

ХАРАКТЕРИСТИКА ТАНИДОВ МАДЕРЫ

Основными компонентами, изменяющими характер продуктов, можно считать дубильные вещества. Дубильные вещества мадеры имеют двойное происхождение: дубильные вещества, переходящие из винограда и из древесины дуба.

Работы некоторых исследователей в последнее время показали, что содержание дубильных веществ нередко играет главную роль в технологии виноделия. Н. М. Сисакян с сотрудниками (1) установили, что по содержанию дубильных веществ можно определить способность вина хересоваться.

Манская С. (2) указывает, что материалом для окисления в вине служат соединения ароматического ряда — танин, пирокатехин, антоциан. Эти вещества способны к самоокислению за счет кислорода воздуха с образованием перекисей. Процесс этот, происходящий под действием пероксидазы или неорганических катализаторов, обуславливает в вине признаки созревания и изменения в цвете и во вкусе.

Курсанов А. (3) считает, что сложный комплекс соединений дубильных веществ и антоцианов создает многочисленные окислительно-восстановительные системы. Процессы окислительных превращений дубильных веществ и антоцианов зависят от времени, влияния температуры, состава окисляемого субстрата и т. д.

Применяя различные растворители, Курсанов А. (3) (а позднее Бокучава) получил различные фракции дубильных веществ из чайного листа: одну — растворимую в серном эфире, другую — растворимую в воде и ацетоне. Он указывает, что в окислительных превращениях и группировках полифенолов имеют большое значение оксигруппы в орторасположениях, которые под действием кислорода и фермента

полифенолоксидазы окисляются в хиноны и в продукт более глубокого окисления. Как показали данные ряда исследователей (Нущубидзе, Политова-Совзенко) и наши (Казумов Н., Туманян М. (4), дубильные вещества играют одно из решающих значений в технологии вина типа мадера.

Так, было выявлено, что в образовании букета мадеры основную роль играют уплотненные продукты полифенолов, которые в процессе экстракции переходят в серный и уксусноэтиловый эфир. Чем выше процентное соотношение уксусноэтиловой фракции, тем лучше качество мадеры.

Как серная, так и уксусноэтиловая фракции при выпаривании под вакуумом в токе CO_2 в остатке имели приятный букет мадеры (5).

Дубильные вещества претерпевают большие изменения в процессе мадеризации вина. Для того, чтобы более ясно представить состав танина, нами было предпринято изучение природы танина отдельных фракций. Для этого мы брали 2—3 литра вина типа мадера, выпаривали при уменьшенном давлении в токе CO_2 при температуре 30—35° до получения экстракта в 0,5—0,8 л. Полученный экстракт экстрагировали серным, а потом уксусноэтиловым эфиром. Экстракт вносили в делительную воронку, туда же малыми порциями доливали эфир. Полученные эфирные вытяжки высушивали над безводным серноокислым натрием, затем перегоняли под вакуумом в токе CO_2 при температуре 28—35°C до малого объема и осаждали шестикратным количеством безводного хлороформа. Необходимо указать, что при наличии следов воды осадок не выпадает, а образуется маслянистое кольцо.

В некоторых случаях эфирную вытяжку высушивали над фосфорным ангидридом под вакуумом до полного удаления следов воды. После обработки хлороформом нам удалось получить чистые препараты танина серной фракции и танину-уксусноэтиловой фракции. Полученные препараты дважды переосаждали посредством растворения в хлороформе и высушивали в вакууме. Однако получение второй фракции встретило затруднения ввиду ее легкой окисляемости на воздухе. При максимальном изолировании действия кислорода были получены из указанных фракций чистые препараты танина мадеры 1936 и 1957 гг.

Препараты из серной фракции мадеры 1936 г. характеризовались следующими свойствами: бесцветное органическое соединение, температура плавления 168° , растворяется в спирте, ацетоне, уксусноэтиловом эфире, воде; не растворяется в бензоле, хлороформе, петролейном эфире. Адсорбируется животным углем; с хлористым железом дает характерную сине-зеленоватую окраску. Реакция с флороглюцином положительная.

Танин уксусноэтиловой фракции имел следующие свойства: температура плавления $137-138^{\circ}$, бесцветный или слегка соломенный цвет, растворим в воде, спирте, ацетоне; нерастворим в бензоле, серном эфире, петролейном эфире. Адсорбируется животным углем. С FeCl_3 дает характерную сине-зеленоватую окраску.

Нами был выделен танин также из виноматериала до и после мадеризации. Танин серной фракции из виноматериала до мадеризации характеризовался следующими свойствами: температура плавления $115-118^{\circ}$, бесцветный, на вкус кислый; растворим в ацетоне, спирте, воде; нерастворим в хлороформе, петролейном эфире, бензоле. С FeCl_3 дает слабо-зеленоватую окраску. Реакция с флороглюцином положительная. Вещество органического характера. Танин серной фракции из виноматериала после мадеризации характеризовался почти одинаковыми качественными показателями с исходным образцом. Температура плавления танина $148-150^{\circ}$.

Танин уксусноэтиловой фракции до мадеризации характеризовался следующими свойствами: температура плавления $126-128^{\circ}$, кристаллическое вещество бледно-оранжевого цвета, с кислым вкусом. Растворим в спирте, ацетоне, трудно — в воде; нерастворим в хлороформе, петролейном эфире и бензоле. Реакция с флороглюцином положительная, с FeCl_3 дает зеленоватую окраску. Танин уксусноэтиловой фракции после мадеризации имел температуру плавления $132-135^{\circ}$, приятно выраженный мадерный тон. Растворим в воде, уксусноэтиловом эфире, спирте, ацетоне; нерастворим в серном эфире, бензоле, петролейном эфире, хлороформе. С флороглюцином реакция отрицательная, с FeCl_3 дает характерную окраску с дубильными веществами.

Таким образом, полученные препараты вполне характеризовались всеми показателями дубильных веществ.

Как видно, в процессе мадеризации происходят изменения в танине различных фракций (см. табл. 1).

Для более полного изучения полученных препаратов танина мы провели ряд исследований.

Пирогалловые гидроксилы и флороглюциновое число определяли методом Курсанова и Запрометова, элементарный состав — методом микрохимического анализа.

Результаты исследования приведены в таблице 2.

Из приведенных в таблице данных видно, что танин мадеры нельзя отнести ни к катехиновой группе, ни к группе катехингаллата: малое содержание гидроксильных групп и почти полное отсутствие флороглюцина указывает на то, что танин мадеры является собой смесь групп катехиновой и катехингаллата. Это подтверждается и тем, что при применении реакции Стиасни и Фишера-Бергмана (7) танин мадеры осаждается почти в одинаковом количестве или при минимальном преобладании последнего реактива. По данным Курсанова (7) и Дурмишидзе (8), при применении первого реактива (Stiasny), что характерно для катехиновой группы винограда, осаждается от 63 до 70% и в чае — до 90% танина.

Содержание углерода в катехиновой части дубильных веществ винограда составляет 58—59,2% (Дурмишидзе, 8), а в танине дуба оно колеблется от 48 до 49,3% (Никитин, 9). Выделенные препараты отличаются также по содержанию водорода и кислорода. Это привело нас к выводу, что танин мадеры состоит из катехиновой и катехингаллатовой групп.

Полученные препараты танина, т. е. фракции серного и уксусноэтилового эфиров, также подвергались спектроскопическому анализу. Определение сделано на спектрографе марки ИКС-11. Паста готовилась на вазелине. Было обнаружено, что исследуемый танин содержал три функциональные группы, т. е. $C=O$, $C=C$, OH . Частота колебания $C=O$ в инфракрасном излучении составляла 1696 см^{-1} , частота колебания $C=C$ находилась при 1646 см^{-1} и частота колебания группы OH составляла 3095 см^{-1} . При рассмотрении примеров частоты колебания, приведенных Беллами (10),

Таблица 1

Изменение отдельных фракций танина в процессе мадеризации вина

Варианты	Фракции	Дубильные вещества мг/л	Пирогаллол		Флоро- глюцин	
			мг/л	в % на дуб. в-ва	мг/л	в % на дуб. в-ва
До мадеризации	Вещества, извлекаемые серным эфиром	286,1	10,8	3,78	21,4	7,5
	Вещества, извлекаемые уксусноэтиловым эфиром	465,2	81,0	17,6	16,6	3,5
	Общее содержание веществ в виноматериале	737,6	91,8	12,4	—	—
После мадеризации	Вещества, извлекаемые серным эфиром	491,5	10,8	2,20	19,5	3,94
	Вещества, извлекаемые уксусноэтиловым эфиром	646,8	12,7	1,98	11,0	1,7
	Общее содержание веществ в виноматериале	941,8	23,5	2,40	—	—

