

ХИМИЯ АРОМАТОВ ВИНА

Ткаченко О.Б. доктор технических наук, доцент*

oksana_tkachenko@mail.ru

Тринкаль О.В. аспирант*

E-mail: trinkal@mail.ru

*Кафедра технологии вина и энологии

Одесская национальная академия пищевых технологий

ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Анотація. У статті розглянуто різні класи хімічних сполук винограду і вина, їхні хімічні та біохімічні перетворення, що впливають на формування аромату і букету вина.

Походження аромату і букету вина представляє великий інтерес протягом останнього століття у зв'язку з досягненнями сучасних аналітичних, сенсорних методів, багатомірних статистичних порівнянь. Аромат вина містить фактично 90 % всієї інформації про напій. У світовій енологічній та науково-дослідницькій практиці розроблено методичні підходи до сенсорної оцінки аромату/букету виноматеріалів і вин, які дозволяють в числовому вираженні відобразити його особливості за інтенсивністю окремих відтінків. Однак, суб'єктивність органолептичного методу не дозволяє використовувати його як основний. Комплекс аналітичних і сенсорних методик є особливо важливим у вирішенні впливу взаємодій ароматичних сполук з нелеткими сполуками, а також з іншими леткими речовинами. Ці взаємодії можуть призвести до змін ароматичного профілю вина за рахунок поліпшення сприйняття і зменшення негативних ефектів, а також завдяки фізико-хімічному впливу на леткість та виділення ароматичних сполук.

Ключові слова: аромат, букет, терпени, норізопреноїди, ефіри, фенілпропаноїди, метоксипіразини.

Аннотация. В статье рассмотрены различные классы химических соединений винограда и вина, их химические и биохимические превращения, которые влияют на формирование аромата и букета вина.

Происхождение аромата и букета вина представляет большой интерес в течение последнего столетия, в связи с достижениями современных аналитических, сенсорных методов, многомерных статистических сравнений. В аромате вина заключается фактически 90 % всей информации о напитке. В мировой энологической и научно-исследовательской практике разработаны методические подходы к сенсорной оценке аромата/букета виноматериалов и вин, которые позволяют в числовом выражении отразить его особенности по интенсивности отдельных оттенков. Однако субъективность органолептического метода не позволяет использовать его как основной. Сочетание аналитических и сенсорных методик является особенно важным в решении влияния взаимодействий ароматических соединений с нелетучими соединениями, а также с другими летучими соединениями. Эти взаимодействия могут привести к изменению ароматического профиля вина за счет улучшения восприятия и подавления отрицательных эффектов, а также благодаря физико-химическим воздействиям на летучесть и выделение ароматических соединений.

Ключевые слова: аромат, букет, терпены, норизопреноиды, эфиры, фенилпропаноиды, метоксипиразины.

Введение

Ученые выделяли и анализировали состав пищевых продуктов и напитков в течение многих столетий в попытке идентифицировать и количественно определить химические вещества, которые отвечают за воспринимаемые человеком аромат и вкус. Карл Вильгельм Шееле (1742-1786) выделил органические кислоты, включая лимонную, молочную, яблочную и винную. Виноград и вино были важными продуктами для таких многокомпонентных исследований не только из-за вклада в мировую экономику и культуру, но и из-за сложности, которая вдохновила ученых [1].

Хотя многокомпонентные исследования могут предоставить информацию о соединениях, способствующих чувственному восприятию вина, они не могут заменить человека и его способности излагать сложные взаимодействия зрения, обоняния и вкуса, которые определяются сенсорным опытом. Вкус является взаимодействием потребителя и продукта. Это кульминация нескольких летучих и нелетучих соединений, присутствующих в продукте, и в равной степени представляет собой рецеп-

торный комплекс и восприятие системы, которая тесно связана с нервной системой мозга, которая используется для обучения, памяти, эмоций и лексики [2-3].

Постановка проблемы

Целью данного обзора – представить краткую информацию о современном состоянии исследований в области ароматов винограда и вина. Данные исследования представлены в основном за последние 15 лет.

Классы летучих соединений вин

Появление газовой хроматографии и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией привело к идентификации сотен ароматических соединений во многих продуктах, в том числе и в вине. Основные группы ароматических соединений, которые присутствуют в вине: монотерпены, норизопреноиды, алифатические и высшие спирты, сложные эфиры, фенилпропаноиды, метоксипиразины и летучие сернистые соединения. Многочисленные работы посвящены исследованиям состава

определенных виноградных сортов в попытке лучше понять истоки сортовых ароматов. Сортовые признаки зависят, не от конкретного химического компонента, а от общего профиля ароматически-активных веществ, присутствующих в винограде и вине.

1. Терпены

Терпеноиды – различные производные терпенов, обычно кислородсодержащие (спирты, ок-

си, альдегиды, кетоны, кислоты и их эфиры). В настоящее время к терпеноидам обычно применяют термин терпены. Терпены являются обязательной составной частью почти всех эфирных масел, обнаружены практически во всех тканях растений и отличаются по степени сложности молекулы (табл. 1) [4].

Таблица 1. Классификация терпенов по числу изопреновых звеньев в молекуле

Терпены					
монотерпены	сесквитерпены	дитерпены	тритерпены	тетратерпены	политерпены
$C_{10}H_{16}$	$C_{15}H_{24}$	$C_{20}H_{32}$	$C_{30}H_{48}$	$C_{40}H_{64}$	$(C_5H_8)_n$, где $n > 8$

Универсальным биологическим предшественником всех **терпенов** является **мевалонная кислота** (3,5-дигидрокси-3-метилвалериановая кислота

та). Природная мевалонная кислота оптически активна и представляет собой 3R-изомер (рис. 1) [4].

