

## Использование в виноделии препаратов галлотанинов различного происхождения

Виктория Григорьевна Гержилова, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, hv26@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3211-4507>;

Надежда Станиславовна Аникина, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией химии и биохимии вина, hv26@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5282-3426>;

Антонина Валерьевна Весютова, канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, foxt.80@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3815-5756>;

Марианна Вадимовна Ермихина, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина; mariannaermikhina@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0001-6388-9706>;

Ольга Викторовна Рябинина, мл. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина, olgar@list.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5078-4515>

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН», ул. Кирова 31, Ялта 298600, Российская Федерация

Изменения климата нашей планеты приводят к существенным сдвигам качественного состава и количественного содержания компонентов сусле и вина, в т.ч. белковых веществ, принимающих участие в формировании помутнений коллоидной природы. Ранее нами доказано, что высокомолекулярные белки не взаимодействуют с бентонитом и остаются в вино-материале после его обработки. Для удаления таких протеинов необходимо применение галлотанина. Поступление на рынок вспомогательных материалов для виноделия продуктов разного происхождения диктует необходимость изучения их стабилизирующего действия. Исследовано 3 препарата галлотанина:  $W_1$  (из галловых орешков, Китай),  $W_2$  (из галловых орешков, Сирия),  $W_3$  (из стручков дерева Тара, Южная Америка). Исследования проводили на модельных системах – в столовый сухой вино-материал, из которого удалены бентонитом собственные протеины, вносили белки с различной молекулярной массой (лизоцим, яичный альбумин, бычий сывороточный альбумин). В работе использовали таниновый (ТТ) и экспрессный тесты (ЭТ). Установлено, что все препараты активно взаимодействуют с внесенными белками, способность связывать высокомолекулярные протеины более выражена у галлотанинов  $W_2$  и  $W_3$ . Показано, что схемы обработки (1 – бентонит; 2 – желатин-бентонит) не достигают розливостойкости вино-материалов к белковым помутнениям. Применение схемы 3 (галлотанин-желатин-бентонит) обеспечивает стабильность готовой продукции (значения тестов 0,1-0,6 формазинных единиц (ф.е.)). На основании результатов технологической обработки производственных партий вино-материалов установлены дозы вспомогательных веществ в зависимости от показаний тестов.

**Ключевые слова:** белки различной молекулярной массы; вино-материалы; таниновый тест; экспресс-тест; желатин; бентонит; необратимые коллоидные помутнения.

### Как цитировать эту статью:

Гержилова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Использование в виноделии препаратов галлотанинов различного происхождения // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2020; 22(2); С. 158-162. DOI 10.35547/IM.2020.40.71.014

### How to cite this article:

Gerzhikova V.G., Anikina N.S., Vesjutova A.V., Ermikhina M.V., Riabinina O.V. Use of gallotannin preparations of different origin in winemaking. Magarach. viticulture and Winemaking. 2020; 22(2): 158-162. DOI 10.35547/IM.2020.40.71.014

УДК 634.85:631.524

Поступила 07.05.20

Принята к публикации 20.05.2020

© Авторы

### ORIGINAL RESEARCH

## Use of gallotannin preparations of different origin in winemaking

Victoria Grigorievna Gerzhikova, Nadezhda Stanislavovna Anikina, Antonina Valerievna Vesjutova, Marianna Vadimovna Ermikhina, Olga Victorovna Riabinina

Federal State Budget Scientific Institution All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, 31 Kirova str., 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russian Federation

