

А.М.Самвелян

ВЛИЯНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА АНТОЦИАНЫ СУСЛА И ВИНА

В качестве антисептика и антиоксиданта в виноделии широко применяется ангидрид сернистой кислоты. Известно также, что сернистый ангидрид оставляет заметное влияние на окраску вина. При сульфитации, в начальный период интенсивность окраски вина несколько падает, а в дальнейшем при открытых переливах и других операциях технологической обработки значительная часть сернистого ангидрида улетучивается и окраска вновь восстанавливается. Однако, несмотря на все это, работы по разъяснению механизма воздействия ангидрида сернистой кислоты на антоцианы вина проведены далеко не полностью.

Нами ставилась цель изучить процессы изменения состава красящих веществ вина и сусла под влиянием сернистого ангидрида и по мере возможности дать некоторое разъяснение о механизме его воздействия на антоцианы.

Сернистый ангидрид в вине образует сернистую кислоту, которая входя в реакцию с различными химическими соединениями, как, например, с уксусным альдегидом, глюкозой, арабинозой и другими компонентами вина, предохраняет их от ферментативных окислений (Могилянский Н.К., 1965). Как показали работы Женева Л. (Cenevois, 1952) кроме SO_2 , при низких температурах обесцвечивающее действие на антоцианы оставляют также бисульфит, гидроксилламин, гидразин, ацетальдегид и др. Эти вещества действуют на краситель согласно закону действующих масс. При внесе-

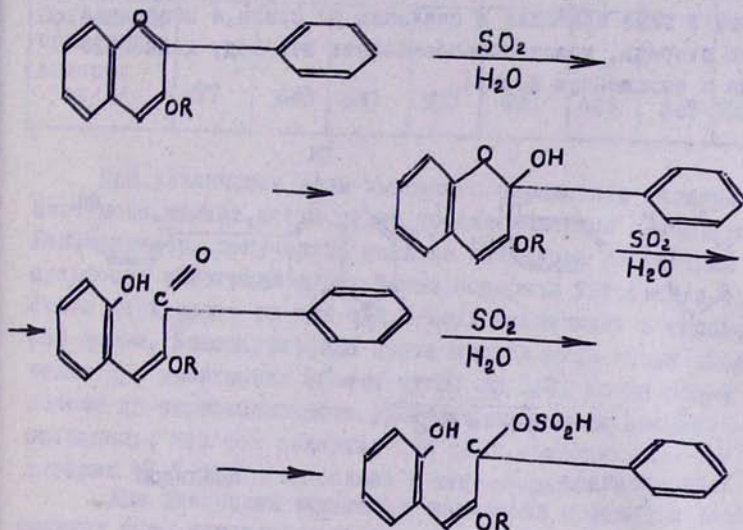
нии в среду больших доз веществ, имеющих карбонильную группу, реакция сульфитации антоцианов становится обратимой.

По мнению Сомена и Савон Н. (Sannic Ch. et Sauvain Н. 1952), при воздействии SO_2 на антоцианы уменьшается их цветная форма и увеличивается содержание другой формы, химический характер которой не установлен. При этом распад молекулы красителя не происходит.

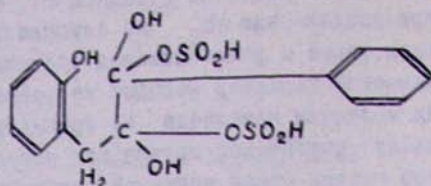
Обесцвечивание антоцианов трудно или совсем не происходит в сильно кислой среде, когда pH приближается к единице.

Реагирующая группа с ангидридом сернистой кислоты в молекуле антоциана является ОН углерода 2, а ОН углерода 3 обычно находится связанным с сахаром.

Согласно современным представлениям, под влиянием ангидрида сернистой кислоты в структуре антоциана происходят внутримолекулярные изменения (Рибери-Гайон П., 1964).

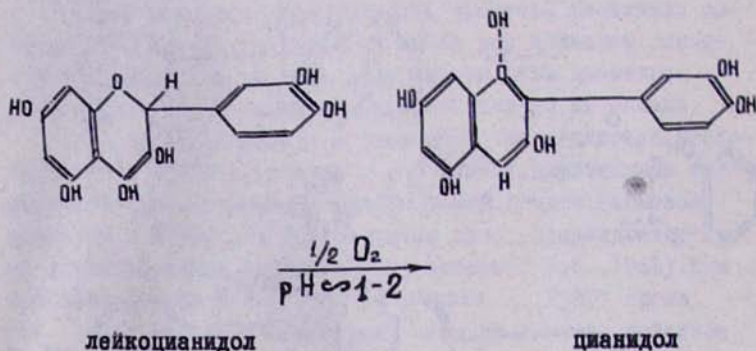


Если в молекуле антоциана $R = H$, то тогда может образоваться дисульфосоединение:



В этом случае восстановление цвета даже при наличии больших доз этанола и соединений с карбонильной группой не происходит, а снижение концентрации антоцианов является только результатом распада их молекул.