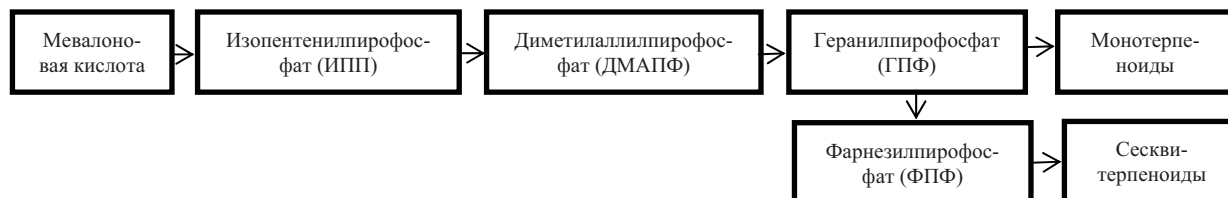


Рис. 1. Образование основных классов изопреноидов

В 2007 году был расшифрован геном *Vitis vinifera* винограда Пино нуар. Согласно этим исследованиям геном винограда имеет 30434 генов, в том числе 89 генов, ответственных за синтез терпенов и танинов и 42 гена – за синтез стильбенов [5].

Монотерпены являются важными факторами, которые формируют аромат белых вин, изготовленных из сортов Мускат (Мускат Александрийский, Мускат де Фронтиньян) и ароматических немускатных сортов (Гевюрцтраминер, Рислинг). Связь между цветочными сенсорными оттенками и высокими массовыми концентрациями свободного линалоола и α -терпинеола в этих сортах были хорошо исследованы. Соединения (Z)-розовый оксид и "винный лактон" были идентифицированы как ароматические вещества сорта Гевюрцтраминер, которые связаны с оттенками аромата личи и кокосового ореха соответственно. Другие ароматические сорта/немускатные сорта, из которых наиболее распространенным является Рислинг, содержат более низкие концентрации свободных монотерпенов по сравнению с сортами Мускат. Биосинтез монотерпенов в этих сортах был связан с геном под названием VvDXS, который кодирует ключевой фермент в начале синтеза терпена (1-дезоксид-Д-ксилозулозо-5-фосфат-синтазы) и связан с образованием терпенов в сортах Мускат и мускатных гибридах [6].

Сесквитерпены получили меньше внимания по отношению к анализам винограда и вина, только некоторые исследования, сообщают о нескольких

сесквитерпенах в сортах Рислинг, Траминер, Пино Гри, Мюллер-Тургау, Шойребе, Оптима, Рисланер, Бага, и Шираз. Сесквитерпен α -иланген был идентифицирован как кандидат маркера перечных оттенков в австралийских винах Шираз. Сесквитерпен ротундон впоследствии идентифицирован как потенциальный источник аромата, ответственный за тон черного перца в винах, произведенных из сорта винограда Шираз [7]

2. Норизопреноиды

Норизопреноиды (апокаротиноиды или нортерпеноиды) являются производными от каротиноидов (рис. 2), привлекли значительное внимание как ароматические вещества во многих пищевых продуктах. Они состоят из мегастигмануглеродного скелета и различаются по положению функциональной группы кислорода, которая либо отсутствует (мегастигманы), присоединена к углероду в положении 7 (дамасконы) или в положении 9 (иононы). Норизопреноиды играют важную роль в аромате многих технических сортов, включая Семильон, Совиньон Блан, Шардоне, Мерло, Сира и Каберне Совиньон [8].

Более 600 каротиноидов и ксантофиллов, с разнообразным диапазоном структур, были выделены из природных источников. Только немногие из них, однако, были выявлены в винограде и вине: β -каротин и лютеин составляют 85 % от общего количества, неохром, неоксантин, виолаксантин, лютеоксантин, флавоксантин, лютеин-5,6-эпоксид и зеаксантин, и цис-изомеры лютеина и β -каротина [9].

В 1970 году открытие β -дамасцена и β -дамаскона из болгарского розового масла (*Rosa damascene*), инициировало дальнейшее исследование норизопреноидов розовых кетонов. Розовые кетоны – разнообразная группа ароматических соединений, обладающих сложными тонами, такими как мед, цветочность, в зависимости от концентрации. Особое значение имеют удивительно мощные

норизопреноиды β -ионон и β -дамасценон. Не менее важные ароматические активные норизопреноиды вина: 1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин (TDN), связанный с тонами керосина, которые присущие выдержанному Рислингу, и (E)-1-(2,3,6-триметилфенил)бута-1,3-диен (TPB), отвечает за ноты герани, цветочные и табачные тона выдержанных Семильйонов [10].



Рис. 2. Механизм образования ароматически-активных соединений из каротиноидов

Ферментные системы, участвующие в начальной биодegradации и окислительном расщеплении каротиноидов для формирования норизопреноидов в винограде выявили еще в 1990-х гг., но только недавно они были описаны в *Vitis Vinifera*. Эти каротиноид-расщепляющие диоксигеназы ферменты (CCD) разрушают C 40 каротиноиды. Были определены четыре подсемейства, CCD1, CCD4, CCD7 и CCD8. Считается, что CCD7 и CCD8, участвуют в формировании стриголактона, растительного гормона, который подавляет разветвление побега [11].

3. Фенилпропаноиды

Летучие фенилпропаноиды, такие как фенилэтанол, фенилацетальдегид, бензальдегид, и бензилацетат, как правило, получены шикиматным путем (рис 3). Фенилпропаноидный путь также приводит к образованию других важных вторичных метаболитов винограда, в том числе, гидроксидинаматов, стильбенов, лигнининов, лигнанов, а также флавоноидов, которые включают катехины, лейкоантоцианидины, флаваноны, антоцианы и антоцианидины, флавонолы, флавоны и изофлавоны, флавонолы ауруны.

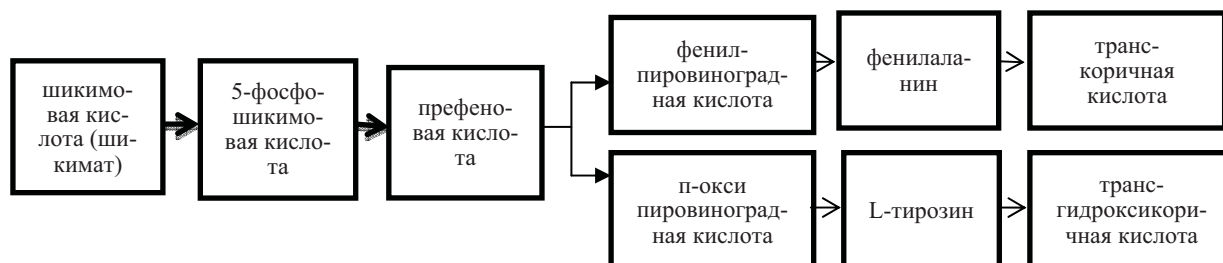


Рис. 3. Шикиматный путь биосинтеза фенольных соединений

Летучие фенилпропаноиды содержатся в гидролизатах гликозидов, которые выделяются из соков и вин. Так, они могут составлять от 10 до 20 % от общей гидролизованной летучей фракции сока Шардоне [9] и 51 % от общей гидролизованной фракции в вине Таннат. Они способствуют табачным и шоколадным нотам в сусле Каберне Совиньон и Мерло. Одним из наиболее интересных летучих фенилпропаноидов, полученных из винограда, является метилантранилат, который считается

ответственным за своеобразный «лисий» аромат и вкус сорта Конкорд (*Vitis labrusca*), а также может способствовать аромату Пино Нуар [12].

Более 50 летучих фенилпропаноидов были определены в дыму пиролизованной (поджаренной) древесины дуба. Различные фенилпропаноиды могут появляться в винограде вследствие воздействия дыма при полевых работах, и эти фенилпропаноиды также могут выделяться из нелетучих комплексов в виноградных соках и вине [13].



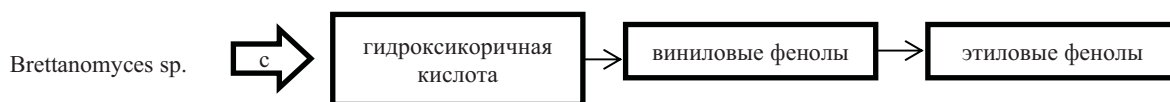


Рис. 4 Преобразование дрожжами ароматических кислот

Дрожжи вида *Saccharomyces cerevisiae* преобразовывают ароматические аминокислоты с получением замещенных фенилпропаноидов. Эти соединения с ароматами лепестков роз, цветочных и медовых, играют важную роль в аромате белого вина, так как они обычно находятся в концентрациях выше порога обнаружения. Вид *Brettanomyces sp.* и его спорообразующая форма *Dekkera* отвечают за образование этиловых фенолов (рис. 4). Этиловые фенолы считаются вредными для вина, обладают ароматом кожи и скотного двора.

4. Фурановые производные

Фурановые производные, в том числе фурфурол и 5-метилфурфурол, образуются при пиролизе углеводов во время обработки дуба или в процессе реакций Майяра при нагревании винограда и вина (рис. 5). Фурфуролы обеспечивают поджаренный, карамельный аромат вина, увеличивая общее восприятие интенсивности дуба, независимо от их низких пороговых значений.



Рис. 5 Механизм образования фурановых производных в вине

Сотолон (3-гидрокси-4,5-диметилфуран-2(5H)-он) – хиральный фуранон, отвечает за преждевременное старения аромата сухих белых вин, образован путем окислительной деградации аскорбиновой кислоты, которая может быть добавлена в качестве антиоксиданта в некоторые вина. Проме-

жуточная в этой реакции, 2-кетомасляная кислота (рис. 6), образуется и при спиртовом брожении, таким образом, взаимодействие кетокислоты с ацетальдегидом может объяснить присутствие в вине сотолон, даже в случае, если аскорбиновая кислота не использовалась.

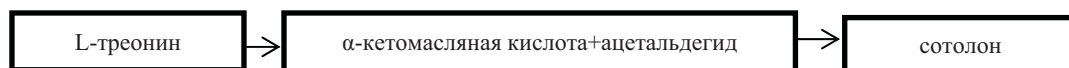


Рис. 6 Схема образования столонна с участием ацетальдегида

Один из наиболее важных производных фураноз – фуранеол, был впервые выявлен и определен в гибридных сортах *Vitis* (Бако, Виллар нуар), сортах *Vitis lambrusca* (Ной, Изабелла), сортах *Vitis vinifera* (Кариньян, Гевюрцтраминер). Недавние исследования итальянских сортов *Vitis vinifera* также показывают, что фуранеол важный для аромата Рефоско и Примитиво. И фуранеол, и гомофуранеол играют вспомогательную роль в передаче фруктовых и карамельных оттенков розовых вин [14].

5. Пиразины

3-алкил-2-метоксипиразины, в том числе 3-изобутил-2-метоксипиразин (IBMP), 3-изопропил-2-метоксипиразин (IPMP), и вторбутил-2-метоксипиразин (SBMP), привносят в вино оттенки болгарского перца, спаржи, или гороха.

Метоксипиразины играют важную роль в аромате, как сусла, так и вина таких сортов как Совиньон Блан, Каберне Совиньон, Каберне Фран, Мерло, и Карменер. Низкий уровень метоксипиразинов способствует сортовому характеру этих вин и является желательным для некоторых винных стилей.

Однако высокие уровни, как правило, считаются порочными. Метоксипиразины были найдены в концентрации ниже их порога восприятия в незрелом Пино Нуар, Шардоне, Рислинг.

Предполагают, что это ферментативное метилирование предшественников гидроксипиразина в метоксипиразины с помощью O-метилтрансфераз (OMT), является важным фактором в определении уровня накопления метоксипиразин в виноградной ягоде. Предполагаемые гены, в том числе VvOMT1 и VvOMT3, которые кодируют ферменты, способные к метилированию гидроксипиразинов, были идентифицированы в Каберне Совиньон. Ген VvOMT3 в частности, имеет высокое родство с субстратом изобутилового гидроксипиразина и был найден в ягодах Каберне Фран, Совиньон Блан, Мерло, Семильон, Фер, Руби Каберне, и Руссан [15].

Пиразины представляют особый интерес для исследователей винограда и вина из-за их низкого порога обнаружения и их корреляции с травяни-

тими ароматами в Каберне Совиньон и Совиньон Блан.

6. Летучие жирные кислоты, сложные эфиры и высшие спирты, полученные в процессе метаболизма сахаров и аминокислот

6.1 Жирные кислоты

Жирные кислоты с короткой цепью, которые потенциально способствуют аромату вина, включают изомасляную и изовалериановую с разветвленной цепью, масляную с прямой цепью, и пропановую кислоты. Изомасляная и изовалериановая кислоты были отмечены в качестве маркеров порчи *Brettanomyces bruxellensis* и, как считается, способны маскировать "Бретт-характер", относимый к 4-этилфенолу и 4-этигваяколу. В лучшем случае это пряные ароматы и запах кожи. При больших концентрациях – это запах скотного двора, в тяжелых случаях мокрая собака или даже нечистоты [16].

Жирные кислоты со средней длиной цепи, капроновая (C6), октановая (C8) и декановая (10), также влияют на аромат вина, и их концентрации зависят от анаэробных условий роста, состава су-

ла, сорта винограда, штамма дрожжей, температуры брожения и способа переработки. Жирные кислоты со средней длиной цепи связывают с медленным неинтенсивным брожением, так как они ингибируют деятельность дрожжей *S. cerevisiae* и некоторых бактерий.

6.1.1 Производные жирных кислот

Ряд спиртов с прямой цепью, альдегидов, кетонов, кислот, сложных эфиров, лактонов растений получены из жирных кислот в ходе α - или β -окисления (рис. 7). C₆-альдегиды и спирты, многие из которых, как считается, отвечают за "зеленый" аромат сула. C₆-соединения, как правило, формируются под действием полученной из винограда липоксигеназы (LOX), гидроперекись лиазы (HPL), (3Z)-(2E) эналь изомеразы и алкогольдегидрогеназы (ADH), которые синтезируются, активируются, и/или переходят при дроблении винограда. Эти C₆-соединения могут также действовать в качестве субстратов для производства дрожжами сложного эфира в процессе ферментации.

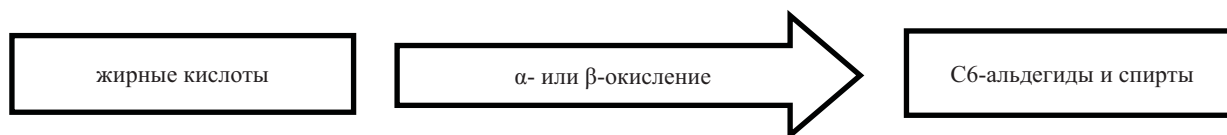


Рис. 7 Механизм образования C₆-альдегидов и спиртов

Другие важные соединения, полученные из винограда, которые происходят из жирных кислот – γ -(4) и δ -(5) лактоны, которые получены из соответствующих 4- или 5-гидрокси-карбоновых кислот. γ - и δ -лактоны были определены в вине. Тем не менее, их вклад в аромат вина до сих пор не подтвержден. Некоторые исследования связывают массовую концентрацию γ -ноналактона (кокосового альдегида) с ногами чернослива, как аромат выдержки красных вин, а другие работы посвящены корреляции между γ - и δ -лактонами и ароматом ботритизированных вин из Сотерн, Барсак, Лупьяк [17], Кампани (сладкие вина Фиано) [18] и Венгрии (Токай Асу) [19].

6.2 Сложные эфиры.

Эфиры представлены в наибольшей концентрации летучих соединений в алкогольных напитках, и они способствуют повышению сладко-фруктовых ароматов в винах. Например, в красных винах Бордо, массовые концентрации этилового пропаноата, этил-2-метилпропаноата и этил-2-

метилбутаноата – выше средних, обуславливают ароматы ежевики, в то время как этиловый бутаноат, этилгексаноат, этил октаноат, и этил 3-гидроксибутаноат отвечают за ароматы красных ягод. Кроме того, сложные эфиры фенилпропаноидов, в том числе этилциннамат, этилдигидроциннамат, и 2-фенилэтил ацетат в сочетании с линалолом были отмечены как маркеры спелых фруктов, меда и сладости в сухих красных винах.

Наиболее важные эфиры и ацетаты в вине – этиловые эфиры жирных кислот и, ацетаты, в том числе этилацетат, этилбутират, этилгексаноат, этилоктаноат, этиловый деканоат, гексилацетат, изоамиловый эфир уксусной кислоты, изобутилацетат, и фенилэтилацетат [15]. Эфиры, как правило, считаются продуктами метаболизма дрожжей из-за липидного метаболизма и ацетил-CoA. Формирование этилацетата *Saccharomyces cerevisiae* катализируется алкогольацетилтрансферазой I и II (AATase I и II) из двух субстратов, спирта и ацетил-CoA (рис. 8) [16].



Рис. 8 Механизм образования этиловых эфиров

Формирование этилового эфира *Saccharomyces cerevisiae* катализируется по крайней мере, двумя ацил-СоА: этанол О-ацилтрансферазами (АЕАТases), ЕЕВ1 и ЕНТ1 [20].

Этиловые эфиры жирных кислот со средней длиной цепи являются продуктом ферментокатализируемой реакции конденсации между ацил-СоА и этанолом. Эфиры также могут быть получены в ходе бактериального метаболизма и химических изменений. Например, этиллактат, как известно, непосредственно связан с концентрацией молочной кислоты, полученной в процессе яблочно-молочного брожения.

Ряд исследований наблюдали изменения концентрациях жирных кислот в вине во время созревания и хранения. Потеря фруктовых и цветочных ароматов в молодом белом вине при хранении связана с гидролизом ацетатов и эфиров. Более низкие температуры хранения (от 0 до 10 °С) приводят к замедлению гидролиза и удержанию фруктовых ароматов молодых вин [21].

6.3 Спирты.

Saccharomyces cerevisiae производит большинство высших спиртов в ходе метаболизма сахаров, вырабатывая прешественики α -кетокислот из пировиноградной кислоты и ацетил-СоА через цикл трикарбоновых кислот (цикл Кребса). Кроме того, высшие спирты образуются, путем аэробного и анаэробного дезаминирования аминокислот с последующим декарбокислированием и образованием аммиака и углекислого газа по схеме Эрлиха.

Высшие спирты с разветвленной цепью, в том числе изоамиловый спирт и изобутиловый спирт, синтезируются из аминокислот с разветвленной цепью и имеют ароматы виски/солод/пригорелый и винный/растворитель/горечь, соответственно. Ароматические аминокислоты, в том числе фенилаланин и тирозин, производят ароматические спирты, такие как фенилэтиловый спирт, который способствует следующим ароматам: мед, пряности, роза, сирень [16].

6.4 Летучие соединения, образующиеся при брожении

Массовая концентрация и вид ассимилированного азота в сусле играют важную роль в определении летучих метаболитов, продуцируемых дрожжами, поскольку он является значимым в формировании летучих жирных кислот, сложных эфиров и высших спиртов. Так как эти азотистые субстраты преимущественно переходят из винограда, летучие соединения, полученные от деятельности дрожжей, зависят от их вида, исходного состава азота в винограде. Это соответствует повышенному уровню высших спиртов и эфиров, полученных в процессе брожения винограда с высоким уровнем свободного азота в результате того, что выращены на почвах с азотистыми удобрениями.

Температура брожения также играет важную роль в формировании летучих соединений полу-

ченных от дрожжей, и влияет на сенсорные характеристики белых и красных вин. Различные штаммы дрожжей (и соответствующие генетические виды) влияют на летучие соединения, и впоследствии на аромат вина [22].

7. Летучие сернистые соединения

Первоначально летучие сернистые соединения были главным образом связаны с неприятными запахами, из-за таких молекул, как сероводород (H_2S), метил меркаптан (метантиол), этантиол и метионол. Однако, с открытием ряда летучих тиолов, стало известно, что некоторые соединения ответственны за ряд приятных ароматов в вине: травяной, фруктовый, минеральный, дымчатый и поджаренный [60]. Наиболее распространенными летучими соединениями серы в вине являются: H_2S , метантиол, диметилмеркаптаны (диметилсульфид, диметилдисульфид, диметилтрисульфид), метилтиоэфиры (S-метилтиоацетат, S-метил тиопропаноат и S-метил тиобутаноат), и тиолы (4-меркапто-4-метилпентан-2-он, 4 ММР; 3-меркаптогексан-1-ол, 3МН и 3-меркаптогексил ацетат, 3 МНА) [23].

Сероводород может быть получен в процессе жизнедеятельности дрожжей *S. cerevisiae*, в результате реакций дезаминирования или переаминирования (цистеина и глутатиона), содержащих серу, в ходе восстановления элементарной серы, или восстановления сульфита или сульфата. Образование сероводорода варьируется в зависимости от штаммов дрожжей и вида азота в сусле. Обычно добавление азота, в виде аминокислот, за исключением цистеина, или аммония, уменьшает образование дрожжами H_2S . Источники азота являются прешествениками для синтеза О-ацетилсерина или О-ацетилгомосерина, которые играют важную роль в синтезе цистеина, метионина, глутатиона [24]. Активность О-ацетилсерин/О-ацетилгомосерин сульфогидролазы (фермента, который отвечает за снижение серы в органических соединениях) не является единственным фактором, важным для снижения образования H_2S , так активность в составе ферментов, участвующих в синтезе О-ацетил-L-гомосерин и гомоцистеина может помочь уменьшить образование H_2S *S. Cerevisiae* [25].

Диметилсульфид (DMS) образуется из таких прешествеников, как метионин и цистеин, и отвечает за такие ароматические дескрипторы как маслины, трюфель, подлесок в винах Сира, а также может повысить фруктовый аромат красных вин. Тем не менее, DMS, как правило, не считается положительным соединением в аромате белых вин, так как он усиливает ароматы спаржи, кукурузы и патоки, хотя это можно рассматривать как усложнение общего аромата. DMS, метионол, диэтиловый сульфид и диэтиловый дисульфид увеличиваются в вине с возрастом и с повышением температуры, что может привести к появлению ароматов выдержанных вин.

Полифункциональные тиолы (4 ММР, 3 МН и 3 МНА) придают приятные фруктовые ароматы ряду сортов, в том числе Шойребе, Совиньон Блан, Гевюрцтраминер, Рислинг, Коломбар, Пти Мансенг, Семильон, Каберне Совиньон, Мерло [26]. Полифункциональные тиолы считают важными для сортовых особенностей аромата вина, которые отличаются низкими порогами обнаружения [23]. Тиолы сформированы из цистеин конъюгатов и предшественников глутатиона. Обнаружено, что глутатион-сопряженных 3 МН диастереомер в сусле Совиньон Блан, Рислинг, Шардоне и Пино Гри в несколько раз больше, чем их коллег цистеиновых конъюгатов. Сусло Совиньон Блан как правило, имеет самые высокие концентрации изученных тиолов [27].

Сопряженные предшественники тиолов образуются в винограде, высокие концентрации отмечаются в кожице ягоды, но мало что известно о механизмах, участвующих в их биосинтезе. Фрагмент глутатиона может быть сопряжен с C_6 -альдегидом, (Е)-2-гексеналем, который ферментативно с помощью алкогольдегидрогеназы восстанавливается в спирт. Виноград может содержать 3-S-цистеинилглицингексан-1-ол, промежуточное соединение в катаболизме глутатионовых конъюгатов в цистеиновые. Предшественники цистеиновых конъюгатов 4 ММР, 4-меркапто-4-метилпентан-2-ол (4 ММРОН), и 3 МН в Совиньон Блан накапливаются в ходе созревания винограда, и их концентрация может изменяться в зависимости от места расположения виноградника. Интересно, что отличия в массовых концентрациях тиолов, связанные с местом расположения виноградника, могут внести свой вклад в отдельный региональный стиль вин (например, Марлборо Новой Зеландии) [28].

Дрожжи имеют ограниченную и разную способность высвобождать полифункциональные тиолы из своих предшественников в процессе брожения. Штаммы дрожжей, имеющих углерод-серную β -лиазную активность высвобождают полифункциональные тиолы во время брожения. Поскольку уровень углерод-серной β -лиазной активности изменяется в зависимости от штамма дрожжей, селекция дрожжей может быть использована, в частности, для управления содержанием полифункциональных тиолов в вине [29].

3-меркаптогексан-1-ол быстро уменьшается в красных винах, хранящихся в дубе, так как соединение легко окисляется и вступает в реакцию с хинонами [23].

Серосодержащие фураны – еще одна группа приятно пахнущих тиолов, которые включают 2-метил-3-фурантиол и 2-фуранметанэтиол. Они образуются в процессе обжига древесины и могут привести к ароматам обжаренного кофе выдержанных вин, в том числе Совиньон Блан, Шардоне, Мерло, Каберне Фран и Каберне Совиньон, и сладких вин Пти Мансенг [29].

8. Ароматические гликозилированные предшественники

Гликозилированные предшественники аромата состоят из глюкопиранозила (углеводного фрагмента) и агликона (неуглеводного фрагмент), соединенных β -гликозидной связью. В винограде дисахаридные формы α -L-арабинофуранозил, α -L-рамнопиранозил, β -Дксилопиранозил, β -D-апиофуранозил или β -D-глюкопиранозил соединены с глюкозой в положении 6.

Ароматические гликозиды являются важным резервом аромата вина [30]. Этот ароматический резерв либо эволюционирует с течением времени из-за медленного гидролиза кислоты, или может быть освобожден от применения экзогенных грибковых гликозидаз [31]. Например, норизопреноиды 1,1,6-триметил-2-дигидронафталин (TDN) и изомеры витиспирана происходят от гликозидных предшественников, и, как правило, находятся в винах Рислинг, которые были подвержены бутылочной выдержке и/или нагреванию [31-32].

Высвобождение ароматических веществ из гликозилированных предшественников обусловлено воздействием гликозидаз виноградного сырья. Гликозидазные ферменты винограда находятся в соке ягоды [32], и имеют характеристики, аналогичные ферментам *S.cerevisiae*. Деятельность β -гликозидаз, α -рамнозидаз и α -арабинозидаз *Saccharomyces*, увеличивается во время фазы экспоненциального роста дрожжей (в первые 24 часа брожения) и быстро уменьшается в течение следующих трех суток. Гликозидазная активность подвержена влиянию pH, температуры и присутствию этанола, глюкозы, фенолов, полифенолов и катионов. Следовательно, воздействие гликозидаз на высвобождение ароматических молекул из предшественников, зависит от стабильности и активности этих ферментов в сусле или вине. Внутриклеточный pH дрожжей (от 5,0 до 6,0) очень благоприятен для гликозидазной стабильности дрожжей. В отличие β -гликозидазная активность *S.cerevisiae* снижается на 90 % при pH 3,0 (по аналогии с pH сусла или вина) через 90 минут [31]. Такое снижение активности наблюдалось также в β -гликозидазе винограда. Также наблюдалось, что β -гликозидаза найденная в *Debaryomyces hansenii*, обладает такой же активностью, что и гликозидаза *Saccharomyces*, за исключением того, что она устойчива к pH вина. Кроме того, β -гликозидазы, полученные из *Aspergillus niger*, обычно ассоциируемые с *Botrytis cinerea*, теряют только ~ 20 % своей активности в аналогичных условиях, предположительно, что они тоже относительно стабильны к pH сусла и вина [31].

Эндогенные гликозидазы имеют плохую стабильность в сусле и вине из-за низкого pH. Способность выделять конъюгированные ароматические соединения значительно подавляется за счет массовой концентрации спирта. В отличие от этого,

экзогенные глюкозидазы более стабильны к рН сула и почти не ингибируются этанолом, но их активность подавляется глюкозой. Таким образом, применение ферментных препаратов для сухих вин или замедление кислотного гидролиз во время созревания вина [30] может иметь важные последствия для формирования окончательного ароматического профиля вина.

Выводы

Определить химическую природу сортового аромата вина крайне сложно. Современные методы извлечения не должны влиять на форму изучаемых соединений, но, кроме того, эти соединения должны содержаться в таких концентрациях, чтобы возможно было их выделить и идентифицировать.

Изучение упрощается, если как в свежем винограде, так и в вине соединения содержатся в летучей форме. К сожалению, часто ароматические соединения существуют в винограде в нелетучей форме; они высвобождаются только во время дробления винограда, вследствие активности дрожжей, или во время старения.

На сегодняшний день даже при наличии современных точных инструментов анализа обнаружение некоторых групп ароматических соединений представляет собой большую сложность. Многолетние работы по исследованию сортовых ароматов винограда должны быть продолжены для изучения всех взаимосвязей и особенностей химических соединений в системе «виноград-вино».

Список литературы:

1. Scheele C. W., De Morveau C. P. G. Mémoires De Chymie, Parts 1-2 (1785). – 2009.
2. Polášková P., Herszage J., Ebeler S. E. Wine flavor: chemistry in a glass //Chemical Society Reviews. – 2008. – Т. 37. – №. 11. – С. 2478-2489. – DOI: 10.1039/B714455P
3. Noble A. C., Ebeler S. E. Use of multivariate statistics in understanding wine flavor //Food Reviews International. – 2002. – Т. 18. – №. 1. – С. 1-20. – DOI:10.1081/FRI-120003414
4. Пономарев Д.А., Фёдорова Э.И. Основы химии терпенов: Учебное пособие. //Сыктывкар: СЛИ. – 2014.
5. Pezzuto J. M. Grapes and human health: a perspective //Journal of agricultural and food chemistry. – 2008. – Т. 56. – №. 16. – С. 6777-6784. – DOI: 10.1021/jf800898p
6. Mateo J. J., Jiménez M. Monoterpenes in grape juice and wines //Journal of Chromatography A. – 2000. – Т. 881. – №. 1. – С. 557-567. – DOI:10.1016/S0021-9673(99)01342-4
7. Parker M. et al. Identification and quantification of a marker compound for 'pepper' aroma and flavor in shiraz grape berries by combination of chemometrics and gas chromatography-mass spectrometry //Journal of agricultural and food chemistry. – 2007. – Т. 55. – №. 15. – С. 5948-5955. – DOI: 10.1021/jf0705320
8. Sefton M. A., Francis I. L., Williams P. J. The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis //American Journal of Enology and Viticulture. – 1993. – Т. 44. – №. 4. – С. 359-370. – ISSN 0002-9254
9. Mendes-Pinto M. M. Carotenoid breakdown products the—norisoprenoids—in wine aroma //Archives of Biochemistry and Biophysics. – 2009. – Т. 483. – №. 2. – С. 236-245. – DOI:10.1016/j.abb.2009.01.008
10. Janusz A. et al. (E)-1-(2, 3, 6-Trimethylphenyl) buta-1, 3-diene: a potent grape-derived odorant in wine //Journal of agricultural and food chemistry. – 2003. – Т. 51. – №. 26. – С. 7759-7763. – DOI: 10.1021/jf0347113
11. Ruyter-Spira C. et al. The biology of strigolactones //Trends in plant science. – 2013. – Т. 18. – №. 2. – С. 72-83. – DOI:10.1016/j.tplants.2012.10.003
12. Wang J., Luca V. D. The biosynthesis and regulation of biosynthesis of Concord grape fruit esters, including 'foxy' methylanthranilate //The Plant Journal. – 2005. – Т. 44. – №. 4. – С. 606-619. – DOI: 10.1111/j.1365-3113X.2005.02552.x
13. Kennison K. R. et al. Smoke-derived taint in wine: the release of smoke-derived volatile phenols during fermentation of Merlot juice following grapevine exposure to smoke //Journal of agricultural and food chemistry. – 2008. – Т. 56. – №. 16. – С. 7379-7383. – DOI: 10.1021/jf800927e
14. De Pinho P. G., Bertrand A. Analytical determination of furaneol (2, 5-dimethyl-4-hydroxy-3 (2H)-furanone). Application to differentiation of white wines from hybrid and various Vitis vinifera cultivars //American journal of enology and viticulture. – 1995. – Т. 46. – №. 2. – С. 181-186. – ISSN 0002-9254
15. Dunlevy J. D. et al. Two O-methyltransferases involved in the biosynthesis of methoxypyrazines: grape-derived aroma compounds important to wine flavour //Plant molecular biology. – 2010. – Т. 74. – №. 1-2. – С. 77-89. – DOI: 10.1007/s11103-010-9655-y
16. Francis I. L., Newton J. L. Determining wine aroma from compositional data //Australian Journal of Grape and Wine Research. – 2005. – Т. 11. – №. 2. – С. 114-126. – DOI: 10.1111/j.1755-0238.2005.tb00283.x
17. Sarrazin E., Dubourdieu D., Darriet P. Characterization of key-aroma compounds of botrytized wines, influence of grape botrytization //Food chemistry. – 2007. – Т. 103. – №. 2. – С. 536-545. – DOI:10.1016/j.foodchem.2006.08.026
18. Genovese A. et al. Sensory properties and aroma compounds of sweet Fiano wine //Food Chemistry. – 2007. – Т. 103. – №. 4. – С. 1228-1236. – DOI:10.1016/j.foodchem.2006.10.027
19. Miklósy É., Kerényi Z. Comparison of the volatile aroma components in noble rotted grape berries from two different locations of the Tokaj wine district in Hungary //Analytica Chimica Acta. – 2004. – Т. 513. – №. 1. – С. 177-181. – DOI:10.1016/j.aca.2003.11.087
20. Saerens S. M. G. et al. Production and biological function of volatile esters in Saccharomyces cerevisiae //Microbial biotechnology. – 2010. – Т. 3. – №. 2. – С. 165-177. – DOI: 10.1111/j.1751-7915.2009.00106.x
21. Pérez-Coello M. S. et al. Influence of storage temperature on the volatile compounds of young white wines //Food Control. – 2003. – Т. 14. – №. 5. – С. 301-306. – DOI:10.1016/S0956-7135(02)00094-4

22. Richter C. L. et al. Comparative metabolic footprinting of a large number of commercial wine yeast strains in Chardonnay fermentations //FEMS yeast research. – 2013. – Т. 13. – №. 4. – С. 394-410. – DOI: 10.1111/1567-1364.12046
23. Dubourdieu D., Tominaga T. Polyfunctional thiol compounds //Wine chemistry and biochemistry. – Springer New York, 2009. – С. 275-293. – DOI: 10.1007/978-0-387-74118-5_15
24. Giudici P., Kunkee R. E. The effect of nitrogen deficiency and sulfur-containing amino acids on the reduction of sulfate to hydrogen sulfide by wine yeasts //American Journal of Enology and Viticulture. – 1994. – Т. 45. – №. 1. – С. 107-112. – ISSN: 0002-9254
25. Winter G. et al. Effects of rehydration nutrients on H₂S metabolism and formation of volatile sulfur compounds by the wine yeast VL3 //AMB express. – 2011. – Т. 1. – №. 1. – С. 1-11. – DOI:10.1186/2191-0855-1-36
26. Tominaga T. et al. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several Vitis vinifera grape varieties //American Journal of Enology and Viticulture. – 2000. – Т. 51. – №. 2. – С. 178-181. – ISSN: 0002-9254
27. Capone D. L. et al. Analysis of precursors to wine odorant 3-mercaptohexan-1-ol using HPLC-MS/MS: resolution and quantitation of diastereomers of 3-S-cysteinylhexan-1-ol and 3-S-glutathionylhexan-1-ol //Journal of agricultural and food chemistry. – 2010. – Т. 58. – №. 3. – С. 1390-1395. – DOI: 10.1021/jf903720w
28. Peña-Gallego A. et al. S-Cysteinylated and S-glutathionylated thiol precursors in grapes. A review //Food Chemistry. – 2012. – Т. 131. – №. 1. – С. 1-13. – DOI:10.1016/j.foodchem.2011.07.079
29. Swiegers J. H., Pretorius I. S. Modulation of volatile sulfur compounds by wine yeast //Applied Microbiology and Biotechnology. – 2007. – Т. 74. – №. 5. – С. 954-960. – DOI: 10.1007/s00253-006-0828-1
30. Günata Z. et al. Role of enzymes in the use of the flavour potential from grape glycosides in winemaking //Progress in flavour precursor studies. – 1993. – Т. 3. – С. 219-234.
31. Aryan A. P. et al. The properties of glycosidases of Vitis vinifera and a comparison of their β -glucosidase activity with that of exogenous enzymes. An assessment of possible applications in enology //American Journal of Enology and Viticulture. – 1987. – Т. 38. – №. 3. – С. 182-188. – ISSN: 0002-9254
32. Delcroix A. et al. Glycosidase activities of three enological yeast strains during winemaking: effect on the terpenol content of Muscat wine //American Journal of Enology and Viticulture. – 1994. – Т. 45. – №. 3. – С. 291-296. – ISSN: 0002-9254

УДК 664.786.8.083: [636.087:636.5]

DOI 10.15673/2073-8684.30/2015.38427

ВИКОРИСТАННЯ ЕКСТРУЗІЇ ПРИ ПЕРЕРОБЦІ НЕТРАДИЦІЙНОЇ СИРОВИНИ

Єгоров Б.В. доктор технічних наук, професор*

E-mail: bogdan@onaft.edu.ua

Кузьменко Ю.Я. аспірант*

*Кафедра технології комбикормів і біопалива

Одеська національна академія харчових технологій

вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039

E-mail: nechitailo.yulya@mail.ru

Анотація. Розглянуто питання утилізації побічного продукту виробництва пробіотиків (культурального осаду) для сільськогосподарської птиці. Для утилізації побічного продукту запропоновано отримання кормової добавки, що передбачає екструдкування культурального осаду в суміші з зерновими компонентами.

Досліджено вплив теплової обробки, а саме процесу екструдкування, на фізико-хімічні властивості кормової добавки. Встановлено, що проведення процесу екструдкування не тільки не погіршує якість кормової добавки, але й значно покращує фізичні властивості, збільшує перетравність поживних речовин ферментами шлунково-кишкового тракту птиці, а також значно поліпшує санітарні властивості добавки. Проведення процесу екструдкування дозволило зменшити масову частку вологи кормової добавки на 38,8 %.

Розроблено рекомендації щодо використання отриманого продукту в кормовиробництві у вигляді кормової добавки. Детально вивчено й обґрунтовано оптимальний склад кормової добавки, режими виробництва та її фізико-технологічні властивості.

Ключові слова: екструдкування, кормова добавка, коефіцієнт варіації, культуральний осад.

Аннотация. Рассмотрены вопросы утилизации побочного продукта производства пробиотиков (культурально-го осадка) для сельскохозяйственной птицы. Для утилизации побочного продукта предложено получение кормовой добавки, предусматривающее экструмирование культурального осадка в смеси с зерновыми компонентами.

Исследовано влияние тепловой обработки, а именно процесса экструмирования, на физико-химические свойства кормовой добавки. Установлено, что проведение процесса экструмирования не только не ухудшает качество кормовой добавки, но и значительно улучшает физические свойства, увеличивает переваримость питательных веществ ферментами желудочно-кишечного тракта птицы, а также значительно улучшает санитарные свойства добавки. Проведение процесса экструмирования позволило уменьшить массовую долю влаги кормовой добавки на 38,8 %.

Разработаны рекомендации по использованию полученного продукта в кормопроизводстве в виде кормовой добавки. Детально изучен и обоснован оптимальный состав кормовой добавки, режимы производства и физико-технологические свойства.