оксана Борисовна. – Ялта, 2010. – 282 с.

16. Виноградов Б.А. Об органолептической оценке вин / Б.А. Виноградов, В.А. Загоруйко, Е.В. Остроухова, В.Г. Гержилова // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2001. – № 3 – С. 27-32.

17. Вина. Загальні технічні умови: ДСТУ 4806:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 15 с. – (Національний стандарт України).

Поступила 02.04.2013
©В.Г.Гержилова, 2013
©Н.В.Гниломедова, 2013
©Н.М.Агафонова, 2013
©О.В.Рябинина, 2013