Не исключена возможность также изменения лейкоформы антоцианов в окрашенную форму. Образование сернистой кислоты в вине приводит к снижению pH среды, а последнее, в свою очередь, может способствовать переходу лейкоантоцианов в окрашенную форму:



Экспериментально было доказано, что процесс перехода лейкоформы антоцианов в окрашенную форму находится в прямой зависимости от снижения pH среды вина (Самвелян А.М., 1959).

Изучение процессов превращений антоцианов в зависимости от концентрации ангидрида сернистой кислоты проводилось над соком красных сортов винограда Кахет и Адиси. Как показали опектральные анализы, увеличение дозы вносимого сернистого ангидрида приводит к снижению концентрации красящих веществ сусла.

Таблица I

Изменение красящих веществ виноградного сусла сорта Адиси в зависимости от концентрации SO_2

SO_2 мг/л	0	57	114	171	228	285	342	400
Содержание красящих веществ мг/л	677	640	580	580	470	424	367	318

При увеличении дозы вносимого сернистого ангидрида наступает момент, когда сусло обесцвечивается полностью. Так, например, полученный нами из винограда бесцветный сульфосок винограда сорта Кахет содержал 998,6 мг/л сернистого ангидрида, из них 472,2 мг/л находились в связанной форме. Восстановление цвета происходило после кипячения при уменьшении объема сусла на 1/3. Когда объем довели до первоначального уровня и произвели анализ, оказалось, что сок содержал 255 мг/л красящих веществ, из которых 47,5 мг/л относились к лейкоформе.

Для выяснения механизма изменения цветных и бесцветных форм антоцианов в зависимости от концентрации

сернистого ангидрида были поставлены специальные опыты, результаты которых приводятся ниже. Исследования проводились с чистым препаратом мальвидола, виноградным сушлом и вином.

Водный раствор мальвидола, который содержал 260 мг/л антоциана, был подвергнут воздействию ангидрида сернистой кислоты различной концентрации. При определении количества антоциана (по методу, предложенному Вильямсом В.В. и Бегуновой Р., 1955) в качестве растворителя использовались вода и 50%-й спирт, а также их подкисленные растворы (см. табл.2).

Таблица 2

Изменение окраски раствора мальвидола под влиянием ангидрида сернистой кислоты

SO ₂ мг/л	Содержание мальвидола мг/л			
	водный раствор	50%-ый спиртовый раствор	водный раствор pH=1-2	50%-ый спиртовый раствор pH=1-2
Контроль	260	320	420	600
II4	230	370	420	600
I7I	220	240	420	600
228	200	275	420	600
285	190	370	420	600
342	180	320	420	600
399	155	320	420	600
456	140	320	420	600

Как показывают данные табл.2, окраска мальвидола в зависимости от растворителя и pH среды меняется. Наибольшая концентрация антоциана обеспечивается в 50%-м спиртовом растворе при pH = 1-2. В этом случае сульфосоединение мальвидола разрушается полностью.

Наряду с вышеизложенным изучалось также влияние различной рН среды и концентрации спирта на процесс восстановления окраски мальвидола в обесцвеченном растворе.

По данным результатов анализа снижение рН среды приводит к усилению окраски и к снижению концентрации сульфогруппы антоциана.

Таблица 3

Влияние рН среды на процесс десульфитации мальвидола

рН среды	Концентрация мальвидола	
	цветная форма	сульфоформа
Исходный раствор	445	-
Обесцвеченный раствор	-	445
7	150	295
6	190	255
5	200	245
4	220	225
3	240	205
2	250	195
1	260	185

Как показывают данные, приведенные в табл. 3 и 4, десульфитация мальвидола в водной среде при снижении рН, а также при повышении концентрации спирта происходит неполностью. Полная десульфитация мальвидола, как показали многократные опыты, обеспечивается в том случае, когда концентрация спирта составляет 50%, а рН среды = примерно 1-2.

При сульфитации красного столового вина с увеличением концентрации ангидрида сернистой кислоты содержание красящих веществ снижается, причем уменьшается

цветная форма, а сульфоформа соответственно возрастает.

Таблица 4

Влияние концентрации спирта на процесс
десульфитации мальвидола

Спирт в об %	Концентрация мальвидола мг/л	
	цветная форма	сульфоформа
Исходный раствор	445	
Обесцвеченный раствор	-	445
10%	195	250
20%	205	240
30%	215	230
40%	295	150
50%	330	115
60%	330	115
70%	330	115
80%	330	115
90%	225	220
96%	195	250

В условиях нашего опыта сернистый ангидрид не изменяет количество лейкоформ красящих веществ вина.

Примерно такую же картину получили при взаимодействии различных доз ангидрида сернистой кислоты на виноградное сусло.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что под влиянием ангидрида сернистой кислоты происходит изменение состава красящих веществ сусла и вина. При этом уменьшается цветная форма и соответственно увеличивается другая - бесцветная форма, т.е. сульфоформа антоцианов.

При помощи модельных опытов чистого препарата

Таблица 5

Изменение состава красящих веществ вина
при различных дозах SO_2

SO_2 мг/л	pH	Содержание красящих веществ мг/л			
		цветная форма	сульфо- форма	лейко- форма	сумма
Исходное вино	3,75	420	-	55	475
II4	2,6	230	190	55	475
I7I	2,2	220	200	55	475
228	2,2	200	220	55	475
285	2,1	190	230	55	475
342	2,1	180	240	55	475
399	2,1	165	265	55	475
456	2,1	140	280	55	475

мальвидола установлено, что реакция соединения ангидрида сернистой кислоты с антоцианом в основном зависит от pH среды. Со снижением pH среды уменьшается содержание сульфотормы и соответственно возрастает концентрация цветной формы антоциана.

На обратимость реакции сульфосоединений антоцианов влияет также концентрация спирта (растворителя). Полная десульфитация обесцвеченного раствора красителя обеспечивается в том случае, когда концентрация спирта составляет 50%, а pH = 1-2.

В условиях нашего опыта ангидрид сернистой кислоты не влияет на лейкоформу красящих веществ сусла и вина.

Таблица 6

Изменение состава красящих веществ виноградного сока в зависимости от концентрации

мг/л	Содержание красящих веществ мг/л			
	цветная форма	лейко-форма	сульфо-форма	сумма
Контроль	49I	23	-	5I4
II4	37I	23,I	II9,I	5I4
I7I	360	23,4	I30,6	5I4
228	347,0	23,8	I42,2	5I3
285	308	23,7	I82,3	5I4
342	285,4	23,8	204,8	5I4
399	269,7	23,5	220,8	5I4
456	264,3	23,4	236,3	5I4
5I3	240,3	23,0	250,7	5I4
570	200	23	29I	5I4

ЛИТЕРАТУРА

- Sannie Ch. et Sauvanin H. Les couleurs des fleurs et des fruits et flavones. Édition du Museum. Paris, 1952.
- Genevois L. Bull. Soc. Chim., Biol. 1956.
- Вильямс В.В. и Бегунова Р.Д. К определению красящих веществ в красных сортах винограда и красных столовых винах. "Виноделие и виноградарство СССР", №7, 1955.
- Самвелян А.М. Изменение красящих веществ при выдержке вина. "Виноделие и виноградарство СССР", №4, 1959г.
- Могиланский Н.К. Новое о сернистом ангидриде. "Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии", №6, 1965.

Ա.Մ. Սամվելյան

ԵԵՄԲԱՅԻՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԱՂՑՈՒԻ
ԵՎ ԳԻՆՈՒ ԱՆՏՈՅԻԱՆԵՐԻ ՎՐԱ

/Ամփոփում/

Եժմբային անհիդրիդը որպես անտիսեպտիկ և անտիօքսիդանդ
լայն կիրառում ունի զինեզործության մեջ: Հայտնի է նաև, որ
այն նկատելի ձևով ազդում է զինու զույնի վրա:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել զինու,
քաղցուի, ինչպես նաև անտոցիան մալվիդուլի փոփոխությունները
Եժմբային անհիդրիդի ազդեցության ներքո:

Ապեկտալ ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ
Եժմբային անհիդրիդի դոզայի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում
է քաղցուի և զինու ներկանյութերի ներկված ձևերի պարունա-
կությունը և համապատասխանաբար ավելանում է անզույն, այսինքն
սուլֆո ձևերի պարունակությունը: Այդ փոփոխությունները կախ-
ված են ինչպես միջավայրի pH -ից, այնպես էլ լուծույթի բը-
նույթից: Միջավայրի pH -ի իջեցումից պակասում է սուլֆոան-
տոցիաների պարունակությունը և համապատասխանաբար բարձրա-
նում է ներկանյութերի ներկված ձևերի քանակը:

Անտոցիանների դետուլիֆիտացիան վերջանում է, երբ միջա-
վայրի pH հասնում է 1-2, ինչպես նաև սպիրտայնությունը՝ մին-
չև 50 ծավալային օ/օ-ի: