

С. М. МАНСКАЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВИНЕ

(Представлено академиком А. Н. Бахом 22 V 1938)

Современное представление о влиянии кислорода на вино неясно в виду его одновременно вредного и полезного действия на качество вина.

В винодельческой литературе преобладают два направления: первое выражено в работах Бертелло⁽¹⁾, утверждавшего, что кислород вреден, особенно для старых вин. Вино при соприкосновении с воздухом теряет букет, принимает неприятный «выветрившийся» вкус.

Второе направление, созданное Пастером⁽²⁾, защищает значение кислорода, присутствие которого обуславливает нормальный процесс созревания вина. Известный опыт Пастера с хранением вина в запаянных трубках показал, что молодое, только что сброженное вино, хранившееся в отсутствие кислорода (трубки, наполненные доверху), сохранило все свойства молодого вина. Вино, хранившееся при доступе кислорода (в трубках неполных), приобрело качества старого вина—потерю сортового аромата, образование букета, появление золотистых и коричневых тонов в окраске.

Появившаяся сравнительно недавно и привлекающая внимание виноделов книга Риберо-Гейон⁽³⁾ «Окисление и восстановление в вине» содержит сводку литературы по окислительным процессам в вине, разбор современного представления о влиянии кислорода на качество вина и результаты собственных работ автора. При помощи разработанного им метода Риберо-Гейон определял количество растворенного кислорода в вине, скорость связывания кислорода вином и действие катализаторов. Катализаторами окисления, по его мнению, являются следы солей, железа и меди, которые содержатся во всех винах, а также какие-то органические вещества, объединяемые Риберо-Гейон вместе с неорганическими под общим названием «промежуточных окислителей». Этим названием автор показывает, что вещества эти способны окисляться непосредственно молекулярным кислородом и образуют неустойчивые окислители. Таким образом окисление в вине идет в две фазы:

1. Фиксация кислорода промежуточными окислителями.
2. Передача затем активированного кислорода легко окисляющимся веществам.

Риберо-Гейон исследовал также те вещества, которые подвергаются окислению в вине, и нашел, что окисление таннина и красящих веществ играет существенную роль при созревании красных вин.

Анализируя процесс старения вин, Рибери-Гейон показывает, что участие кислорода необходимо в первый период созревания вина, в дальнейшем же его присутствие является второстепенным и даже вредным для качества вин.

Наблюдения Рибери-Гейон над действием «промежуточных окислителей» вполне укладываются в окислительную схему А. Н. Баха.

Согласно работам Маншо (4) и Варбурга (5) каталитическое действие железа на автоокислацию заключается в том, что Fe^{2+} поглощает молекулу кислорода с первичным образованием перекиси FeO_2 и передает активный кислород способному окисляться субстрату. Но опыты А. Н. Баха (6) показали, что катализ железом заключается в ускорении действия первично возникшей перекиси водорода. Если условия неблагоприятны для образования перекиси водорода, то катализ автоокислационного процесса железом не имеет места. Очевидно, «промежуточные окислители» Рибери-Гейон действуют в комплексе—неорганические катализаторы + перекиси.

Задачей нашего исследования являлось выяснение биохимической природы процессов, обуславливающих созревание вина. При этом мы исходили из следующих положений.

Вино является раствором, содержащим комплекс ферментов различной активности в зависимости от периода его жизни и от характера применявшейся обработки. Окислительные процессы в вине носят ферментативный характер и протекают согласно теории А. Н. Баха (7).

Окислительные ферменты, способствующие окислению соответствующего субстрата, состоят по терминологии А. Н. Баха из оксигеназы и пероксидазы, и окисление протекает в две фазы:

1. Образование органических перекисей (оксигеназы + молекулярный кислород).

2. Окисление этими перекисями легко окисляющегося субстрата, активируемое ферментом пероксидазой.

Подобная схема окислительных процессов установлена нами при ферментации чайного листа.

Как показали исследования С. М. Манской (8), интенсивное поглощение кислорода чайным листом совершается в свежем и завяленном состоянии, а также и в течение скручивания, но количество кислорода, поглощаемое во время скручивания, не уравнивается выделяемой углекислотой. Следовательно, здесь происходит накопление в листовой массе каких-то обогащенных кислородом веществ.

За счет этого аккумулярованного при скручивании кислорода и происходит окисление при ферментации чая. В результате ферментации образуется чайный настой и аромат. Накапливаются ценные качества готового продукта.

Далее было показано, что окисление в процессе ферментации чая происходит за счет образовавшихся при скручивании органических перекисей. Механизм этого окисления таков, что сначала идет образование перекисей за счет свободного кислорода воздуха, а затем уже чайный таннин окисляется связанным кислородом перекиси, активируемой ферментом пероксидазой.

Окислительные процессы, имеющие место при ферментации чая, сходны с процессами, происходящими при созревании вина.

На основании всего сказанного нами было высказано предположение, что созревание вина—установление вкуса, цвета и аромата старого вина—происходит при окислении субстрата связанным (в форме перекисей) кислородом воздуха. Образование этих перекисей происходит в период наибольшей аэрации молодого вина—хранение молодого вина в чанах, розлив в бочки, розлив в бутылки.

Аэрация старого вина не нужна для образования перекисей, кислород является избыточным и приводит к изменению уже сложившихся ценных качеств вина. Возможно, что очень слабая и медленная аэрация через пробки бутылок и клепки бочек действует благоприятно, восполняя кислород медленно восстанавливающихся перекисей.

В готовом вине активность ферментов очень мала, поэтому старение вина совершается очень медленно—в течение лет.

Исходя из теоретических основ, мы решили ускорить процесс созревания вина, путем добавления окислительных ферментов. С этой целью нами были проведены опыты в лабораторных условиях на различных образцах вина (крепкие десертные вина, столовые красные и белые вина). В этих опытах исследовалось в сравнении с исходным образцом изменение свойств вина при прибавлении минимальных количеств водного раствора препарата фермента пероксидазы. В некоторых случаях кроме препарата фермента к вину добавлялась еще перекись водорода.

Лабораторные опыты показали различия между исходными и опытными образцами (с улучшением в сторону опытных образцов) как по химическим анализам, так и по органолептической оценке. Нам пришлось прибегнуть к органолептической оценке, так как о качестве вина мы до сих пор судим, главным образом, не по химическим его показателям, но по его вкусу, цвету и аромату. Мы провели опыт над биохимическим окислением вина на Московской винодельческой базе. Для этого были взяты следующие образцы вина: столовое белое № 22 (урожай 1936 г.), рислинг № 61 (урожай 1933 г.), каберне № 40 (урожай 1933 г.), бордо № 43 (урожай 1933 г.), мадера № 31 (урожай 1933 г.), портвейн № 29 (урожай 1937 г.), портвейн № 30 (урожай 1937 г.).

Опыт был поставлен в трех повторностях: 1) вино исходное, 2) вино с добавлением фермента, 3) вино с добавлением фермента и перекиси водорода. Все образцы были оставлены в наполненных доверху, закупоренных бутылках.

Первая дегустация была проведена через два дня, вторая через шесть дней от начала опыта.

Дегустация осуществлялась на зашифрованном материале, под руководством и при непосредственном участии главного винодела Московской винодельческой базы И. М. Андрущенко.

Из протоколов дегустаций видно, что образцы вина исходного и опытного с добавлением фермента показывают существенное различие в основных качествах вина—прозрачность, цвет, букет и вкус.

Все семь образцов вина показали в повторности 2-й и 3-й приобретение характерных свойств старого вина по цвету, а особенно по вкусу и аромату. В букете и вкусе исчезает «сорт», теряется свежесть, резкость и дрожжевой привкус молодого вина. Вино становится несколько менее блестящим, появляются коричневые тона в окраске, в букете и вкусе исчез неассимилированный спирт, появилась душистость, гармоничность.

Белые и красные столовые вина после прибавления фермента оценены по качеству на 1 балл выше исходного и по зрелости старше на 2 года. Особенно резкое различие после добавления пероксидазы показали образцы портвейна № 29 (урожай 1937 г.) и № 30 (урожай 1937 г.), в них отмечено установление особой гармоничности букета и вкуса и общее повышение качеств на полтора балла при ускорении созревания на 2 года:

Надо отметить, что в 3-й повторности образцов (с добавлением пероксидазы и перекиси водорода) столовых вин появляется мышинный привкус. До сих пор мышинный привкус в вине считался явлением бактериального происхождения. Появление этой болезни при энзиматическом окислении дает возможность детального ее изучения с биохимической стороны.

Таким образом нам удалось доказать правильность предположения о биохимической природе окислительных процессов в вине и искусственно воспроизвести процесс ускоренного созревания при помощи действия пероксидазы.

Естественное созревание вина—процесс очень медленный, проходящий в течение лет.

Ускоренное созревание открывает нам путь к изучению биохимических процессов в вине, протекающих в течение нескольких дней, вместо нескольких лет. Очень важным является то обстоятельство, что исследование может быть при этом проведено на одном образце, в то время как прежде изучение вина по годам, хотя и в пределах одного сорта, всегда затруднялось изменением свойств вина в пределах каждого сезона (в зависимости от обработки, климатических условий, условий хранения).

Ускоренное созревание вина неоднократно испытывалось различными авторами при применении таких факторов, как: озон, перекись водорода, термическая обработка, но по большей части эти способы вместе со старением вина вызывали понижение его качеств, явление выдохлости.

Биохимическое ускорение созревания вина интересно тем, что при значительном сокращении периода старения сохраняются и даже накапливаются ценные качества зрелого вина.

Дальнейшее исследование должно быть направлено на изучение тех химических изменений, которые лежат в основе процесса созревания вина.

Институт биохимии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
26 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Berthelot, C. R., **57** (1863), **58** (1864). ² L. Pasteur, Études sur le vin (1866) (1873). ³ Ribero-Gueillon, Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins, Bordeaux. ⁴ W. Manchot, ZS. anorg. Chem., **27**, 420 (1901). ⁵ O. Warburg, Bioch. ZS., **152**, 479 (1924). ⁶ A. N. Bach, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **65**, 1788; Сб. избр. тр. А. Н. Баха (1937). ⁷ A. N. Bach u. P. Schoda, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **36**, 606 (1903). ⁸ С. М. Манская, Сб., «Биохимия чайного производства» т. I (1935), т. II (1936).