Climate change in our planet leads to significant shifts in the qualitative composition and quantitative content of must and wine components, including proteic substances involved in the formation of haze of colloidal nature. We previously proved that high molecular proteins do not interact with bentonite and remain in the wine material after processing. The use of gallotannin is necessary for removal of such proteins. Presentation on the market of auxiliary materials for winemaking products of different origin dictates the necessity to study their stabilizing action. Three gallotannin preparations were studied:  $W_1$  (from gall nuts, China),  $W_2$  (from gall nuts, Syria),  $W_3$  (from the seedpods of the Tara tree, South America). The studies were carried out on the model systems – proteins with different molecular weight (lysozyme, ovalbumen, bovine albumen) were introduced into table dry wine material with previously removed with bentonite their own proteins. We used tannin (TT) and rapid (RT) tests. It was found that all preparations strongly interact with introduced proteins, the ability to bind high molecular proteins is more expressed in gallotannins  $W_2$  and  $W_3$ . It was shown that treatment schemes (1 - bentonite; 2 - gelatin-bentonite) do not achieve the bottling stability of wine materials to protein haze. The use of scheme 3 (gallotannin-gelatin-bentonite) ensures the stability of the finished product (test values 0.1-0.6 formazine units (f.u.)). Based on the results of technological processing of production batches of wine materials, the amount of additives was established depending on test results.

**Key words:** proteins of different molecular weight; wine materials; tannin test; rapid test; gelatin; bentonite; irreversible colloidal haze.

**В**ведение. В последнее время участились случаи помутнения белых столовых сухих, полусухих и полусладких вин, диагностика которых показала наличие в них высокого содержания коллоидных веществ. Исследование их состава установило, что они представляют собой комплекс биополимеров, состоящий из протеинов, полисахаридов и фенольных соединений [1, 2]. Была разработана методика оценки розливостойкости к необратимым (белковым) коллоидным помутнениям (НКП), теоретической основой которой являлось внешнее воздействие на них физических, физико-химических и химических факторов, ускоряющих коагуляцию и седи-

ментацию протеинсодержащих компонентов. Практическая часть методики предусматривала выявление низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций белковых веществ и их соотношения с помощью танинового и экспрессного тестов [3, 4]. Технологические решения проблемы стабилизации изложены в работах О.А. Чурсиной, В.А. Загоруйко [5], Н.М. Агеевой [6], В.А. Виноградова и соавтор. [7], Л.А. Оганесянца, Б.Б. Рейтблат [8], П. Рикваера [9]. В ходе наших исследований, связанных с анализом состава комплекса биополимеров, было установлено, что высокомолекулярные белки не удаляются бентонитом и обуславливают помутнения продукции в торговой сети. Для предупреждения дестабилизации вин в схему технологической обработки необходимо вводить препарат галлотанина, проявляющего наибольшую адстрингентность к высокомолекулярным белками и обладающего стабилизирующими свойствами [10-12]. Рынок вспомогательных материалов для виноделия постоянно пополняется новыми образцами танинов неизвестного происхождения и качества. В свете сказанного целью нашей работы была оценка свойств и технологического действия новых препаратов галлотанинов для использования в виноделии.

**Методика исследований.** В работе были использованы модельные системы и белые столовые вино-материалы, белки: лизоцим (молекулярная масса 15600 дальтон), яичный альбумин (молекулярная масса 45000 дальтон), бычий сывороточный альбумин (молекулярная масса 68000 дальтон); препараты танинов: W (контроль) – галлотанин «Танигал» с высокой молекулярной массой, выделяемый из «черного орешка» (галлов) дуба. Применяется при отстаивании и осветлении сусла и вино-материалов, при оклейке белых вин желатином, способствует осветлению вин при вторичном брожении; W<sub>1</sub> – танин с высокой молекулярной массой, получен из галловых орешков дуба (Китай), разработан для осветления сусла и коллоидной стабилизации при технологической обработке в сочетании с желатином и бентонитом. Является мощным антиоксидантом, защищающим вино от фотохимического окисления, вызванного солнечным светом, применяется в качестве модификатора вкуса белого вина, смягчая его кислотную структуру [13]; W<sub>2</sub> – танин средней молекулярной массы, полученный из галловых орешков дуба (Алеппо, Сирия). Служит ингибитором свободно-радикальных процессов, блокирует активность окислительных ферментов, придает мягкую полноту вкуса винам, у которых не хватает собственных танинов. Рекомендован для осветления сусла и обработки вино-материалов; W<sub>3</sub> – танин «Тагарод» с низкой молекулярной массой, выработанный из стручков дерева Тара (*Caesalpinia tara*, Южная Америка). Обладает сильными антиоксидантными свойствами, защищает вино, разлитое в прозрачную потребительскую тару, от фотохимического окисления, используется для обработки белых вино-материалов.

В работе применяли таниновый и экспрессный тесты, провоцирующие образование нерастворимых комплексов биополимеров, которое фиксируется зна-

чениями мутности в ф.е., определенной на опытно-экспериментальном оборудовании – мутномере М-1 [3, 4].

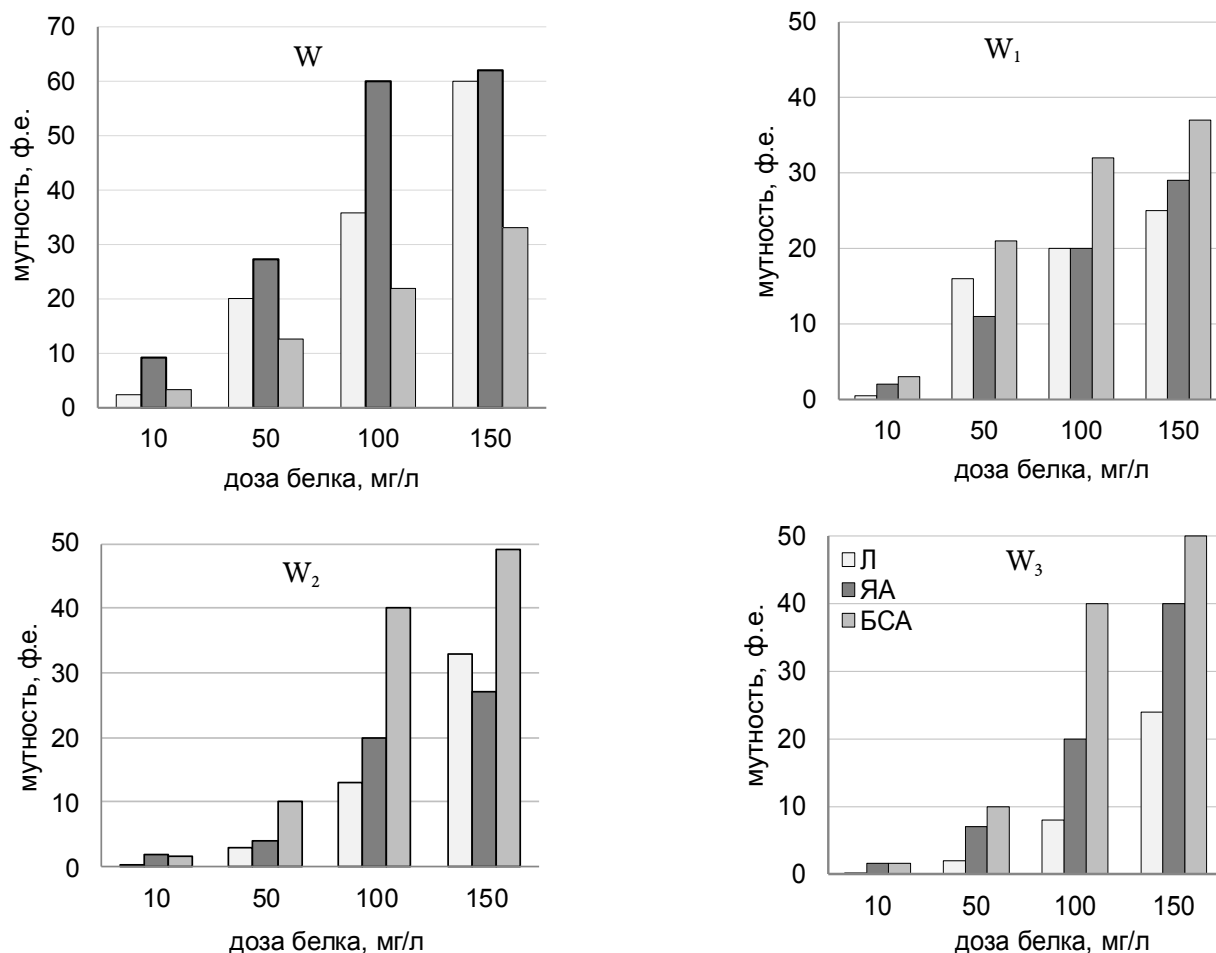
Для оценки технологических свойств танинов была поставлена следующая методика эксперимента. Основой для модельных систем служил белый столовый сухой вино-материал, обработанный бентонитом в дозе 6 г/л для удаления из него собственных протеинов [6, 14, 15]. В систему вводили лизоцим (Л), яичный альбумин (ЯА), бычий сывороточный альбумин (БСА) в различных дозах из расчета получения их массовой концентрации 10, 50, 100, 150 мг/л. Модельную систему обрабатывали однопроцентными водно-спиртовыми растворами танинов и выдерживали при температуре 20°C в течение 30 мин. Эффективность препаратов оценивали по значениям танинового и экспрессного тестов. Высокая реакционная способность танина характеризовалась увеличением измеряемых значений мутности. Оценку стабилизирующего действия танинов проводили на белых столовых вино-материалах, склонных к необратимым коллоидным помутнениям (показания танинового теста выше 160 ф.е.). Образцы обрабатывали по следующим схемам: 1 – бентонит; 2 – желатин-бентонит; 3 – танин-желатин-бентонит. После обработки вино-материал фильтровали и тестировали. Вино-материал считается розливостойким при показаниях тестов не более 1 ф.е. [4].

**Результаты и обсуждение.** Природные танины представляют собой семейство полифенольных соединений, состоящих из двух классов – гидролизующихся, представленных галлотанинами и эллаготанинами, и конденсированных, являющихся производными катехинов и процианидинов. Галлотанины обладают сильным аффинитетом к протеинам, что обусловлено наличием в их структуре свободных пирогалловых гидроксильных групп и предопределяет эффективность их применения при обработке вино-материалов против белковых помутнений.

Исследование реакционной способности изучаемых препаратов танинов к взаимодействию с белками различной молекулярной массы позволило установить (рис.), что контрольный препарат W показывает высокое взаимодействие с белками низкой и средней молекулярной массы – лизоцимом и яичным альбумином (значения ТТ до 60 ф.е.) и более низкое – бычьим сывороточным альбумином (значения ТТ = 33 ф.е.).

По показаниям экспрессного теста W проявляет высокую активность к яичному альбумину, значение теста составляло 100 ф.е. Образец W<sub>1</sub> проявлял среднюю активность ко всем трем белкам в таниновом тесте (25–37 ф.е.) и меньшую – в экспрессном тесте (20–29 ф.е.). Танин W<sub>2</sub> характеризовался более высокой эффективностью взаимодействия с исследуемыми протеинами: Т = 33–49 ф.е., ЭТ = 29–54 ф.е. Наибольшие значения мутности в тестах отмечены для протеина БСА. Танин W<sub>3</sub> по взаимодействию с белками был близок к танину W<sub>2</sub>; мутность вина в таниновом тесте составляла 24–50 ф.е., в экспрессном – 38–50 ф.е.

Испытание разных препаратов танинов при технологической обработке белого столового вино-материала показало, что применение только желатина и бентонита не позволяет получить продукцию,



**Рис.** Значения танинового теста в модельных системах  
**Fig.** Values of tannin test in model systems

стабильную к белковым коллоидным помутнениям (табл. 1).

Применение изучаемых препаратов обеспечивает розливостойкость образца при различной массовой концентрации остаточного белка: диапазон значений танинового теста составляет 0,01– 0,75 ф.е., экспрессного теста – 0,12–0,87 ф.е., что достаточно хорошо согласуется с данными, полученными другими исследователями [17].

**Таблица 1.** Анализ различных технологических схем обработки белого столового виноматериала

**Table 1.** Analysis of various technological schemes of processing white table wine material

Схема обработки	Значение теста, ф.е.	
	Т	ЭТ
Бентонит	16,0	9,0
Желатин + Бентонит	2,3	2,1
W + Желатин + Бентонит	0,7	0,9
W <sub>1</sub> + Желатин + Бентонит	1,0	1,0
W <sub>2</sub> + Желатин + Бентонит	0,4	0,5
W <sub>3</sub> + Желатин + Бентонит	0,0	0,06

Технологической особенностью исследуемых препаратов галлотанинов является их стабилизирующие свойства против помутнений белковой природы. Из рассматриваемых образцов по эффективности выведения протеинов вина лидирующее место занимает препарат галлотанина W<sub>3</sub>, затем галлотанина W<sub>2</sub>, препарат W<sub>1</sub> обладает несколько меньшей эффективностью действия.

Результаты исследований зависимости показаний тестов, отражающих содержание белков различной молекулярной массы в столовых виноматериалах, с дозами вспомогательных материалов, используемых при производственной технологической обработке (табл. 2), показали, что исходные значения тестов очень велики и свидетельствуют о значительном содержании белковых веществ в исследуемых образцах. Особенностью данных виноматериалов является превышение значений экспрессного над величиной танинового теста в 1,2–2,6 раза, что свидетельствует о наличии в образцах высокомолекулярных белков.

Использование бентонита (Б) приводит к снижению показаний тестов на 85–88 %, но не обеспечивает вывод всех белков из системы вина. Применение схемы № 2 (желатин (Ж) – бентонит) также снижает показания тестов, однако величина соотношения ЭТ/ТТ составляет 1,5–2,1, что демонстрирует наличие в виноматериалах высокомолекулярных протеинов.

**Таблица 2.** Сравнение различных схем производственной технологической обработки столовых сухих белых виноматериалов**Table 2.** Comparison of various schemes of industrial technological processing of white table dry wine materials

Образец	Исходные значения тестов, ф.е.		Схема №1			Схема №2				Схема №3				
			доза Б	значения тестов, ф.е.		дозы		значения тестов, ф.е.		дозы			значения тестов, ф.е.	
	ТТ	ЭТ		ТТ	ЭТ	Ж	Б	ТТ	ЭТ	W <sub>3</sub>	Ж	Б	ТТ	ЭТ
Мускат	26	36	1,0	3,2	5,6	20	2	2,4	3,5	60	20	2	0,1	0,2
Шардоне	41	66	2,0	6,1	8,2	20	2,5	3,0	4,6	70	20	2	0,5	0,3
Алиготе	55	144	2,5	10	16	20	2,5	5,8	12	100	20	2,5	0,6	0,4
Шардоне	164	>200	2,5	15	19	20	2,5	4,9	8,6	150	20	2,5	0,3	0,2
Мускат	193	>200	2,5	20	24	20	2,5	6,2	9,2	150	20	2,5	0,2	0,1

*Примечание:* доза бентонита приведена в г/л, доза желатина и танина в мг/л

**Таблица 3.** Диапазоны использования вспомогательных материалов в ходе технологической обработки виноматериалов против белковых помутнений**Table 3.** Ranges of use of supporting materials during technological processing of wine materials against protein haze

Показания тестов, ф.е.		Дозы вспомогательных материалов		
таниновый	экспрессный	галлотанин, мг/л	желатин, мг/л	бентонит, г/л
51 – 200	125 – 200	50 – 150	10 – 20	2 – 2,5
10 – 52	17 – 68	20 – 50	10 – 20	0,5 – 2
0,2 – 4,2	9,3 – 7,0	10 – 20	10 – 20	0,5 – 1

Включение в схему обработки препарата галлотанина (W<sub>3</sub>) способствует снижению величин тестов до 0,1-0,6 ф.е., обеспечивая розливостойкость готовой продукции.

Производственная апробация схемы № 3 была проведена с применением препаратов галлотанинов, стабилизирующие свойства которых были подтверждены экспериментально. Обобщение данных по результатам технологической обработки промышленных партий виноматериалов в количестве 75000 дал позволило составить табл. 3, отражающую зависимость между исходными показателями тестов и дозами вспомогательных материалов. Установленные диапазоны распространяются на препараты галлотанинов различного происхождения.

**Выводы.** Таким образом, в результате проведенных исследований по авторской методике оценены новые препараты галлотанинов, стабилизирующее действие которых по отношению к белкам виноматериалов различных молекулярных масс подтверждено экспериментально. Проведена апробация в условиях производства схемы обработки «галлотанин → желатин → бентонит», применение которой обеспечивает розливостойкость готовой продукции. Рекомендованы диапазоны доз вспомогательных материалов (гал-

лотанин, желатин, бентонит) в зависимости от показаний танинового и экспрессного тестов. Результаты работы могут быть использованы для усовершенствования системы теххимического контроля в виноделии.

#### Источник финансирования

Работа выполняется в рамках Государственного задания Минобрнауки России № 0833-2019-0024.

#### Financing source

The study was conducted under State assignment № 0833-2019-0024.

#### Конфликт интересов

Не заявлен.

#### Conflict of interests

No declared.

#### Список литературы/ References

1. Валушко Г.Г. Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин / Под ред. Г.Г. Валушко. Симферополь: Таврида, 2002. 207 с.  
Valuiko G.G., Zinchenko V.I., Mekhuzla N.A. Grape wine stabilization. Ed. by Valuiko G.G. Simferopol. Tavrida. 2002. 207 p. (in Russian).
2. Толстенко Д.П., Гержилова В.Г., Аникина Н.С. Системный подход к обработке белых столовых виноматериалов // Виноделие и виноградарство. 2003. № 6. С. 28-31.  
Tolstenko D.P., Gerzhikova V.G., Anikina N.S. A systematic approach to the processing of white table wine materials. Winemaking and viticulture. 2003. No. 6. pp. 28-31 (in Russian).
3. Гержилова В.Г. К вопросу о диагностике склонности виноматериалов и вин к помутнениям физико-химического характера // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2017. № 1. С. 46-49.  
Gerzhikova V.G. Revisiting the diagnostics of the physico-chemical factors affecting the tendency of wine materials to haze. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2017. No 1. pp. 46-49 (in Russian).
4. Методы теххимического контроля в виноделии / под ред. Гержиковой В.Г. Симферополь: Таврида, 2009. 234 с.  
Methods of technochemical control in winemaking. Edited by Gerzhikova V.G. Simferopol. Tauris. 2009. 234 p. (in Russian).
5. Чурсина О.А., Загоруйко В.А., Ежов В.Н. Оптимизация технологии коллоидной стабилизации вин // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2012. № 3. С. 24-26.

- Chursina O.A., Zagorouiko V.A., Yezhov V.N. Optimization of technology for wine colloidal stabilization. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2012. No. 3. pp. 24-26 (*in Russian*).
6. Агеева Н.М. Стабилизация виноградных вин: теоретические аспекты и практические рекомендации. Краснодар: СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, 2007. 251 с.  
Ageyeva N.M. Stabilization of grape wines: theoretical aspects and practical recommendations. Krasnodar. North Caucasus Zonal Research Institute of Horticulture and Viticulture of Russian Agricultural Academy. 2007. 251 p. (*in Russian*).
7. Виноградов В.А., Загоруйко В.А., Кулев С.В., Чаплыгина Н.Б. Оборудование для комплексной обработки винома- териалов против коллоидных и кристаллических помут- нений // Виноградарство и виноделие. Сб. научных тру- дов. – Т. XLIV. – 2014. – С. 86-92.  
Vinogradov V.A., Zagorouiko V.A., Kuliov S.V., Chaplygina N.B. Equipment for complex treatment of wine materials against colloidal and crystal clouds. *Viticulture and winemaking. Collection of scientific works*. Vol. XLIV. 2014. pp. 86-92 (*in Russian*).
8. Оганесянц Л.А., Рейтблат Б.Б., Дубинчук Л.В., Моисеева А.А. // Пути устранения и предупреждения тонов реду- кции при вторичном брожении Виноделие и виноградар- ство. 2015. № 5. С. 7-13.  
Oganesyants L.A., Reytblat B.B., Dubinchuk L.V., Moiseyeva A.A. Ways to eliminate and prevent reduction tones during secondary fermentation. *Winemaking and Viticulture*. 2015. No. 5. pp. 7-13 (*in Russian*).
9. Рикваер П., Б. Дегрут Б.Д., Таверниер О. Галлотани- ны. Будущее в стабилизации пива // Пиво и напитки. 2010. № 3. С. 26-30.  
Patrick Rikvaer, Bart De Groot, Olav Tavernier. Gallotannins. Future in beer stabilization. *Brew and beverages*. 2010. No. 3. pp. 26-30 (*in Russian*).
10. Borrot, G. Mise au point d'uneméth odeautomatisée pour la détermination de la dose de bentonite nécessaire à la stabilisation protéique des vins [Text] / G. Borrot, S. Gresser // *Rev. Fr. Oenol.* 2000. № 185. p. 22.
11. Cayla L. Les collages: un large choix à raisonner [Text] / L. Cayla // *Rev. Fr. Oenol.* 2006. pp. 10-13.
12. Manteau, S. Instabilitéprotéique des vinsblancs et rosés. Partie 2/2: Comparaison des tests de stabilitéprotéique dans les vinsblancs et rosés et mise au point d'un nouveau test: l'Immuno Test. [Text] / S. Manteau, P. Poinssaut // *Rev. Fr. Oenol.* 2010, b. No. 135.
13. Электронный ресурс [https://www.martinvalatte.com/wp-content/uploads/2017/07/FT\\_MV\\_TANIGAL\\_RU.pdf](https://www.martinvalatte.com/wp-content/uploads/2017/07/FT_MV_TANIGAL_RU.pdf)  
Electronic recourse [https://www.martinvalatte.com/wp-content/uploads/2017/07/FT\\_MV\\_TANIGAL\\_RU.pdf](https://www.martinvalatte.com/wp-content/uploads/2017/07/FT_MV_TANIGAL_RU.pdf) (*in Russian*).
14. Pocock, K.F. Protein haze in bottled white wines: How well do stability tests and bentonite fining trials predict haze formation during storage and transport? [Text] / K.F. Pocock, E.J. Waters // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 2006. No. 12. pp. 212- 220.
15. M. Esteruelas, P. Poinssaut, N. Sieczkowski, S. Manteau, M.F. Fort, J.M. Canals, F. Zamora. Comparison of methods for estimating protein stability in white wines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 2009. a. No. 60. pp. 302-311.
16. Pashova V. White wine continuous protein stabilization by packed column. V. Pashova, C. Guell, F. Lòpez. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004, a. No. 52: pp. 1558-1563. DOI: 10.1021.
17. Ribéreau-Gayon, P. Handbook of Enology. Vol.2. The Chemistry of Wine Stabilisation and Treatments. P. RibéreauGayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu. John Wiley & Sons Ltd. Chichester UK. 2000. 404 p.