мы находим, что частота колебаний для $C=O$, равная 1696^{-1} , относится к группе ароматических альдегидов и карбоновых кислот, где частота колебания последних варьирует между $1710-1695\text{ см}^{-1}$. Для связи $C=C$ частота колебания 1646 см^{-1} (по приведенной литературе $(10)-1647\text{ см}^{-1}$) харак-

Таблица 2

Элементарный состав отдельных фракций танина вина типа мадера

Фракции	Объект исследования	Год урожая	Содержание в проц. к дубильным веществам			С	Н	О
			пирогаллол	пирокатехин	флороглюцин			
Серная	Мадера	1936	3,78	3,70	0,12	41,54	5,32	53,14
Уксусноэтиловая	»	1936	2,70	Нет	Нет	10,64	6,26	53,10
Серная	»	1957	0,90	Нет	0,19	43,91	9,98	46,12
Уксусноэтиловая	»	1957	0,90	Нет	Нет	41,25	5,93	52,82
Уксусноэтиловая	»	1939	—	—	—	39,26	6,67	54,07

терна для пропилена. Частота колебаний связи ОН, равная 3095 см⁻¹ — соответствует частоте колебаний 3570—2850 см⁻¹ — инфракрасного дихроизма у коричной кислоты.

Полученные данные показывают, что выделенный препарат танина представляет собой кислоту с ароматическим свойством. Для расшифровки полученных данных относительно того положения, что выделенный танин представляет собой кислоту, нами был проведен метод хроматографического исследования препаратов танина до и после мадеризации виноматериала, а также танинов выдержанных мадер урожая 1936 и 1957 гг. фракции серного и уксусноэтилового эфиров. Для исследования был использован метод Дурмишидзе (8). Результаты хроматографического исследования показывают, что выделенный танин фракции серного и уксусноэтилового эфира из мадеры урожая 1936 и 1957 гг. состоит из галловой кислоты и эпикатехингаллата (рис. 1, 2), что также подтверждается данными, полученными нами при применении реакции Стиасни и Фишер-Бергмана.

Как было отмечено, хроматографическому исследованию подвергли танин до мадеризации из виноматериала урожая 1957 г. В результате было выявлено, что идентифицированный танин состоял из группы веществ с $R_f=0,62$, $R_f=0,74$ и $R_f=0,81$ (данные 1960 г.).

Вещества с указанными R_f относятся к следующим группам танина: $R_f=0,62$, d—катехин; $R_f=0,74$ dl—катехин; $R_f=0,81$, d—эпикатехингаллат. Тогда как результаты хроматограммы танина после мадеризации резко отличаются от исходного материала, т. е. после мадеризации было зафиксировано наличие галловой кислоты и эпикатехингаллата.

Тот факт, что не было обнаружено на хроматограмме вышеуказанных (до мадеризации) веществ группы катехинов, показывает глубокие превращения дубильного комплекса в процессе мадеризации вина. Таким образом, за счет глубоких превращений образуются не только указанные группы, но наряду с этим происходит новообразование ароматических веществ, обнаруженное при спектроскопическом анализе.

Галловая кислота может переходить из дуба клепки или накапливаться за счет превращения катехинов вина, которое

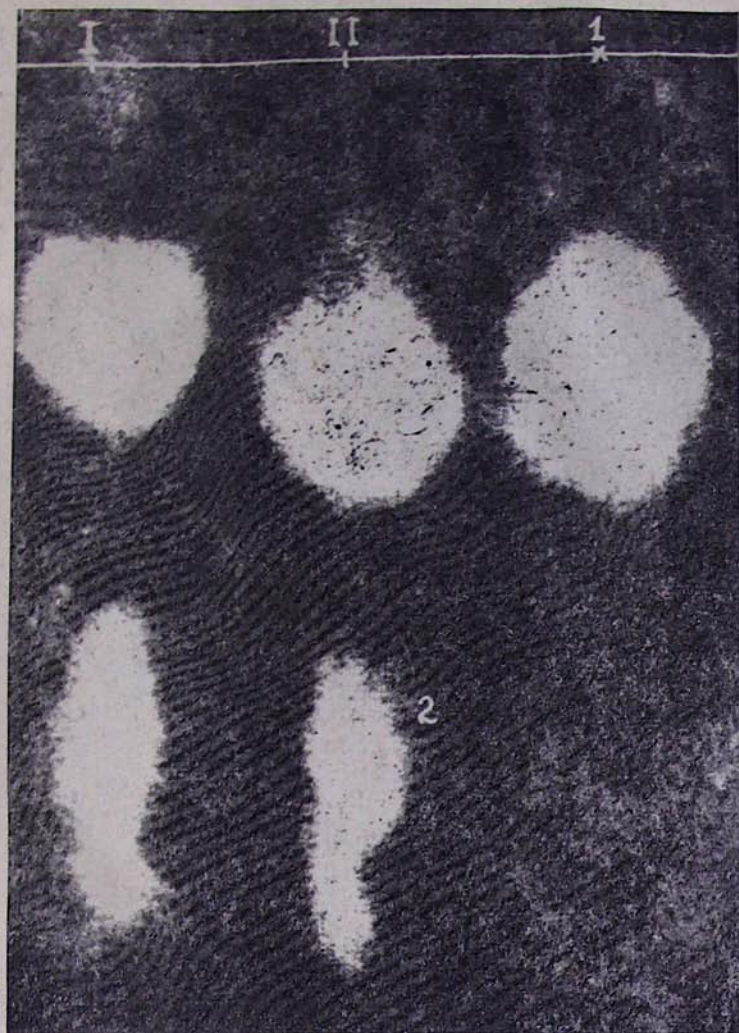


Рис. 1.

Контроль: 1—галловая кислота
2—эпикатехингаллат



Рис. 2.

Контроль: 1—галловая кислота
2—эпикатехингаллат

имеет место при повышенной температуре мадерной камеры и окислительных процессах мадеризуемого виноматериала. Вышеприведенное дает нам возможность высказать мнение, что указанные вещества появляются не за счет простого перехода из дуба клепки, а благодаря интенсивным качественным превращениям в процессе мадеризации вина.

Полученные данные позволяют констатировать, что танин мадеры представляет собой смесь двух групп, являясь представителем низкомолекулярных соединений, образующихся за счет окисления катехинов вина и танина дуба.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сисакян Н., Егоров И., Африкян Б. Возрастные вариации дубильных веществ в сортах винограда. Биохимия виноделия, Сб. 1, 1947.
2. Манская С. Ферментативные окислительные процессы и их значение в технологии вина. Биохимия виноделия, Сб. 1, 1949.
3. Курсанов А., Запрометов М. Окислительные превращения чайных катехинов. Биохимия, 17, вып. 2, 1952.
4. Казумов Н., Туманян М. Превращения дубильного комплекса винограда при технологической переработке и в процессе мадеризации вина. Бюллетень СНХ и ГНТК Арм. ССР «Промышленность Армении», № 1, 1960.
5. Казумов Н., Автореферат, 1961.
6. Курсанов А. и Запрометов М. Количественное определение рядовых (1, 2, 3) и орто- (1, 2) гидроксидов в дубильных веществах. Биохимия, т. 14, вып. 5, 1949.
7. Курсанов А. и Крюкова Н. Применение реакции Stiasny и Fischer-Bergman для изучения состава дубильных веществ. Биохимия чайного производства. Сб. 5, 1946.
8. Дурмишидзе С. Дубильные вещества и антоцианы виноградной лозы и вина. Изд. АН СССР, М., 1955.
9. Никитин В. Химия древесины. Изд. АН СССР, М., 1951.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. Изд. «Иностранная литература», М., 1957.

ՄԱԴԵՐԱ ԳԻՆՈՒ ՏԱՆԻՆԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԸ

(Ամփոփում)

Օգտագործելով տարբեր օրգանական լուծիչներ (ծծմբական և քաղցախաթթվական էթիլ էսթերները), մաղերա գինուց անջատված է եղել տանինի մաքուր պրեպարատ, որը ենթարկվել է ինչպես սպեկտրոսկոպիական, այնպես էլ քրոմատոգրաֆիական անալիզի:

Սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրման ժամանակ դիտվել են հետևյալ ֆունկցիոնալ խմբերը՝ $C=O$, $C=C$ և OH :

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ տանինի պրեպարատը իրենից ներկայացնում է արոմատիկ թթու: Քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրության միջոցով պարզված է, որ մաղերային տանինը կազմված է գալաթթվից և էպիկատեխինգալատից: