УЧЕБНИКИ ДЛЯ ВУЗОВ

З. Н. КИШКОВСКИЙ, И. М. СКУРИХИН

ХИМИЯ ВИНА

З. Н. КИШКОВСКИЙ, И. М. СКУРИХИН ХИМИЯ ВИНА

УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

З. Н. КИШКОВСКИЙ, И. М. СКУРИХИН

ХИМИЯ ВИНА

ИЗДАНИЕ 2-е ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
технологических специальностей
высших учебных заведений

МОСКВА ВО «АГРОПРОМИЗДАТ» 1988

ББК 36.87
К 38
УДК 663.2:54(07)

Рецензент: кафедра «Технология виноделия» Кишиневского политехнического института им. С. Лазо (канд. техн. наук, доц. А. П. Балануцэ).

Кишковский З. Н., Скурихин И. М.

К 38 Химия вина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Аг
промиздат, 1988. — 254 с.: ил. — (Учебники и учеб. по
бия для студентов вузов).

ISBN 5-10-000130-5

В учебнике приведены современные (первое издание вышл
1976 г.) данные о соединениях, входящих в состав винограда, сус
и вина, показано их технологическое значение. Рассмотрены осн
ные химические процессы, проходящие при переработке винограда
пути направленного управления ими на разных этапах изготовлени
вин. Показано влияние продуктов этих процессов на формировани
специфических особенностей разных типов вин.

Для студентов вузов пищевой промышленности, обучающихся по
специальности 1005.

К $\frac{2908000000-222}{035(01)-88}$ КБ—53—23—87 ББК 36.87

ISBN 5-10-000130-5

© Издательство «Пищевая промышленность», 1976
© ВО «Агропромиздат», 1988, с изменениями

ОТ АВТОРА

После выхода в свет первого издания «Химия вина» прошло более 10 лет. За этот период появилось много новых работ, позволивших значительно расширить существующие представления о химическом составе винограда и вина, роли процессов, проходящих на различных этапах изготовления вина. Данное обстоятельство потребовало существенно переработать учебник, внести новые сведения практически во все его разделы. Так, заново написаны глава «Формирование органолептических ка- еств вин», разделы «Неферментативные окислительно-восста-овительные процессы», «Липиды». Значительно переработаны лавы «Углеводы», «Фенольные соединения», «Ферменты», «Ми-еральные вещества», «Брожение». При переработке учебника авторы стремились подчеркнуть технологическое значение со-ставных элементов винограда и вина, их роль в процессах фор-ирования специфических особенностей вин. Эти процессы в ьшинстве своем идентичны на всех этапах изготовления ви-однако глубина их прохождения должна быть четко регла-ирована применительно к каждому типу вин. Чрезмерная сивность, допустимая в одном случае, может привести к типичности вина в другом, интенсифицировать прохож-этапов его развития, ускорить отмирание.

вторы выражают искреннюю благодарность рецензенту техн. наук А. П. Балануцэ за ценные замечания и помощь.

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей химии вина — науки о химическом составе винограда и его превращениях в процессе переработки на вино — является научное обоснование технологических процессов, организация и осуществление контроля за их прохождением, создание новой технологии. Химия вина с помощью современных методов изучает сущность процессов, составляющих основу изготовления вин, что позволяет наиболее правильно обосновывать выбор оптимальных режимов и создавать новые прогрессивные технологические схемы, совершенствовать существующие.

Важным звеном в решении этой задачи является организация четкого контроля за ходом технологических процессов, качеством сырья и готовой продукции. Такой контроль наиболее эффективен только при использовании современных методов анализа. Непрерывное совершенствование существующих методов анализа, их унификация, создание новых аналитических методов являются залогом решения технологических задач. Вот почему Международная организация виноградарства и виноделия (МОВ) большое внимание обращает на разработку единых методов анализа. Их повсеместное применение позволит получать сопоставимые результаты аналитических исследований.

Наряду с развитием методов химических и биохимических исследований постоянно совершенствуются и методы анализа вин. Широкое распространение в виноделии при научных исследованиях нашли хроматографические методы анализа (бумажная, тонкослойная, газожидкостная хроматография), электрофорез, гель-фильтрация, спектрофотометрия, полярография, а также ядерно-магнитный резонанс, радиоактивные изотопы. Все это привело к тому, что значительно расширились наши представления о химическом составе винограда и вина. В настоящее время в этих продуктах обнаружено и идентифицировано более 400 химических соединений, относящихся к разным классам.

Химия вина (энохимия) — относительно молодая наука. Если виноделие существует много веков, то обстоятельные химические исследования винограда и вина были начаты только во второй половине прошлого века. Первые наиболее важные работы в области виноделия, посвященные изучению процессов брожения, болезней вина, роли кислорода при созревании вин, были проведены Л. Пастером (1866 г.).

Значительный вклад в развитие химии вина внесли советские ученые. Под руководством академиков А. И. Опарина и Н. М. Сисакяна проведены экспериментальные исследования, позволившие установить важные закономерности биохимических процессов, проходящих при созревании винограда и изготовлении вин. Существенный вклад в энохимию сделан А. М. Фроловым-Багреевым, Н. Н. Простосердовым, М. А. Герасимовым, Г. Г. Агабальянцем, В. И. Ниловым, А. А. Преображенским, А. Д. Лашхи. Работы С. В. Дурмишидзе, А. К. Родопуло, Н. Ф. Саенко, И. А. Егорова, А. А. Мержаниана, Е. Н. Датунашвили, Г. Г. Валуйко, С. П. Авакянца, Н. А. Мехузла, А. Ф. Писарницкого, Ю. А. Жеребина, Ц. Л. Петросян, В. Н. Ежова, В. И. Зинченко, Л. А. Муджири и др., посвященные изучению составных веществ винограда и их превращений в ходе технологических процессов, позволили научно обосновать технологию производства разных типов вин, шампанского, коньяка, создать новые, более прогрессивные технологические схемы.

Таким образом, химия вина является прикладной наукой, необходимой для правильного решения практических задач, стоящих перед винодельческим производством.

I часть

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВИНОГРАДА И ВИНА

Химический состав винограда и вина включает соединения, представляющие разные классы, — углеводы, органические кислоты, фенольные, азотистые, минеральные и другие вещества. В виноградной грозди (ягодах и гребнях) эти соединения распределены неравномерно. Например, сахара сосредоточены в соке ягоды; фенольные соединения — в кожице винограда, гребнях и семенах; ароматические соединения — в кожице. В процессе переработки винограда они переходят в вино, а также претерпевают сложные превращения и служат источником образования новых соединений. Эти превращения зависят от технологии, поэтому различные типы вин, полученные из одного и того же сорта винограда, будут различаться по химическому составу.

Глава 1. УГЛЕВОДЫ

В состав углеводов винограда и вина входят моносахариды и полисахариды. Они образуются при фотосинтезе, главным образом в зеленых ягодах и листьях.

Моносахариды

Моносахариды (монозы) представляют собой полиоксиальдегиды или полиоксикетоны, являются твердыми веществами, способны кристаллизоваться. Они гигроскопичны, легко растворимы в воде, плохо — в спирте. В эфире моносахариды не растворяются. Поскольку моносахариды хорошо растворимы в воде, то многие труднорастворимые вещества, соединяясь с ними, увеличивают свою растворимость и способность к передвижению в растении. Некоторые вещества, токсичные для живой клетки, при соединении с сахарами становятся более нейтральными.

Растворы моносахаридов характеризуются оптической активностью, которая после приготовления раствора может меняться до установления равновесия между различными таутомерными формами (мутаротация). В твердом состоянии моносахариды находятся в виде циклических форм. Все моносахариды имеют более или менее сладкий вкус. Они способны окис-

Таблица 1

Моносахарид	Виноград (сусло)		Вино	
	белый	красный	белое	красное
	Пентозы			
L-Арабиноза	0,2—0,8	0,4—1,5	0,2—0,7	0,4—1,4
D-Ксилоза	0,03—0,10		0,03—0,4	
	Гексозы			
D-Глюкоза	До 250		0,2—0,8 (сухое)	
D-Фруктоза	До 120		1—2 (сухое)	

ляться. При слабом окислении альдоз в кислой среде, когда окисляется только альдегидная группа, получаются альдоновые кислоты. При более энергичном окислении окисляется и первичная спиртовая группа и из альдоз образуются двухосновные оксикислоты. У моносахаридов при окислении только первичной спиртовой группы (при защите альдегидной группы) образуются уроновые кислоты.

При окислении в щелочной среде моносахариды расщепляются с образованием ряда продуктов, в том числе легко окисляемых. Поэтому они являются сильными восстановителями в щелочной среде. При восстановлении фелинговой жидкости выделяется меди (I) оксид, а при восстановлении в аммиачных растворах нитрата серебра — металлическое серебро. Восстановление моносахаридов приводит к образованию соответствующих многоатомных спиртов. При реакции с кислотами моносахариды могут образовывать сложные эфиры. Фосфорные эфиры сахаров участвуют в обмене веществ. Важным свойством моносахаридов является их способность образовывать гликозиды.

В природе моносахариды широко распространены как в свободном состоянии, так и в виде полисахаридов. Из моносахаридов в винограде и вине преобладают пентозы и гексозы (табл. 1, в г/дм^3).

ПЕНТОЗЫ

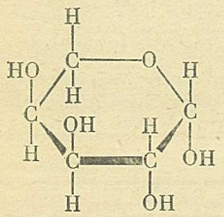
В растениях пентозы содержатся в свободном состоянии в небольших количествах. В основном они являются составными частями сложных полисахаридов — пентозанов, а также растительных камедей.

Пентозам присущи все характерные реакции моносахаридов — они восстанавливают фелингову жидкость, при взаимодействии с фенилгидразином образуют озазоны, способны давать эфиры, а также гликозиды. При восстановлении пентоз получаются соответствующие пятиатомные спирты (например, арабит и ксилит).

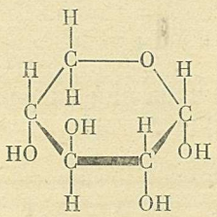
В отличие от гексоз пентозы дрожжами не сбраживаются. Поэтому при количественных определениях в вине гексоз методами, в которых используется фелингова жидкость, пентозы обусловливают получение завышенных результатов.

Характерной общей реакцией на пентозы является реакция образования фурфурола при отнятии от пентозы трех молекул воды. Реакция проводится при нагревании с умеренно разбавленной соляной или серной кислотой. Фурфурол — жидкость с приятным запахом «корочки ржаного хлеба». Он образуется при действии на пентозы не только минеральных, но и органических кислот, однако реакция с органическими кислотами проходит медленнее.

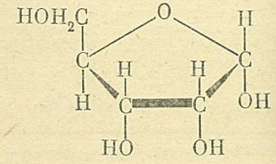
Из пентоз, обнаруженных в винограде и вине, преобладают L-арабиноза и D-ксилоза:



β-Пиранозная форма L-Арабинозы



α-Пиранозная форма D-Ксилозы



α-Фуранозная форма D-Рибозы

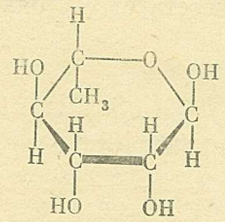
L-Арабиноза. Входит в состав камедей, слизей, пектиновых веществ и гемицеллюлоз. В свободном состоянии в растениях встречается редко; входит в состав дисахаридов, гликозидов, полисахаридов (пектиновые вещества, гемицеллюлозы, камеди, слизи).

В водорастворимых полисахаридах винограда содержится 35,03—52,84% арабинозы. Гидролиз водорастворимых полисахаридов под действием ферментов ягоды является основным источником образования арабинозы в сусле и вине. В коньячном спирте она образуется в результате гидролиза древесины дуба. Арабиноза входит в состав полисахаридов, вызывающих коллоидные помутнения вин, а также некоторых антоцианов.

D-Ксилоза (древесный сахар). Обнаруживается не во всех винах. В винограде ее содержится мало. Она входит в состав ксиланов, камедей и слизей. Проявляет типичные свойства альдопентоз, окисляясь, образует ксилоновую кислоту, при восстановлении — ксилит. В столовых винах D-ксилоза обнаруживается в следах, в крепких винах и коньяке ее больше. В водорастворимых полисахаридах содержится в пределах 4,04—10,91%, в гемицеллюлозах — 23,1—52,6%, целлюлозе — 0—6,5% суммы углеводов. Не сбраживается винными дрожжами, при нагревании распадается до фурфурола, участвует в реакции меланоидинообразования.

В небольших количествах в винах найдены и другие пентозы — D-дезоксирибоза и D-рибоза. Они входят в состав нуклеиновых кислот и некоторых других биологически активных веществ. В вино переходят из дрожжей.

В отдельных винах иногда обнаруживается L-рамноза, относящаяся к метилпентозам:



α-Пиранозная форма L-Рамнозы (L-6-дезоксиманнозы)

Она является 6-дезоксиманнозой, входит в состав ряда гликозидов и может появиться в результате их гидролиза. Содержание рамнозы в виноградном сусле не превышает 0,05 г/дм³.

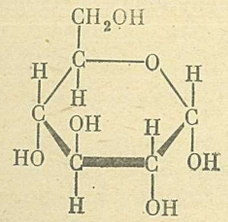
В красных винах пентоз обычно содержится почти в 2 раза больше, чем в белых. Такое обогащение вин пентозами происходит вследствие гидролиза пентозанов, содержащихся в твердых частях ягоды и гребнях. Источником пентоз в винах могут служить и дубовые емкости. Потенциальным источником образования пентоз в вине могут быть также глюкопротеины, аминосахара, пигменты винограда.

ГЕКСОЗЫ

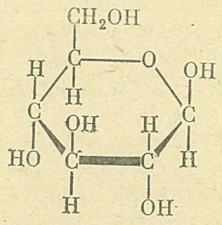
В отличие от пентоз гексозы в свободном состоянии встречаются в природе более часто и в больших количествах. В винограде находят главным образом D-глюкозу и D-фруктозу.

D-Глюкоза (виноградный сахар, декстроза). Содержится также в пчелином меде и плодах. D-Глюкоза представляет собой альдегидоспирт.

Водные растворы глюкозы наряду с альдегидной формой — оксоформой — всегда содержат таутомерные циклические (полуацетальные) ее формы (фуранозную и пиранозную), т. е. α- и β-D-глюкозу:



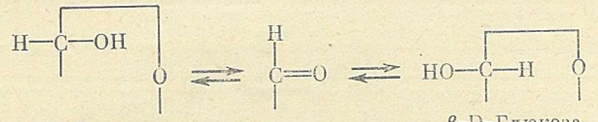
α-D-Глюкопираноза



β-D-Глюкопираноза

При этом количество нециклической формы составляет лишь около 1%.

В связи с разным удельным вращением α-($[\alpha]^{20}_D = +110{,}1°$) и β-D-глюкозы ($[\alpha]^{20}_D = +19{,}3°$) обе формы в водных растворах подвергаются мутаротации. При этом устанавливается конечное удельное вращение $[\alpha]^{20}_D = +52{,}5°$, которое в дальнейшем не изменяется и соответствует состоянию равновесия между α- и β-формами:



α-D-Глюкоза β-D-Глюкоза

Кристаллическая D-глюкоза обычно является α-формой. Она представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. В зависимости от условий кристаллизации D-глюкоза может быть получена в виде безводных кристаллов при кристаллизации из метилового спирта или с одной молекулой воды при кристаллизации из водных растворов.

D-Глюкоза хорошо растворима в воде и дает пересыщенные растворы. Так, в 100 частях воды при температуре 0,5 °С растворяется 54 части глюкозы, при 15 °С—81,7, при 30 °С—120, при 50 °С—243,8. При этом растворимость β-формы несколько выше. В спирте D-глюкоза растворяется плохо (0,3 г в 100 г спирта при температуре 15 °С), нерастворима в эфире.

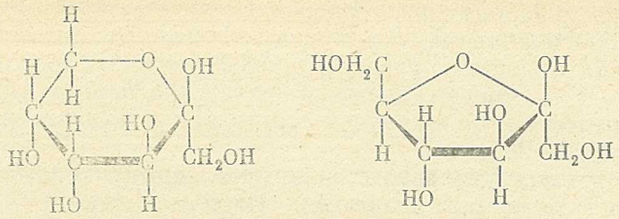
Слабые окислители окисляют D-глюкозу в глюконовую кислоту $COOH\ (CHOH)_4CH_2OH$, более сильные окислители дают сахарную кислоту $COOH\ (CHOH)_4COOH$. При восстановлении D-глюкозы образуется шестиатомный спирт D-сорбит. Нагревание глюкозы в растворах минеральных кислот приводит к потере трех молекул воды и образованию оксиметилфурфурола.

Последний, являясь веществом нестойким, в дальнейшем разлагается на левулиновую и муравьиную кислоты.

D-Глюкоза устойчива к действию кислорода в нейтральных или слабокислых растворах. В щелочной среде при действии кислорода она разрушается. D-Глюкоза хорошо сбраживается дрожжами. В винограде содержание ее вместе с D-фруктозой составляет 10—30% и более.

D-Фруктоза (плодовый сахар, левулоза). Содержится также в пчелином меде, плодах. D-Фруктоза является кетоспиртом, в водных растворах найдена в кетонной (оксоформе), а также циклической — α- и β-фруктопиранозной и α- и β-фруктофуранозной формах, приведенных на с. 11.

Фруктофуранозу иногда называют γ-фруктозой. Фруктофураноза входит в состав полисахаридов и гликозидов. В кристаллическом состоянии D-фруктоза находится в β-форме. Удельное вращение ее водных растворов после установления равновесия



β-D-Фруктопираноза β-D-Фруктофураноза

$[\alpha]^{20}_D = -93°$. Явление мутаротации выражено слабо. D-Фруктоза кристаллизуется из концентрированных водных растворов с трудом и образует кристаллы состава $2C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. Из спирта кристаллизуется безводная фруктоза. D-Фруктоза очень гигроскопична, в воде растворяется с образованием густого сиропа; сравнительно хорошо растворяется в горячем спирте, в абсолютном спирте — незначительно.

D-Фруктоза восстанавливает фелингову жидкость и соли тяжелых металлов, сама окисляясь при этом. Первыми продуктами окисления D-фруктозы являются гликолевая $CH_2(OH)COOH$ и триоксимасляная $CH_2OH(CHOH)_2COOH$ кислоты; при дальнейшем окислении могут образоваться муравьиная, щавелевая и винная кислоты. Восстановление D-фруктозы приводит к появлению D-маннита и D-сорбита, а нагревание в присутствии сильных кислот — к образованию оксиметилфурфурола. Большая часть дрожжей полностью сбраживает D-фруктозу.

D-Галактоза. Широко распространена в природе, но в свободном состоянии встречается редко. Галактоза найдена в составе галактуронидов кожицы винограда, пектиновых веществ. В водорастворимых полисахаридах содержится в следующих количествах (в %): в кожице 15—28, мякоти 22—23, семенах 12—46; в гемицеллюлозе А: в кожице 22—23, мякоти 26—33, семенах 12—16; в гемицеллюлозе Б: в кожице 14, мякоти 19—20, семенах 5—15; в α-целлюлозе: в кожице 4—7, мякоти 4, семенах 5. В процессе настаивания на мезге сусло обогащается полисахаридами, в состав которых входит галактоза (арабиногалактан, рамногалактуронан).

* * *

В начале формирования ягоды винограда общее количество моносахаридов составляет примерно 1% и представлено в основном глюкозой. Фруктоза появляется несколько позже. В период налива ягоды отношение глюкозы к фруктозе приближается к 1. В момент технологической зрелости винограда в зависимости от сорта и экологических условий это отношение может составлять 0,7—1,5. Сахара накапливаются в ягоде по мере созревания винограда довольно равномерно. Среднесуточ-

ный прирост сахаров перед созреванием ягод колеблется от 0,2 до 0,5%. В благоприятные годы при хорошей агротехнике у отдельных сортов винограда среднесуточный прирост сахаров может достигать 1%. Общее содержание сахаров в период физиологической зрелости ягод в среднем составляет у технических сортов винограда 17—25%.

Сахаристость увяленного винограда, применяемого для изготовления некоторых типов вин (мускаты, токай), достигает 35—50%. Однако абсолютное количество сахаров в увяленном винограде снижается за счет их разрушения. Наибольшим изменениям при этом подвергается фруктоза, вследствие чего заметно возрастает отношение глюкозы к фруктозе.

В сухих столовых винах общее количество сахаров колеблется от 0,07 до 0,4%. При этом содержание фруктозы составляет 0,1—2,0 г/дм³; глюкозы — 0,2—0,8; ксилозы — до 0,4; арабинозы — 0,2—1,4 г/дм³. Рамнозы в сухих столовых винах обнаружено около 1 мг/дм³. Отношение глюкозы к фруктозе составляет 0,3—1,6.

Большинство штаммов дрожжей сбраживает глюкозу. Между тем обнаружены отдельные виды (например, сотернские дрожжи), которые лучше сбраживают фруктозу. Существует, однако, мнение, что причина заключается не в расе дрожжей, а в исходной сахаристости сусла. Так, при содержании сахара в сусле до 20% дрожжи быстрее сбраживают глюкозу, а при содержании сахара от 20 до 25% они сбраживают глюкозу и фруктозу одинаково. Если же сахаристость сусла выше 25%, то быстрее сбраживается фруктоза.

При получении сухих вин количественное соотношение глюкозы и фруктозы в сусле и вине не имеет значения, поскольку сахар сбраживается полностью. Для крепких и десертных вин это соотношение, напротив, очень важно, так как фруктоза почти в 2 раза слаще глюкозы. Поэтому при изготовлении вин этих типов желательно использовать сорта винограда, у которых в стадии технической зрелости отношение глюкозы к фруктозе было бы меньше единицы.

Полисахариды

Полисахариды, или полиозы, являются углеводами, молекула которых при гидролизе распадается с образованием молекул моносахаридов. Все они построены по типу гликозидов. В зависимости от молекулярной массы и свойств полисахариды разделяются на две группы:

олигосахариды (полисахариды I порядка) — низкомолекулярные полисахариды со степенью полимеризации до 8—10. Они растворимы в воде, способны кристаллизоваться, зачастую имеют, как и моносахариды, сладкий вкус. В связи с этой особенностью некоторые исследователи объединяют моносахариды и олигосахариды под термином «сахара»;

высшие полисахариды — полиозы (полисахариды II порядка) — высокомолекулярные вещества, мало растворимые или совсем нерастворимые в воде. Они не обладают сладким вкусом и в большинстве своем не кристаллизуются.

ОЛИГОСАХАРИДЫ (ПОЛИСАХАРИДЫ I ПОРЯДКА)

В винограде больше всего содержится сахарозы, в незначительных количествах найдены мальтоза, мелибиоза и раффиноза (табл. 2, в г/дм³).

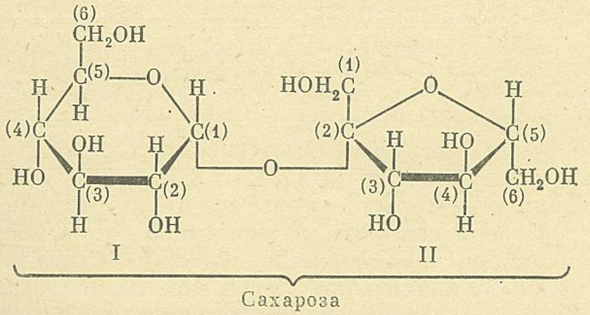
Таблица 2

Олигосахариды	Удельное вращение в водных растворах, °	Виноград	Вино
Сахароза	+66,5*	0—70	0 — следы
Мальтоза	+130,4	Следы	Следы
Мелибиоза	+129,5	То же	То же
Раффиноза (мелитриоза)	+105,2	»	»
Трегалоза	+178,3	0—0,7	»

* Удельное вращение водных растворов инвертного сахара —20,58°.

В винах обнаружены следы D-глицеро-D-маннооктулозы, манногептулозы и альтрогептулозы.

Сахароза (тростниковый, свекловичный сахар). Широко распространена в растениях, особенно много ее в сахарном тростнике, сахарной свекле. Считают, что в высших растениях она является основным растворимым, запасным углеводом:



Сахароза представляет собой дисахарид, состоящий из α-глюкопиранозы (I) и β-фруктофуранозы (II), соединенных (1,2-связью) за счет своих гликозидных гидроксилов (1-α-D-глюкопиранозидо-2-β-D-фруктофуранозид). Сахароза не содержит свободного гликозидного гидроксила и не обнаруживает мутаротации. Она не восстанавливает фелингову жидкость и не образует гидразонов и озазонов.

Сахароза хорошо растворяется в воде: в 100 г воды при температуре 12,5 °C ее растворяется 199 г, при 20 °C — 204, при

Таблица 3

Концентрация раствора сахарозы, %	Контракция, мл на 1 л	Концентрация раствора сахарозы, %	Контракция, мл на 1 л
0	0,0	60	13,7
10	3,0	70	13,4
20	6,0	80	11,5
30	8,7	90	7,5
40	11,0	100	0,0
50	12,8		

45 °С—245, при 100 °С—487 г (по другим данным 500 г). В абсолютном спирте сахароза мало растворима. Спирт, содержащий воду, лучше ее растворяет. В эфире и хлороформе сахароза нерастворима. При растворении ее в воде происходит уменьшение объема — контракция, величина которой (по Ландольту) приведена в табл. 3.

Во время нагревания сахарозы при температуре выше температуры плавления (190—200 °С) происходит дегидратация ее с образованием различных полимерных продуктов — карамелей, органических (в частности, гуминовых) кислот и других малоизученных соединений. Эти продукты под названием колер используются в коньячном производстве для придания окраски коньякам. В зависимости от степени дегидратации различают следующие карамели — карамелан, карамелен и карамелин. При образовании этих карамелей в первом случае удаляется 10,5% воды, во втором — 14, в третьем — 18%.

Карамелин трудно растворим даже в горячей воде, поэтому для получения колера карамелизацию прекращают на стадии карамелена. Цвет (окраску) колеру в основном придают образующиеся гуминовые кислоты.

При нагревании с кислотами или под действием фермента β-фруктофуранозидазы (инвертазы, сахарозы) сахароза гидролизуется, образуя смесь равных количеств глюкозы и фруктозы, называемую инвертным сахаром. При этом изменяется угол вращения плоскости поляризации. Если удельное вращение $[\alpha]^{20}_{D}$ раствора сахарозы равно +66,5°, то в растворе инвертного сахара оно становится равным —20,58°. Инверсия сахарозы проходит значительно легче, чем гидролиз других дисахаридов, например мальтозы. На ее скорость оказывает влияние природа используемой кислоты.

Сравнительные константы инверсии 1 М растворов некоторых кислот (константа инверсии HCl принята за 100) приведены в табл. 4. Нейтральные соли в малых концентрациях тормозят, а в больших — ускоряют инверсию.

Ферментативный гидролиз сахарозы проходит легче, чем кислотный. В сбраживаемом сусле, где β-фруктофуранозидаза весьма активна, он идет очень энергично. Это может привести к гидролизу в течение суток всего сахара, внесенного для повышения сахаристости сусла. В вине инверсия сахарозы проходит медленнее, чем в сусле. Спирт оказывает тормозящее действие на инверсию сахарозы. Поскольку оптимум действия β-фруктофуранозидазы находится в пределах 4,0—5,5, то в вине при pH около 3 скорость ферментативного гидролиза также замедляется.

Таблица 4

Кислота	Константа инверсии 1 М раствора	Кислота	Константа инверсии 1 М раствора
Бромистоводородная	111,40	Ортофосфорная	6,21
Азотная	100,00	Лимонная	1,72
Серная	53,60	Муравьиная	1,53
Щавелевая	18,57	Яблочная	1,27
Сернистая	15,16	Молочная	1,07
		Уксусная	0,40

Согласно имеющимся данным, в вине в зависимости от его кислотности, спиртуозности и активности β-фруктофуранозидазы в сутки может инвертироваться сахарозы в среднем 0,6—3 г/дм³. Наиболее интенсивно инверсия сахарозы проходит в первые 5—20 дней после добавления ее в вино. По мнению С. Ф. Церевитинова, в вине преобладает кислотный гидролиз сахарозы.

В сусле из европейских сортов винограда сахарозы очень мало, и долгое время считалось, что в нем ее совсем нет, поэтому обнаружение в виноградных винах сахарозы ранее служило признаком фальсификации вина. Однако в последнее время наличие сахарозы в европейских сортах винограда доказано, хотя количества ее незначительны (0,056—3,93%). В винограде американских сортов встречается до 5% сахарозы, а в винограде ряда мичуринских сортов — до 7,2%, причем содержание ее закономерно увеличивается по мере созревания винограда. Сахароза появляется в ягоде при достижении определенного содержания в ней глюкозы и фруктозы. Однако этот уровень в зависимости от сорта может колебаться от 4,5 до 22%. По-видимому, этим можно объяснить, что сахароза долгое время не была обнаружена в винограде многих европейских сортов. При помощи хроматографических методов сахароза была найдена в небольших количествах в сухих винах, так же, как глюкоза и фруктоза.

Мальтоза (солодовый сахар). Образуется при расщеплении крахмала под действием амилаз. В свободном состоянии содержится в растениях в небольшом количестве. Состоит из двух молекул α-D-глюкозы, соединенных между собой связью (1,4) между первым и четвертым атомами углерода (1,4-α-глюкозоглюкозид).

Мальтоза имеет свободный полуацетальный гидроксил и восстанавливает фелингову жидкость; сбраживается дрожжами;

при кислотном или ферментативном гидролизе образует две молекулы D-глюкозы. Найдена мальтоза в винограде и вине в небольшом количестве.

Мелибиоза. Входит в состав раффинозы, состоит из глюкозы и галактозы в пиранозных формах, соединенных за счет первичной спиртовой группы α-D-глюкозы и полуацетального гидроксила α-D-галактозы (6-глюкозо-1-α-галактозид). Сбраживается дрожжами низового брожения, восстанавливает фелингову жидкость, в винограде и вине содержится в небольших количествах.

Раффиноза (мелитриоза). Содержится в сахарной свекле, семенах хлопчатника и других растениях, в винограде обнаружена в небольших количествах. Раффиноза представляет собой трисахарид, состоящий из остатков α-D-галактозы, α-D-глюкозы и β-D-фруктозы. Галактоза и глюкоза соединены 1,6-связью (как в молекуле мелибиозы), а глюкоза и фруктоза — 1,2-связью (как в молекуле сахарозы). При ферментативном гидролизе раффиноза может расщепляться до фруктозы и мелибиозы либо галактозы и сахарозы, при кислотном гидролизе — до моноз. Раффиноза не восстанавливает фелингову жидкость и не имеет сладкого вкуса.

ВЫСШИЕ ПОЛИОЗЫ (ПОЛИСАХАРИДЫ II ПОРЯДКА)

Высшие полиозы разделяют на две группы:

гомополисахариды, или гомогликаны, состоящие из остатков одного моносахарида. Включают нейтральные гомополисахариды, построенные из остатков нейтрального моносахарида, основные — из остатков аминосахара, кислые — из остатков уроновых кислот;

гетерополисахариды или гетерогликаны, включающие остатки различных моносахаридов (обычно 2—4, реже 5—6).

Исходя из строения полигликозидной цепи высшие полиозы могут быть линейными и разветвленными. В основу номенклатуры полисахаридов положен рациональный принцип, базирующийся на названиях моносахаридов, из которых построен данный полисахарид [D-глюканы, фруктаны (фруктозаны), маннаны, D-галактаны, L-арабино-D-галактаны и др.].

Вместе с тем существуют и другие названия (например, полиурониды — полисахариды, содержащие остатки уроновых кислот, гемицеллюлозы — полисахариды, сопутствующие целлюлозе). Ряд наиболее важных полисахаридов сохранил до настоящего времени эмпирические названия. Такими полисахаридами являются, например, из гомогликанов гликоген, крахмал, целлюлоза, декстраны и др., из гетерогликанов — пектины, гемицеллюлозы и др.

Полисахариды составляют 10—20% сырой и до 90% сухой массы растений. Их биологические функции важны и разнообразны. Так, крахмал, гликоген, некоторые слизи являются энер-

гетическим резервом растительных клеток, целлюлоза и гемицеллюлоза представляют собой опорные полисахариды.

Полисахариды винограда и вина изучены еще недостаточно, что обусловлено трудностью их выделения и идентификации. Работы последних лет, проводившиеся в Советском Союзе (ВНИИВиПП «Магарач», Кишиневском политехническом институте и др.), а также за рубежом (Италия, Франция и др.), позволили расширить наши представления об этой чрезвычайно важной группе углеводов.

Полученные результаты показывают, что полисахариды винограда и вина обладают сложным составом, значительная часть их представлена гетерополисахаридами. Они включают фракции, растворимые в воде, спирте, щелочах и кислотах.

Общее содержание полисахаридов и их фракций в винограде в период технической зрелости зависит от сорта, экологических условий выращивания винограда и составляет от 21—23 г/кг ягод. Полиозы винограда и вина представлены гомо- и гетерополисахаридами, построенными из остатков пентоз (пентозаны), гексоз (гексозаны), уроновых кислот (полиурониды). Очень часто в составе гетерополисахаридов могут присутствовать представители всех указанных моноз.

Пентозаны условно разделяют на арабаны (молекулярная масса 5000—6000), ксиланы (молекулярная масса 10000—30000), образующие при гидролизе соответственно L-арабинозу и D-ксилозу. Построенные из одного углеводного остатка пентозаны в природе встречаются редко, большей частью — это сложные гетерополисахариды. Пентозаны легко гидролизуются, арабаны хорошо растворимы в воде, ксиланы — плохо.

В винограде и вине преобладает арабан, в основной цепи которого содержатся 1,5-арабофуранозидные связи, в боковой — α-1,3-арабофуранозидные. В биополимерах вин пентозаны могут быть жестко связаны с белками и полифенолами.

В винограде нормальной зрелости содержание пентозанов колеблется от 0,41 до 0,48%, в заизюмленном — от 0,51 до 1,57%. В соке виноградной ягоды пентозанов практически нет. Они содержатся в клеточных оболочках ягоды и гребнях: в гребнях — 1,05—2,79%, в кожице — 1,08—1,57, в семенах — 3,87—4,54%.

При настаивании на мезге, а также брожении с мезгой и гребнями пентозаны из твердых частей грозди переходят в сусло или вино, где их содержание может достигнуть 2 г/дм^3. С наличием в винах пентозанов и продуктов их деградации связывают мягкость вкуса вин, а также склонность к помутнениям.

В состав полисахаридов, построенных из остатков гексоз, входят глюкоза, манноза, галактоза, соединенные α- или β-гликозидными связями. Такие полисахариды называют глюканами, маннанами, галактанами.

Глюканы широко распространены в растениях и животном мире в виде слизей, водорастворимых и структурных полисахаридов. К ним относят крахмал, гликоген и др. β-1,4-Глюкан является основной составной частью целлюлозы виноградного растения и ягод, представляет собой линейный полисахарид с высокой степенью полимеризации. Водорастворимый в воде линейный β-1,4-глюкан входит в состав биополимеров (углевод, белок, полифенол), обусловливающих помутнения вин.

При поражении винограда грибом Botrytis cinerea в сусле и вине увеличивается содержание глюканов, которое может происходить как за счет перехода β-1,4-глюкана из ягод винограда, так и β-1,3-глюкана, продуцируемого грибом. Их источником могут быть также дрожжи. С глюканом, а также другим нейтральным гексозаном (гетерополисахаридом β-1,4-галактоглюкоманнаном) связывают образование коллоидных помутнений вин. Эти полисахариды были обнаружены в осадках помутневших вин.

Крахмал. Является основным резервным углеводом растений, относится к глюканам. В винограде обнаружен в корнях, побегах, листьях, плодоножках и гребнях, а также в зеленых ягодах в виде крахмальных зерен овальной формы. При созревании виноградной грозди содержание крахмала в ягодах резко снижается в связи с осахариванием его до мальтозы под действием амилаз. В состав крахмала наряду с полисахаридами входят минеральные вещества, а также некоторые высокомолекулярные жирные кислоты — пальмитиновая, стеариновая и др.

Углеводная часть крахмала состоит из двух полисахаридов — амилозы и амилопектина. Соотношение между ними в крахмале виноградного растения следующее: амилоза — 10—20%, амилопектин — 90—80%. Амилоза и амилопектин построены из остатков α-D-глюкозы, однако свойства и строение их различны. Молекулы амилозы представляют собой длинные неразветвленные или мало разветвленные цепи, остатки глюкозы в которых связаны α-1,4-глюкозидными связями. Амилоза (молекулярная масса до 160000) легко растворяется в теплой воде, дает с йодом синее окрашивание.

В молекуле амилопектина цепи глюкозных остатков сильно разветвлены. В точках ветвлений цепи из глюкозных остатков, связанных, как у амилозы, 1,4-глюкозидной связью, имеются другие, α-1,6- и α-1,3-глюкозидные связи. Молекулярная масса амилопектина значительно выше, чем амилозы.

При кипячении с кислотами крахмал образует α-D-глюкозу. При более слабом воздействии кислот, например 7,5%-ной HCl, в течение 7 дней при комнатной температуре образуется так называемый растворимый крахмал (используется при изготовлении крахмального клейстера, приготовлении индикатора, применяемого в йодометрических реакциях).

Гликоген (животный крахмал). Играет важную роль в превращениях углеводов в животном организме и дрожжах при

спиртовом брожении. Представляет интерес как запасное питательное вещество в дрожжевых клетках. В виноградной ягоде гликоген не обнаружен. Появление его в винах может быть связано с жизнедеятельностью дрожжей, в которых содержание гликогена составляет в среднем 3—10%, достигая в ряде случаев 40% сухой массы. Гликоген накапливается в клетках в процессе брожения, однако к концу брожения его количество резко снижается. Меньше гликогена в дрожжах при задержке первой переливки, при послетиражной выдержке шампанского. По своему строению гликоген сходен с амилопектином и отличается от него лишь большей ветвистостью, вследствие чего молекула гликогена более плотная, наружные ветви более короткие, чем у амилопектина. Молекулярная масса гликогена исчисляется миллионами. При кипячении с кислотами гликоген образует α-D-глюкозу, растворяется в горячей воде, образуя опалесцирующие растворы.

Целлюлоза. Составляет главную массу клеточных стенок растений, в частности виноградной лозы, присутствуя отдельно либо вместе с другими соединениями, например лигнином. В состав целлюлозы входит от 1400 до 10000 остатков глюкозы. Ее основной составляющей частью является β-1,4-глюкан. Целлюлоза образует длинные волокна, видимые в электронный микроскоп. При длительном кипячении с минеральными кислотами целлюлоза гидролизуется до β-D-глюкозы, при более слабом гидролизе из целлюлозы получается дисахарид целлобиоза (β-1,4-глюкозоглюкозид). Целлюлоза нерастворима в воде. В ее молекулах гидроксильные группы сахара реагируют между собой, «сшивая» молекулы поперечными связями. Образование водородных связей с водой оказывается невозможным, поэтому растворения целлюлозы не происходит. Содержание целлюлозы составляет 10—12 г/кг ягод.

Декстраны. Являются важной группой высокомолекулярных полимеров глюкозы, представляют собой слизистые вещества — гомополисахариды. Главные цепи в их молекулах могут иметь линейную или разветвленную структуру. Остатки глюкозы соединены 1,6-гликозидными связями, ветвление обусловлено 1,4—1,3-1,2-связями. Продукты гидролиза декстранов с молекулярной массой 70000—90000 применяются в качестве заменителей плазмы крови. Декстраны обладают защитными свойствами. Сусло, полученное из винограда, пораженного грибом Botrytis cinerea, содержит декстраны в заметных количествах и, возможно, поэтому вина, приготовленные из такого винограда, обладают более мягким вкусом. Более высокое содержание декстранов в винах может быть связано с развитием молочнокислых бактерий при ожирении вина и приводит к повышению вязкости вин.

Маннаны. Обнаружены в белых столовых винах, в дрожжах. В составе клеточных стенок ягод содержится наряду с глюканом комплекс маннана с белками и глюканом. Молеку-

лярная масса маннана, входящего в состав полисахаридов сусла и вина, составляет 46200—60000, главные молекулярные линейные цепи маннанов построены из β-1,3-D- и α-1,6-D-маннопиранозных фрагментов, боковые разветвления — из α-1,6-D-маннопиранозы. Содержание маннанов в молодом вине на 30—70% выше, чем в исходном сусле, вследствие перехода в вино маннана дрожжей. С маннанами связывают мягкость вкуса вина. Однако выделение маннана в осадок может быть причиной помутнения столовых вин.

Как уже отмечалось, в винограде и вине содержатся гетерополисахариды, в составе которых обнаруживаются пентозаны, гексозаны, полиурониды. Их представителями являются гемицеллюлозы, камеди, пектиновые вещества.

Гемицеллюлозы (полуклетчатка). Представляют собой комплекс гетерополисахаридов, в состав которых входят гексозы (гексозаны), пентозы (пентозаны) и уроновые кислоты. Их молекулярная масса 10000—40000. Гемицеллюлозы растворимы в слабых щелочных растворах, легко гидролизуются минеральными кислотами и ферментами. В виноградной лозе их содержится 25—29%, в виноградных ягодах — 30—50% общего количества полисахаридов.

Содержание гемицеллюлоз определяется сортом и степенью зрелости винограда и составляет 2—8 г/кг ягод. Наиболее богаты ими кожица и семена. В процессе созревания винограда содержание гемицеллюлоз уменьшается. В гидролизатах гемицеллюлоз винограда идентифицированы ксилоза, арабиноза, галактоза, рамноза и галактуроновая кислота. Они состоят в основном из арабиногалактана (10—50%), глюкоманнана (10—20%), ксилана (20—50%). Из твердых частей ягоды винограда были выделены фракции гемицеллюлоз, растворимые в щелочи, гемицеллюлоза А и В (1 н. и 4 н. КОН) в количестве соответственно 1,5—5 и 1—2,5 г/кг ягод.

Камеди. Являются высокомолекулярными гетерополисахаридами с сильно разветвленной структурой, в состав которых входят остатки пентоз, гексоз, метилпентоз и уроновых кислот. Образуются на поверхности коры многих древесных растений, в местах механического повреждения или в результате развития микроорганизмов. Они обычно хорошо растворимы в воде, но в отличие от пектиновых веществ студней не образуют; осаждаются при добавлении спирта. В гидролизатах камедей винограда наряду с галактуроновой кислотой найдены галактоза, манноза, арабиноза, рамноза и ксилоза.

Некоторые исследователи относят камеди к пектиновым веществам, что, по-видимому, не совсем правильно. К сожалению, сейчас пока нет надежных методов разделения камедей и пектиновых веществ, поэтому данные об их присутствии в сусле и винах весьма противоречивы. Для виноделия камеди представляют интерес как защитные коллоиды, препятствующие

выделению в осадок взвешенных в вине частиц. За рубежом для этой цели нашла широкое применение аравийская камедь (гуммиарабик) в дозе 100—200 мг/дм³. В составе гуммиарабика после гидролиза обнаружены (в %): α-арабиноза — 37,4, D-галактоза — 37,7, рамноза — 18,2, галактуроновая — 4,1 и глюкуроновая — 2,1 кислоты. Защитными свойствами обладает содержащийся в камеди кислый полисахарид — рамногалактуронан. Аналогичными свойствами обладают также камеди абрикоса, миндаля и некоторых других пород деревьев.

Пектиновые вещества. Это гелеобразные аморфные вещества, которые входят в состав первичных клеточных стенок и соединительных пластинок. Они окружают микрофибриллы целлюлозы и обеспечивают благодаря своей гибкости растяжение клеточных стенок. Пектиновые вещества участвуют в регулировании водного режима тканей растений в связи со способностью удерживать большое количество воды. В их состав наряду с мономером D-галактуроновой кислоты входят сахара: D-галактоза, L-рамноза, L-арабиноза, D-ксилоза.

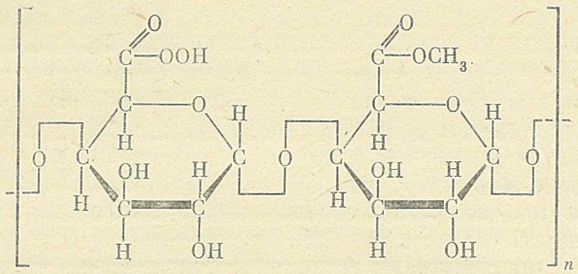
В некоторых пектинах найдены также D-глюкоза, 2-*о*-метил-L-фукоза, 2-*о*-метил-D-ксилоза.

По физико-химическим свойствам пектиновые вещества разделяются на ряд фракций. В основе такого деления лежат различные растворимость фракций и степень метоксилирования полигалактуроновой кислоты. Однако четкой классификации пектиновых веществ пока еще нет. Согласно классификации, принятой в отечественной литературе (после 1949 г.), пектиновые вещества включают протопектин, пектин (или растворимый пектин), пектиновую кислоту и ее соли (пектинаты), пектовую кислоту и ее соли (пектаты).

Протопектин состоит из полигалактуроновых кислот, связанных с галактаном и арабаном клеточной стенки. Он нерастворим в воде, входит в состав клеточных стенок и срединных пластинок молодых тканей. Для извлечения его из растительных тканей применяются разбавленные растворы соляной и щавелевой кислот, щавелевокислый и лимоннокислый аммоний и другие растворители. Химическая природа протопектина плохо изучена, так как выделить его в неизменном виде из растений пока не удается. При кислотном (разбавленными кислотами) либо ферментативном гидролизе протопектин переходит в растворимый пектин.

Растворимый пектин содержится во всех частях клетки, однако в клеточном соке его больше. Он легко извлекается водой. В высушенном виде пектин в зависимости от растения, из которого он получен, и степени очистки представляет собой порошок от белого до серо-коричневого цвета. Пектин не имеет запаха, заряжен отрицательно. Основой молекулы растворимого пектина является полигалактуроновая кислота — полимер галактуроновой кислоты (галактуронан). Полигалактуроновая кислота состоит из остатков D-галактуроновой кислоты,

частично метоксилированных (от 30 до 80%) и соединенных α-1,4-связями:



В состав молекулы растворимого пектина наряду с основной — неразветвленной цепью галактуронана — входят также и нейтральные сахара, более или менее прочно соединенные с основной цепью. Количество нейтральных сахаров в молекуле пектина составляет 10—12%. Из сахаров в виде полисахаридов и частично в свободном виде обнаружены арабиноза и галактоза. Иногда в пектине находят ксилозу и рамнозу в заметных количествах.

Исследования пектинов, полученных из активно растущих тканей (суспензия каллусов белого клена, бобов, яблони, камбиального пектина яблони и каллуса галов дикого винограда), а также из зрелых яблок, показали, что они различаются между собой по содержанию и соотношению нейтральных сахаров: арабинозы, галактозы, рамнозы, ксилозы.

Характерными показателями пектина являются молекулярная масса, метоксильное и ацетильное числа, растворимость в воде, вязкость золя, желеобразующая способность. На качество пектина оказывает влияние также содержание в нем золы. Оно может колебаться у разных пектинов от 1 до 5,5%.

Пектин обладает свойствами лиофильного коллоида. В отличие от желатина и агара золи пектина переходят в гель только в присутствии сахара и кислоты либо поливалентных металлов. Для получения достаточно плотного желе требуется около 58% сахара и 1% пектина, оптимальный pH 2,6—3,1. На желеобразующую способность пектина влияют молекулярная масса, метоксильное число. Лучшими желирующими свойствами обладают пектины с большой молекулярной массой и высокой степенью этерификации (например, яблочный, цитрусовый, клюквенный). Степень этерификации и молекулярная масса определяют и растворимость пектина в воде — она будет тем больше, чем выше метоксильное число и ниже степень полимеризации.

Пектиновые растворы обладают высокой вязкостью. При этом для них характерно непропорционально высокое возрастание вязкости пектинового золя при увеличении концентрации пектина.

Пектиновая кислота представляет собой высокомолекулярную полигалактуроновую кислоту, частично этерифицированную метиловым спиртом. В состав ее входит около 200 остатков галактуроновой кислоты. Пектиновая кислота слабо растворяется в воде (около 1%). Щелочные соли пектиновой кислоты хорошо растворимы в воде. В виде пектата кальция она легко осаждается из раствора, что используется для количественного определения пектиновых веществ. При фракционировании пектиновой кислоты, частично гидролизованной дрожжевой эндополигалактуроназой и морковной полигалактуроназой, были получены фракции, в которых содержались галактуроновая кислота и нейтральные сахара — галактоза, арабиноза, ксилоза и рамноза.

Пектовая кислота содержит около 100 остатков галактуроновой кислоты. В ее составе найдены пектиновые кислоты, обладающие коллоидными свойствами, свободные от метоксильных групп. Соли (пектаты) щелочных металлов пектовой кислоты в воде растворимы, соли поливалентных металлов — практически нерастворимы.

В винограде и вине найдены различные группы пектиновых веществ. Так, протопектин обнаружен в клеточной оболочке лозы и ягоды. Он выполняет функции опорных и соединительных элементов растительных тканей, образуя в тонких первичных стенках молодых растущих клеток матрикс с целлюлозой, в котором размещаются фибриллы целлюлозы.

В период налива ягоды количество протопектина возрастает, затем при созревании уменьшается в связи с гидролизом под действием ферментов самой ягоды.

Виноградный пектин содержит около 6% метоксильных групп (метоксилировано примерно 40—45% карбоксильных групп) и 1—1,5% ацетильных групп. Зольность его составляет 1—1,8% (по-видимому, в основном за счет Ca и Mg). Вязкость 0,5%-ных растворов виноградных пектинов в зависимости от сорта и способа выделения колеблется в широких пределах (от 1,4 до $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ м²/с). Виноградный пектин обладает слабой желирующей способностью (давление ниже 21,28 кПа).

Содержание пектиновых веществ в виноградном сусле зависит от сорта, степени зрелости и обычно колеблется в пределах 0,1—0,8 г/дм³. В мускатных сортах оно выше (3—4 г/дм³). В красном винограде пектиновых веществ содержится больше, чем в белом, много их в гребнях (от 0,5 до 1,6% и более на сухую массу гребней), поэтому сусло, полученное после настаивания на мезге и гребнях, всегда содержит повышенные количества их.

Растворимый пектин, обладая коллоидными свойствами, затрудняет осветление сусла. В виноделии в последнее время начали применять пектолитические ферментные препараты. В результате их действия растворимый пектин быстро гидролизуется и теряет свои защитные свойства. Вязкость сусла при

этом снижается и оно быстро осветляется. Пектиновая и пектовая кислоты и их соли частично выделяются в осадок.

При брожении содержание пектиновых веществ уменьшается на 50—80% вследствие гидролиза их пектолитическими ферментами сусла и дрожжей. При этом в белых винах уменьшение содержания пектиновых веществ более заметно, чем в красных, поскольку фенольные вещества ингибируют действие пектолитических ферментов. При брожении происходит деметоксилирование пектиновых веществ, в результате чего может накапливаться метиловый спирт. Содержание метанола при брожении увеличивается в 10—20 раз, обычно же его объемная доля не превышает установленной санитарно-гигиенической нормы — 0,05%.

Оставшиеся после окончания брожения пектиновые вещества метоксилированы в меньшей степени, чем до брожения, — в среднем степень метоксилирования составляет 25—35%. В вине после брожения остается примерно 0,05 г/дм³ пектиновых веществ. В процессе выдержки наблюдается дальнейшее довольно быстрое снижение их содержания, и через год хранения в винах обнаруживаются лишь следы пектинов.

* * *

Таким образом, полисахариды винограда и вина представлены различными по своему строению и свойствам гомо- и гетерополиозами. Они могут влиять на вкус вина, придавая ему мягкость, быть причиной образования коллоидных помутнений или, напротив, повышать стабильность вин. С технологической точки зрения наибольший интерес представляет водорастворимая фракция полисахаридов. Она содержится в соке (около 30%), переходит из твердых частей ягоды и грозди (70%) при переработке винограда в сусло, затем в вино. Ее количество в винограде составляет 3—4 г/кг.

По данным ВНИИВиПП «Магарач», в состав растворимых полисахаридов входят отдельные фракции гемицеллюлоз, гексозанов, полиуронидов (в %): арабиногалактан — 60—80, глюкоманнан — 10—20, маннан — 3—4, глюкан — 3—5. В водорастворимых полисахаридах присутствуют пектиновые вещества. В составе мономерных остатков их гидролизатов идентифицировано 7 нейтральных сахаров (D-галактоза, D-глюкоза, D-манноза, L-арабиноза, D-ксилоза, L-рамноза, L-фукоза) и 2 уроновые кислоты (D-галактуроновая и D-глюкуроновая).

При созревании винограда общее количество полисахаридов, особенно гемицеллюлоз, снижается и несколько возрастает в соке содержание водорастворимой фракции. В зависимости от сорта, степени зрелости винограда, технологии его переработки в сусле-самотеке может содержаться полисахаридов от 400 до 1200 мг/дм³, в прессовых фракциях — 1000—8500 мг/дм³. Их

молекулярная масса соответственно равна 69000 и 83600. Источником полисахаридов в винах являются полисахариды винограда, винных дрожжей, молочнокислых бактерий.

В столовых белых винах полисахаридов с молекулярной массой 7800—60000 содержится от 200 до 2100 мг/дм³. Считают, что в их составе преобладают арабиногалактан (40—65%), маннан (10—35%), глюкан (2—12%). Содержание полисахаридов в красных винах выше (от 730 до 2260 мг/дм³), чем в белых. Они имеют молекулярную массу 15 500—92 000, поскольку большая их часть переходит в вино из твердых частей винограда. В крепленых винах в основном представлены полисахариды виноградной ягоды в количестве 260—2800 мг/дм³.

Исходя из роли полисахаридов в сложении органолептических качеств вин и обеспечении их стабильности во ВНИИВиПП «Магарач» разработаны рекомендации по их оптимальному содержанию в сусле (в мг/дм³) при производстве разных типов вин: шампанских — 300—700, столовых белых — 400—900, десертных белых — 1000—1200, крепких — 900—3000.

В виноградном сусле и винах полисахариды могут находиться в виде высокомолекулярных комплексов с белками, фенольными соединениями. Полагают, что такой комплекс образуется из нейтральных полисахаридов, эпикатехина, белков, содержащих оксипролин и серин, в кожице ягоды и может переходить в сок под действием ее ферментов. В дальнейшем в результате его окислительной конденсации в присутствии фенолокарбоновых кислот могут образоваться коллоидные помутнения вин.

Технологическое значение углеводов

Углеводы играют важную роль в формировании органолептических качеств вин. Это обусловлено тем, что они сами и продукты их реакций значительно влияют на вкус, цвет, аромат и стабильность вина. Технологические приемы, используемые при изготовлении полусухих и полусладких, крепких и десертных вин, направлены на сохранение в них естественного сахара винограда. Из сахаров основное значение имеет фруктоза, сладость которой примерно в 2 раза выше, чем у сахарозы. Сравнительные данные, характеризующие относительную степень сладости различных сахаров, приведены в табл. 5.

Минимальные количества фруктозы в водных растворах, ощущаемые на вкус (пороговая концентрация), равны 1,3—1,5 г/дм³, глюкозы — 4,0—4,5 г/дм³. Этиловый спирт усиливает восприятие сладкого вкуса, фенольные соединения его уменьшают. В случаях, когда естественного сахара в винограде недостаточно, применяют искусственное подсахаривание сусла. В виноделии этот прием получил название «шаптализация». Количество вводимого сахара лимитируется. Так, во Франции допускается добавление сахара в сусло в количествах, обеспе-

Таблица 5

Сахар	Степень сладости, %	Сахар	Степень сладости, %
Сахароза	100	Ксилоза	40
Фруктоза	173	Мальтоза	32
Инвертный сахар	130	Рамноза	32
Глюкоза	74	Галактоза	32
Сорбит	48	Раффиноза	23

чивающих повышение объемной доли в полученном вине спирта на 2%, в Австрии — до 5 кг на 10 дал.

Во всех странах сахароза широко используется при получении вин специальных типов. Так, ее применяют для получения ликеров (тиражного, резервуарного, экспедиционного), при изготовлении шампанского и игристых вин, в производстве ароматизированных вин. В коньячном производстве сахарозу добавляют в коньяк (бренди) для смягчения вкуса. Из сахарозы готовят также «колер», используемый для корректировки окраски коньяков (бренди).

Сахара обладают определенным консервирующим действием. Растворы с концентрацией сахаров 80% и более дрожжами не сбраживаются. Высокое содержание сахара в десертных винах обеспечивает их биологическую стабильность при меньших концентрациях спирта.

На вкусовые свойства вин могут оказывать влияние и некоторые высшие полисахариды. Так, декстраны благоприятно влияют на вкус. Особая мягкость сотернских вин также, по-видимому, обусловлена повышенным содержанием в них декстранов. Существовавшее мнение о сходном влиянии на органолептические свойства вин пектиновых веществ в настоящее время не подтверждается. Пектиновые вещества в процессе брожения разрушаются и в винах их содержится мало.

Важное значение для вина имеют превращения углеводов на разных этапах его изготовления. Так, в процессе сбраживания сахаров наряду с этиловым спиртом образуются вторичные и побочные продукты, которые существенно влияют на формирование аромата и вкуса вина.

Углеводы претерпевают сложные изменения при созревании и старении вин, их термической обработке. Пентозы и гексозы при этом могут быть источником образования фурфурола, метилфурфурола, оксиметилфурфурола. Имеются данные о том, что фурфурол в винах и сусле может образовываться и из пектиновых веществ:

Пектиновые вещества → Уроновые кислоты → Фурфурол
↓ → Пентозаны → Фурфурол

Важное значение имеет участие моносахаридов в реакции меланоидинообразования. Промежуточные и конечные продукты этой реакции существенно влияют на аромат, вкус, и цвет вина. В ряде случаев это влияние может быть определяющим в формировании специфических свойств отдельных типов вин (мадера, малага).

Полисахариды составляют основное количество (70—80%) веществ, находящихся в сусле и вине в коллоидном состоянии и влияющих на стабильность вин. Коллоиды мякоти включают (в %): арабан — 5, галактан — 15, пектины — 50, белки — 1,8—15; кожицы — арабан — 10, галактан — 15—20, пектины — 50 и белки — 3—15; коллоиды семян — галактан — 20—25, пектины — 20—25. В коллоидах семян обнаружены также следы арабана.

Полисахариды, находящиеся в коллоидном состоянии, влияют на осветление и стабильность вин. Отрицательное влияние оказывают пектиновые вещества, которые, обладая свойствами защитного коллоида, затрудняют выделение в осадок находящихся в сусле взвесей, а также отделение сусла от мезги при ее прессовании (особенно при изготовлении плодово-ягодных соков). Поэтому технологи стремятся теми или иными способами (чаще ферментативным путем) разрушить избыток пектиновых веществ. Коллоидные (так называемые полисахаридные) помутнения вин образуются при непосредственном участии нейтральных полисахаридов — глюкана и галактоглюкоманнана.

Возникновение последних, как полагают, резко ускоряется благодаря появлению прочных комплексов полисахаридов с белками, катехинами и последующей окислительной «сшивке» таких комплексов фенолокарбоновыми кислотами. Полисахаридные помутнения некоторые исследователи считают начальной стадией коллоидных помутнений вина. Для предупреждения таких помутнений рекомендовано проводить: гидролиз полисахаридов в сусле комплексными ферментными препаратами, содержащими активные гемицеллюлазы; воздействие препаратом β-глюканазы на вино перед розливом после обработки его холодом или поливинилпирролидоном; комплексную обработку композицией ферментных препаратов β-глюканазы + β-маннаназы.

Стабильность вин к полисахаридным помутнениям на срок до 6 мес может быть достигнута при содержании нейтральных полисахаридов не более 200 мг/дм³ в столовых винах и до 150 мг/дм³ в крепленых крепких.

Камеди, напротив, могут быть использованы как защитные коллоиды для стабилизации вин. Так, при введении в вино растительной камеди — гуммиарабика — в количестве 100—250 мг/дм³ задерживается возникновение некоторых видов помутнений.

Технологическая роль пентозанов еще недостаточно выявлена. Они могут влиять на вкус, стабильность вин, быть источником пентоз в сусле и вине. Исследования по использованию гемицеллюлазных ферментных препаратов указывают на возможность повышения (на 1—3%) в сусле из мезги, обработанной ферментами, восстанавливающих сахаров. Повышение содержания последних в сусле происходит в основном за счет пентоз. Это может быть положено в основу разработки новой технологии столовых полусухих вин, стойких к забраживанию, поскольку сладость в них была бы обеспечена пентозами.

Глава 2. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Органические кислоты играют важную роль в обмене веществ виноградного растения и активно участвуют в процессах, проходящих при изготовлении вина. В виноградном сусле и вине они могут находиться как в свободном, так и в связанном и полусвязанном состояниях.

Одноосновные и двухосновные карбоновые (дикарбоновые) кислоты

Низшие насыщенные алифатические одноосновные кислоты (табл. 6) при обычных условиях являются легкоподвижными жидкостями. Они легко перегоняются с водяным паром. На этом свойстве основан метод определения кислот в винах. Кислоты, перешедшие в отгон, обычно называются летучими. Они смешиваются с водой в любых пропорциях. Начиная с валериановой кислоты все последующие кислоты с числом атомов углерода в молекуле до C_9 представляют собой маслянистые жидкости и растворяются в воде в определенных пределах.

Высшие жирные кислоты (начиная с C_{10}) являются твердыми веществами. В воде они не растворяются. Все алифатические одноосновные кислоты хорошо растворимы в спирте и эфире. Низшие кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая) обладают резким, но сравнительно слабым запахом и жгучим вкусом. Кислоты с числом углеродных атомов C_4—C_{10} имеют в разбавленном состоянии неприятный, довольно интенсивный (прогорклый) запах. Высшие жирные кислоты (начиная с C_{12}) почти не имеют запаха.

Как видно из данных табл. 6, в винограде алифатические одноосновные насыщенные кислоты содержатся в небольших количествах, в винах их гораздо больше. В винограде и вине алифатические одноосновные насыщенные кислоты находятся в свободном состоянии, а также входят в состав сложных эфиров. Некоторые являются составной частью энантовых эфиров, воскового налета ягод, виноградного масла.

Уксусная кислота. Из одноосновных насыщенных жирных кислот в наибольших количествах в винах найдена уксусная

Таблица 6

Кислота	Формула	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация, г/дм³	
		в сусле	в вине	по аромату	по вкусу
Муравьиная	$HCOOH$	50—200	20—100	0,05—1,0	0,05
Уксусная	CH_3COOH	20—50	400—1500	0,02—0,5	0,05
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	1—2	10—150	0,05—0,1	0,08
Изомасляная	$(CH_3)_2CH_2COOH$	1—5	30—100	0,005—0,01	0,1
н-Масляная	$CH_3(CH_2)COOH$	1—3	5—30	0,005—0,01	0,1
Изовалериановая	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	1—5	30—100	0,05—0,1	0,1
Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	0,1—1	5—15	0,05—0,1	0,5
Капроновая	$CH_3(CH_2)_4COOH$	0,1—1	10—100	0,005—0,01	0,5
Энантовая	$CH_3(CH_2)_5COOH$	До 0,5	1—10	0,05—0,1	0,5
Каприловая	$CH_3(CH_2)_6COOH$	0,1—1	10—150	0,005—0,01	1,0
Пеларгоновая	$CH_3(CH_2)_7COOH$	Следы	0,1—1	0,05—0,1	1,0
Каприновая	$CH_3(CH_2)_8COOH$	1—3	10—150	0,005—0,01	0,1
Лауриновая	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	1—3	5—20	1—2	1,0
Миристиновая	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	До 0,5	0,5—5	5—10	1,0
Пальмитиновая	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	До 0,5	0,5—5	5—10	1,0

кислота, являющаяся основным компонентом летучих кислот. Содержание летучих кислот в белых ординарных столовых винах (здоровых) достигает 1,2 г/дм³, в ординарных красных и кахетинских — 1,5, в марочных белых — 1,2 и в марочных красных — 1,3 г/дм³.

Уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость, легко кристаллизующуюся при температуре 16 °С, поэтому ее называют ледяной. Примесь небольшого количества воды значительно снижает температуру плавления уксусной кислоты. Свинцовые соли уксусной кислоты — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (свинцовый сахар) и основная соль — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ (свинцовый уксус) — применяются в лабораторной практике для осаждения фенольных соединений и белков при определении сахаров и других веществ.

Высшие ненасыщенные алифатические кислоты (олеиновая, линолевая, линоленовая и др.) содержатся в винограде и вине в свободном состоянии, но большая часть их — в связанном состоянии — в маслах и восковом налете ягоды.

Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты. Линолевая и линоленовая кислоты являются более ненасыщенными по сравнению с олеиновой кислотой и имеют соответственно: первая — две, вторая — три двойные связи. Из общего числа свободных жирных кислот на долю ненасыщенных приходится 33,1—53,1%.

Таблица 7

Кислота	Формула	Виноград (сусло)	Вино
Щавелевая	$HOOC\ COOH$	До 0,09	До 0,09
Янтарная	$HOOC(CH_2)_2COOH$	0,1—0,3	0,25—1,5
Фумаровая	$HOOC(CH)_2COOH$	Следы	—

Содержание связанных ненасыщенных кислот в диглицеридах составляет 40,9—57,6%, в триглицеридах 32,9—44,7%.

В процессе брожения сусла относительное содержание высокомолекулярных жирных кислот снижается. Наиболее заметно снижается содержание пальмитиновой, олеиновой, линолевой, арахиновой, бегеновой и лигноцериновой кислот.

Наличие высокомолекулярных жирных кислот в сусле и вине, очевидно, может быть объяснено тем, что они находятся в комплексах с углеводами, белковыми веществами и другими соединениями, способствующими их растворению. Однако эти комплексы весьма неустойчивы и могут легко распадаться при изменении условий хранения или под влиянием технологических приемов обработки виноматериалов.

Двухосновные карбоновые кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в воде, спирте, эфире и нерастворимые в бензоле и хлороформе. Они содержат две и более карбоновые группы. В связи с этим они могут образовывать средние и кислые соли (или эфиры). В винограде и вине из многоосновных найдены главным образом дикарбоновые кислоты — щавелевая, янтарная, фумаровая (табл. 7, в г/дм³).

Щавелевая кислота. Представляет собой бесцветные кристаллы или порошок. Кристаллизуется с двумя молекулами воды, которая в сухом воздухе выветривается. При температуре 150—160 °С происходит ее возгонка. В вине щавелевая кислота может образоваться из винной кислоты при глубоком ее окислении. В винах находится главным образом в виде калиевых, натриевых и кальциевых солей (кислых и средних), а также в небольших количествах в виде кислого этилового эфира.

Янтарная кислота. Является твердым кристаллическим веществом. При нагревании легко теряет воду и превращается в циклический янтарный ангидрид. Содержится в винограде в небольших количествах, больше в незрелых ягодах. Синтез кислоты в основном происходит при спиртовом брожении. Некоторая (меньшая) часть ее может образоваться при дезаминировании глютаминовой кислоты либо декарбоксилировании α-кетоглютаровой кислоты. Растворы янтарной кислоты имеют горько-солоноватый привкус. Возможно, что с наличием янтарной кислоты, а также ее солей связано появление во вкусе хересов солоноватости с горчинкой.

Фумаровая кислота. Обнаружена в незначительном количестве в незрелом винограде. Легко гидратируется в присутствии фумаратгидратазы в яблочную кислоту.

Оксикислоты, альдегидо- и кетокислоты

В винограде и вине содержатся оксикислоты, т. е. кислоты, в которых один или несколько атомов водорода в радикале кислоты замещены одной или несколькими гидроксильными (спиртовыми) группами. Простейшие представители одноосновных оксикислот являются либо густыми жидкостями, либо твердыми веществами. Все двухосновные оксикислоты — твердые кристаллические вещества. Многие из них обладают оптической активностью. Оксикислоты дают все реакции, свойственные карбоновой и спиртовой группам, а также ряд реакций, характерных лишь для оксикислот (расщепление α-оксикислот на альдегиды или кетоны и муравьиную кислоту, легкое выделение воды). Алифатические одноосновные оксикислоты представлены в винограде и вине гликолевой, молочной, глицериновой и глюконовой кислотами (табл. 8, в г/дм³).

Гликолевая кислота (α-оксиуксусная). Представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, легко растворяется в воде, спирте, эфире, при окислении образует глиоксалевую, щавелевую и муравьиную кислоты.

Молочная кислота. Представляет собой прозрачную сиропообразную жидкость, которая с трудом кристаллизуется. Содержит асимметрический атом углерода, поэтому существует в оптически деятельных формах и в виде рацемата. Хорошо растворима в воде, спирте, эфире и глицерине, нерастворима в бензине и хлороформе, перегоняется с перегретым паром.

В винограде содержится L-молочная кислота. В молодом вине она может образоваться в заметных количествах (до 0,5 г/дм³) из сахара как вторичный продукт спиртового брожения. Основные количества ее получаются в результате яблочно-молочнокислого брожения. Высокое содержание молочной кислоты в вине обычно свидетельствует о заболевании вина. В здоровых белых винах молочной кислоты найдено от 0,5 до 1,5 г/дм³, в красных — от 1 до 5, в больных — до 12 г/дм³.

Таблица 8

Оксикислота	Формула	Виноград (сусло)	Вино
Гликолевая	$CH_2(OH)COOH$	Следы	Следы
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	До 0,05	До 1,5
Глицериновая	$CH_2OHCHOHCOOH$	Следы	Следы
Глюконовая	$CH_2OH(CHOH)_4COOH$	До 0,12	До 0,12

Таблица 9

Оксикислота	Формула	Виноград (сусло)	Вино
Яблочная	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	2—15	Следы — 5
Винная	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	2—7	1,5—5
Метиляблочная	$CH_3C(OH)(COOH)CH_2COOH$	Следы	0,06—0,13
Диоксифумаровая	$HOOCCOH=COHCOOH$	Следы	Следы
Слизевая	$HOOC(CHOH)_4COOH$	Следы — 0,5	Следы — 0,5
Сахарная	$HOOC(CHOH)_4COOH$	Следы	Следы
Лимонная	$HOC(CH_2COOH)_2COOH$	0,2—0,5	0—0,8

Глицериновая кислота. Представляет собой твердое вещество, существует в оптически деятельных формах. В винограде и вине содержится в небольших количествах.

Глюконовая кислота. Является твердым веществом. В природе обычно встречается D-глюконовая кислота, образующаяся при ферментативном окислении β-D-глюкозы. В винограде, пораженном благородной гнилью, найдено до 2 г/дм³ глюконовой кислоты, в вине из такого винограда — до 2,5, в вине из винограда, пораженного серой гнилью, — до 10 г/дм³.

Среди алифатических многоосновных оксикислот винограда и вина главное место занимают винная и яблочная кислоты (табл. 9, в г/дм³).

Яблочная кислота. Содержит асимметрический атом углерода. Встречается в виде L- и D-оптических стереоизомеров и рацемата. В природе широко распространена L-яблочная кислота. Она содержится в яблоках, много ее в плодах рябины, облепихи, барбариса. Пищевая яблочная кислота в виде рацемата может быть получена путем химического синтеза.

Яблочная кислота — кристаллическое вещество. Хорошо растворяется в воде, несколько меньше — в спирте, трудно — в эфире. Водные растворы L-яблочной кислоты концентрацией ниже 34% вращают плоскость поляризованного луча влево, более концентрированные — вправо. Образует кислые и средние соли, из которых труднорастворима средняя кальциевая соль $CaH_4C_4O_5$.

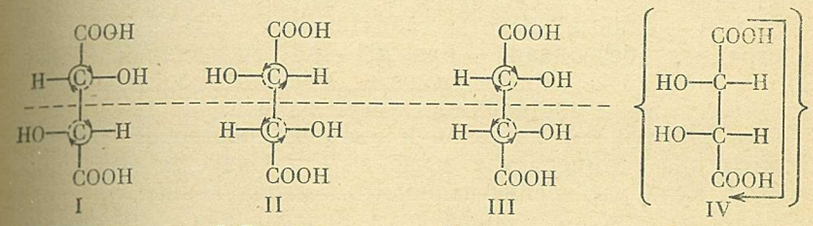
В виде L-формы яблочная кислота содержится в виноградной грозди и листьях. Особенно много ее (до 13—15 г/кг винограда) в незрелых ягодах. В процессе созревания ягод количество яблочной кислоты уменьшается и в момент физиологической зрелости составляет обычно 2—5 г/кг винограда. Это обусловлено тем, что яблочная кислота является наиболее лабильной органической кислотой и активно участвует в процессах дыхания, обмена веществ винограда.

При созревании винограда она дегидрируется в присутствии маликодегидрогеназы и NAD в щавелевоуксусную кислоту. Последняя декарбоксилируется в пировиноградную, которая в

дальнейшем участвует в синтезе других органических кислот и углеводов.

В винограде, произрастающем в северных районах страны, содержание яблочной кислоты выше, чем в винограде южных районов. Это обусловлено быстрым окислением ее при более высоких температурах по сравнению с винной кислотой. В винах, в которых прошло яблочно-молочнокислое брожение, кислота обнаруживается только в следах.

Винная кислота (виннокаменная, диоксиянтарная). Впервые была выделена из винного камня, имеет два асимметрических атома углерода. В связи с этим она должна была бы иметь четыре оптических изомера, в действительности же стереоизомеров в ней лишь два. Это обусловлено наличием у двух асимметрических атомов углерода одних и тех же групп — H, OH, COOH:



D-Винная кислота — L-Винная кислота — Мезовинная кислота

Из четырех пространственных изомеров винной кислоты формулы III и IV повторяют одна другую. Действительно, если повернуть формулу IV на 180° в плоскости бумаги вокруг оси, перпендикулярной плоскости бумаги, то все группы формулы IV могут совместиться с группами формулы III. Если поступить аналогично с формулами I—III, совмещения атомных групп не происходит, т. е. эти формулы различны. Если условиться, что расположение атомных групп (H, COOH, OH) — от атома водорода через гидроксил к карбоксилу — обусловливает вращение плоскости поляризации вправо, то верхняя и нижняя половины молекулы I также будут вызывать правое вращение. Вся молекула, следовательно, будет обладать правым вращением.

В формуле II наблюдается обратное явление. И верхний и нижний асимметрические атомы углерода по той же причине обусловливают левое вращение плоскости поляризации. Формула II является конфигурационной формой L-винной кислоты. Каждая из формул I и II является зеркальным изображением другой и представляет собой формулы оптических антиподов. В природе встречается соединение, представляющее смесь равных количеств D- и L-винных кислот. Это соединение оптически неактивно и называется виноградной кислотой (рацемической винной).

В формуле III расположение атома водорода, карбоксила и гидроксила у первого асимметрического атома углерода по часовой стрелке должно вызвать правое вращение плоскости поляризации. В то же время нижняя часть молекулы по той же причине обусловливает левое вращение. Поскольку и верхняя и нижняя части формулы содержат одинаковые группы, то правое и левое вращения будут взаимно уничтожаться и в целом молекула, хотя и содержит два асимметрических атома, не будет обладать оптической активностью. Формула III является формулой мезовинной или антивинной кислоты. Мезовинную кислоту нельзя разделить на оптически активные вещества, так как ее молекула неактивна.

Таким образом, винная кислота может быть получена в четырех формах, две из которых оптически активны. По химическим свойствам все четыре формы кислоты одинаковы, но различаются по температуре плавления, растворимости и др. Так, D- и L-винные кислоты плавятся при температуре 170 °С, виноградная (безводная) — при 204—206, мезовинная (безводная) — при 140 °С. Растворимость D-винной кислоты в воде значительно выше растворимости виноградной.

При длительном нагревании водных растворов D-винной кислоты при температуре выше 50 °С образуется мезовинная кислота. Если нагревание проводить в разбавленных растворах минеральных кислот, образуются виноградная и мезовинная кислоты. При кипячении с большим избытком раствора гидроксида натрия получается виноградная кислота и в меньшем количестве — мезовинная. При нагревании водных растворов оптически деятельных кислот происходит их рацемизация.

В винограде винная кислота содержится в виде D-винной и в очень небольшом количестве — в виде виноградной кислоты. Другие стереоизомеры, возникающие при получении D-винной кислоты, являются нежелательными примесями.

D-Винная кислота (виннокаменная) — твердое вещество, образующее в большинстве случаев крупные кристаллы. Последние обладают пироэлектрическими (приобретают электрический заряд при нагревании) и пьезоэлектрическими (приобретают электрический заряд при сжатии или расширении и меняют свой объем в электрическом поле) свойствами. Особенно сильными пьезоэлектрическими свойствами характеризуется калий-натриевая соль винной кислоты, называемая сегнетовой солью ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Эти свойства определяют практическое использование винной кислоты.

D-Винная кислота хорошо растворяется в воде. Растворимость ее в водно-спиртовых растворах при 20 °С характеризуется следующими данными:

Объемная доля этилового спирта, %	0	10	50	80	100
Массовая доля D-винной кислоты, %	57,9	56,1	47,0	29,0	21,6

Таблица 10

Температура, °С	Растворимость битартрата калия (в г/дм³) в водно-спиртовых растворах при объемной доле спирта, %				
	8	9	10	11	12
15	2,91	2,72	2,63	2,54	2,40
11	2,44	2,25	2,16	2,07	1,97
2	1,64	1,60	1,50	1,45	1,36
—2	1,50	1,44	1,39	1,33	1,28

В эфире D-винная кислота растворяется плохо, являясь двухосновной кислотой, образует два вида солей и эфиров — кислые и средние.

Из солей D-винной кислоты (тартратов) наиболее известны битартрат калия, тартрат калия, тартрат кальция, тартрат калия-натрия.

Кислый виннокислый калий (битартрат калия $KHC_4H_4O_6$) кристаллизационной воды не содержит, имеет слабокислый вкус. Растворимость в воде значительно ниже, чем у винной кислоты. При температуре 0 °С его растворяется 3 г/дм³, при 20 °С — 5—6, при 100 °С — 69—76 г/дм³. Растворимость в водно-спиртовых растворах значительно ниже и ухудшается с увеличением концентрации этилового спирта (табл. 10).

При понижении pH растворимость битартрата калия увеличивается. Соотношение количеств виннокислого калия и винной кислоты зависит от pH среды. Так, в форме кислой калиевой соли находится: 31% винной кислоты при pH 2,8; 40,8% — при pH 3; 60,7% — при pH 3,6. Содержание кислой калиевой соли составляет 58,9% при pH 3,8, 54% — при pH 4,0, т. е. снижается, так как начинается образование средней калиевой соли винной кислоты. В вине почти половина винной кислоты находится в виде кислого виннокислого калия.

Виннокислый калий (тартрат калия $K_2C_4H_4O_6$) хорошо растворяется в воде при температуре 20 °С (155 г в 100 г воды), в спирте труднорастворим.

Виннокислый кальций (тартрат кальция $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) кристаллизуется с четырьмя молекулами воды, при температуре 100 °С теряет две молекулы кристаллизационной воды. Растворимость в воде значительно ниже, чем у кислого виннокислого калия: 0,436 г/дм³ — при 25 °С, около 3 г/дм³ — при 100 °С. Смесь виннокислого кальция с кислым виннокислым калием с преобладанием в смеси последнего обычно называют винным камнем.

При выдержке вина виннокислый кальций выпадает в осадок с четырьмя молекулами воды. Растворимость его с понижением температуры снижается в меньшей степени, чем растворимость кислого виннокислого калия. По этой причине часто

наблюдается выделение в осадок тартрата кальция летом (при температуре 20—25 °С). Кристаллические осадки молодых вин, сброженных в железобетонных резервуарах, нередко состоят только из тартрата кальция. Растворимость тартрата кальция увеличивается с понижением pH.

Виннокислый калий-натрий (сегнетова соль) кристаллизуется с четырьмя молекулами воды, из которых при температуре 100°С теряет три молекулы; при температуре 130 °С получается безводная соль. Виннокислый калий-натрий хорошо растворим в воде: 90 г в 100 г воды — при 20 °С, 300 г — при 100 °С.

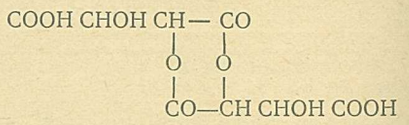
Средняя калиевая соль винной кислоты $K_2C_4H_4O_6$, а также кислая и средняя соли натрия тоже хорошо растворимы в воде.

Растворимость солей винной кислоты в вине отличается от растворимости их в водно-спиртовых растворах. Так, растворимость тартрата кальция в вине в 2—7 раз выше, чем в водно-спиртовых растворах. Это обусловлено действием разных стабилизирующих веществ, например аспарагиновой кислоты, глицина, лейцина, фенилаланина.

Среди других стабилизирующих агентов, влияющих на растворимость виннокислых солей, значительное внимание привлекают вещества, находящиеся в вине в коллоидном состоянии — защитные коллоиды. К ним можно отнести продукты типа меланоидинов, образующиеся при тепловой обработке вин, и растительные камеди. Защитным свойством обладают гексаметафосфаты, рацемическая винная, мезовинная, а также метавинная кислоты и ряд продуктов, образующихся во время нагревания при высокой температуре некоторых органических кислот — лимонной, щавелевой. Это свойство некоторых веществ задерживать выделение в осадок виннокислых солей используется на практике.

Таким веществом, получившим широкое применение в виноделии, явилась метавинная кислота. Она получается при нагревании D-винной кислоты при температуре 170 °С в течение 4 ч. В количестве 0,10—0,15 г/дм³ она предотвращает выпадение винного камня в винах и образование в связи с этим помутнений.

Метавинная кислота представляет собой смесь нескольких полимеров, из которых главным является полимер следующего строения:



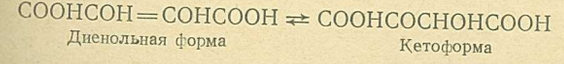
Метавинная кислота — твердое вещество, весьма гигроскопичное и легко растворяющееся в воде. В водных растворах она постепенно присоединяет воду и снова превращается в винную кислоту. Кислотность метавинной кислоты приблизительно наполовину меньше кислотности винной. Часть ее кислотных радикалов может быть связана со спиртовыми группами. Метавинная кислота не изменяет вкуса, а также цвета вина. В вино ее можно вводить в виде солей K, Na или Li. По эффективности действия эти соли не уступают свободной кислоте. Устойчивость метавинной кислоты в вине зависит от температуры хранения. При температуре 20—23 °С она гидролизуется в течение 3 мес, после чего происходит выпадание винного камня. При температуре 4—5 °С гидролиз наступает через 10 мес, поэтому в течение этого времени вино устойчиво.

По поводу механизма действия метавинной кислоты существуют разные точки зрения. Считают, что кислота, адсорбируясь на поверхности микрокристаллов винного камня, препятствует их росту. По другому предположению, метавинная кислота рассматривается как растворимый катионит, работающий в статическом цикле. Наконец, на основании данных спектроскопического анализа, показавшего наличие в метавинной кислоте структур типа циклических ацеталей, полагают, что такая структура способствует комплексообразованию виннокислых солей с участием метавинной кислоты. В целом же достоверных сведений о структуре метавинной кислоты и о механизме ее действия пока нет.

В винах, содержащих железа 12 мг/дм³ и более, образуются помутнения при введении метавинной кислоты. Способность к таким помутнениям усиливается с повышением pH. Это свидетельствует о том, что обработку вин метавинной кислотой при содержании в них железа более 12 мг/дм³ не следует применять.

Метиляблочная кислота (лимонно-яблочная). Представляет собой кристаллическое вещество. В вине образуется из лимонной кислоты во время сбраживания сусла дрожжами или специфическими бактериями. Обычно в белых винах кислоту находят в количестве 80—90 мг/дм³, в красных — 60—130 мг/дм³, иногда до 1 г/дм³.

Диоксифумаровая кислота. Представляет собой кристаллическое вещество с кристаллами в виде чешуек, кристаллизуется с двумя молекулами воды. Кислота плохо растворима в холодной воде, растворима в метиловом и этиловом спиртах, при потере кристаллизационной воды превращается в аморфный белый порошок. В водном растворе кислота обладает сильным максимумом поглощения при длине волны 290 нм. В растворах существует в виде двух форм, находящихся в равновесии:



Диоксифумаровая кислота может реагировать как диенол или кетон в зависимости от применяемого реактива. В раство-

рах обычно присутствует 20% диенольной формы и 80% кетоформы.

Эта кислота в водном растворе осаждается солями бария, серебра и ацетатом свинца, с гидроксиламином образует оксим. Диоксифумаровая кислота обладает восстановительными свойствами ($rH_2=16,5$), очень неустойчива, в водных растворах даже при комнатной температуре легко разлагается с выделением CO_2, распад усиливается в присутствии железа и меди. В винах кислота может появиться в результате окисления винной кислоты. В винограде кислота впервые была обнаружена А. К. Родопуло.

Слизевая кислота (муциновая, или галактаровая). Представляет собой кристаллическое вещество. Оптически недеятельна. Трудно растворима в воде, легко получается окислением галактоновой кислоты. В здоровом винограде и вине содержится в небольших количествах. В винограде, пораженном Ботритис цинереа, ее содержание может достигать 0,5 г/дм³. В вине образует с кальцием труднорастворимую соль, выпадающую в осадок.

Сахарная кислота. Представляет собой кристаллическое вещество. Хорошо растворима в воде. Образуется окислением глюконовой кислоты. В заметных количествах найдена в сусле и вине из винограда, пораженного Ботритис цинереа.

Лимонная кислота. Имеет вид прозрачных кристаллов или белого порошка. Хорошо растворима в воде (133 г в 100 г воды на холоде и 200 г при 100 °С), хуже в спирте и эфире. Кристаллизационную воду теряет при температуре 70—75 °С. Лимонная кислота образуется как вторичный продукт при спиртовом брожении. К периоду технической зрелости содержание ее в винограде увеличивается, в дальнейшем к моменту физиологической зрелости снижается.

Отдельные представители альдегидо- и кетокислот найдены в винограде и вине (табл. 11, в мг/дм³).

Альдегидо- и кетокислоты, имея в молекуле карбоксильную и альдегидную либо кетонную группы, обладают свойствами кислот и альдегидов или кетонов. Так, они образуют соли,

Таблица 11

Кислота	Формула	Виноград (сусло)	Вино
Глиоксилевая (глиоксалевая, глиоксиловая)	$HC(O)COOH$	10	10
Глюкуроновая	$COH(CHOH)_4COOH$	До 10	До 10
Галактуроновая	$COH(CHOH)_4COOH$	10—500	100—1000
Пировиноградная	$CH_3C(O)COOH$	15—40	15—70
α-Кетоглютаровая	$HOOC(CH_2)_2C(O)COOH$	10—40	10—40
Мезоксалевая	$CO(COOH)_2$	Следы	Следы

эфиры, вступают в реакции присоединения, альдегидокислоты легко окисляются, превращаясь в дикарбоновые кислоты.

Глиоксилевая кислота. Представляет собой сиропообразную жидкость или расплывающиеся призмоподобные кристаллы, получена только в соединении с одной молекулой воды, легко растворима в воде. В заметных количествах (до 210 мг/дм³) обнаружена в незрелом винограде. Существует мнение, что глиоксилевая кислота образуется в результате глубокого окисления диоксифумаровой кислоты. В присутствии пероксида водорода она может окислиться до муравьиной и щавелевой кислот.

Глюкуроновая кислота. β-Форма глюкуроновой кислоты представляет собой иглоподобные кристаллы. При нагревании с HCl распадается на фурфурол, CO_2 и H_2O. Восстанавливает фелингову жидкость. Дрожжами не сбраживается. В сусле и вине, полученном из винограда, пораженного Ботритис цинереа, обнаруживается до 1,3 г/дм³ глюкуроновой кислоты. Считают, что такое увеличение обусловлено окислением глюкозы ферментами гриба.

Галактуроновая кислота. Представляет собой кристаллическое вещество, входит в состав пектиновых веществ винограда и вина. По химическим свойствам близка к глюкуроновой кислоте. В вине в связи с гидролизом пектиновых веществ содержание ее увеличивается.

Пировиноградная (α-кетопропионовая) кислота. Представляет собой бесцветную жидкость, смешивающуюся с водой, спиртом и эфиром во всех соотношениях. Нормальный продукт обмена веществ.

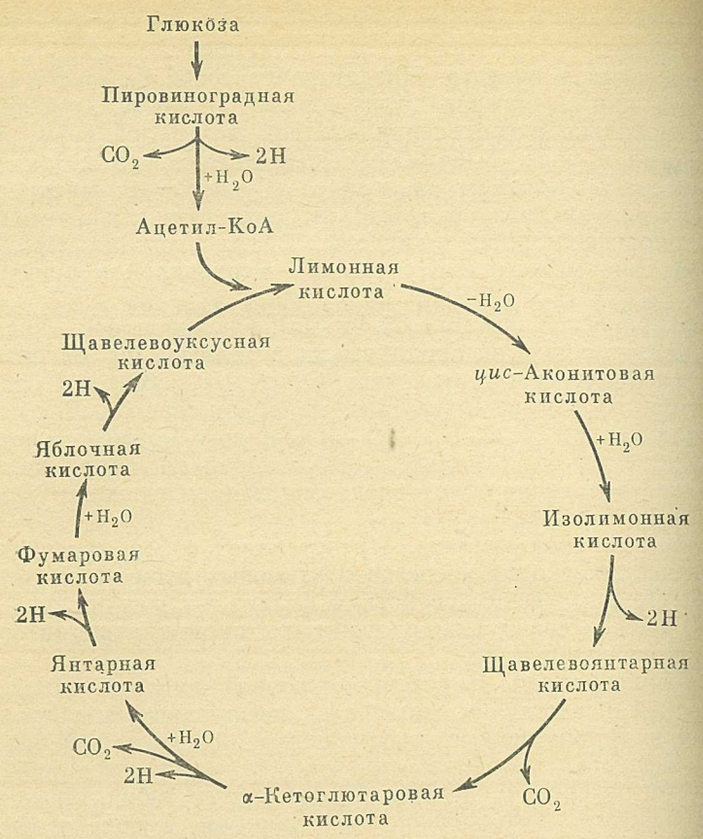
α-Кетоглютаровая кислота. Представляет собой кристаллическое вещество, ограниченно растворимое в воде и спирте. В шампанских винах обнаружено до 30 мг/дм³, в бордосских — от 15 до 40 мг/дм³.

Мезоксалевая (α-кетомалоновая) кислота. Является нормальным продуктом обмена веществ, обладает всеми типичными реакциями кетонов и кислот.

* * *

Образование органических кислот в винограде, как и в других растениях, происходит в процессе дыхания растений, в результате окисления сахаров и аминокислот. Вместе с тем органические кислоты могут служить источником биосинтеза углеводов, аминокислот, белков и эфиров. Показано, что в зеленых ягодах при температуре 10—15 °С ночью происходит синтез органических кислот, а при высокой температуре днем (30—37 °С) — синтез углеводов.

Ряд ди- и трикарбоновых кислот синтезируется по циклу Кребса:



Как следует из цикла, пировиноградная кислота, образующаяся при распаде сахаров, является в нем ключевым соединением. Появляющаяся при ее окислительном декарбоксилировании активированная уксусная кислота конденсируется с енольной формой щавелевоуксусной кислоты. В результате образуется лимонная кислота, которая через цис-аконитовую кислоту превращается в изолимонную. Последняя окисляется в щавелевоянтарную, которая в результате декарбоксилирования превращается в α-кетоглютаровую. Повторное декарбоксилирование α-кетоглютаровой кислоты дает янтарную кислоту, которая легко окисляется в фумаровую. Фумаровая кислота гидратируется с образованием яблочной кислоты. При окислении яблочной кислоты образуется щавелевоуксусная кислота, которая может снова вступать в цикл.

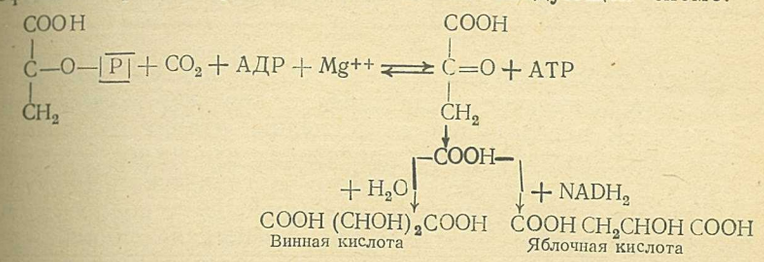
В винограде найдены почти все кислоты цикла Кребса, за исключением цис-аконитовой и щавелевоянтарной (последняя в растительных объектах не обнаружена).

Биосинтез винной кислоты в винограде был установлен при помощи меченых атомов. Было показано, что винная кислота образуется из глюкозы по следующей схеме:

$$\underset{\text{Глюкоза}}{CHO(CHOH)_4CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Кето-5-глюконовая кислота}}{COOH(CHOH)_3CO\,CH_2OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Альдегид винной кислоты}}{COOH(CHOH)_2CHO} \longrightarrow \underset{\text{Винная кислота}}{COOH(CHOH)_2COOH} + \underset{\text{Гликолевый альдегид}}{CHO\,CH_2O}$$

Вместе с тем в самом начале созревания, когда в ягоде сахаров почти нет, винная и яблочная кислоты могут образовываться из первичных продуктов фотосинтеза, например из фосфоенолпировиноградной кислоты по следующей схеме:



Винная кислота при созревании винограда подвергается различным изменениям. Она может образовывать диоксифумаровую, яблочную, дикетоянтарную и щавелевоуксусную кислоты. Через последнюю она связана с циклом ди- и трикарбоновых кислот Кребса. Среди продуктов превращения винной кислоты были обнаружены гликолевый альдегид и глиоксилевая кислота. Эти соединения, в свою очередь, могут участвовать в образовании углеводов.

Существует несколько путей синтеза яблочной кислоты. По одному из них она образуется в цикле Кребса. Важное место занимает она также в глиоксилатном цикле. Яблочная кислота легче окисляется в растениях, чем винная кислота, поэтому в винограде северных районов ее больше, чем в винограде южных районов. На содержание яблочной и винной кислот также влияют особенность сорта винограда и климатические условия года. Так, в винограде одних сортов накапливается больше яблочной кислоты, в других — винной. В холодные годы яблочной кислоты в винограде больше, чем в жаркие.

В начале созревания в ягоде всегда преобладает яблочная кислота. По мере созревания винограда общее содержание кислот в нем снижается. Соотношение между яблочной и винной кислотами постепенно выравнивается. В некоторых случаях — в более влажных и северных районах, например в районе Бордо во Франции, оно может оставаться больше единицы, в южных (например, в Грузинской ССР) — меньше единицы. В табл. 12 приведены данные об изменении содержания органических кислот в процессе созревания винограда.

Таблица 12

Этап созревания	pH	Титруемая кислотность, г/дм³	Кислота, г/кг						Сахара, г/кг	
			винная	яблочная	лимонная	янтарная	щавелевая	пировиноградная	моносахариды	дисахариды
Середина июля	2,3	35,7	13,9	15,58	0,256	0,250	0,180	0,0165	3,5	0,0
Начало августа	2,5	25,3	11,5	9,76	0,350	0,188	0,165	0,017	25,6	0,2
Середина августа	2,8	15,9	8,22	6,37	0,325	0,168	0,125	0,015	65,4	0,5
Середина сентября	3,0	10,5	6,35	3,23	0,365	0,123	0,105	0,150	145,6	7,4
Начало октября	3,2	6,5	4,2	1,85	0,260	0,065	0,055	0,012	157,6	8,4

Данные табл. 12 показывают, что уменьшение содержания кислот сопровождается увеличением количества моносахаридов и появлением дисахаридов на последних этапах созревания.

При сбраживании сусла происходят существенные количественные и качественные изменения органических кислот: содержание уксусной, молочной, лимонной, янтарной, галактуроновой увеличивается, вместе с тем содержание винной, яблочной, щавелевой и других кислот уменьшается. При выдержке вина увеличивается содержание летучих кислот, в то время как количество других (винная, щавелевая) уменьшается вследствие образования труднорастворимых солей или окисления.

Технологическое значение органических кислот

Органические кислоты характеризуют такой важный показатель, как кислотность сусла и вина. Активная кислотность вин (pH) обычно колеблется в пределах 3,0—4,2, а титруемая кислотность — в пределах 5—7 г/дм³ в пересчете на винную кислоту. Между этими показателями нет прямой зависимости, и вина с равной титруемой кислотностью могут иметь разное значение pH. Это происходит потому, что константы диссоциации органических кислот вина разные. Наиболее сильной кислотой винограда и вина является винная ($K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$), далее следуют лимонная ($K_1 = 8{,}4 \cdot 10^{-4}$), яблочная ($K_1 = 3{,}95 \cdot 10^{-4}$), молочная ($K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$), янтарная ($K_1 = 7{,}4 \cdot 10^{-5}$) и уксусная ($K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) кислоты.

Повышенное содержание в вине кислот, особенно яблочной, обусловливает неприятную резкость во вкусе. В этом случае такую кислотность называют зеленой. При недостаточной кислотности вино получается «плоским». В виноделии практикуется как подкисление, так и снижение кислотности сусел и вин. Операции эти проводятся в разных странах по-разному, в одних исправляется кислотность сусла, в других — вина.

Для подкисления сусла (вина) используются винная и лимонная кислоты, сусло недозрелого винограда и купаж сусел и вин с разной кислотностью. Количество винной кислоты, вводимой в сусло, в некоторых странах не лимитируется, в других — добавление ее в вино (сусло) ограничивается (например, в СССР — до 2 г/дм³). Лимонную кислоту разрешается вводить в сусло (вино) только в некоторых странах в количестве от 0,5 до 2 г/дм³. При этом считается, что главным является не столько само подкисление, сколько образование комплексов лимонной кислоты с железом для предотвращения железного касса. Недостатком этого технологического приема является то, что лимонная кислота, будучи малоустойчивой в вине, может быть источником летучих кислот, образующихся под действием молочнокислых бактерий.

Недостатком использования сусла недозрелого винограда является возможность привнесения в вино специфического привкуса недозрелого винограда. Купаж сусел и вин с разной кислотностью получил наибольшее распространение.

В литературе имеются данные об использовании для подкисления сусел и вин ионообменных смол, а также молочной кислоты, которая придает винам мягкость. Применять рекомендуется только химически чистую кислоту, поскольку техническая кислота имеет неприятный запах. Однако применение ионообменных смол и молочной кислоты официально не разрешено. Для снижения кислотности используют химические и биохимические способы. Выбор способа определяется количественным и качественным составом органических кислот сусла (вина). Так, если в сусле (вине) преобладает винная кислота, целесообразно использовать химический способ, поскольку в этом случае будет удаляться преимущественно винная кислота, имеющая более высокую степень диссоциации по сравнению с яблочной. В СССР технологическими инструкциями допускается снижение массовой концентрации титруемых кислот химическим способом (мелованием) в размере не более 3 г/дм³.

Избыток в сусле (вине) яблочной кислоты удаляют биологическим способом, который основан на способности некоторых микроорганизмов сбраживать яблочную кислоту. В виноделии нашли применение молочнокислые бактерии и дрожжи рода Schizosaccharomyces (шизосахаромицес). Поскольку при молочнокислом брожении из двухосновной яблочной кислоты образуются одноосновная молочная кислота и диоксид углерода, снижение титруемой кислотности происходит наполовину сброженной яблочной кислоты. Дрожжи рода шизосахаромицес сбраживают яблочную кислоту с образованием спирта и диоксида углерода (яблочно-спиртовое брожение). Поэтому величина снижения титруемой кислотности в этом случае равна количеству сброженной яблочной кислоты. Молочнокислые бактерии используются при производстве столовых вин, дрожжи рода шизосахаромицес — как столовых, так и крепленых. Био-

логический способ снижения кислотности сусла (вина) трудоемок, что сдерживает его распространение. В настоящее время ведутся работы по его совершенствованию путем использования активных сухих культур микроорганизмов.

Исследования последних лет показывают эффективность использования электродиализа для регулирования кислотности соков и вин. Данный способ позволяет при обеспечении соответствующих технических условий и технологических режимов направленно проводить и регулировать удаление одних кислот, практически не изменяя содержание в соках и винах других кислот.

Повышенное содержание летучих кислот неблагоприятно влияет на качество вин, придавая им резкость во вкусе («штих»), и может свидетельствовать о заболевании вин. Поэтому во всех странах установлены нормы содержания летучих кислот в винах. Снизить их содержание можно добавлением вина в сбраживаемое сусло либо выдержкой под пленкой хересных дрожжей.

Кислотность вина играет важную роль в предотвращении бактериальных заболеваний, а также влияет на ферментативные процессы. Низкие значения pH (2,9—3,2) тормозят действие окислительных ферментов (*о*-дифенолоксидазы, пероксидазы, аскорбинатоксидазы). Этим обусловлена меньшая окрашенность шампанских виноматериалов, поскольку интенсивность окислительных процессов в них в связи с высокой концентрацией водородных ионов ниже. В целом в кислой среде ОВ-процессы проходят менее активно, чем в нейтральной и щелочной.

Кислотность вин влияет на их стабильность. В винах с более высокой кислотностью меньше возможности для образования железного касса, так как в этих условиях двухвалентное железо слабо окисляется в трехвалентное. Это, в свою очередь, тормозит образование танатов железа, вызывающих касс. Более высокая кислотность вина снижает возможность феррофосфатных помутнений. Важное значение в увеличении стойкости вин к помутнению, обусловленному наличием избытка металлов, имеют некоторые органические кислоты, например лимонная, образующая с ними прочные растворимые комплексы. Метавинная кислота, как отмечалось, используется для предотвращения кристаллических помутнений.

Не только сами органические кислоты, но и продукты их взаимодействия (эфиры и др.) и превращений (продукты окисления винной кислоты) играют важную роль в формировании органолептических свойств вин в процессе их изготовления. При этом соли органических кислот (битартрат железа, оксалат железа) могут активно участвовать в ряде этих превращений (например, при окислении винной кислоты) в качестве катализаторов. Ряд солей органических кислот (винной, щавелевой, слизевой) могут быть причиной кристаллических помутнений вин.

Глава 3. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фенольные соединения встречаются в растениях в виде моно-, олиго- и полимерных соединений. В винограде и винах подробное изучение фенольных соединений началось относительно недавно. Результаты исследований позволили значительно расширить представление о составе и свойствах этой чрезвычайно важной группы соединений, характеризовавшейся ранее суммарно как дубильные (таниды или танины) и красящие (антоцианы) вещества. В настоящее время такое определение фенольных соединений может быть использовано лишь как комплексный показатель (критерий) в оценке технологических свойств винограда и вина — их вкусовых особенностей, цвета. Для более полной характеристики этих свойств необходимо изучение групп фенольных соединений и их отдельных представителей, способных оказывать различное воздействие на вино.

Общее содержание фенольных веществ в винограде и вине колеблется в широких пределах (в г/дм^3):

	Сусло	Вино
Белое	0,1—2	До 1,5
Красное	1—7	**До 5**

Мономерные фенольные соединения

Мономерные фенольные соединения в винограде и вине представлены простыми фенолами (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин, пирогаллол), а также соединениями, содержащими, помимо ароматического ядра и гидроксильных групп, углеродные боковые цепи. К числу таких соединений относятся соединения рядов C_6-C_1, C_6-C_3, C_6-C_3-C_6. Большинство других фенольных соединений (включая полимерные) образуется из этих основных структур путем вторичных реакций (этерификация, гликозилирование, метилирование, β-окисление, декарбоксилирование, ацилирование, окислительная конденсация).

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ C_6-C_1 И C_6-C_3 РЯДОВ

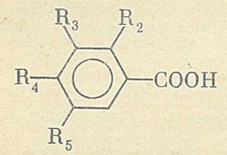
Фенольные соединения C_6-C_1 ряда состоят из ароматического (фенольного) ядра и одноуглеродной боковой цепи. Эта группа фенольных соединений представлена в растениях оксибензойными кислотами (*п*-оксибензойной, салициловой, протокатеховой, гентизиновой, ванилиновой, галловой и сиреневой), а также соответствующими альдегидами и спиртами.

Фенольные соединения C_6-C_3 ряда состоят из ароматического ядра и трехуглеродной боковой цепи. К ним относятся производные коричной кислоты — оксикоричные кислоты (*п*-оксико-

ричная, кофейная, феруловая и синаповая), а также соответствующие спирты и кумарины. Кумарины являются производными *цис*-формы *о*-оксикоричной (кумариновой) кислоты.

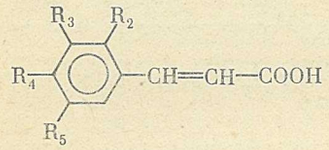
Ниже приведены строение и структура фенольных соединений C_6-C_3 ряда:

Оксибензойные кислоты



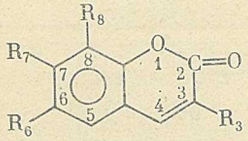
n-Оксибензойная	$R_4=OH$
Протокатеховая	$R_3=R_4=OH$
Ванилиновая	$R_3=OCH_3$; $R_4=OH$
Галловая	$R_3=R_4=R_5=OH$
Сиреневая	$R_3=R_5=OCH_3$; $R_4=OH$
Салициловая	$R_2=OH$
Гентизиновая	$R_2=R_5=OH$;

Оксикоричные кислоты



n-Оксикоричная	$R_4=OH$
Кофейная	$R_3=R_4=OH$
Феруловая	$R_3=OCH_3$; $R_4=OH$
Синаповая	$R_3=R_5=OCH_3$; $R_4=OH$

Кумарины



Умбеллиферол	$R_7=OH$
Эскулетол	$R_3=R_4=OH$

Общее количество кислот C_3-C_1 и C_6-C_3 рядов в красных винах колеблется от 50 до 100 мг/дм³. Значительно больше их в семенах и гребнях винограда.

Оксибензойные и оксикоричные кислоты находятся в винограде и вине в основном в связанном состоянии. В винограде их меньше, чем в вине. В наибольших количествах в винах обнаружены следующие кислоты (в мг/дм³): протокатеховая — до 8, галловая — до 42, ванилиновая — до 15, сиреневая — до 30, кофейная — до 15, кумаровая — до 30.

Оксибензойные кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества, сочетают в себе химические свойства ароматических кислот и фенолов. Так, за счет карбоксила они образуют со спиртами сложные эфиры, дают амиды; за счет фенольного гидроксила образуют с кислотами сложные эфиры, со спиртами — простые; подобно фенолам, дают окрашивание с перхлоратом железа.

Оксикоричные кислоты в винограде и вине встречаются большей частью в виде эфиров с органическими кислотами (хинной, молочной, яблочной, винной), реже — гликозидов. В свободном виде их значительно меньше. Из числа эфиров

оксикоричных кислот наиболее известен эфир кофейной и хинной кислот (хлорогеновая кислота, или 3-*о*-кофеолхинная кислота). Эфиры оксикоричных кислот, а также продукты их взаимодействия с сахарами и антоцианами влияют на аромат, вкус и цвет вина. В красных винах содержатся (2,5—10 мг/дм³) кумарины (лактон *о*-оксикоричной кислоты). Из числа известных производных кумаринов в красном вине найдены эскулетол и умбеллиферол. Кумарины имеют запах свежего сена, и их участие в формировании аромата и вкуса вин вполне вероятно.

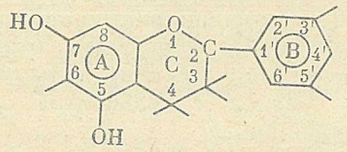
Ароматические спирты и альдегиды обнаружены в винограде в незначительных количествах, в винах их несколько больше (см. главы 7 и 8).

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ C_6-C_3-C_6 РЯДА (ФЛАВОНОИДЫ)

Эти соединения состоят из двух ароматических ядер (А и В), соединенных между собой трехуглеродным фрагментом (С). Флавоноиды являются наиболее распространенной группой мономерных фенольных соединений и в зависимости от степени окисленности (или восстановленности) их трехуглеродного фрагмента разделяются на 10 основных подгрупп — катехины, лейкоантоцианидины, флаваноны, флаванонолы, дигидрохалконы, халконы, ауроны, флавоны, антоцианидины, флавонолы.

Наиболее восстановленной подгруппой являются катехины, наиболее окисленной — флавонолы. Катехины, лейкоантоцианидины, флаваноны и флаванонолы — бесцветные соединения; флавонолы, халконы и ауроны придают тканям растений желтый и оранжевый цвета, антоцианидины — разнообразные оттенки красного, розового, синего и фиолетового цветов. Для флавонолов и особенно для лейкоантоцианидинов характерна способность к легкому окислению и конденсации.

Большое разнообразие флавоноидов в природе определяется наличием асимметрических атомов углерода в гетероцикле (у катехинов, флаванонов, флаванонолов, лейкоантоцианидинов), разным характером гидроксилирования, метилирования, метоксилирования, гликозилирования и ацилирования ароматических ядер А и В:



Номенклатура флавоноидов еще твердо не установилась. По официальной терминологии названия всех агликонов должны оканчиваться на ол, а гликозидов — на озид вместо ранее употреблявшихся соответственно окон-

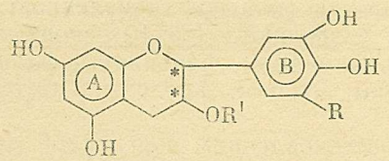
Таблица 13

Флавоноиды	Виноград (сусло)		Вино	
	белый	красный	белое	красное
Катехины	50—150	100—200	20—100	50—100
Антоцианы		80—600		30—500
Лейкоантоцианидины	100—2000	1000—4000	10—100	1500—3000
Флавонолы	10—40	100—200	10—15	20—100
Флавоны	1—10	1—20	1—5	1—10

чаний на ин и идин. Многие исследователи флавоноидных соединений придерживаются официальной терминологии. Вместе с тем в отечественной литературе используются прежние названия флавоноидов. Такая терминология принята и в данной книге.

Содержание флавоноидов в винограде и вине характеризуется данными табл. 13 (в мг/дм^3).

Катехины (флаван-3-олы, катехолы). Молекула катехинов содержит два асимметрических атома углерода (C_2 и C_3), поэтому каждый из катехинов имеет четыре изомера и два рацемата:

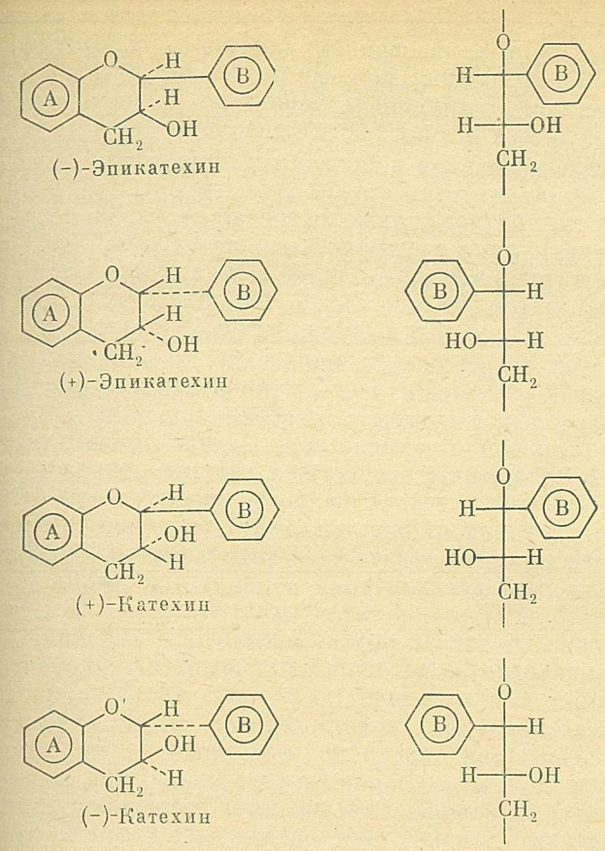


Катехин (R=R'=H); галлокатехин (R=OH; R'=H); катехингаллат (R=H; R'=галлоил) и галлокатехингаллат (R=OH; R'=галлоил).

Так, для простейшего катехина (R=R′=H) известны следующие изомеры: (+)-катехин, (—)-катехин, (+)-эпикатехин, (—)-эпикатехин, а также рацематы: (±)-катехин и (±)-эпикатехин (см. с. 49).

Катехины представляют собой бесцветные кристаллические вещества. В отличие от большинства других флавоноидов они гликозидов не образуют. Для них характерно ацилирование спиртовой гидроксильной группы (образование галловых эфиров при атоме C_3). Катехины так же, как и лейкоантоцианидины, являются родоначальниками дубильных веществ конденсированного ряда. Они хорошо растворяются в спирте, ацетоне, эфире, но нерастворимы в хлороформе, бензине. С перхлоратом железа дают зеленое окрашивание, с ванилином и концентрированной HCl — красное, с сульфатом железа и сегнетовой солью — синее окрашивание.

Катехины осаждаются нейтральным свинцом и ацетатом свинца и в разбавленных растворах практически не осаждаются кожным порошком и желатином, легко окисляются. При



аутоксидации (самоокислении) и ферментативном окислении катехинов наблюдается значительное выделение диоксида углерода, особенно в случае галлированных катехинов. Строение продуктов их окисления зависит от pH среды. При pH ниже 2 (+)-катехин образует полимер со светлой окраской, сохраняющий качественные реакции на пирогалловые и флороглюциновые ядра. При pH 4,8—8 аутоксидация (+)-катехина сопровождается образованием типичного флобафена с красной окраской, который не дает качественных реакций на пирокатехиновые и пирогалловые ядра; при pH выше 8 аутоксидация (+)-катехина приводит к образованию соединений типа гуминовых кислот или меланинов. Скорость окисления отдельных катехинов неодинакова. Так, в щелочной среде наиболее быстро окисляются (—)-эпигаллокатехин и его галлат. Под действием *о*-дифенолоксидазы в первую очередь окисляются не *о*-гидроксикатехины, а галлокатехины. Аналогично протекает окисление под действием света или высокой температуры.

Окисление катехинов может сопровождаться размыканием пиранового ядра, образованием димеров и полимеров. Выделение CO_2 при окислении происходит позже поглощения O_2, что свидетельствует о вторичном характере данного явления. При этом наблюдается распад обоих бензольных ядер.

В составе катехинов винограда и вина обнаружены (+)-катехин, (—)-эпикатехин, (—)-галлокатехин, (+)-эпикатехингаллат. В литературе иногда встречается указание на наличие в винограде и вине рацемических катехинов: (±)-катехина, (±)-галлокатехина и др., однако образование рацематов биологическим путем маловероятно. По-видимому, они возникли из оптически деятельных форм в процессе выделения.

В начале созревания в винограде (в кожице и семенах) появляются (+)-катехин и (—)-эпикатехин, затем (—)-галлокатехин, который к моменту созревания начинает преобладать, и в конце созревания появляется (—)-эпикатехингаллат. В гребнях синтез катехинов завершается главным образом на стадии образования (+)-катехина и (—)-галлокатехина, (+)-эпикатехингаллата в них обнаруживается очень мало. В зрелом винограде всегда преобладает (—)-галлокатехин (до 50% суммы катехинов); (+)-катехин и (—)-эпикатехин найдены в количестве до 15—20%; (+)-эпикатехингаллат — 15%. Часть катехинов прочно связана с другими компонентами винограда, возможно, с белками и выделяется только после гидролиза 1%-ной щелочью.

Общее содержание катехинов (водо- и щелочерастворимых) по мере созревания винограда увеличивается и достигает максимума к началу созревания, впоследствии оно несколько снижается. Это снижение не связано с переносом катехинов в другие органы растения, поскольку они являются инертными метаболитами. По всей вероятности, в результате действия оксидаз (*о*-дифенолоксидазы, пероксидазы) происходит их частичное окисление с последующей конденсацией. Об этом свидетельствует увеличение молекулярной массы суммарных препаратов катехинов (от 350—400 в начале созревания до 500—550 при физиологической зрелости). Количество конденсированных катехинов достигает в момент созревания 30% общего количества их. При перезревании оно еще больше увеличивается.

Содержание катехинов в сусле и вине зависит от способа переработки винограда, точнее, от времени и условий контакта сусла с твердыми частями ягоды и грозди. В результате в вино может перейти до 50% катехинов ягоды или грозди. Обычно в белых столовых винах катехинов меньше, чем в красных. Наиболее богаты катехинами (до 500 мг/дм³) кахетинские вина.

В молодом, только что сброженном вине из катехинов преобладает (+)-катехин (20—40%), содержание (—)-галлокатехина в нем в отличие от винограда составляет 15—25%, при-

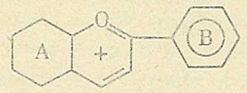
мерно столько же в нем (+)-эпикатехингаллата. Преобладание (+)-катехина в вине обусловлено более полной экстракцией его из твердых частей ягоды и грозди и большей устойчивостью к окислительным превращениям по сравнению с (—)-галлокатехином.

При выдержке вина количество катехинов снижается, и в старых винах равно 0. Во французских красных и белых винах свободные катехины не обнаруживались уже через 3—4 года выдержки. При мадеризации вина в начале теплового воздействия наблюдается уменьшение содержания (±)-галлокатехина. Через 10 сут он в мадеризуемом вине не обнаруживается. После 15-суточного нагрева с появлением в вине тонов мадеризации количество (+)-катехина начинает снижаться в результате превращения (+)-катехина в (±)-катехин и (—)-галлокатехин. Через 20 сут мадеризации в вине остаются (—)-галлокатехин и (+)-катехин.

Катехины, в частности (—)-галлокатехин и (+)-катехин, и некоторые продукты их конденсации обладают заметным Р-витаминным действием. Из вин наибольшей Р-витаминной активностью обладают кахетинские вина, содержащие повышенное количество катехинов и продуктов их полимеризации.

Катехины и продукты их превращений влияют на вкус и цвет вин. В чистом виде катехины обладают горьким, слегка вяжущим вкусом, который у окисленных и конденсированных катехинов приобретает приятную терпкость. На окраску выдержанных вин влияют продукты взаимодействия катехинов с лейкоантоцианами и антоцианами.

Антоцианы. Антоцианы являются красящими веществами растений и придают плодам, ягодам, листьям, цветам самые разнообразные оттенки — от розового до черно-фиолетового. По своему строению они являются производными флавилия (2-фенилбензопирилия):

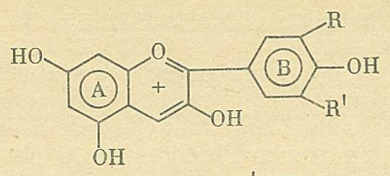


Катион пирилия

В растительных тканях антоцианы присутствуют исключительно в форме гликозидов[1]. Их агликоны называются антоцианидинами (антоцианидолами). В зарубежной литературе для обозначения гликозидов антоцианидинов часто применяется термин «антоцианины». Термин «антоцианы» используют для обозначения совокупности агликонов (антоцианидинов или антоцианидолов) и антоцианинов. В отечественной литературе термин «антоцианины» обычно не употребляется и за гликозидами антоцианидинов сохранено название «антоцианы».

[1] Под термином «гликозиды» подразумевают соединение какого-либо вещества с сахаром, с образованием сложноэфирных связей. Если подчеркивается природа сахара, то гликозиды носят название, производное от сахара. Например, в случае глюкозы — глюкозид, рамнозы — рамнозид и т. д.

Антоцианы широко распространены в природе. Основными их агликонами являются следующие:

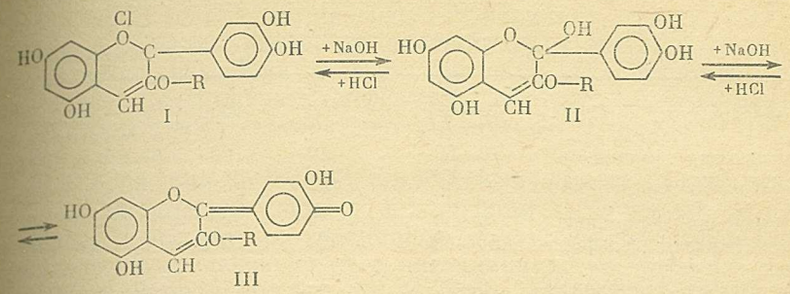


Пеларгонидин (пеларгонидол) R=R'=H; цианидин (цианидол) R=H; R'=OH; пеонидин (пеонидол) R=H; R'=OCH_3; дельфинидин (дельфинидол) R=R'=OH; петунидин (петунидол) R=OH; R'=OCH_3; мальвидин (мальвидол) R=R'=OCH_3.

Большое число природных антоцианов наряду с разнообразием агликонов обусловливается большим разнообразием сахарных остатков. В гликозидах антоцианидинов остаток сахара присоединяется в случае моногликозидов к атому углерода в положении 3, а в случае дигликозидов второй остаток присоединяется к атому углерода в положении 5 (см. формулу на с. 47). Из сахаров, входящих в молекулу антоцианов, наиболее часто встречаются глюкоза, намного реже арабиноза, рамноза и галактоза. Моногликозид мальвидина называется энозидом, дигликозид мальвидина — мальвозидом.

Некоторые антоцианидины могут прочно соединяться с ароматическими (*n*-оксикоричной, *n*-оксибензойной, *n*-кумаровой, кофейной), а также с алифатическими (малоновой) кислотами, образуя ацилированные пигменты. Например, в винограде антоцианидины связываются с *n*-кумаровой кислотой и в некоторых случаях — с небольшим количеством кофейной или хлорогеновой кислот. Кислота обычно присоединяется к шестому атому углерода глюкозы. Один и тот же антоцианидин может образовать несколько ацилированных пигментов, различающихся природой связанной кислоты или ее количеством.

Цвет антоцианов зависит также от характера металла, образующего с ними в растениях комплекс: с Mo — фиолетовая окраска, Fe — синяя, с Ni и Cu — белая. На окраску антоцианов влияет pH среды. Это обусловлено тем, что в зависимости от величины pH антоцианы образуют псевдооснования или хиноидные формы. Так, в кислой среде цианидин (R—H) и его гликозиды (R-сахар) представляют собой форму I, имеющую красный цвет. В слабокислой среде с увеличением pH окраска ослабевает. Если среду подкислить, то окраска снова появится, особенно в случае гликозидов. На такие превращения влияет природа растворителя (вода или спирт). Это явление обусловлено образованием неокрашенной формы, известной под названием псевдооснования, которая может быть выражена формой II. При дальнейшем добавлении щелочи в нейтральной или щелочной среде окраска переходит в голубую, которой соответствует новая форма III с хиноидной структурой. В сильнощелочной среде образуются феноляты зеленого цвета:



Образование псевдооснований можно объяснить изменением окраски в красных винах в зависимости от pH. Так, в случае цианидин-3,5-дигликозида оптическая плотность при длине волны 510 нм и pH 3,9 в 6 раз меньше, чем при pH 2,9. При pH, близком к 3, около 50% антоцианов находится в окрашенной форме и примерно такое же количество — в бесцветной.

Важным свойством антоцианов является обесцвечивание их сернистой кислотой, наблюдающееся при обработке сусел и вин. Это явление обратимо, в частности вино вновь окрашивается при добавлении уксусного альдегида, который связывает сернистую кислоту.

Для антоцианов характерна легкая способность полимеризоваться. Этот процесс может проходить в отсутствие кислорода, хотя и ускоряется им. В результате меняется окраска — полимеры антоцианов имеют бурый цвет. Механизм образования полимеров и их строение полностью еще не выяснены. Антоцианы подвергаются конденсации с другими фенольными соединениями.

В винограде красных сортов антоцианидины присутствуют в виде моно- и дигликозидов (табл. 14, в мг/дм³).

В большинстве случаев в винограде европейских сортов основным представителем антоцианов является моногликозид мальвидина (в среднем около 30% общего содержания антоцианов). В меньших количествах, но постоянно встречаются моногликозиды петунидина, дельфинидина и пеонидина. В некоторых европейских сортах (Алеатико, Морастель, Португизер и др.) в небольших количествах обнаружены дигликозиды мальвидина и петунидина и моногликозид цианидина.

В винограде американских сортов и американо-европейских гибридов одним из основных представителей антоцианов является моногликозид мальвидина, но весьма часто встречаются в больших количествах дигликозид мальвидина, а также дигликозиды петунидина и пеонидина. В среднем в винограде европейских сортов содержание дигликозидов (если они встречаются) не превышает 15% общего количества антоцианов, в ви-

Таблица 14

Антоцианы	Европейские сорта		Гибридные сорта	
	виноград	вино (не более)	виноград	вино (не более)
Моногликозид цианидина	10—400	100	1000	200
Дигликозид цианидина	10—50	10	100	20
Моногликозид пеонидина	50—800	200	300	50
Дигликозид пеонидина	0—20	5	500	100
Моногликозид дельфинидина	50—400	100	1000	200
Дигликозид дельфинидина	0—20	—	600	100
Моногликозид петунидина	50—400	100	100—500	100
Дигликозид петунидина	0—10	—	До 200	50
Моногликозид мальвидина	0—1000	200	300—1200	300
Дигликозид мальвидина	0—200	50	До 800	200

нограде американских сортов и их гибридах количество дигликозидов в некоторых случаях может достигать 90%, однако есть сорта (правда, их немного), которые вообще не содержат дигликозидов.

При созревании винограда количество антоцианов постоянно увеличивается. В винограде некоторых сортов антоцианы накапливаются как в кожице, так и в мякоти (сорта-красители), у большинства же сортов они обнаружены только в кожице. Содержание антоцианов в кожице может составлять при полном созревании винограда в зависимости от сорта от 3 (Каберне) до 6% (Саперави) на сухую массу кожицы, в мякоти — от 0 до 500 мг/дм^3.

Образование антоцианов связано с продуктами гликолитического распада сахаров, и их содержание зависит от энергии фотосинтеза. Поэтому интенсивность освещения винограда (точнее, его листьев) влияет на скорость образования антоцианов и появление окраски ягод. Производные цианидина, пеонидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина образуются из одних и тех же предшественников почти одновременно. При этом по мере созревания накапливаются более метоксилированные антоцианы. Дигликозиды образуются на более поздней ступени синтеза антоцианов.

Состав антоцианов зависит от сорта винограда, а также места его произрастания. Это обусловлено тем, что образование антоцианов связано с общим обменом веществ виноградного куста, на ход которого влияют сортовые особенности и почвенно-климатические условия. Так, в Мускате гамбургском, выращенном в Ташкенте, не найдены дигликозиды, тогда как в этом же сорте, но произрастающем в Ялте, были обнаружены

дигликозиды мальвидина, а также дельфинидина и петунидина. Некоторые исследователи не находят дигликозидов в винограде европейских сортов, произрастающих во Франции, в Грузии же в европейских сортах дигликозиды встречаются.

При раздавливании винограда происходит экстракция антоцианов из кожицы. При этом введение SO_2 ускоряет денатурацию плазмы и усиливает диффузию антоцианов. Повышение температуры также способствует увеличению содержания антоцианов в сусле.

При брожении протекает два противоположных процесса. С одной стороны, в связи с повышением содержания спирта усиливается экстракция антоцианов, с другой — образующийся ацетальдегид конденсируется с антоцианами, что вызывает их осаждение. Второй процесс обычно преобладает во второй половине брожения. Поэтому наиболее часто максимум содержания антоцианов наблюдается после сбраживания сусла до содержания спирта 3—6 об. %.

При брожении возможен также переход части антоцианов в неокрашенную форму. В ходе выдержки вина идет восстановление этой формы, что влечет усиление окраски. Цвет молодого красного вина определяется в основном антоцианами, количество которых в них может достигать 70%.

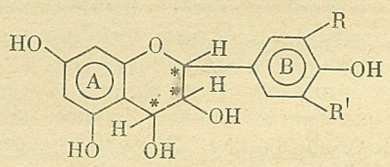
Каждый антоциан в винах может существовать в двух окрашенных формах: в виде красных катионов флавилиума и сине-фиолетовых хиноидных оснований, а также в двух формах бесцветных структур. При pH вина окрашенные формы могут стабилизироваться в результате ионной ассоциации и сопигментации с другими компонентами.

При выдержке вин содержание антоцианов уменьшается. Основная причина этого — полимеризация с образованием нерастворимых осадков бурого цвета. Эта реакция протекает в отсутствие кислорода, хотя кислород ее ускоряет. Часть антоцианов конденсируется с альдегидами. Уже через 2—3 года в вине практически свободных антоцианов не обнаруживается. Постепенно они превращаются в недиализующиеся продукты. Осаждению подвергаются, по-видимому, в первую очередь более метоксилированные продукты конденсации антоцианов, в результате чего общее содержание метоксильных групп в вине снижается. Отщепление метоксильных групп у антоцианов при выдержке маловероятно, поскольку их связь очень прочная.

Антоцианы обладают Р-витаминным действием, а также сильным бактерицидным эффектом. Так, бактерицидное действие мальвидина по отношению к бактериям Коли в 33 раза сильнее действия карболовой кислоты. Антоцианы в дозах 30 мг/дм^3 и более замедляют жизнедеятельность винных дрожжей Saccharomyces vini и пленчатых дрожжей Candida mycoderma. Более сильное действие оказывают пеонидин и его моногликозид. Меньшим ингибирующим действием обладают маль-

видин, петунидин и дельфинидин. Моногликозиды антоцианидинов также замедляют развитие гриба Ботритис цинереа. Вместе с тем некоторые их агликоны (дельфинидин, петунидин и мальвидин) способны стимулировать его рост. На развитие молочнокислых бактерий гликозиды в количестве 300 мг/дм³ не влияют, в то время как сами антоцианидины тормозят их жизнедеятельность, при этом пеонидин — наиболее сильно. Старые красные вина, в которых большая часть антоцианов выпала в осадок, почти не проявляют бактерицидных свойств.

Лейкоантоцианидины (флаван-3,4-диолы, лейкоантоцианидолы). Лейкоантоцианидины содержат три асимметрических атома углерода (C_2, C_3, C_4) и каждый из них может быть представлен восемью изомерами и четырьмя рацематами:



Лейкопеларгонидин R=R'=OH
(лейкопеларгонидол)
Лейкоцианидин R=OH; R'=H
(лейкоцианидол)
Лейкодельфинидин R=R'=OH
(лейкодельфинидол)

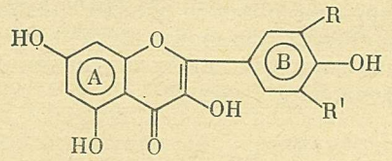
Лейкоантоцианидины так же, как и катехины, не обладают гликозилированием, не образуют они и галлоильных эфиров. Лейкоантоцианидины являются аморфными веществами; окисляются значительно легче катехинов; растворимы в воде, этаноле, ацетоне, хуже в этилацетате и в отличие от катехинов нерастворимы в диэтиловом эфире. Лейкоантоцианидины хорошо сорбируются кожным порошком, а также порошком нейлона, оптически активны (вращают влево плоскость поляризованного луча); дают желтое окрашивание с основаниями и красное — с концентрированной серной кислотой; осаждаются солями свинца.

В винограде и вине обнаружены лейкопеларгонидин и лейкодельфинидин. Они содержатся в кожице и особенно в семенах и сопровождаются олиго- и полимерными формами. В молодых красных столовых винах лейкоантоцианидины способны переходить при аэрации в антоцианидины, что сопровождается усилением окраски вин. Конденсированные лейкоантоцианидины теряют способность к такому переходу. Лейкоантоцианидинам отводится важная роль в образовании коричневой окраски у белых столовых вин. Свободные лейкоантоцианидины в белых выдержанных винах отсутствуют. Конденсированные лейкоантоцианидины, входящие в группу танинов, содержатся в винах в количестве от 1,5 до 4,5 г/дм³. Результаты определения общего количества лейкоантоцианидинов в составных частях грозди винограда показывают, что наиболее богаты этими веществами семена, затем гребни и кожица, незначительно — мякоть.

Содержание лейкоантоцианидинов в винах может колебаться в широких пределах (от 1 до 3,3 г/дм³) и зависит от сорта винограда и технологии. Так, в белых и красных столовых винах, сброженных на мезге с гребнями, количество их составляет 1,2—4,7 г/дм³. В свободном виде в винах их мало (до 450 мг/дм³), в основном же они присутствуют в полимерной форме различной степени конденсации (1,5—4,5 г/дм³).

Лейкоантоцианидины также участвуют в формировании вкуса вин. Избыточное их содержание придает вину излишнюю грубость и горечь. Конденсированные формы обусловливают характерный для красных вин вяжущий привкус. Глубокая полимеризация лейкоантоцианидинов приводит к выделению в осадок образующихся продуктов и помутнению вин.

Флавонолы. Эти соединения окрашены в желтый цвет; дают два максимума поглощения света в ультрафиолете — при длинах волн 250—270 и 340—380 нм:



Кемпферол R=R'=H;
Кверцетин (кверцетол) R=OH; R'=H;
Мирицетин (мирицетол) R=R'=OH.

Флавонолы встречаются в природе в основном в виде гликозидов. Остаток сахара наиболее часто в случае моногликозидов присоединяется к атому углерода в положении 3, дигликозидов — в положениях 3 и 7 (см. формулу на с. 47). Из сахаров наиболее часто встречаются глюкоза, рамноза и их дисахарид — рутиноза. Гликозиды могут образовываться также с глюкуроновой кислотой, т. е. флавонолы могут находиться в растениях в виде ацилированных производных.

Флавонолы плохо растворимы в воде, хорошо в спирте; с перхлоратом железа дают зеленое окрашивание; агликоны восстанавливают растворы Фелинга. Характерной особенностью флавонолов является образование полигидроксилированных и полиметоксилированных соединений. В кожице винограда флавонолы присутствуют в форме моногликозидов (табл. 15, в мг/дм³).

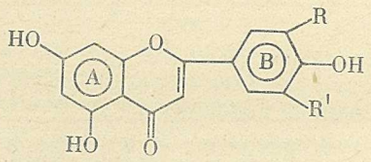
В винах из белых и красных сортов винограда, полученных брожением на мезге, было найдено от 37 до 97 мг/дм³ флавонолов. В гребнях винограда может содержаться флавонолов 0,17—0,19 мг/кг, в кожице — 0,10—0,15 мг/кг, в семенах — следы. В кахетинских винах найдено флавонолов от 26,6 до

Таблица 15

Флавонолы	Виноград		Вино	
	белый	красный	белое	красное
Кемпферол-3 моноглюкозид	0,5—2	1—20	—	1—5
Кверцетин-3 моноглюкозид	1—30	15—40	0,1—3	5—20
Мирицетин-3 моноглюкозид	—	5—15	—	1—10
Кверцетин-3 моноглюкуронозид	1—10	10—30	0,1—2	5—20

38,6 мг/дм^3, в красных винах европейского типа — от 18,8 до 21,9 мг/дм^3. Флавонолы обладают сравнительно слабым Р-витаминным и бактерицидным действием.

Флавоны. Эти соединения окрашены в светло-желтый цвет, имеют два максимума поглощения — при длинах волн 240—270 и 320—350 нм; стабильны на воздухе, осаждаются солями свинца; растворимы в воде, спирте, разбавленных кислотах и щелочах. В растениях флавоны встречаются в виде как агликонов, так и гликозидов, чаще с присоединением сахара у атома углерода в положении 7 или 5:



Апигенин (апигинол) R=R'=H
Лютеолин (лютеолол) R=H; R'=OH
Хризол R=R'=H

В винограде в небольших количествах в виде гликозидов обнаружены хризол, апигенин и лютеолин. О превращении их при созревании винограда, брожении и выдержке вина данных не имеется.

Олигомерные и полимерные фенольные соединения

Олигомерные фенольные соединения включают димеры C_6-C_1-соединений (например, *м*-дигалловая кислота), соединений C_6-C_3 ряда (димеры оксикоричных спиртов и др.), димеры флавоноидных соединений (например, димеры лейкоантоцианидинов и катехинов). Олигомерные производные катехинов и лейкоантоцианов называют проантоцианидинами. При нагревании с минеральными кислотами они так же, как и лейкоантоцианидины, образуют окрашенные антоцианидины. В вине обнаружен представитель проантоцианидинов — димер, полученный в результате полимеризации молекулы катехина и молекулы лейкоантоцианидина. Олигомерные фенольные соединения стали предметом исследований лишь в последнее время. В связи с легкой окисляемостью и обилием стереоизомерных форм изучение этой группы фенольных соединений затруднено.

Полимерные фенольные соединения представлены в растениях дубильными веществами, лигнином и меланинами. Меланины обнаруживаются в основном в низших растениях.

Дубильные вещества объединяют фенольные соединения, способные дубить невыделанные шкуры, превращая их в кожу; молекулярная масса природных дубильных веществ составляет в среднем 1000—5000 (верхний предел достигает 20000). По классификации К. Фрейденберга, природные дубильные вещества разделяются на гидролизуемые и негидролизуемые (конденсированные). Гидролизуемые дубильные вещества являются полиэфирами фенолкарбоновых кислот и сахаров и способны расщепляться на простейшие фрагменты при нагревании с разбавленными минеральными кислотами. Конденсированные дубильные вещества являются производными, главным образом катехинов и лейкоантоцианидинов, значительно реже в образовании их участвуют другие флавоноиды.

Из последних работ в области фенольных соединений винограда и вина следует, что группа конденсированных дубильных веществ также в них представлена. Этой группой являются танины вина, выделенные из него гельфильтрацией и способные давать соединения с белками, пектинами, целлюлозой. Их молекулярная масса от 500 до 5000 и более в случае сильно полимеризованных и сополимеризованных форм. Следовательно, используемый в виноделии термин «дубильные вещества» вина может относиться лишь к группе полимерных фенольных соединений — конденсированных катехинов и лейкоантоцианидинов (танинов). Поскольку перманганатометрическим методом определяются все фенольные соединения вина (включая таниды), то полученные результаты следует интерпретировать не как содержание дубильных веществ, а как общее содержание фенольных соединений, составной частью которых являются и танины.

Танины. Танины винограда и вина состоят из смеси полимеров, образующихся конденсацией от 2 до 10 элементарных молекул флавоноидов (катехинов и лейкоантоцианидинов). Каждый из этих полимеров обладает разными свойствами, в частности разным вяжущим вкусом. Структура танинов меняется в процессе выдержки вин. Она не идентична также у танинов, экстрагированных из кожицы винограда на холоде и при нагревании.

В последнее время выделены и идентифицированы в красных винах разные формы танинов: малоконденсированные с

молекулярной массой от 1000 до 2000, представляющие собой соединения флавонолов, разрушенных антоцианов и солей; конденсированные с молекулярной массой от 2000 до 3000; очень конденсированные с молекулярной массой от 3000 до 5000; представляющие собой комплексные соединения с флавонолами, разрушенными антоцианами, солями, кислотами и сахарами. Из других комплексных соединений танинов обнаружены комплексы танины-антоцианы с молекулярной массой от 1000 до 2000 (соединения антоцианов и солей и мало полимеризованных процианидинов), танины-полисахариды с очень высокой молекулярной массой (соединения флавонолов, сахаров и солей). Эти комплексы содержатся в молодых винах в незначительных количествах, при выдержке их содержание возрастает. В старых винах обнаруживаются главным образом конденсированные танины и соединения танинов с полисахаридами и солями. Очень конденсированные танины нестойки и постепенно выпадают в осадок.

Молекулярная масса танинов молодых вин составляет 500—800; вин, полученных из сусла прессовых фракций, — 1000—1500; выдержанных вин — 3000—4000. Молекулярная масса танинов старых вин уменьшается вследствие выпадения в осадок наиболее конденсированных их форм.

Танины играют важную роль в окраске красных вин. В отличие от антоцианов они при длительном контакте сусла с твердыми частями грозди винограда не адсорбируются на гребнях, дрожжах, и их содержание увеличивается в процессе мацерации. Поэтому при изготовлении вин, поступающих на реализацию в молодом возрасте, контакт сусла с мезгой следует ограничить. Это позволит достигнуть максимального содержания в вине антоцианов и максимальной интенсивности его окраски без избыточного содержания танинов. И напротив, при изготовлении выдержанных вин следует предусматривать длительное настаивание сусла на мезге с тем, чтобы повысить содержание в нем танинов, интенсивно воздействующих на окраску вин при их хранении.

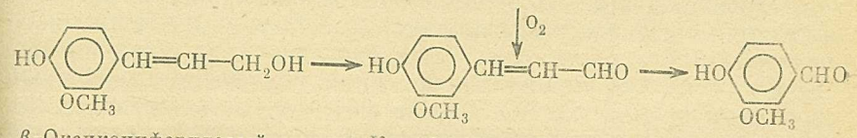
Танины имеют доминирующее значение в окраске выдержанных красных вин, в особенности старых, практически не содержащих антоцианов. Количество антоцианов уменьшается за счет конденсации их с танинами, а также в результате гидролиза, приводящего к образованию нестойких агликонов. На модельных системах было показано, что добавление к раствору антоцианов, имевшему красно-фиолетовую окраску, танинов, обладающих в чистых растворах желтым цветом, придавало смеси оттенок, близкий к цвету вина. При доступе воздуха танины в полученных растворах коричневеют, в то время как антоцианы не претерпевают никаких изменений. Смесь этих растворов приобретает красно-оранжевую окраску, напоминающую цвет старого вина. Без доступа воздуха эти превращения также происходят, но гораздо медленнее.

Лигнин. Представляет собой трехмерный полимер фенольной природы. Он содержится в одревесневших клеточных стенках, главным образом в срединной пластинке, и формирует опорные ткани растений (ствол, стебли, многолетние корни).

В древесине лигнин химически связан с углеводами β-гликозидными или полуацетальными связями. При щелочном окислении лигнина возникают ароматические альдегиды: *п*-оксибензальдегид, ванилин и сиреневый альдегид. Предшественниками лигнина являются оксикоричные спирты (кониферилoвый и синаповый), причем лигнин лиственных пород образуется из синапового (4-окси-3,5-диметоксикоричного) и β-оксикониферилового спиртов, хвойных — главным образом из β-оксикониферилового спирта. Состав и строение лигнина различны не только у разных растений, но и в одном и том же растении он может быть представлен фракциями, различающимися по физико-химическим свойствам. Это в значительной степени затрудняет их изучение.

Исследование лигнина винограда было начато сравнительно недавно. Лигнин обнаружен в гребнях (5—10%), семенах (10—15%) и в небольших количествах лигниноподобные вещества найдены в кожице. Лигнин в значительных количествах (17—30%) обнаружен в дубовых клепках. При выдержке вин и коньячных спиртов в дубовых бочках происходит гидролиз лигнина из клепок с образованием ароматических альдегидов.

Сначала из структурных компонентов лигнина образуются ароматические альдегиды с тремя атомами углерода в боковой цепи. Так, из β-оксикониферилового спирта образуется кониферилoвый альдегид, а из 4-окси-3,5-диметоксикоричного спирта — синаповый альдегид. В дальнейшем под действием кислорода воздуха, растворенного в вине или коньячном спирте, происходит окисление по двойной связи с образованием более простых ароматических альдегидов — ванилина или сиреневого альдегида. Процесс распада β-оксикониферилoвых структурных компонентов лигнина может быть изображен следующим образом:



β-Оксикониферилoвый спирт-структурный компонент лигнина — Кониферилoвый альдегид — Ванилин

Поскольку пороговая концентрация кониферилового альдегида по аромату примерно в 300 раз выше, чем у ванилина, то в результате окисления кониферилового альдегида интенсивность ванильного запаха значительно возрастает. Процесс распада лигнина усиливается с увеличением содержания спирта в среде (до 70 об. %). Поэтому наиболее заметно он протекает

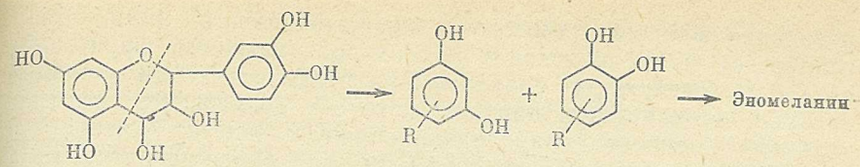
в коньячных спиртах (крепость 62—70 об. %), затем в хересах и мадерах, выдерживаемых в дубовых бочках или металлических резервуарах с дубовыми клепками. Распад лигнина наблюдается и в сухих кахетинских винах, которые длительное время выдерживаются на мезге с гребнями. Обогащение вина продуктами гидролиза и распада лигнина происходит более интенсивно при тепловой обработке вин в бочках или в резервуарах с дубовыми клепками (например, при мадеризации).

Лигнаны. В последнее время в литературе появились данные, свидетельствующие о наличии в коньяках и винах, особенно хранившихся в бочках, лигнанов. Термин «лигнаны» был введен В. Хэуорзсом для группы оптически активных растительных продуктов, имеющих β,γ-дибензилбутановый скелет. Формально их можно представить как соединение двух *n*-фенилпропановых остатков через β, β атомы углерода *n*-пропильных боковых цепей.

Лигнановые соединения выделены из древесины дуба и коньячных спиртов. Они обнаружены также в мадере и идентифицированы как секоизоларицирезинол, ларицирезинол, оливил, пинорезинол, эудесмин, матаирезинол, оксиматаирезинол, изоларицирезинол, лиовил. По мере выдержки коньячных спиртов в бочках количество этих соединений возрастает и достигает в спиртах 20-летней выдержки 140 мг/дм³. Повышение содержания лигнанов связано с деструкцией лигнина, а также экстракцией их из дубовых клепок. Лигнаны активно участвуют в образовании ароматических альдегидов. Так, добавление лигнанов в молодой коньячный спирт в количестве 150—170 мг/дм³, а также в мадерный виноматериал — до 30 мг/дм³ ускоряет процессы созревания спирта и мадеризации.

Меланины. Являются темно-коричневыми или черными пигментами; присущи главным образом животным и микроорганизмам; образуются обычно при ферментативном окислении тирозина или диоксифенилаланина.

Меланины грибов и некоторых высших растений (например, подсолнечника, арбуза) представляют собой производные пирокатехина или 3,4-диоксифенилаланина. Методом электронного парамагнитного резонанса выявлено, что для меланиновых структур характерно наличие больших количеств стабильных свободных радикалов. Эта группа фенольных соединений в винах стала изучаться только в последнее время. Меланин вина был назван э н о м е л а н и н о м. Он содержится в винах в растворимом состоянии в виде комплексов с белками и углеводами; обнаружен в продуктах покоричневения и полимерных осадках вин; содержится в виноградных выжимках. Эномеланин относится к группе нетаниновых фенолов и представляет собой полисопряженный сополимер продуктов окисления простых ароматических фенолов, в основном диоксибензолов, которые, в свою очередь, образуются при окислительной деструкции флаван-3,4-диолов:



В основе механизма образования неупорядоченной полифункциональной структуры эномеланина лежит реакция окислительного сочетания фенолов, в результате которой происходит образование новых С—С и С—О-связей между мезомерными феноксильными радикалами (*o*, *o*-С, *n*-С). Синтез более сложных полимерных структур происходит в результате дальнейшего взаимодействия образующихся димеров с феноксильными радикалами. Эномеланин представляет собой смешанный полифункциональный электролит, в макромолекулах которого содержатся нейтральные и ионогенные функциональные группы (оксибензольные, хиноидные, карбоксильные) разной степени диссоциации, и является неупорядоченным сополимером продуктов окислительного сочетания фенолов.

Эномеланин локализуется в основном в кожице виноградной ягоды, поэтому в прессовых фракциях сусла его больше, чем в сусле-самотеке. Более высокое содержание эномеланина наблюдается в винах, технология которых предусматривает длительный контакт сусла с мезгой. Образование эномеланина возможно непосредственно и в винах в процессе их выдержки вследствие окисления. Благоприятствуют образованию его наличие флаван-3,4-диолов с *o*-диоксибензольной группировкой в кольце В, аэрация, нагревание, повышение pH. Эномеланин обладает высокой адсорбционной способностью и играет значительную роль в возникновении окислительной порчи вин, всегда обнаруживаясь в продуктах покоричневения и коллоидных осадках.

Впервые эномеланин был получен из виноградных выжимок в Физико-химическом институте АН УССР. По внешнему виду это аморфный коричневый порошок, который может успешно применяться для осветления и стабилизации трудноосветляемых вин от коллоидных помутнений. В зависимости от внесенной дозы (обычно 100—200 мг/дм³) обработка вин эномеланином может привести к снижению содержания в них до 85% белковых веществ, 65% полисахаридов, 65% липидов, 15% фенольных соединений.

* * *

В механизме синтеза фенольных соединений в растениях выявлены два основных пути: шикиматный (через шикимовую кислоту) и ацетатно-малатный.

Выяснение механизма образования катехинов в чайном листе с использованием меченых соединений показало, что об-

разование флороглюцинового и пирокатехинового (или пирогаллового) ядер происходит из сахаров (глюкозы, фруктозы, сахарозы) следующим образом. При гликолитическом распаде сахаров синтезируется пируват, который, подвергаясь окислительному декарбоксилированию, образует ацетат. Активированный ацетат в виде ацетил-КоА или, что более вероятно, малонил-КоА в результате конденсации образует флороглюциновое ядро. Пируват же, конденсируясь с эритрозофосфатом, образует шикимовую кислоту (возможно, ей предшествует хинная кислота). Затем шикимовая кислота превращается в префеновую (и, по-видимому, в фенилпировиноградную) и образует пирокатехиновое или пирогалловое ядро. Галловая кислота (у катехингаллатов) синтезируется из 5-дегидрошикимовой кислоты.

Прежние представления о том, что разные типы флавоноидных соединений в растениях возникают путем взаимного перехода, оказались неправильными. Экспериментально доказано, что все они, как правило, синтезируются из одних и тех же предшественников. Опыты с $C^{14}O_2$ показали, что сначала образуется (—)-эпикатехин, затем (—)-эпигаллокатехин и лишь потом (—)-эпикатехингаллат и (—)-эпигаллокатехингаллат.

В молодых и быстрорастущих тканях катехины возникают быстрее, что является доказательством их активного участия в обмене веществ растения. В растении они не передвигаются, как и другие флавоноиды, т. е. являются сравнительно инертными метаболитами.

Образование антоцианов, лейкоантоцианидов, флавонолов и флавонов также проходит через пируват и шикимовую кислоту. Расхождение в их синтезе происходит на стадии образования фрагмента C_3 в молекуле C_{15}. Однако гидроксилирование и метилирование в случае цианидинов осуществляется в самом начале синтеза флавоноидов — до расхождения их на специфические классы флавоноидов. Гликозилирование происходит на последних стадиях синтеза флавоноидов (после расхождения на классы). При этом сахара присоединяются последовательно — сначала образуются моногликозиды, а потом дигликозиды. Присутствие в винограде шикимовой и хинной кислот свидетельствует о том, что биосинтез флавоноидов в винограде протекает так же, как и в других высших растениях.

Технологическое значение фенольных соединений

Фенольные соединения, а также продукты их превращений влияют на аромат, вкус, цвет и прозрачность вина.

Влияние фенольных веществ на аромат винограда и вина может быть прямым или проявляться косвенно. В первом случае оно обусловлено содержанием ароматических альдегидов, спиртов (см. главу 8), летучих фенолов. Поскольку летучие фенолы обнаруживаются в аромате вин после спиртового брожения сусла на мезге, в процессе которого они извлекаются из твердых частей ягод или древесины дуба, остается неясной степень их влияния на аромат винограда. Среди веществ, обусловливающих аромат вина, идентифицировано около 20 летучих фенолов. С ними связано формирование разных оттенков в букете красных вин, например сафьянового тона в аромате и вкусе вин из сорта Каберне-Совиньон.

Ряд летучих фенолов вина (γ-лактон, эвгенол, винил-4-гваякол, этил-4-гваякол) является продуктами бактериального метаболизма некоторых составных веществ дубовых клепок. Первые три фенола обладают запахом гвоздики, а четвертый имеет запах дыма с ванильным оттенком.

Косвенное влияние фенольных соединений на аромат и букет вин проявляется в том, что вследствие их участия в окислительном дезаминировании аминокислот, карбониламинных реакциях образуются различные альдегиды с приятным запахом. Значительное влияние оказывают фенольные вещества на вкус вина. При их избытке в винах появляются излишняя грубость и терпкость, недостаток их приводит к отсутствию должной полноты, что делает вина пустыми, жидкими.

Вкусовые качества вина зависят не только от общего содержания фенольных веществ, но и от их физико-химического состояния. Молодым винам присуще высокое содержание неокисленных форм танина, что придает им терпкость, сильный вяжущий привкус. При выдержке в результате окисления танинов вкус вина становится более мягким, в нем ощущается бархатистость.

Цвет вин определяется содержанием в них моно- и полимерных фенольных соединений, которые переходят из винограда при его переработке. От количества антоцианов, их физико-химического состояния (степени ионизации), pH среды, содержания SO_2 и других факторов зависит интенсивность окраски молодого вина, образование разных его оттенков. Существует линейная зависимость между степенью ионизации антоцианов и оптической плотностью красных вин, поэтому при определении содержания антоцианов необходимо учитывать степень их ионизации. Такой подход позволяет дать более точную характеристику окраски вина, предвидеть дальнейшие изменения в винах.

По количеству ионизированных антоцианов можно также судить и о состоянии вина, поскольку оно зависит от pH, ОВ-потенциала, содержания SO_2.

Полимерные пигменты, характерные для красных вин, появляются уже в период спиртового брожения. Их количество после яблочно-молочнокислого брожения достигает 15%, при хранении вина в бочках — 33%. Доля их участия в образовании окраски вин может составить примерно 30%.

Из полимерных пигментов в молодом вине больше всего содержатся комплексы танин — антоцианы (иногда до 50%).

Доля всех полимерных пигментов в молодых винах может составлять около 40%, в винах 10-летнего возраста — до 80% общего содержания различных форм антоцианов. Цвет старого красного вина обусловливают конденсированные и сильно конденсированные формы танина, а также соединения танин — антоцианы. Эти полимеры менее чувствительны к изменению pH, чем свободные антоцианы, и устойчивы к обесцвечиванию диоксидом серы. Глубоко зашедшая полимеризация антоцианов приводит к образованию осадков.

Содержание полимерных форм фенольных соединений может служить критерием степени старения красных вин. Введены понятие «химический возраст» как мера измерения степени зрелости красных вин и показатели химического возраста, указывающие на преобладание полимерных форм пигментов. Так, для молодого вина такой показатель равен 0,03%, для старого — 0,6%.

При определении окраски красных вин проводят измерения величины поглощения ими света при длинах волн 520 (максимум поглощения света антоцианами) и 420 нм (максимум поглощения света продуктами конденсации и полимеризации фенольных веществ). Общая интенсивность цвета красных вин U определяется как сумма оптических плотностей $U=D_{520}+D_{420}$. У молодых вин U лежит в пределах 1—3, у выдержанных — 0,5—1. Для характеристики качества окраски красных вин, которое зависит от соотношения антоцианов и полимерных пигментов, пользуются показателем $T=D_{420}/D_{520}$. У молодых вин $T<1$, поскольку в сложении их цвета преобладают антоцианы, в выдержанных винах преобладают продукты конденсации, поэтому $T>1$.

Трихроматические системы, применяемые в последнее время для установления окраски вин, позволяют более точно и объективно установить степень влияния той или иной группы фенольных соединений на цвет вина. На основании спектрофотометрического исследования вина расчетным путем вычисляют его трихроматические характеристики: яркость Y, доминирующую длину волны $\lambda_{дом}$ и чистоту цвета Pe.

Яркость Y характеризует интенсивность окраски вина (определяет, насколько цвет «ярче» или «темнее» по сравнению с эталоном). Она может колебаться от 0 (по цвету близко к черному) до 100%. Качество цвета определяется доминирующей длиной волны и чистотой цвета. Изменение доминирующей длины волны характеризует качество цвета вина, которое определяется терминами «краснее», «желтее» и т. д. Чистота цвета характеризует качество цвета, определяемое терминами «чернее», «светлее».

Фенольные соединения активно участвуют в процессах, происходящих на всех этапах изготовления вина, в частности в окислительно-восстановительных реакциях, в реакциях с азотистыми веществами, альдегидами, углеводами.

Взаимодействие фенольных соединений с белками, их способность участвовать в образовании сложных комплексов (полисахарид — белок — полифенолы) может привести, как и в случае их полимеризации и конденсации, к появлению продуктов, выделяющихся в осадок, вследствие чего происходит помутнение вина. Реакции фенольных соединений с металлами, фосфорной кислотой также могут вызвать помутнение вина. Свойство фенольных соединений давать с белковыми соединениями комплексы используется при оклейке вин.

Важное значение имеет участие фенольных соединений в окислительно-восстановительных процессах, в частности на стадии инициирования в свободно-радикальном сопряженном окислении составных веществ вина (см. главу 13). Эти процессы способствуют формированию специфических вкуса и аромата мадеры и вин некоторых других типов, например кахетинских. Фенольные соединения могут выполнять также роль антиоксидантов и предотвращать излишнее окисление красных вин. Наконец, являясь биологически активными веществами, они повышают диетические свойства вин.

Важное значение при созревании некоторых типов крепких вин и коньячных спиртов имеют продукты гидролиза лигнина.

Глава 4. АЗОТИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Азотистые вещества винограда и вина включают минеральные и органические формы азота. Их содержание в винограднoм кусте зависит от его возраста, количества азота в почве, доз внесенных азотных удобрений. В молодых органах больше азота, чем в старых; при избытке азота в почве содержание азотистых веществ в органах куста становится выше оптимального. Такое повышение количества азота приводит к удлинению сроков созревания ягод и побегов, снижению зимостойкости винограда, сопротивляемости болезням и вредителям. Одновременно происходит снижение сахаристости сока ягод, увеличение в нем количества азотистых веществ.

При изготовлении вин азотистые вещества и продукты их взаимодействия могут существенно влиять на стабильность, цвет, аромат и вкус вин.

Минеральные формы азота

В винограде и вине минеральные формы азота представлены в основном аммониевыми солями и небольшим количеством нитратов. Среднее содержание аммониевых солей в винограднoм сусле в пересчете на азот составляет 20—120 мг/дм³, в винах — до 20 мг/дм³, или соответственно 3—15 и до 5% общего азота.

В начале созревания винограда количество аммониевых солей составляет до 50% общего азота ягоды, однако при даль-

нейшем созревании ягод, несмотря на постоянное поступление аммониевых солей из почвы и образование из нитратов, значительная часть их расходуется на синтез аминокислот. К моменту физиологической зрелости винограда содержание аммониевых солей в нем снижается до 15% общего азота, а при перезревании — до 3%.

При брожении сусла аммониевые соли наиболее легко усваиваются дрожжами и в начале брожения ими полностью потребляются. В дальнейшем в результате автолиза дрожжей часть аммониевых солей переходит в вино. Количество их может возрастать, если первая переливка задерживается. Обычно в винах обнаруживается значительно меньше аммониевых солей, чем в винограде.

Содержание нитратов в винах в пересчете на азотистый ангидрид (N_2O_5) составляет 5—6 мг/дм³. В австралийских винах их обнаружено от 2 до 24 мг/дм³. При этом нитратов значительно больше в винах, изготовленных из винограда, произрастающего в местах, где содержание в грунтовых водах иона NO_3^- достигало 1 г/дм³.

Органические формы азота

Органические формы азота представлены в винограде и вине азотом аминокислот, амидов, аминов, пептидов и некоторых других азотистых веществ (табл. 16).

Из данных табл. 16 видно, что общее количество азотистых веществ, а также соотношение их форм в винограде и винах может колебаться в широких пределах. Эти колебания обусловливаются сортом винограда, экологическими условиями его произрастания, степенью зрелости, а также технологией приготовления. Чаще всего содержание общего азота в винограде составляет 0,3—0,8 г/дм³, в винах — 0,15—0,5 г/дм³, на долю аминокислот приходится 50—60%, пептидов — около 30, белков — 1—3% общего азота.

Величины, характеризующие содержание той или иной формы азота (например, белков, пептидов), нередко зависят от

Таблица 16

Форма азота	Виноград (сусло)		Вино	
	в мг/дм³ в пересчете на азот	в % к общему азоту	в мг/дм³ в пересчете на азот	в % к общему азоту
Аминокислоты	100—600	30—60	40—450	20—70
Амиды	10—40	1—4	1—20	До 2
Амины	50—450	1—5	10—250	1—4
Пептиды	100—400	20—40	60—300	
Белки	7—100	2—12	5—50	1—5
Другие азотистые вещества	30—100	5—10	20—100	6—15
Общий азот	300—1300	—	150—800	—

методов анализа. Поэтому в литературе обычно указываются методы анализа, которые были использованы при определении различных групп азотистых веществ.

Аминокислоты. Представляют собой производные кислот жирного или ароматического рядов, содержащие одновременно аминную NH_2 и карбоксильную COOH группы. Аминокислоты являются кристаллическими веществами. Обладая амфотерным характером, аминокислоты в зависимости от pH среды проявляют свойства щелочи или кислоты.

Природные аминокислоты, встречающиеся в растениях, принадлежат к L-конфигурационному ряду. Они имеют относительное расположение H и NH_2-групп у α-углеродного атома такое же, как у L-серина. Природные аминокислоты или безвкусны, или горьки.

Наряду с образованием аминокислот в растениях может происходить и противоположный процесс — дезаминирование аминокислот. В зависимости от условий протекания этого процесса аминокислоты могут стать источником большого количества других безазотистых соединений.

В растениях найдено более 80 аминокислот, в винограде и продуктах его переработки идентифицировано 32. Свободные аминокислоты являются основной частью азотистых веществ винограда и вина, составляя примерно 50% общего азота и более. Их состав зависит от сорта винограда, почвы, удобрений, климатических условий, агротехники. Поэтому вина из винограда разных сортов или одного и того же сорта, но произрастающего в разных микрорайонах, содержат разные количества аминокислот.

На синтез аминокислот в винограде влияет содержание азотистых веществ в почве. При этом как недостаток, так и избыток их приводит к накоплению в растениях аминокислот. Увеличение содержания аминокислот при азотном голодании, а также при недостатке углеводов сопровождается уменьшением количества аминного и аммиачного азота. При избытке азота, напротив, вместе с увеличением количества аминокислот в винограде повышается содержание амидов. Характерно, что в этом случае количество белковых веществ не увеличивается.

Содержание микроэлементов в почве также влияет на количественное содержание аминокислот в винограде. Так, при недостатке бора и марганца в питании лозы в винограде увеличивается содержание свободных аминокислот и особенно аланина, валина, глютамина, лейцина, пролина. При недостатке бора резко повышается содержание в ягодах лейцинов и глютаминовой кислоты, а при дефиците марганца — значительно возрастает в них количество аргинина и гистидина.

Наблюдающиеся изменения в содержании аминокислот под влиянием отдельных микроэлементов, возможно, обусловлены их специфическим действием на реакции синтеза как аминокислот, так и других более сложных азотистых веществ. Так, цинк

и молибден активизируют реакции синтеза растениями аминокислот; бор и марганец участвуют в процессах синтеза из аминокислот более сложных азотистых веществ, в частности белков. При недостатке бора и марганца уменьшается содержание белковых форм азота виноградной ягоды, тогда как недостаток цинка и молибдена существенно не меняет их содержания.

В начале созревания винограда свободные аминокислоты составляют 30—40% общего азота ягоды. В дальнейшем в зависимости от степени зрелости содержание их в винограде может достигнуть 30—60%.

В винограде в числе первых образуются аргинин, глютаминовая, аспарагиновая кислоты, серин. В начале созревания винограда эти четыре аминокислоты составляют около 80% всех аминокислот. При дальнейшем созревании винограда в нем появляются валин, гистидин, треонин и другие алифатические аминокислоты. На заключительной стадии созревания образуются циклические аминокислоты — пролин, фенилаланин, тирозин, триптофан. Особенно интенсивно синтезируется пролин. Содержание его в ягоде винограда может достигать 40—50% общего количества свободных аминокислот сусла. Пролин наряду с аланином, глютаминовой и аспарагиновой кислотами и серином является основной аминокислотой виноградного сусла. При созревании винограда может наблюдаться также распад синтезированных аминокислот. В виноградной грозди (гребнях и ягодах) распределение общего содержания аминокислот в среднем таково (в % общего количества): гребни 30, семена 30, кожица 20, сок 20.

Состав свободных аминокислот виноградного сусла весьма разнообразен. В настоящее время найдено 32 аминокислоты и можно полагать, что их число будет большим, однако содержание отдельных из них может колебаться в широких пределах. При раздавливании винограда в сусло переходят аминокислоты не только мякоти, но и твердых частей ягоды и грозди. Количество аминокислот в сусле зависит от технологии переработки винограда, длительности контакта его с твердыми частями грозди, поэтому в красных винах аминокислот найдено больше, чем в белых (примерно в 1,5—2 раза). При брожении дрожжи активно (70—99%) поглощают аргинин, триптофан, изолейцин, цистин, валин, гистидин, аспарагиновую и глютаминовую кислоты, треонин. Несколько в меньшем количестве (36—70%) они используют тирозин, фенилаланин, метионин, серин, лейцин, еще меньше (5—30%) — глицин, лизин и особенно плохо — пролин.

В начале брожения дрожжи ассимилируют до 50—80% свободных аминокислот. В конце брожения в результате частичного автолиза дрожжей часть аминокислот поступает в вино. В первую очередь выделяются γ-аминомасляная кислота, аланин, аспарагиновая, глютаминовая кислоты, а также тирозин, цистин, лейцин, изолейцин, валин, серин, лизин и триптофан.

Примерное содержание аминокислот в винограде и винах приведено в табл. 17 (в мг/дм³).

Из данных табл. 17 видно, что основными аминокислотами вина являются пролин, треонин, глютаминовая кислота, аргинин. Содержание этих аминокислот составляет обычно 65—85% общего количества аминокислот вина. В винограде и вине в небольших количествах найдены также и другие аминокислоты: оксилейцин, оксипролин, норвалин, пипеколевая, оксипипеколевая, орнитин.

Аминокислоты вина состоят из аминокислот сусла и из выделяемых дрожжами. Общее количество их в винах ниже, чем в исходном сусле: в белых винах — 50—60%, в красных — 80—90%. В процессе выдержки вин, а также при технологической обработке содержание аминокислот изменяется. При хранении вин в обычных условиях содержание их уменьшается, при выдержке вин на дрожжах увеличивается. Если при выдержке вин наблюдалось яблочно-молочнокислое брожение, то аминокислотный состав в них также может меняться. Так, содержание аргинина в винах заметно снижается, в то время как количество глютаминовой кислоты, лейцина, изолейцина, валина, триптофана увеличивается.

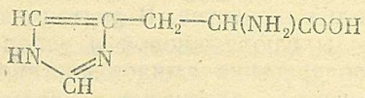
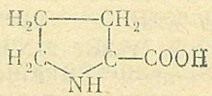
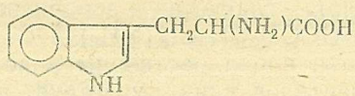
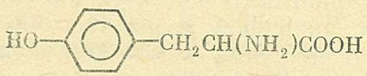
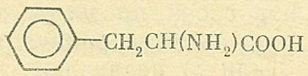
Амиды. Это нейтральные органические соединения, производные кислот, в которых гидроксил OH карбоновой группы замещен аминогруппой NH_2. Простейшие амиды (соединения типа $R—CONH_2$) представляют собой жидкости, а более сложные амиды — твердые вещества. В растениях встречаются главным образом амиды глютаминовой и аспарагиновой кислот.

В винограде содержание амидов составляет в среднем 3—5% общего количества азотистых веществ, в вине — 1—2%. В процессе брожения амиды потребляются дрожжами наряду с аминокислотами. При выдержке вина содержание их увеличивается вследствие взаимодействия эфиров вина с аммиаком. Среди амидов вин некоторые исследователи важную роль отводят амиду уксусной кислоты (ацетамиду), с которым связывают при накоплении его в малых количествах появление тонов переокисленности вина, «ацетамидный тон». В наибольших количествах в винограде и вине найдены амиды глютаминовой и аспарагиновой кислот — глютамин и аспарагин.

Глютамин $[H_2NOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH]$ — моноамид глютаминовой кислоты, плохо растворим в воде, входит в состав белков и полипептидов вина, участвует в реакциях переаминирования. Аспарагин $[H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH]$ — моноамид аспарагиновой кислоты, хорошо растворим в воде, нерастворим в этиловом спирте и эфире, является составной частью белков и полипептидов. Добавление аспарагина в сбраживаемое сусло ускоряет брожение.

Амины. Представляют собой продукты замещения атомов водорода аммиака на органические радикалы. По числу замещенных атомов H (1, 2 или 3) различают соответственно пер-

Таблица 17

Аминокислота	Формула	Сусло	Вино
	Нейтральные, жирного ряда		
Аланин	$CH_3CH(NH_2)COOH$	66—300	10—150
Валин	$CHCH(NH_2)COOH$	10—60	5—50
Глицин	H_2NCH_2COOH	5—25	5—20
Изолейцин	$C_2H_5CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	20—80	5—50
Лейцин	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	20—100	5—50
Серин	$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	20—500	5—150
Треонин	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	50—250	30—150
γ-Аминомасляная	$H_2N(CH_2)_3COOH$	0—20	5—100
	Дикарбоновые		
Аспарагиновая	$COOHCH_2CH(NH_2)COOH$	10—150	5—100
Глютаминовая	$COOHCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	100—500	30—300
	Серусодержащие		
Метионин	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	5—50	1—40
Цистин	$[HOOCCH(NH_2)CH_2S]_2$	5—50	1—40
Аргинин	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	100—800	5—130
Гистидин		10—80	5—50
Лизин	$NH_2(CH_2)_4CHNH_2COOH$	5—60	5—50
	Гетероциклические		
Пролин		50—800	50—750
Триптофан		5—50	1—20
	Ароматические		
Тирозин		5—50	5—30
Фенилаланин		10—100	5—70

вичные, вторичные или третичные амины, по числу групп NH_2 в молекуле — моноамины, диамины и триамины, по характеру радикалов, связанных с атомом азота, — амины жирного, ароматического и гетероциклического рядов. Амины составляют примерно 1—5% общего содержания азотистых веществ винограда и вина. В винах содержится не менее 20—25 представителей первичных ($R—NH_2$), вторичных $(R)_2NH$ и третичных $(R_1)(R_2)N$ аминов и диаминов.

Среди них найдены тирамин (до 3 мг/дм³), этиламин (до 3 мг/дм³), метиламин, *н*-пропиламин, изопропиламин, *н*-бутиламин, изобутиламин, *н*-амиламин, изоамиламин, β-фенилэтиламин, пиролидин, диэтиламин, диметиламин, путресцин. В последнее время в винах обнаружен гистамин (β-имидазолил-4(5)-этиламин, $C_5H_9N_3$). Содержание его обычно не превышает 4 мг/дм³, но в некоторых винах достигает 30 мг/дм³. В красных винах гистамина найдено больше. В сусле гистамин не обнаружен. Дрожжи не способны ни синтезировать, ни разлагать гистамин. Образование его в вине обусловлено деятельностью бактериальной микрофлоры, развивающейся после брожения. При этом молочнокислые бактерии образуют гистамин декарбоксилированием гистидина. Гнилостные бактерии также синтезируют гистамин. Он образуется и при нагревании гистидина. Гистамин относится к биогенным аминам, обладает высокой физиологической активностью. Его содержание в винах не должно превышать 2 мг/дм³. Биогенным является также обнаруженный в вине тирамин [β-(*п*-оксифенил-этиламин)], образуется он при декарбоксилировании тирозина под действием бактериальной микрофлоры.

Пептиды. Являются полимерами аминокислот, соединенных пептидными связями в цепи. По числу остатков аминокислот различают дипептиды, трипептиды и т. д. Пептиды с длинной цепью называются полипептидами. Пептиды не задерживаются целлофановой мембраной при диализе. В зависимости от молекулярной массы они осаждаются либо сульфатом аммония, либо таннином, либо фосфовольфрамовой кислотой. Ди- и трипептиды при этом не осаждаются.

Пептиды обладают биологическим действием, которое обусловлено их влиянием на функциональную активность субклеточных структур. Одни из них являются антибиотиками, другие — гормонами, третьи — ядами. Ряд пептидов ингибирует биосинтез нуклеиновых кислот, выполняет регуляторные функции в ферментативном катализе. Наряду с простыми пептидами существуют нуклеотидпептиды, фосфопептиды и липопептиды.

В винограде и вине обнаружено до 40 пептидов с разной молекулярной массой. В их состав входит от трех до 16 амино-

кислот. Основными среди них являются лизин, аспарагиновая и глютаминовая кислоты, треонин, валин, глицин. Пептиды шампанских виноматериалов состоят в основном из аспарагиновой и глютаминовой кислот, треонина, аланина, лейцина и изолейцина и в меньших количествах — лизина, аргинина, гистидина и цистина.

По данным японских исследователей, в пептидах сусла преобладают аспарагиновая и глютаминовая кислоты, в пептидах вина — глютаминовая и аспарагиновая кислоты, а также глицин, пролин, аланин, изолейцин и серин. Такое различие в данных отдельных авторов можно объяснить использованием ими разных методов выделения пептидов и анализа их состава. Вместе с тем полученные результаты свидетельствуют о том, что пептиды вина построены из аминокислот, которые присутствуют в вине.

Японскими учеными была определена первичная структура выделенных ими из вина ди-, три- и тетрапептидов. Ими было показано, что основными пептидами вина являются аргинилгистидин, лизилпролин, аланилглицин. В меньших количествах обнаружены глютамиларгинин и пролилфенилаланин. Концентрация (в ммоль/дм^3) и последовательность расположения аминокислот в пептидах приведены ниже.

Аланин — глицин	2,56
Аланин — аланин — аланин — аланин	1,09
Тирозин — аланин	0,07
Аргинин — гистидин	2,71
Глютамин — аргинин	1,16
Аргинин — глютаминовая кислота	0,39
Пролин — глицин	0,56
Лизин — пролин	2,62
Изолейцин — аргинин — аргинин — аргинин	0,15
Серин — аспарагин	0,13
Аспарагиновая кислота — пролин	0,20
Серин — глицин — аргинин	0,41
Пролин — фенилаланин	1,03
Пролин — аланин	0,15
Серин — аспарагиновая кислота — аспарагиновая кислота	0,11
Аспарагин — глицин — серин	0,08

Роль пептидов вина еще окончательно не установлена. Считают, что они участвуют в сложении «полноты» вкуса, а также являются источниками аминокислот. На их содержание в винах влияет сорт винограда, технология. В процессе брожения количество пептидов с большой молекулярной массой снижается, а с малой — увеличивается. При выдержке вин на дрожжах содержание пептидов в них заметно возрастает.

Обнаруженный в вине глютатион (γ-глютамилцистеинилглицин) является сильным восстановителем, оказывает влияние на активность многих ферментов и может выступать в качестве кофермента.

Белки. Представляют собой биополимеры, структурную основу которых составляют полипептидные цепи, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных между собой пептидными связями. Многие из белков получены в кристаллическом виде. Их молекулярная масса может составлять несколько миллионов.

Белки характеризуются рядом специфических свойств, которые используются при их определении. Так, они способны свертываться при кипячении, осаждаться из растворов определенными (белковыми) осадителями — растворами таннина, ацетата свинца, вольфрамата натрия, гидрата окиси меди, трихлоруксусной кислоты. Для белков характерны реакции окрашивания, обусловленные содержанием в молекуле белка определенных химических группировок.

Полипептидные цепи благодаря дисульфидным, водородным и ионным связям, а также гидрофобным взаимодействиям, определенно располагаются в пространстве, т. е. имеют при данных условиях соответствующую конформацию. В зависимости от характера связей, степени спирализации полипептидной цепи, способа ее расположения в пространстве различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белковой молекулы. Первичная структура определяется числом и последовательностью расположения остатков аминокислот, связанных пептидными связями. Вторичная структура характеризуется наличием водородных связей между отдельными частями полипептидной цепи, в результате чего возникает спиралевидная структура белковой молекулы.

Способ размещения в пространстве полипептидной цепи, имеющей ту или иную спиралевидную структуру, определяет третичную структуру белковой молекулы. При четвертичной структуре в белковой молекуле содержится несколько полипептидных цепочек, соединенных между собой непептидными связями — водородными, ионными (солевыми) или гидрофобными. Иначе говоря, каждая молекула такого белка состоит из нескольких соединенных между собой субъединиц[1]. Структура белковой молекулы влияет на биологические свойства белка, в частности на его ферментативную активность.

Такие факторы, как повышенная температура, органические растворители, кислая или щелочная реакция среды, ионы тяжелых металлов и др., могут вызывать денатурацию белка и потерю им ферментативной активности. При этом наблюдается изменение нативной конформации белковой молекулы, т. е. конформации, которая создается при нормальных физиологических условиях и обеспечивается ковалентными и дополнительными связями. Эти связи обеспечивают определенную жесткость

[1] В гемоглобине, например, который является классическим примером белка, обладающего четвертичной структурой, имеется четыре таких субъединицы — четыре полипептидные цепи.

структуры белковой молекулы, ее компактность и упорядоченность. Изменение нативной конформации при денатурации не сопровождается разрывом ковалентных связей. Здесь полипептидная цепь, уложенная строго определенным образом в пространстве, развертывается и образует беспорядочный клубок. Денатурация белка в зависимости от глубины ее может сопровождаться нарушением вторичной, третичной и четвертичной структур белка и изменением его свойств — оптических, биологических и др. При денатурации весьма характерными для белка являются следующие изменения: потеря растворимости в воде и солевых растворах (например, свертывание белка при нагревании), уменьшение водопоглотительной способности, изменение способности к взаимодействию с другими веществами и др.

Состав белков колеблется в следующих пределах (в %): углерод — 51—56; кислород — 21—24; водород—6,5—7,1; азот—14—18; сера — до 1,3. Характерным для белков является содержание азота, которое при приближенных расчетах чаще всего принимается равным 16% (коэффициент пересчета азота на белок равен 6,25). Белки винограда содержат в среднем 14,3% азота (коэффициент пересчета 7).

Белки являются амфотерными электролитами и могут диссоциировать как кислоты и как основания. В кислой среде они образуют катионы, а в щелочной — анионы, поэтому под действием электрического тока (при электрофорезе) молекулы белка в щелочном растворе будут двигаться к аноду, а в кислом — к катоду. При определенной величине pH в молекуле белка устанавливается равенство положительных и отрицательных зарядов (изоэлектрическая точка). У разных белков изоэлектрическая точка разная: в большинстве случаев она находится в слабокислой (pH 4—6,2) зоне, но у некоторых белков и в слабощелочной. При изоэлектрическом состоянии белок обладает наименьшей растворимостью. Вязкость белковых растворов при этом также наименьшая, в то время как осаждение белка из растворов происходит наиболее легко.

Белки разделяются на протеины (простые белки) и протеиды (сложные белки). В состав протеинов входят только остатки аминокислот. К ним относятся альбумины, глобулины, проламины, глютелины и др. Протеиды являются соединениями белка с веществами небелковой природы (простетической группы). В зависимости от химической природы небелковые протеиды делятся на липопротеиды, гликопротеиды, хромопротеиды и нуклеопротеиды.

Белки винограда и вина представлены как протеинами, так и протеидами. Среди протеинов обнаружены альбумины, глобулины, глютелины, проламины. Так, в семенах винограда сортов Сильванер, Ркацители, Каберне-Совиньон общее содержание белкового азота составило соответственно (в мг/г): 51,2; 22,2; 60,4, в том числе азота альбуминов 11,8; 13,0; 20,2, глобулинов 25,4; 31,3; 30,3, глютелинов 11,0; 10,9; 9,9; проламинов — следы.

Альбумины — простейшие белки, растворимы в воде и 50%-ном сульфате аммония; могут быть связаны с углеводами, липидами, другими белками; составляют практически полностью белковые вещества гребней. В кожице винограда их содержится до 65%, в семенах — до 28% общего количества белков. Альбумины винограда гетерогенны, некоторые их фракции обладают *о*-дифенолоксидазной и протеиназной активностями. Они являются источником полипептидов и аминокислот в винах, способны образовывать сложные комплексы (биополимеры) белок — углевод — полифенолы. Эти комплексы выделяются в осадок, что приводит к помутнениям вин.

Наряду с альбуминами в винограде содержатся (в меньшем количестве) близкие им по природе глобулины. Их содержание составляет (в % общего количества белков): в кожице — 1,3, в соке — до 6, в семенах — до 8. Глобулины хорошо растворимы в разведенных кислотах, щелочах и слабых растворах нейтральных солей, нерастворимы в воде; принимают участие в образовании коллоидных помутнений вин.

В состав протеидов винограда и вина входят ферменты, а также белки, не обладающие ферментативной активностью. Наличие в протеидах углеводов позволяет отнести их к гликопротеидам. Имеются данные о наличии в винах липопротеидов, возможно присутствие нуклео- и фосфопротеидов. Из углеводов были найдены глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза, фруктоза, рамноза и фукоза, а также глюкозамин. В составе белковой фракции было обнаружено 17 аминокислот — цистин, треонин, серин, пролин, глицин, аланин, валин, лизин, аргинин, метионин, изолейцин, лейцин, тирозин, фенилаланин, гистидин, аспарагиновая и глютаминовая кислоты. При этом преобладали лизин и аспарагиновая кислота. Аминокислотный состав белков вина приведен в табл. 18.

Имеющиеся данные показывают, что аминокислотный состав белка винограда несколько отличается от состава свободных

Таблица 18

Аминокислота	Содержание, % к белку	Аминокислота	Содержание, % к белку
Цистин	1,5—3,1	Треонин	6,0—10,2
Лизин	6,5—13,6	Аланин	3,8—8,6
Гистидин	1,0—3,5	Пролин	1,0—5,1
Аргинин	2,8—3,3	Тирозин	3,5—5,4
Аспарагиновая кислота	11,7—20,3	Метионин	1,3—3,0
Серин	4,8—7,5	Валин	1,7—3,0
Глицин	2,5—5,0	β-Фенилаланин	2,7—5,4
Глютаминовая кислота	4,4—8,0	Лейцин	3,0—4,3
		Изолейцин	1,8—3,0

аминокислот (например, в белке винограда не найдена γ-аминомасляная кислота).

Исследования с использованием дискэлектрофореза и электрофокусирования показали, что белковые вещества винограда и вин являются гетерогенными и могут содержать свыше 50 фракций. Вместе с тем в количественном отношении наиболее значимы 6—8 из них. В процессе изготовления вина электрофоретический состав белковых фракций меняется как в количественном, так и в качественном отношении. Так, при определении состава белковых веществ сусла винограда и вина с помощью электрофореза в полиакриламидном геле в щелочном и кислом буферных растворах было обнаружено 7—13 и более белковых фракций, мигрирующих к аноду в щелочном геле (кислых), 3—6 и более фракций, мигрирующих к катоду в кислом геле (щелочных). При этом сусло разных сортов винограда характеризовалось разным качественным и количественным составом белковых фракций.

В сусле винограда одного и того же сорта, произрастающего в одном и том же районе, но полученном в разные годы, обнаруживается одинаковое количество белковых фракций. Эти фракции характеризуются постоянством относительной электрофоретической подвижности (ОЭП), но содержат разное количество белковых веществ. Характер расположения электрофоретических белковых фракций может являться особенностью сорта, в то время как климатические условия произрастания винограда влияют только на количество белковых веществ во фракциях.

В процессе изготовления из одного и того же сорта винограда сухих и крепленых виноматериалов электрофоретический состав белковых фракций меняется как в количественном, так и в качественном отношении. Исходное сусло более богато белковыми веществами, чем полученное из них вино. Наибольшее изменение в количественном составе белковых фракций наблюдается в крепленом виноматериале.

Технологические приемы обработки по-разному действуют на количественный состав электрофоретических фракций белков. Так, при фильтрации через кизельгур удаляются преимущественно белки со средней молекулярной массой. При обработке сусла или вина ферментными препаратами, содержащими в своем составе кислую протеазу, в первую очередь гидролизуются фракции с высокой и средней молекулярной массой.

Оклеивающие вещества действуют в основном на одни и те же белковые фракции, но степень удаления их различна. Так, сильное действие на фракции с ОЭП 0,73 оказывает таннин, с ОЭП 0,67 — рыбный клей, с ОЭП 0,42 и 0,49 — полиакриламид, фракция с ОЭП 0,94 обладает наибольшей устойчивостью. Лучшим сорбентом белковых фракций является бентонит. Правда, фракция с наиболее высокой относительной электрофоретической подвижностью остается при этом практически без изменения. В целом бентонит, желатин, рыбный клей, таннин, полиакриламид, ЖКС действуют преимущественно на белковые фракции, обладающие меньшей относительной электрофоретической подвижностью. Напротив, пастеризация, горячий розлив, обработка теплом и холодом, протеолитическими ферментами в первую очередь действуют на фракции белка, имеющие высокую относительную электрофоретическую подвижность. При этом пастеризация и горячий розлив вызывают незначительные количественные изменения этих фракций, в то время как при обработке холодом они удаляются на 30—50%. Длительное нагревание вин оказывает наибольшее действие на электрофоретические фракции белков, удаляя их почти полностью. В процессе выдержки виноматериалов в течение года происходит значительное (на 25—75%) снижение количества белковых веществ во всех фракциях.

Белки винограда обладают относительно невысокой молекулярной массой. Низкомолекулярная фракция, составляющая примерно 60—90% общего количества их, включает белки с молекулярной массой около 10000. Другая фракция представлена белками с молекулярной массой 24000—47000. В литературе встречаются данные о наличии в белках вина фракций с молекулярной массой свыше 150000, что свидетельствует о четвертичной структуре их.

Изоэлектрическая точка белков винограда находится в кислой зоне 2,8—4,2 и зависит от сорта винограда. Примерно в этих же пределах колеблется и pH вина. В тех случаях, когда значение pH и изоэлектрическая точка белковых веществ совпадают, происходит коагуляция белков.

Белки в ягоде появляются только на завершающем этапе созревания винограда и, как правило, их содержание достигает максимума незадолго до полной зрелости. К моменту сбора количество белков в винограде может несколько уменьшаться. В целом же общее содержание белков в ягоде зависит от климатических и почвенных условий, удобрений. В связи с этим у одних и тех же сортов, произрастающих в разных районах, возможны значительные колебания (в 3—4 раза) в содержании белковых веществ.

При переработке винограда общее содержание белковых веществ изменяется в зависимости от используемых технологических приемов. Так, прессовые фракции сусла содержат больше белков, чем сусло-самотек. При отстаивании сусла часть белковых веществ выпадает в осадок. Белки становятся нерастворимыми в результате взаимодействия с лейкоантоцианидинами, с которыми образуют комплексы. В этих комплексах содержатся в небольших количествах пектины. В осадках после гидролиза найдено значительное количество галактозы, арабинозы и меньшее — маннозы. При настаивании сусла на мезге белки могут частично экстрагироваться из твердых частей ягоды (кожицы, семян). Вместе с тем при этом может наблюдаться

и обратный процесс — адсорбция белков на твердых частях ягоды.

При нагревании мезги содержание белкового азота в сусле снижается вследствие выделения в осадок белков под действием тепла (белки виноградного сусла и вина коагулируют при температуре около 71—72 °С). Вероятно, это уменьшение обусловлено расщеплением белков ферментами, поскольку в семенах винограда обнаружены протеолитические ферменты, способные гидролизовать белки при температуре 70—80 °С.

Тепловая обработка сусла и вина снижает содержание в них белков. Значительно снижается количество белков в сусле и винах при обработке их бентонитом. Поскольку бентонит легко адсорбирует высокомолекулярные белки, то при его использовании удаляется значительная часть ферментов, в том числе оксидаз. Последнее важно потому, что вина из сусла, обработанного бентонитом, менее подвержены оксидазному кассу.

При брожении сусла количество белковых веществ в нем заметно (до 30%) снижается. Большее количество их (до 50%) удаляется при сбраживании по красному способу, что обусловлено действием высокомолекулярных фракций фенольных соединений на белки, а также адсорбцией белков на твердых частях винограда, например на мезге. При выдержке вин происходит постепенное выделение в осадок белковых веществ в результате их взаимодействия с высокомолекулярными полифенолами, некоторыми металлами (медь, железо), образования сложных комплексов белок — углевод — полифенолы. На скорость выделения белков из вина оказывает влияние pH вина.

Другие азотистые вещества. Из других представителей азотистых веществ в винах обнаружены аминосахара (в частности, гексозамины — глюкозамин, галактозамин), меланоидины (см. главу 12), нуклеиновые кислоты. Содержание азота гексозаминов в винах может составлять 8,7—29,2 мг/дм³, меланоидинов в зависимости от типа вина — 5—75 мг/дм³. По имеющимся данным, основная масса нуклеиновых кислот в листьях и семенах винограда представлена РНК. Так, в семенах обнаружено РНК от 430 до 2040 мг/кг, ДНК — от 75 до 163 мг/кг.

В винах найдены азотистые основания, нуклеозиды, нуклеотиды. В табл. 19 приведены результаты одного из исследований, в которых показано распределение этих соединений в общем количестве нуклеинового азота (23,3 мг/дм³), обнаруженного в вине из винограда сорта Совиньон (в мг/дм³).

В шампанском виноматериале найдены нуклеотиды в количестве 41,3 мг/дм³, в том числе цистидинмонофосфат 8,5, аденозинмонофосфат 1,8, гуанозин — + тимидинмонофосфат 19,3, уридинмонофосфат 7,1, нуклеотиды ди- и трифосфатов 4,6.

В последнее время в хересе идентифицировано 78 летучих азотистых оснований. Среди них обнаружены не только первичные, вторичные и третичные алифатические амины и пиридиновые основания, но и пиразины, диамины, аминоспирты, ароматические амины и N-моноалкилацетамины, а также серусодержащие азотистые основания. Появление первичных аминов, диаминов (путресцина и кадаверина) и аминоспиртов (этаноламина и 1-аминопропанола-2) может быть связано с реакцией декарбоксилирования соответствующих свободных аминокислот. Образование первичных аминов возможно также из альдегидов при ферментативном трансаминировании с аминокислотами. Наличие большого количества органических оснований в хересе связано с весьма сложным метаболизмом азотистых соединений в процессе хересования и образованием промежуточных продуктов, которые влияют на качество хереса.

Таблица 19

Азотистые основания	Содержание в вине	Нуклеозид	Содержание в вине	Нуклеотид	Содержание в вине
Гуанин	0,9	Цитидин	5,0	Цистидинмонофосфат	2,0
Аденин	0,7	Тимидин	0,5	Тимидинмонофосфат	0,5
Цитозин	1,8	Аденозин	0,3	Аденозинмонофосфат	0,1
Гипоксантин	0,6	Уридин	1,3	Инозинмонофосфат	1,0
Ксантин	2,6	Гуанозин	2,0	Гуанозинмонофосфат	4,0
Тимин, урацил и др.	Следы				
Итого	6,6		9,1		7,6

В винограде и винах найдены алкалоиды. Они представляют собой гетероциклические азотсодержащие соединения растительного происхождения, обладают физиологическим действием. Большинство из них имеет горький вкус. В соке алкалоиды обнаруживаются в следовых количествах. Спиртовое брожение приводит к увеличению их содержания, в результате чего общее количество алкалоидов в винах достигает 30 мг/дм³. Ароматизированные вина (в частности, вермуты) содержат значительно больше алкалоидов, которые существенно влияют на формирование их вкуса, в частности придают им характерную горечь.

Технологическое значение азотистых веществ

Азотистые вещества значительно влияют на качество виноградных вин. Они прямо и косвенно участвуют в образовании аромата, вкуса, цвета вина, определяют во многом его стабильность к помутнениям. В состав азотистых веществ вин входят азотистые вещества винограда, а также дрожжей. Содержание в винах общего азота, а также его отдельных фракций зависит в значительной степени от типа вин, технологических приемов, использовавшихся при их изготовлении.

В винах разных типов, приготовленных из одного и того же исходного сусла, содержание азотистых веществ неодинаково. При выдержке вина на дрожжах количество азотистых веществ в нем увеличивается в зависимости от времени контакта с дрожжами, количества их и температуры среды.

Азотистые вещества являются необходимой питательной средой для дрожжей, а также бактерий (например, при яблочно-молочнокислом брожении). Наиболее легко усваивается ими аммиачный азот. Важнейшим источником азота для дрожжей служат аминокислоты винограда.

При окислительном дезаминировании и последующем декарбоксилировании аминокислот образуются альдегиды с числом атомов углерода на единицу меньше, чем у исходной аминокислоты.

Эти альдегиды могут участвовать в формировании букета некоторых типов вин (мадера, токай). На формирование букета токайских вин оказывают влияние альдегиды жирного ряда (пропионовый, масляный, валериановый), для которых характерен запах «ржаной корочки». Указанные альдегиды образуются в результате окислительного дезаминирования и декарбоксилирования аминокислот при выдержке токайских вин, при изготовлении мадер.

Важное технологическое значение имеют и другие реакции аминокислот, в особенности их взаимодействие с карбонильными соединениями. В карбониламинной реакции способны участвовать также полипептиды и белки. Наиболее хорошо она изучена на модельных системах сахар — аминокислота (сахароаминная реакция). Конечные продукты этой реакции — темноокрашенные меланоидины в зависимости от глубины прохождения реакции придают ту или иную окраску растворам. В настоящее время известно, что карбониламинная реакция может проходить при брожении, созревании и старении вина и особенно интенсивно при тепловой обработке вин. Продукты этой реакции оказывают сильное влияние на формирование вкуса, аромата и цвета вин (см. главу. 7). Немаловажную роль играют аминокислоты и в ряде других процессов. Например, в шампанском производстве они способствуют накоплению связанных форм CO_2.

Значение амидов и аминов для вина изучено мало и в литературе по этому вопросу имеются лишь отрывочные сведения. С ацетамидом некоторые исследователи связывают, например, специфический «мышиный» тон и тона переокисленности в винах.

Пептиды составляют значительную часть азотистых веществ винограда и вина, однако технологическое значение их мало исследовано. Можно считать, что они являются источником свободных аминокислот в вине, поскольку гидролизуются под действием естественных кислот вина. Гидролиз в сусле пептидов может осуществляться и ферментативным путем. В последнее время получены данные, согласно которым пептиды определяют полноту вина. К тому же пептиды способны участвовать в карбониламинной реакции.

Белки вин влияют прежде всего на их стабильность. Они являются причиной частых помутнений вин. Осадки вин, подвергшихся белковым помутнениям, содержат не только азотистые соединения (хотя они и преобладают), но и фосфорную кислоту, ряд металлов, фенольные соединения, углеводы. Это свидетельствует о том, что при выпадании белков происходит не только их коагуляция, но и взаимодействие с некоторыми составными веществами вина. В отдельных случаях белки вина могут оказывать и стабилизирующее действие. Например, они могут задерживать выделение в осадок солей винной кислоты, являющихся причиной кристаллических помутнений вин.

Глава 5. ВИТАМИНЫ

Витамины являются сравнительно низкомолекулярными органическими соединениями различного состава. По растворимости они разделяются на две большие группы: на растворяющиеся в воде (водорастворимые) и на растворяющиеся в жирах (жирорастворимые).

Водорастворимые витамины

Из числа водорастворимых витаминов в винограде обнаружены витамины группы В, витамин Р, витамин С и др. (табл. 20).

Витамин B_1 (тиамин). Витамин является сложным соединением, содержащим пиримидиновое и тиазоловое кольца. Препараты этого витамина получают в виде солей с HCl или HBr.

Гидрохлорид витамина B_1 представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, хуже — в спиртах и нерастворимое в эфире и хлороформе. В кислой среде (pH 3) устойчив и выдерживает нагревание до 140 °C; при нагревании в нейтральной и щелочной средах быстро разрушается, так же, как при действии SO_2.

Пирофосфорный эфир тиамина служит коферментом пируватдекарбоксилазы и ферментов, катализирующих декарбоксилирование кетокислот, являющихся промежуточным продуктом превращения углеводов в животных тканях. В частности, при спиртовом брожении тиамин участвует в реакциях превращения пировиноградной кислоты в ацетальдегид и CO_2, конденсации ацетоина и образовании 2,3-бутиленгликоля.

Витамин B_2 (рибофлавин). В природе рибофлавин синтезируется растениями (в основном листьями) и многими микроорганизмами, в том числе дрожжами при брожении. Дрожжи особенно богаты этим витамином.

Таблица 20

Витамин	Содержание в винограде, мг/кг	Содержание, мг/дм³			Суточная потребность человека[1], мг
		в сусле	в вине		
			белом	красном	
B_1 (тиамин)	0,2—0,7	0,1—0,6	Следы	Следы	1,7—2
B_2 (рибофлавин)	0,05—0,8	0,02—0,1	0,01—0,15	0,03—0,4	2—2,5
B_3 (пантотеновая кислота)	0,1—1,5	0,1—1,4	0,2—1,3	0,4—1,5	10—12
B_6 (пиридоксин)	0,3—1,8	0,2—1,0	0,1—1,6	0,2—0,7	2
PP (ниацин, никотинамид, никотиновая кислота)	0,3—5,0	0,3—4,0	0,1—1,5	0,2—2,0	19
H (биотин)	0,015—0,03	0,015—0,03	0,001—0,003	0,001—0,004	0,1—0,3
Мио-инозит (*мезо*-инозит)	200—700	200—650	150—600	100—400	—
B_{12} (цианокобаламин)	Следы	Следы	Следы — 0,0003	Следы — 0,00015	0,003
n-Аминобензойная кислота	0,01—0,06	0,01—0,06	0,01—0,06	0,01—0,06	—
B_9 (фолиевая кислота)	0,001—0,05	0,001—0,05	0,0003—0,03	0,0003—0,03	0,2
C (аскорбиновая кислота)	15—150	10—100	Следы	Следы	70
P (цитрин)	10—1000	10—1000	5—300	10—1000	—

[1] В соответствии с официальными нормами, одобренными Минздравом СССР в 1982 г.

Рибофлавин способен присоединять водород по месту двойных связей, превращаясь в бесцветное лейкосоединение, которое в соответствующих условиях отдает водород и снова превращается в рибофлавин. Это свойство обусловливает участие рибофлавина, входящего в флавиновые ферменты, в окислительно-восстановительных процессах. Флавиновые ферменты содержат в простетической группе либо флавинмононуклеотид (соединение рибофлавина с фосфорной кислотой), либо флавинадениндинуклеотид (соединение флавинмононуклеотида с молекулой адениловой кислоты).

Восстановленные формы флавиновых ферментов могут передавать свой водород не только кислороду воздуха, но и полифенолоксидазной или цитохромной системам.

Витамин PP (ниацин, никотиновая кислота). Свойствами витамина обладают два вещества — никотиновая кислота и ее амид. Никотинамид в виде простетической группы входит в ферментные системы. Никотиновая кислота превращается в никотинамид в процессе обмена веществ в организме и содержится в нем преимущественно в виде амида. Растворы никотиновой кислоты и ее амида выдерживают автоклавирование и нагревание до температуры кипения без потери витаминной активности.

Растения и многие микроорганизмы, а также некоторые расы винных дрожжей синтезируют этот витамин. Физиологическая роль ниацина заключается в том, что он входит в состав кофермента ряда анаэробных дегидрогеназ. В виде никотинамидных ферментов он играет важную роль в процессе спиртового и молочнокислого брожения, а также дыхания и фотосинтеза.

Витамин B_6 (пиридоксин). Важнейшим соединением, обладающим свойствами витамина B_6, является пиридоксин. Биосинтез пиридоксина осуществляется растениями и многими микроорганизмами. Для винных дрожжей он является фактором роста. Если при спиртовом брожении в среде нет пиридоксина, синтез глицерина и янтарной кислоты может приостановиться.

Производные пиридоксина — пиридоксаль, пиридоксамин и фосфопиридоксаль — имеют непосредственное отношение к метаболизму белковых веществ. Фосфопиридоксаль является коферментом декарбоксилаз аминокислот, а также участвует в переносе аминогруппы с аминокислот на кетокислоты, т. е. в реакции переаминирования.

Витамин B_3 (пантотеновая кислота). В чистом виде витамин представляет собой вязкое масло светло-желтого цвета.

Синтез пантотеновой кислоты осуществляется зелеными растениями и некоторыми микроорганизмами, в том числе дрожжами при брожении.

Важнейшей биокаталитической функцией пантотеновой кислоты является участие ее в реакциях в составе кофермента А. В животных тканях и клетках бактерий большая часть пантотеновой кислоты содержится именно в виде кофермента А,

участвующего в реакции ацетилирования. Пантотеновая кислота является одним из основных факторов роста винных дрожжей. При спиртовом брожении отсутствие этого витамина усиливает глицеропировиноградное брожение.

Витамин Н (биотин). В значительных количествах витамин содержится в бобовых. Биотин — составная часть биоса — вещества, оказывающего влияние на рост дрожжей и ряда других микроорганизмов. Он входит в состав активных групп ферментов, катализирующих превращения некоторых аминокислот, а также карбоксилирование жирных кислот, т. е. присоединение CO_2 и удлинение углеродной цепочки жирной кислоты. При спиртовом брожении биотин снижает интенсивность глицеропировиноградного брожения и количество янтарной кислоты.

Витамин B_9 (фолиевая кислота). В природе встречается несколько биологически активных соединений, обладающих B_9-витаминной активностью: птероилтриглютаминовая, птероилгептаглютаминовая, птероиновая и фолиевая кислоты.

В качестве кофермента фолиевая кислота занимает важное место в обмене одноуглеродных соединений — остатков формальдегида, муравьиной кислоты, метильных и оксиметильных групп. Фолиевая кислота участвует в биосинтезе пуриновых оснований, некоторых пиримидиновых оснований, аминокислот (серина, гистидина, метионина). Под действием света витамин разрушается. Он является фактором роста ряда бактерий (в частности, молочнокислых).

Витамин B_{12} (цианокобаламин). Витамин B_{12} объединяет группу веществ, которые являются комплексными соединениями трехвалентного кобальта. Важнейшим представителем этой группы является цианокобаламин.

Витамин B_{12} синтезируется некоторыми микроорганизмами. Он проявляет свою биологическую активность в количествах, приблизительно в 100 и 1000 раз меньших, чем другие витамины; является катализатором реакций, связанных с кроветворением; катализирует реакции синтеза коферментов, *п*-аминобензойной и фолиевой кислот, а также гликозидов из углеводов и аминов. Считают, что витамин B_{12} участвует в биосинтезе нуклеиновых кислот. Установлено его участие в переносе метильных групп, в процессах усвоения растительного белка организмом человека.

Мио*-инозит** (мезо*-инозит**). Это шестиатомный циклический спирт, широко распространен в растительных и животных продуктах. Роль *мио*-инозита в процессах обмена веществ еще полностью не установлена. Было показано, что он входит в фермент β-амилазу. Является фактором роста, дрожжей, в том числе винных. Отсутствие витамина тормозит образование глицерина и янтарной кислоты при спиртовом брожении. Кальций-магниевая соль инозитфосфорной кислоты (соединение *мио*-инозита с шестью молекулами фосфорной кислоты) — фитин — применяется в виноделии для удаления из вина железа.

Витамин Н′ (*п*-аминобензойная кислота). Витамин является фактором роста многих микроорганизмов; входит в состав фолиевой кислоты.

Витамин С (аскорбиновая кислота). Важнейшим соединением, обладающим С-витаминной активностью, является аскорбиновая кислота, которая представляет собой лактон 2,3-дикетогулоновой кислоты. В растениях витамин С частично может находиться также в окисленной форме в виде дегидроаскорбиновой кислоты, которая обладает таким же биологическим действием.

Аскорбиновая кислота хорошо растворяется в воде, несколько меньше в спирте и ацетоне. Растворы аскорбиновой кислоты обладают сильным редуцирующим действием. Она используется в виноделии (совместно с SO_2) для предотвращения окисления вин. В присутствии следов металлов (Cu, Fe, Ag), а также в щелочной среде аскорбиновая кислота быстро окисляется до продуктов, не обладающих биологической активностью. Ряд ферментов также окисляет аскорбиновую кислоту в присутствии молекулярного кислорода.

Роль аскорбиновой кислоты определяется ее участием в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в живой клетке, и связана с возможностью легкого перехода ее в дегидроаскорбиновую кислоту при потере двух атомов водорода и обратного восстановления.

Витамин Р (цитрин). Р-витаминной активностью обладает ряд растительных веществ, близких по своей химической природе и относящихся к группе фенольных веществ — флавоноидам. Вещества, обладающие Р-витаминной активностью, укрепляют стенки кровеносных сосудов и способствуют накоплению в организме витамина С. Лейкоантоцианы могут также образовывать с аскорбиновой кислотой комплекс, который в организме ведет себя как витамин C_2, способствующий проникновению аскорбиновой кислоты в клетки. Полагают, что капилляроукрепляющее действие витамина Р обусловлено тем, что он обладает антиоксидантным действием и ингибирует окисление адреналина — гормона, регулирующего тонус капиллярных сосудов.

Р-витаминная активность полифенолов зависит от содержания в них гидроксильных групп. Наиболее активны соединения, обладающие пирогалловыми гидроксильными группами, затем — пирокатехины и далее — монофенолы. Красные сорта винограда наиболее богаты веществами с Р-витаминной активностью.

* *
*

Многие водорастворимые витамины находятся как в свободном, так и в связанном (например, в форме коферментов) состоянии. Количество связанных форм обычно колеблется от 10 до 60%. Содержание витаминов в винограде зависит от сорта,

места его произрастания, почвы, климатических условий, агротехнических приемов. Так, красные сорта винограда, как правило, более богаты витаминами, чем белые. Оказалось, что сок тетраплоидного винограда содержит больше пантотеновой кислоты, чем сок диплоидного винограда. Гибриды V. Labrusca× ×V. Vinifera накапливают его больше, чем V. Vinifera. Сок столовых сортов богаче *мезо*-инозитом по сравнению с техническими сортами. В винограде сортов более позднего созревания накапливается больше тиамина и рибофлавина и меньше ниацина.

При созревании винограда содержание большинства витаминов увеличивается (ниацина, *мезо*-инозита, *п*-аминобензойной кислоты, витаминов B_6, B_3, С, Р). Содержание в винограде тиамина и рибофлавина сначала увеличивается, а затем снижается. Содержание биотина при созревании уменьшается.

При получении сусла часть витаминов теряется (не извлекается из кожицы и семян или сорбируется ими). Для некоторых витаминов (например, рибофлавина) эти потери достигают 50%. Вместе с тем сравнение оптимально минимальных доз витаминов группы В для дрожжей показывает, что виноградное сусло полностью может удовлетворить в них потребность дрожжей в процессе брожения.

Содержание витаминов существенно изменяется в сусле при брожении. Винные дрожжи могут как потреблять, так и синтезировать некоторые витамины. Направление этих процессов зависит от состава среды, расы дрожжей, фазы их развития. Как правило, витаминов в винах всегда меньше, чем в сусле. Содержание их может колебаться довольно значительно в зависимости от типа вин. Так, красные вина обычно более богаты витаминами, чем белые, поскольку в процессе изготовления наблюдается экстракция витаминов из кожицы и семян. Вместе с тем длительный контакт с мезгой может привести к снижению содержания некоторых витаминов (например, тиамина, *мезо*-инозита) вследствие сорбции на твердых частях ягод.

Крепкие и десертные вина богаче витаминами, чем сброженные «насухо», однако настаивание их после брожения на дрожжах приводит к обогащению вин витаминами, переходящими из дрожжей при их автолизе. В результате содержание некоторых витаминов — биотина, ниацина, пиридоксина — может превосходить первоначальное их количество в виноградном сусле.

Обработка вина адсорбентами, а также ионитами значительно влияет на содержание витаминов. Так, бентониты снижают почти в 2 раза содержание рибофлавина, пиридоксина, ниацина, биотина. При катионировании вин удаляется до 60% пиридоксина, до 20% никотинамида, почти 50% никотиновой кислоты. При выдержке вина содержание витаминов в нем уменьшается. По имеющимся данным, одним из наиболее устойчивых витаминов является ниацин: в старых винах его часто находят в таких же количествах, как и в молодых.

Жирорастворимые витамины

К жирорастворимым витаминам относятся витамины групп А, D, К и Е. В винограде и вине найдены каротиноиды, являющиеся провитаминами А. Известны α-, β- и γ-каротины.

Каротины. Легко образуют пероксиды, в которых молекула кислорода присоединяется по месту двойной связи и затем может легко окислять различные вещества. Они играют важную роль в процессах фотосинтеза, дыхания и роста растений.

В винограде обнаружены в последнее время 17 каротиноидов. Общее их содержание составило в мякоти 1,61, кожице 7,86, семенах 0,07 мг/кг, сусле 1,56 мг/дм³, в вине 0,012 мг/дм³. Отмечают, что по содержанию β-каротина виноград превосходит многие плоды.

Витамин Е (токоферол). Представлен четырьмя изомерами — α-, β-, γ и δ-токоферолами. Высокая активность присуща α-токоферолу. Важным свойством токоферолов является способность предохранять растительные масла от окисления (антиоксидантные свойства).

В винограде сорта Пино серый обнаружено следующее содержание токоферолов (в мг/кг): семенах 110,4 (α-форм — 39,3%; β+γ — 36,2; δ — 24,5%); мякоти 4,6 (α — 59,4%; β+γ — 26,9%; δ — 13,7%); кожице 21,2 (α — 49,2%; β+γ — 31, δ — 19,8%); сусле 6,3 мг/дм³ (α — 63,6%; β+γ — 31; δ — 10,1%); вине 1,2 мг/дм³ (α — 81,9%; β+γ — 18,1%). δ-Токоферол в вине не обнаружен.

Технологическое значение витаминов

Витамины активно участвуют в ферментативных процессах, проходящих на разных этапах приготовления вин. В связи с этим они играют важную роль в формировании органолептических качеств молодого вина, входя в состав ферментов, катализирующих процессы обмена углеводов, азотистых веществ, жирных кислот, окислительно-восстановительные процессы. Шесть витаминов группы В являются основными факторами роста винных дрожжей: инозит (витамин B_8), биотин (витамин B_7), пантотеновая кислота (витамин B_3), тиамин (витамин B_1), пиридоксин (витамин B_6), никотиновая кислота (витамин PP). Для развития дрожжей на синтетической среде необходимы минимальные количества витаминов (в мкг/дм³): инозит — 5; биотин — 0,0001; пантотеновая кислота — 0,25; тиамин — 1,0; пиридоксин — 0,25; никотиновая кислота — 0,5. Следовательно, наличие этих витаминов в сусле во многом определяет нормальный ход брожения.

Важное технологическое значение имеет аскорбиновая кислота (витамин С) как средство предупреждения окисления вина. Она нашла применение в шампанском производстве.

Витамины группы В в качестве коферментов участвуют в биосинтезе и превращении аминокислот (витамины B_6 и B_{12}), жирных кислот (пантотеновая кислота), пуриновых и пиримидиновых оснований (фолиевая кислота).

Глава 6. ФЕРМЕНТЫ

В настоящее время известно порядка 3000 ферментов, из них более 100 получено в кристаллической форме. Согласно Международной классификации ферменты делятся на 6 классов:

оксидоредуктазы (окислительно-восстановительные ферменты), катализирующие перенос атома водорода и электронов (дегидрогеназы, оксидазы, пероксидазы, каталазы), а также присоединение кислорода к окисляемому субстрату;

трансферазы (ферменты переноса), катализирующие перенос целых атомных группировок, например остатков фосфорной кислоты, остатков моносахаридов и аминокислот, аминных или метильных групп, от одного соединения к другому;

гидролазы, катализирующие расщепление (гидролиз) различных сложных органических соединений на более простые при участии воды. Гидролазы катализируют реакции, которые могут быть выражены следующим типовым уравнением:

$$RR'+H—OH \rightleftharpoons ROH+HR';$$

лиазы, катализирующие реакции негидролитического отщепления каких-либо групп от субстратов с образованием двойной связи или, наоборот, присоединения групп к двойным связям;

изомеразы (ферменты изомеризации), катализирующие превращения органических соединений в их изомеры;

лигазы (синтетазы), катализирующие соединение двух молекул, сопряженные с расщеплением пирофосфатной связи в молекуле ATP или в других нуклеозидтрифосфатах.

Классы ферментов, в свою очередь, подразделяются на подклассы, а подклассы — на более мелкие группы (подподклассы). Исходя из этого, в четырехзначном шифре, принятом для обозначения ферментов, первое число обозначает класс, второе — подкласс, третье — подподкласс и четвертое — конкретный фермент. Шифр фермента указывает положение фермента в номенклатуре, а также характер катализируемой им реакции. Так, аскорбатоксидаза по новой классификации называется L-аскорбат: O_2-оксидоредуктаза с шифром 1.10.3.3, инвертаза (β-фруктофуранозидаза) — β-D-фруктофуранозид-фруктогидролаза с шифром 3.2.1.26. Однако для наиболее распространенных ферментов разрешено использовать одно из старых тривиальных названий.

По поводу механизма действия ферментов в настоящее время нет единой точки зрения, так как в зависимости от природы фермента механизм его действия различен. Он обусловлен

уменьшением энергии активации данной реакции вследствие поляризации, смещения электронов или деформации связей, вовлекаемых в реакцию. Отличительной особенностью ферментов являются исключительно высокая их специфичность. Поэтому действие каждого фермента строго ограничено одной реакцией и одним веществом или очень небольшим числом близких по составу веществ, обладающих одной и той же химической группировкой (например, альдегидной или сложноэфирной). Поскольку ферменты являются белками, при высоких температурах происходит их денатурация, из водных растворов они осаждаются спиртом, ацетоном и другими органическими растворителями, а также насыщенными растворами солей.

Для осуществления ферментативной реакции в большинстве случаев, помимо субстрата и фермента, необходим еще кофактор. Кофакторы являются сложными органическими соединениями. Они принимают непосредственное участие в ферментативной реакции (например, никотинамидадениндинуклеотид, никотинамидадениндинуклеотидфосфат, витамины и их производные, цитохромы, убихиноны и др.). Кофакторами могут быть также неорганические ионы, так называемые активаторы. Они действуют непосредственно на фермент, приводя его в активное состояние (Na, K, Pb, Cs, Mg, Ca, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Cu и др.). В некоторых случаях для прохождения ферментативной реакции необходимо наличие неорганических и органических кофакторов.

Молекулярная масса ферментов колеблется от 10 000 до 1 000 000. В клетках ферменты строго локализованы, многие из них найдены, например, в митохондриях.

Биосинтез ферментов в клетке происходит постоянно и регулируется таким образом, что их образуется столько, сколько необходимо для обеспечения метаболизма клетки.

Условно все ферменты можно разделить на конститутивные и индуцируемые. Конститутивные ферменты необходимы для обеспечения жизнедеятельности клеток, поэтому их субстраты всегда присутствуют в клетке. Индуцируемые ферменты образуются клеткой под действием веществ, вводимых извне. Конститутивные ферменты в определенных случаях также могут выступать в роли индуцированных. При этом роль индукторов для них играют нормальные продукты обмена. Так, у дрожжей в анаэробных условиях цитохромоксидаза почти неактивна, тогда как в аэробных условиях активность ее значительно повышается. Избыток конечного продукта реакции может тормозить образование соответствующего фермента (репрессия).

Таким образом, в клетке выключается синтез ферментов, ненужных в данный момент, а фонд аминокислот используется для синтеза других ферментов, необходимых в этот момент клетке. Действие ферментов в живой клетке регулируется не только посредством индукции или репрессии или специфическими активаторами и ингибиторами, но и путем связывания их

разными структурами протоплазмы. Например, связывание фермента с белками обусловливает потерю им ферментативной активности и, наоборот, при освобождении фермента активность его возрастает.

Активность ферментов зависит от температуры. Для большинства ферментов при непродолжительном воздействии тепла оптимум лежит в пределах 40—50 °С. Каталитическая активность ферментов, как правило, проявляется в довольно узких пределах pH. Для большинства ферментов оптимум pH лежит в пределах 5—9, но известны ферменты с другой величиной оптимума (например, для пепсина pH 1,5).

Некоторые вещества способны угнетать (ингибировать) действие ферментов. Одни из них, являясь белковыми осадителями (соли свинца, ртути, вольфрама, трихлоруксусная кислота, танин), действуют на все ферменты, другие (например, цианиды, H_2S) проявляют свое действие избирательно (специфично), связываясь с определенными химическими группировками в молекуле (активном центре) определенного фермента, и тем самым его инактивируют.

В винограде, дрожжах и молодом вине встречаются представители всех шести классов ферментов, наиболее изучены из них оксидоредуктазы и гидролазы.

Оксидоредуктазы

Оксидоредуктазы подразделяются на анаэробные дегидрогеназы, кислородактивирующие оксидоредуктазы и пероксидазы. Общая схема действия их изображена на рис. 1.

Анаэробные дегидрогеназы. Не могут реагировать непосредственно с кислородом, а передают водород или электрон

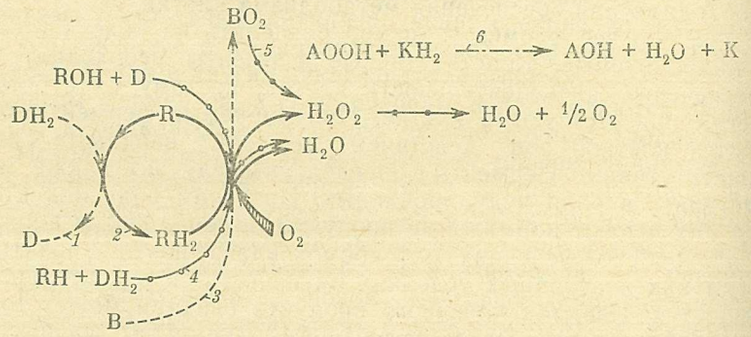


Рис. 1. Взаимодействие оксидоредуктаз в винограде:

O_2 — атмосферный кислород; KH_2 — доноры водорода (фенолы, амины и другие вещества, способные реагировать с пероксидазами); AOOH — органические пероксиды (в том числе пероксид водорода); DH_2 — доноры водорода (кислоты, фенолы и другие вещества, способные реагировать с анаэробными дегидрогеназами); RH и RH_2 — доноры водорода (фенолы, амины, кислоты, цитохром и другие органические соединения, способные реагировать с O_2); B — вещества, способные присоединять O_2; *1* — анаэробные дегидрогеназы; *2* — аэробные дегидрогеназы; *3* — диоксигеназы; *4* — гидроксилазы (монооксигеназы); *5* — каталаза; *6* — пероксидазы

другим акцепторам, например аэробным дегидрогеназам или субстратам окисления. Их действие можно изобразить в виде схемы: $DH_2 + R \rightleftarrows D + RH_2$.

Из анаэробных дегидрогеназ в винограде обнаружены ферменты цикла Кребса и ряд других ферментов, которые переносят водород с доноров на акцепторы.

Анаэробные дегидрогеназы представляют собой двухкомпонентные ферменты и легко диссоциируют при диализе. Их коферментами являются никотинамидадениндинуклеотид и никотинамидадениндинуклеотидфосфаты. Эти коферменты играют важную роль в спиртовом брожении. Так, в результате декарбоксилирования пировиноградной кислоты на последнем этапе брожения образовавшийся уксусный альдегид под действием алкогольдегидрогеназы восстанавливается в этиловый спирт за счет водорода, получаемого от $NADH + H^+ (NADH_2)$[1].

В ягодах винограда содержатся активные дегидрогеназы яблочной, янтарной, лимонной и винной кислот.

Кислородактивирующие оксидоредуктазы. Способны активировать молекулярный кислород, разделяются на электронтрансферирующие оксидоредуктазы и оксигеназы.

Электронтрансферирующие оксидоредуктазы (оксидазы, аэробные дегидрогеназы) катализируют восстановление молекулярного кислорода либо в воду (путем трансферирования четырех электронов), либо в пероксид водорода (путем трансферирования только двух электронов). Эти реакции можно изобразить в виде схем:

$$RH_2 + 1/2O_2 \longrightarrow R + H_2O;$$
$$RH_2 + O_2 \longrightarrow R + H_2O_2.$$

Эта подгруппа оксидаз наиболее хорошо изучена. Большинство из них по Международной классификации включено в подклассы 1.1, 1.9 и 1.10. Их отдельные представители — цитохромоксидаза (1.9.3.1), гликолатоксидаза (1.1.3.1) и другие найдены в вине.

Оксигеназы, в свою очередь, делятся на диоксигеназы и монооксигеназы.

Диоксигеназы (трансферазы кислорода) катализируют активацию молекулярного кислорода и прямое внедрение обоих атомов кислорода в окисляемый субстрат: $B + O_2 \rightarrow BO_2$.

По Международной классификации они входят в подкласс 1.13. Особенность этих ферментов заключается в том, что в их активном центре имеется железо или другой металл. Примером диоксигеназ может служить липоксигеназа, НФ 1.13.11.12 (линолеат: O_2 — оксидоредуктаза). Химизм процесса, катализируемого липоксигеназой, сводится к образованию комплекса фермент — субстрат — кислород в результате взаимодействия

[1] Этот ОВ-процесс кратко записывается так: $NAD^+ + 2H \rightleftarrows NADH + H^+$ или $NAD + 2H \rightleftarrows NADH_2$.

фермента с каждой молекулой окисляемого вещества:

$$R\ldots-CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2-\ldots COOH$$
$$\downarrow +O_2$$
$$R\ldots-CH_2CH=CHCH=CH\underset{\underset{OOH}{|}}{C}HCH_2-\ldots COOH.$$

Образующиеся в результате действия липоксигеназы гидроперекиси окисляемого субстрата обладают высокой окислительной способностью. С их участием в клетке осуществляется окисление фенолов, а получающиеся при этом хиноны участвуют во вторичном окислении продуктов распада белков, углеводов, аскорбиновой кислоты и других соединений.

Монооксигеназы (гидроксилазы, оксидазы смешанной функции) активируют молекулярный кислород и внедряют лишь один атом кислорода в субстрат. Второй атом кислорода восстанавливается в воду за счет двух электронных доноров. Эта реакция может быть представлена в следующем виде:

$$RH+O_2+DH_2 \longrightarrow ROH+H_2O+D.$$

Внедрение одного атома в субстрат приводит обычно к образованию новой гидроксильной группы (OH). Донорами водорода могут служить $NADH+H^+$, *о*-дифенолы, аскорбиновая кислота, а также водород самого субстрата окисления.

По Международной классификации монооксигеназы относятся к подклассу 1.14. В отличие от диоксигеназ они могут содержать в активном центре не только тяжелые металлы, но и нуклеотиды. К монооксигеназам относятся оксидаза L-молочной кислоты, лизиноксигеназа и др.

Пероксидазы. Катализируют реакцию типа

$$AOOH+KH_2 \longrightarrow K+AOH+H_2O.$$

Соединением типа AOOH может быть пероксид водорода (HOOH). Донорами водорода могут служить фенолы, амины и другие органические соединения. Ранее при изучении окисления в биологических средах большое значение придавалось органическим пероксидам. Однако в большинстве случаев в живых растительных объектах экспериментально пероксиды не обнаружены. По-видимому, прежнее представление о значительной роли органических пероксидов в биологическом окислении является преувеличенным.

К пероксидазам относится каталаза, окисляющая одну молекулу пероксида водорода другой молекулой пероксида водорода с образованием двух молекул воды и молекулы кислорода:

$$H_2O_2+H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2.$$

Сравнивая характер действия разных оксидоредуктаз в метаболизме клетки, следует отметить, что в большинстве случаев основным путем активирования молекулярного кислорода явля-

Таблица 21

Оксидоредуктаза	Шифр	Реакция	Активность	
			в винограде	в вине
Цитохромоксидаза	1.9.3.1	4-Ферроцитохром $C+O_2$ = 4-Феррицитохром $C+2H_2O$	—	+
о-Дифенолоксидаза	1.14.18.1	2-*о*-Дифенол$+O_2$=2-*о*-хинон$+2H_2O$	+	+
Аскорбатоксидаза	1.10.3.3	2L-Аскорбат$+O_2$=2-дегидроаскорбат$+2H_2O$	+	—
Диоксифумаратоксидаза		2-Диоксифумаровая кислота$+O_2$=2-дикетоянтарная кислота$+H_2O$	+	—
Каталаза	1.11.1.6	$H_2O_2+H_2O_2=O_2+2H_2O$	+	—
Пероксидаза	1.11.1.7	Донор$+H_2O_2$=окисленный донор$+2H_2O$	+	+
Гликолатоксидаза	1.1.3.1	Гликолат$+O_2$=глиоксилат$+H_2O_2$	+	—
Альдегидоксидаза	1.2.3.1	Альдегид$+H_2O+O_2$=кислота$+H_2O_2$	—	+
Алкогольдегидрогеназа	1.1.1.1	Спирт+NAD=альдегид или кетон+восстановленный NAD	—	+
Лактатдегидрогеназа	1.1.1.27	L-Лактат+NAD=пируват+восстановленный NAD	—	+
Малатдегидрогеназа	1.1.1.37	L-Малат+NAD=оксалоацетат+восстановленный NAD	—	+
Сукцинатдегидрогеназа	1.3.99.1	Сукцинат+акцептор=фумарат+восстановленный акцептор	—	+
Глютаматдегидрогеназа	1.4.1.3	L-Глютамат$+H_2O$+NAD(P)=2-оксоглютарат$+NH_3$+NAD(P)H	+	+

Примечание. Плюс означает, что ферментативная активность обнаружена, минус — ферментативная активность не наблюдалась.

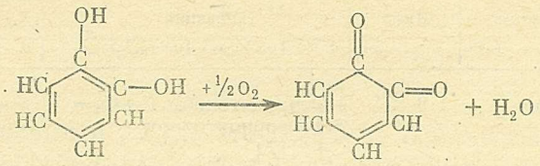
ется трансферирование четырех электронов его с образованием так называемой эндогенной воды. Незначительную роль играют реакции трансферирования двух электронов кислорода с образованием пероксида водорода или прямое оксигенирование субстрата с помощью оксигеназ.

В табл. 21 представлены основные оксидоредуктазы, обнаруженные в винограде и вине. Ферменты дрожжей, участвующие в спиртовом брожении, рассматриваются в главе 11.

В винограде из оксидоредуктаз наиболее активны аэробные дегидрогеназы. На некоторых фазах развития винограда весьма активны пероксидазы и анаэробные дегидрогеназы. Данных об активности гидроксилаз и оксигеназ в винограде не имеется, однако присутствие их не исключается.

о-Дифенолоксидаза (катехолоксидаза, полифенолоксидаза, фенолаза, монофенол-монооксигеназа) в винограде обладает наибольшей активностью.

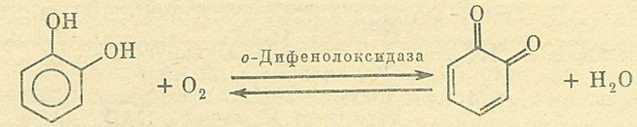
Являясь «конечной» аэробной дегидрогеназой, она непосредственно реагирует с молекулярным кислородом, образуя хиноны:



Пирокатехин о-Хинон

О-Дифенолоксидаза обладает способностью катализировать наряду с окислением катехинов окисление других фенольных соединений, содержащих 1—2 и 1—3 оксигруппы (OH), пирокатехин и пирогаллол, а также группу NH_2 (ароматические аминокислоты и амины). Следовательно, *о*-дифенолоксидаза является полиморфным ферментом с двойной функцией. Она катализирует следующие процессы:

окисление *о*-диоксифенолов в *о*-хиноны и ортогидроксилирование монооксифенолов с образованием диоксифенолов (катехолоксидазная активность):

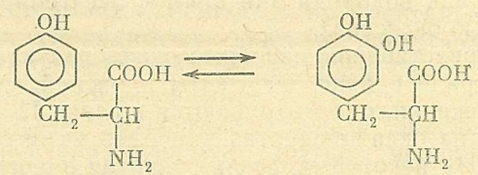


Пирокатехин о-Хинон

Каталитическая активность фермента основывается на изменении валентности меди, входящей в состав фермента:

$$(Cu^{2+})_2\text{-фермент} + o\text{-дифенол} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons (Cu^{+})_2\text{-фермент} + o\text{-хинон} + 2H^{+};$$
$$(Cu^{+})_2\text{-фермент} + {}^1/_2O_2 + 2H^{+} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons (Cu^{2+})_2\text{-фермент} + H_2O;$$

гидроксилирование монооксифенолов с образованием *о*-диоксифенолов (крезолазная активность):



Тирозин 3,4-Диоксифенилаланин

о-Дифенолоксидаза представляет собой белок, в простетической группе которого содержится медь. Она найдена в хлоропластах и митохондриях листьев винограда, причем удельная активность ее в хлоропластах в 4 раза выше, чем в митохондриях.

Изоферментный состав *о*-дифенолоксидазы в разных частях виноградной лозы непостоянен. Так, при завязывании ягод в них обнаруживается 3, а в гребнях — 6 изоферментов. В фазе роста ягоды в семенах и кожице изоферментный состав меняется. В зеленых и спелых ягодах обнаружено 6 изоферментов, обладающих разной ферментативной активностью. С момента появления ягод до полного их созревания активность *о*-дифенолоксидазы и количество фенольных соединений быстро, в течение одного месяца, снижаются.

В зарубежных литературных источниках часто используют при характеристике оксидоредуктаз винограда названия «тирозиназа», «лакказа». Первый фермент присутствует в ягодах винограда, лакказа обнаруживается в винограде, пораженном Ботритис цинереа. Обычно считают используемый в виноделии термин «полифенолоксидаза» (*о*-дифенолоксидаза) синонимом тирозиназы, оставляя название «лакказа» для фермента, выделяемого грибом Ботритис цинереа. В отличие от тирозиназы лакказа менее специфична и вступает во взаимодействие со значительно большим числом фенольных соединений. Так, ею окисляются *о*-дифенолы, в том числе *о*-дифенолы в положении 3; *п*-дифенолы и *м*-дифенолы (такая активность характерна для лакказы); *п*-фенилендиамин и его производные, а также аскорбиновая кислота; монофенолы (за исключением оксибензойной кислоты). Наконец, лакказой окисляются антоцианы и танины, тогда как тирозиназа их практически не окисляет. Считают, что такое окисление антоцианов лакказой Ботритис цинереа является основной причиной оксидазного касса вин.

Аскорбатоксидаза окисляет аскорбиновую кислоту обратимо в дегидроаскорбиновую кислоту с образованием воды. В ее простетическую группу входит медь в двух формах: Cu^{+} 75% и Cu^{2+} 25%. Пероксид водорода ингибирует аскорбатоксидазу. При окислении аскорбиновой кислоты в условиях доступа кислорода происходит накопление пероксида водорода, усиливающего окислительные процессы в сусле и вине. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании аскорбиновой кислоты в качестве антиоксиданта при изготовлении некоторых типов вин (например, в шампанском производстве).

Оксидаза диоксифумаровой кислоты катализирует реакцию окисления диоксифумаровой кислоты в дикетоянтарную; содержится в винограде.

Цитохромоксидаза считается главным ферментом при дыхании клеток. Цитохромоксидазная система завершает дыхательный процесс у животных, растений и дрожжей и сопряжена с синтезом аденозинтрифосфата, благодаря чему живая клетка приобретает энергию. Сосредоточена цитохромоксидазная система в митохондриях.

Цитохромоксидаза и цитохромы обнаружены в листьях и соцветиях, в виноградных ягодах они не найдены.

Гликолатоксидаза относится к флавиновым оксидазам и в качестве кофермента содержит флавинмононуклеотид. Переносит электроны с субстрата непосредственно на молекулярный кислород с образованием пероксида водорода. Окисляет гликолевую кислоту с образованием глиоксалевой кислоты и H_2O_2. В присутствии каталазы происходит разложение перокси-

да водорода на водород и кислород. При этом могут окисляться этиловый спирт, нитриты и другие вещества.

Пероксидаза в присутствии пероксида водорода катализирует окисление разных органических и неорганических соединений по схеме

$$AH_2 + H_2O_2 \longrightarrow A + 2H_2O.$$

В основе механизма действия пероксидазы лежит ее способность вступать во взаимодействие с пероксидом водорода с образованием промежуточных комплексов:

$$\text{Пероксидаза} - Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows \text{Комплекс I};$$
$$\text{Комплекс I} + AH_2 \rightleftarrows \text{Комплекс II} + AH;$$
$$\text{Комплекс II} + AH_2 \rightleftarrows \text{Пероксидаза} - Fe^{3+} + AH.$$

Наряду с каталитическим действием, осуществляемым за счет кислорода пероксида, пероксидаза способна функционировать как оксидаза, катализируя окисление субстрата за счет молекулярного кислорода в отсутствие пероксида водорода. Оксидазное действие пероксидазы происходит в аэробных условиях, кофакторами реакции являются ионы Mn^{2+} и ряд фенолов (рис. 2).

В винограде и при его переработке активность пероксидазы проявляется в результате действия флавопротеиновых ферментов, приводящих к образованию пероксида водорода. В процессе ферментации сусла вначале действуют *о*-дифенолоксидаза, аскорбатоксидаза, а затем флавопротеиновые ферменты — гликолатоксидаза, а также оксидаза аминокислот. Два последних фермента способны образовывать пероксид водорода и подготавливать среду для действия пероксидазы.

Каталаза наряду с каталазной (разложением пероксида водорода до H_2O и O_2) обладает пероксидазной активностью. Способна катализировать окисление доноров водорода (например, спиртов, альдегидов) пероксидом водорода.

Пероксидазную активность каталаза проявляет при низкой концентрации пероксида водорода и непрерывном поступлении доноров водорода.

При созревании винограда активность оксидоредуктаз меняется. В самом начале созревания винограда активна цитохромоксидаза. В дальнейшем (вплоть до физиологической зрелости ягод) цитохромоксидаза не обнаруживается и наиболь-

Рис. 2. Схема окисления $NADH_2$ пероксидазой в присутствии фенольных соединений растений

шую активность проявляет *о*-дифенолоксидаза. Активность аскорбатоксидазы и оксидазы диоксифумаровой кислоты ниже, чем *о*-дифенолоксидазы. К концу созревания винограда активность аскорбатоксидазы резко снижается. Виноград обладает весьма заметной каталазной активностью. Пероксидаза активна в начале созревания, затем ее активность снижается, но в конце созревания вновь увеличивается.

Ферменты локализованы неодинаково в разных частях виноградной ягоды. Так, наибольшая активность *о*-дифенолоксидазы наблюдается в кожице и мякоти. В начале созревания винограда *о*-дифенолоксидазы больше содержится в мякоти, а в период технической зрелости — в кожице.

В сусле-самотеке активность *о*-дифенолоксидазы ниже, чем в первой и второй прессовых фракциях (примерно в 1,5—2 раза). Сульфитация сусла значительно снижает активность *о*-дифенолоксидазы, так как SO_2 уже в дозах 100—120 мг/дм^3 ингибирует этот фермент. Активность всех ферментов, в том числе оксидоредуктаз, значительно снижается при обработке сусла бентонитом, так как бентонит сорбирует белки.

При брожении активность оксидоредуктаз винограда, как, по-видимому, и большинства ферментов виноградной ягоды, резко снижается. В сбродившем вине обнаруживается весьма незначительная активность *о*-дифенолоксидазы. Если первая переливка была задержана и вино некоторое время выдерживалось на дрожжах, в него переходят ферменты дрожжей, в том числе оксидоредуктазы (по-видимому, в основном анаэробные дегидрогеназы).

В вине обнаружена активность следующих оксидоредуктаз: сукцинатдегидрогеназы, лактатдегидрогеназы, глютаматдегидрогеназы, малатдегидрогеназы, алкогольдегидрогеназы, *о*-дифенолоксидазы, пероксидазы. При длительной выдержке вина, а также при обработке молодого вина бентонитом, таннином активность оксидоредуктаз снижается до нуля.

Гидролазы

Гидролазы разделяются на ряд подклассов: 3.1 — действуют на сложноэфирные связи (сюда относятся различные эстеразы); 3.2 — действуют на гликозильные соединения (к ним относятся полигалактуроназа, β-глюкозидаза, β-фруктофуранозидаза); 3.4 — действуют на пептидные связи (сюда относятся протеолитические ферменты). В винограде и вине встречаются представители всех указанных подклассов (табл. 22).

В последние годы большое внимание в виноделии придается пектолитическим ферментам, которые относятся главным образом к гидролазам.

Пектолитические ферменты. К пектолитическим ферментам относится группа ферментов, расщепляющих пектиновые вещества. В их число входит протопектиназа, действующая на

Таблица 22

Гидролазы	Шифр	Реакция	Активность	
			в винограде	в вине
Карбоксилэстераза (эстераза)	3.1.1.1	Эфир карбоновой кислоты+ $+H_2O$=спирт+анион карбоновой кислоты	—	+
Пектинэстераза (пектаза)	3.1.1.11	Пектин+H_2O=метанол+ +пектат	+	—
Кислая фосфатаза	3.1.3.2	Моноэфир ортофосфорной кислоты+H_2O=спирт+ +ортофосфат	—	+
Полигалактуроназа (пектиназа)	3.2.1.15	Гидролизует α-1,4-α-D-галактозидуронидные связи в пектинатах и других полигалактуронидах	+	—
β-Глюкозидаза (целлобиаза)	3.2.1.21	β-D-Глюкозид+H_2O= =спирт+β-D-глюкоза	+	+
β-Фруктофуранозидаза (инвертаза, сахараза)	3.2.1.26	β-D-Фруктофуранозид+ $+H_2O$=спирт+D-фруктоза	+	+
Аминопептидаза	3.4.11.1	Аминоацилолигопептид+ $+H_2O$=аминокислота+ +олигопептид	+	+
Карбоксипептидаза А	3.4.12.2	Пептидил-L-аминокислота+ $+H_2O$=пептид+L-аминокислота	+	+
Протеиназы (эндопептидазы)	3.21.24	Гидролиз пептидов	+	+

Примечание. Плюс означает, что ферментативная активность обнаружена, минус — не обнаружена.

протопектин с образованием собственно растворимого пектина (метоксилированной полигалактуроновой кислоты), а также арабана и галактана. Несмотря на то что этот фермент не был еще выделен и очищен и не включен в список ферментов, указанных в классификации ферментов, полагают, что он все же существует. Другим ферментом является пектинэстераза (пектаза), гидролизующая в растворимом пектине сложноэфирные связи с образованием метилового спирта и пектовой (полигалактуроновой) кислоты.

Ферментативный распад α-1,4-D-галактозидуронидных связей осуществляется гидролитически под действием эндо- и экзополигалактуроназы либо путем реакции трансэлиминирования под действием углерод-кислород-лиаз (НФ 4.2): пектат-лиазы, олигогалактуронид-лиазы, экзополигалактуронат-лиазы и пектин-лиазы. Эндополигалактуроназа, пектат-лиаза и пектин-лиаза катализируют расщепление внутренних связей пектиновых веществ, экзоферменты отщепляют концевые галактуроновые кислоты.

Считают, что в результате действия протопектиназы, которая более активна к концу созревания, ягоды винограда, как и

плоды других растений, размягчаются, так как при этом распадается протопектин. Активность пектинэстеразы также повышается при созревании, в результате этого в ягодах накапливаются пектовая кислота и метанол. При перезревании содержание метанола в ягоде может достигнуть 100 мг/дм³ и более. Полигалактуроназы и углерод-кислород лиазы в ягодах винограда менее активны, чем в дрожжах.

Сернистая кислота в умеренных дозах (до 150—200 мг/дм³) не снижает активности пектолитических ферментов. Фенольные вещества винограда угнетающе действуют на пектолитические ферменты, поэтому в сусле из винограда красных сортов активность их ниже, чем из белых. В красных винах пектиновых веществ больше, чем в белых. Оптимум действия пектолитических ферментов находится около 35—45 °С, поэтому подогревание сусла или мезги усиливает эффект действия этих ферментов.

При брожении сусла пектолитические ферменты винограда постепенно инактивируются.

Другие гидролазы. β-Фруктофуранозидаза (инвертаза), катализирующая расщепление сахарозы на глюкозу и фруктозу, содержится в ягодах винограда. Она особенно активна в дрожжах.

При созревании винограда активность β-фруктофуранозидазы увеличивается, достигая максимума в зрелом винограде. Активность β-фруктофуранозидазы зависит от сорта винограда. В винограде обнаружено несколько изоферментов инвертазы. Наличие тех или иных изоферментов характерно для сорта винограда. В сортах винограда, где этот фермент малоактивен, находят небольшие количества сахарозы. Сульфитация сусла (до 100—120 мг/дм³) не влияет на активность β-фруктофуранозидазы. При брожении сусла дрожжи выделяют в вино собственную инвертазу. Практическое значение это явление имеет при изготовлении шампанского, когда необходимо инвертировать добавленную в вино сахарозу. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что инверсия сахарозы в шампанском происходит главным образом за счет β-фруктофуранозидазы.

В винах других типов активность фермента также обнаруживается, хотя и менее заметно, чем в шампанском. При выдержке вина фермент постепенно инактивируется. При обработке бентонитом, кизельгуром, желатином, а также желтой кровяной солью и другими сорбирующими средствами происходит удаление фермента. По сравнению с другими ферментами вина β-фруктофуранозидаза является одним из наиболее устойчивых. Имеются случаи, когда активность этого фермента обнаруживалась после 1—2 лет выдержки вина.

Активность β-1,4-глюкангидролазы (C_x-фермент) обнаружена в соке, а также в экстрактах из твердых частей ягоды. Оптимум действия фермента наблюдается при pH 3,9—4,0, температуре 45—50 °С. Методом изоэлектрофокусирования в полиакриламидном геле установлена молекулярная гетероген-

ность фермента — обнаружены изоточки в области pH 4,0 и 5,4, а также 7,6 и 7,7. β-1,4-Глюкангидролаза обладает устойчивостью к диоксиду серы. При обработке теплом и бентонитом активность β-глюканазы снижается максимум на 40%. В винограде β-глюканаза недостаточно активна, чтобы обеспечить гидролиз глюканов. Это приводит к тому, что в общем количестве полисахаридов вина значительная часть приходится на нейтральные полисахариды. Считают, что предварительный их гидролиз экзогенными препаратами глюканазного действия может предотвратить коллоидные помутнения.

К классу гидролаз относится карбоксилэстераза (эстераза), катализирующая гидролиз эфиров карбоновых кислот до спирта и свободной кислоты, а также обратную реакцию. Фермент широко распространен в растениях и дрожжах. В шампанском вине найдены ферменты, катализирующие гидролиз и синтез этиловых эфиров ряда жирных кислот. Наибольшей синтезирующей активностью обладает каприлатэстераза, затем лактат- и капронатэстеразы. Активность ацетатэстеразы, которая катализирует образование уксусно-этилового эфира, проявляется незначительно.

В ягоде, дрожжах и вине найдена кислая фосфатаза, гидролизующая моноэфир ортофосфорной кислоты на спирт и ортофосфорную кислоту. β-Глюкозидаза, также относящаяся к классу гидролаз, катализирует гидролитическое расщепление β-D-глюкозидов на спирт и D-глюкозу.

β-Глюкозидаза найдена в винограде и вине. В вине ее активность обусловлена жизнедеятельностью дрожжей, которые выделяют ее в конце брожения.

В винограде, винах и дрожжах содержатся протеолитические ферменты, гидролизующие пептидные связи (*эндо-* и *экзо*-ферменты). Протеолитические ферменты весьма активны. Сульфитация сусла не снижает их активности. При брожении активность протеолитических ферментов сначала снижается, а затем резко возрастает за счет выделения их из дрожжей. Особенно обогащаются этими ферментами вина при длительной выдержке их на дрожжах.

Некоторые авторы разделяют протеолитические ферменты на протеиназы, расщепляющие белок до пептидов, и пептидазы, расщепляющие белок до аминокислот. Считают, что протеиназы в вине более активны, чем пептидазы, и поэтому гидролиз белков в основном доходит до стадии полипептидов, а не аминокислот.

Технологическое значение ферментов

Ферменты винограда, а также дрожжей оказывают сильное влияние на процессы, происходящие при изготовлении вина. Это влияние в наибольшей степени проявляется на стадии образования вина — при брожении. Действие окислительных ферментов — *о*-дифенолоксидазы, пероксидазы — наблюдается уже в период дробления винограда.

В зависимости от поставленной цели — получения вин того или иного типа — технолог может регулировать эти процессы, угнетая (при изготовлении столовых вин, шампанских виноматериалов) либо, напротив, стимулируя (технология кахетинских вин) их. Наличие окислительных ферментов в виноградном сусле (особенно полученном из винограда, пораженного Ботритис цинереа) часто приводит к побурению (оксидазный касс) вин. В связи с этим технолог вынужден применять специальные меры — сульфитацию, обработку бентонитом, пастеризацию.

Важное технологическое значение имеют ферментативные процессы при брожении (см. главу 12). Наряду с основными продуктами — этиловым спиртом, углекислым газом — во время брожения под действием ферментных систем дрожжей происходит образование вторичных и побочных продуктов. Эти продукты играют важную роль в формировании органолептических качеств вина, создании общего фона аромата вин.

Ферментативные процессы (гидролитические, этерификация, окислительно-восстановительные и др.) занимают видное место в технологии некоторых специальных вин — Советского шампанского, хереса. Эти процессы довольно энергично проходят во время послетиражной выдержки бутылок (на первом году), при непрерывной шампанизации, в период выдержки хересных виноматериалов под пленкой хересных дрожжей. В последнее время все большее распространение находят в практике виноделия ферментные препараты, получаемые из различных микроорганизмов (главным образом из плесневых грибов). Наибольшее применение нашли пектолитические препараты.

Пектолитические ферментные препараты. Они изготовляются во многих странах в промышленном масштабе под различными коммерческими названиями (Пектиназа PP во Франции, Мацерозим в Японии, Клерзим в США). В Советском Союзе в промышленном масштабе производятся Пектаваморин, Пектофоетидин.

Оптимальный pH действия большинства промышленных пектолитических препаратов находится в пределах 4—5. В зоне pH сусел и вин активность ферментных препаратов составляет 30—70% максимальной. Температурный оптимум действия препаратов находится в пределах 35—45 °C, поэтому рекомендуется подогревать мезгу.

Пектолитические ферментные препараты наряду с пектолитическими ферментами содержат примеси других ферментов. Их наличие в препарате (например, оксидаз) не всегда желательно, однако применение очищенных препаратов пока экономически невыгодно. Применение пектолитических ферментных препаратов повышает общий выход сусла на 1—2%, в том числе выход сусла-самотека на 10% (максимально на 32%),

ускоряет примерно в 2—3 раза осветление сусла. Количество осветленных виноматериалов возрастает примерно на 1%.

Комбинирование нагревания мезги винограда с обработкой ее пектолитическими препаратами значительно повышает эффективность такой обработки. При этом нагревание предварительно сульфитированной мезги в течение 4 ч при 45—50 °С и обработка ее пектолитическим ферментным препаратом может обеспечить приготовление без брожения на мезге красных вин, по содержанию фенольных соединений и интенсивности окраски напоминающих вина, полученные классическим способом. Вкус таких вин характеризуется большей легкостью, в них чувствуется зрелость. Сульфитация мезги умеренными дозами SO_2 (до 150 мг/дм^3) до нагревания предохраняет фенольные соединения, а также ароматические вещества от окисления и позволяет лучше сохранить в вине сортовые тона и окраску. Такая комбинированная обработка дает хорошие результаты и при изготовлении мускатных вин. Она приводит к значительному усилению мускатного аромата, который хорошо сохраняется и в сухом вине.

При обработке мезги (сусла) пектолитическими ферментными препаратами в вине повышается содержание экстрактивных веществ (на 2,5—10% для белых вин и на 10—15% для красных) и метилового спирта в среднем на 10—20% за счет высокой пектинэстеразной активности их. Хотя общее количество метанола в винах при этом не превышает допустимой санитарной нормы (0,05 об. %), было бы весьма желательно в дальнейшем получать препараты пектолитических ферментов, в которых активность пектинэстеразы была бы минимальной.

В виноделии в настоящее время изучается возможность использования цитолитических, протеолитических ферментных препаратов, а также глюкозооксидазы.

Цитолитические ферментные препараты. Представляют собой комплекс ферментов, включающих гемицеллюлазу, целлюлазу, целлобиазу, а также пектолитические и протеолитические ферменты. Препараты цитолитических ферментов обладают разной активностью, зависящей от свойств продуцента (обычно плесневые грибы) и условий их получения. Так же, как пектолитические ферменты, препараты цитолитических ферментов носят различные торговые названия. Они используются главным образом для лучшего извлечения сусла. Наибольшая активность их наблюдается при 40 °С. Обработка мезги цитолитическими ферментными препаратами увеличивает выход сусла из винограда, ускоряет его осветление, повышает содержание сахаров в сусле в результате гидролиза полисахаридов.

Протеолитические ферментные препараты. Применение протеолитических ферментных препаратов в виноделии направлено на предотвращение белковых помутнений вин. Возможность использования их стала вполне реальной после получения кислых протеиназ, обладающих достаточно высокой протеолитической активностью в кислой среде. Введение препарата в вино или сусло приводит к гидролизу белковых веществ и увеличению содержания в нем аминного азота. Вино становится более стойким к белковым помутнениям. Эффективность обработки вина ферментами значительно повышается при комбинировании ее с нагреванием.

Глюкозооксидаза. Используется для удаления кислорода из среды. Фермент производит дегидрирование глюкозы, причем акцептором водорода является молекулярный кислород. Глюконолактон, получающийся в результате дегидрирования глюкозы, подвергается в дальнейшем гидратации и образует глюконовую кислоту. Пероксид водорода, возникающий в процессе первой реакции, разлагается под влиянием каталазы, всегда присутствующей в препаратах глюкозооксидазы. Чаще всего эти два фермента используют вместе.

Глюкозооксидаза в виноделии не нашла широкого применения, так как весьма часто в вине, обработанном этим ферментом, возникали тона переокисленности.

В литературных источниках имеются данные об использовании комплекса ферментов, получаемых из винных дрожжей. Эти ферменты были выделены при настаивании сухого столового вина на дрожжах (в стадии голодания) в соотношении 1 : 1 при температуре 10 °С в течение 1—4 мес и названы ферментными концентратами. Существует мнение, что при добавлении таких концентратов к столовым винам (в количестве 1—2%) и выдержке их в течение 1—2 мес при температуре 20—30 °С качество вин улучшается.

Из числа других ферментных препаратов, выпускаемых промышленностью, в практике виноделия находят применение Лизогризеин Г10Х (литическая активность 1,5 млн. ед./г), Цитороземин ПХ и П10Х (табл. 23), Целловиридин Г3Х (целлюлазная активность 600 ед./г), Протосубтилин (протеолитическая активность 230 ед./г). Имеющиеся данные свидетельствуют об эф-

Таблица 23

Фермент	Каталитическая активность фермента, ед./г или ед./мл в препаратах		
	Пектофоетидин ПХ	Пектаваморин ПХ	Цитороземин ПХ
α-Амилаза	3	2	3
Глюкоамилаза	0,6	0,8	0
Эндопептидаза	2	1	0,3
Экзопептидаза	3	1	0,1
Гемицеллюлаза (ксиланаза)	270	100	110
Эндо-β-Глюканаза	50	48	120
Экзо-β-Глюканаза	30	20	80
Целлобиогидролаза	10	11	0
β-Глюкозидаза	24	26	27
Общая пектолитическая активность	20	6	0,2

фективности их использования как индивидуально, так и в виде полиферментных композиций при утилизации вторичного сырья винодельческого производства.

Такие полиферментные (мультиэнзимные) композиции (МЭК) могут готовиться смешиванием в определенных пропорциях ряда ферментных препаратов заранее на предприятиях (например, МЭК Санзим Аце «Эйк» в Японии, содержащая α-амилазу, липазу, эндо- и экзопептидазы, целлобиогидролазу, β-глюканазу, β-глюкозидазу, экзо- и эндополигалактуроназу, пектинэстеразу, фосфатазу) или непосредственно перед употреблением. В качестве одной из таких композиций можно привести МЭК-1 ВНИИВиПП «Магарач» для стабилизации красных вин. В ее состав входят (в мг/дм³): β-глюканаза (2500 ед./г) — 100, α-маннаназа (360 ед./г) — 10, кислая протеиназа (56 ед./г) — 50, полигалактуроназа (1 млн. ед./г) — 5. Использование этой композиции, по данным авторов, обеспечивает по сравнению с контролем снижение в винах содержания белка до 50%, полисахаридов — до 42%, пектинов — до 55%.

По имеющимся данным, применение пектолитических ферментных препаратов при переработке винограда и композиции МЭК-1 при обработке виноматериалов эффективно обеспечивает коллоидную стойкость красных столовых вин и их окраску.

Глава 7. СПИРТЫ

В винограде и винах содержатся алифатические, а также ароматические спирты. Первые являются продуктами замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода одной или несколькими гидроксильными группами. В ароматических спиртах, являющихся производными ароматических углеводородов, атомы водорода заменены гидроксильными группами в боковых цепях углеводородов. Спирты, содержащие больше трех гидроксилов (четыре, пять, шесть), часто называют спиртами высшей атомности. Они получаются при восстановлении простых углеводов (сахаров).

Ароматическими свойствами обладают также фуран и его производные, представляющие собой гетероциклические соединения с пятичленным кольцом. Это обусловлено сходством их электронного строения со строением бензола. Альдегиды фуранового ряда обнаружены в винах.

Алифатические спирты

В составе алифатических спиртов винограда и вина имеются одноатомные, содержащие одну гидроксильную группу, и многоатомные, содержащие две и более гидроксильные группы, спирты.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Большая часть одноатомных алифатических спиртов, найденных в винограде и вине, относится к насыщенным соединениям,

меньшая — к ненасыщенным, в том числе к терпеновым спиртам.

Из насыщенных одноатомных спиртов в винограде и вине обнаружены, главным образом, первичные спирты, в которых гидроксил расположен у первого атома углерода. Одноатомные первичные спирты с числом атомов углерода до C_9 в обычных условиях представляют собой жидкости, а с числом атомов углерода от C_{10} и более — твердые вещества.

Одноатомные спирты метиловый и этиловый хорошо растворимы в воде. По мере увеличения молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается, и начиная с C_{10} они практически нерастворимы в воде. Спирты с числом углеродных атомов до C_{10} легко перегоняются с паром. С органическими и минеральными кислотами в кислой среде спирты легко образуют эфиры, с альдегидами — ацетали. При окислении спиртов образуются альдегиды.

В табл. 24 приведены данные о содержании некоторых одноатомных насыщенных алифатических спиртов в винограде и вине. В винограде и вине также встречаются в небольших количествах (0,1—1 мг/дм³) вторичные и третичные спирты (от C_6 до C_{15}) и их изомеры.

Метиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость, в чистом виде по запаху напоминающую этиловый спирт. Метиловый спирт хорошо растворяется во многих органических растворителях. Он образуется в вине главным образом в результате гидролиза пектиновых веществ, поэтому в красных винах его значительно больше, чем в белых.

Таблица 24

Одноатомные насыщенные алифатические спирты	Формула	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация по аромату, мг/дм³
		в винограде	в вине	
Метиловый	CH_3OH	1—10	20—100 (в белом) 80—350 (в красном)	1000
Этиловый[1]	CH_3CH_2OH	10—500		1500
Изопропиловый	$CH_3(CH_3)CHOH$	0,1—1	0,3—3	2000
н-Пропиловый	$CH_3CH_2CH_2OH$	0,1—1	5—50	100—500
Изобутиловый	$CH_3CH_3CHCH_2OH$	0,1—1	20—100	100—200
н-Бутиловый	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	0,1—1	2—10	50—100
Изоамиловый	$C_2H_5(CH_3)CHCH_2OH$	,1—1	100—250	30—100
н-Амиловый	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	0,1—1	2—20	50—100
н-Гексиловый	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	1—20	0,5—10	5—20
н-Гептиловый	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	0,2—2	0,3—3	2—10
н-Октиловый	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	0,1—1	0,2—2	1—5
Спирты C_9—C_{20}		0,1—1 (каждый)	0,1—1 (каждый)	1—5 (каждый)

[1] Содержание этилового спирта в винах обусловлено их типом, кондициями.

Этиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с характерным слабым запахом и жгучим вкусом. Хорошо растворяется в воде. При смешивании с водой объем полученного раствора уменьшается и выделяется тепло. Так, при получении раствора спирта с массовой долей 30% выделяется 37,6 кДж. Явление уменьшения объема при смешивании спирта и воды получило название контракции. При смешивании 100 л безводного спирта и 100 л воды контракция составляет 7,2 л. Объемная доля спирта в смеси при этом получается равной 51,88%. Явление контракции имеет важное производственное значение, и его необходимо учитывать при спиртовании вин, составлении купажей вин и коньяков.

Коэффициент объемного расширения безводного этилового спирта при температуре от 0 до 50 °С составляет 0,001101. Этот показатель очень важен при учете спирта. Относительная плотность спирта $\rho_4^{20}=0{,}78927$; рефракция $n_D^{20}=1{,}3614$; температура плавления 114,5 °С; температура кипения безводного спирта при давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) равна 78,35 °С. При массовой доле спирта 95,57% смесь кипит при температуре 78,15 °С, при дальнейшем разбавлении температура снова повышается следующим образом:

Массовая доля спирта, %	95,57	60,00	40,00	30,00
Температура кипения, °С	78,15	81,04	83,13	84,58

На зависимости температуры кипения водно-спиртовых растворов от содержания спирта в них основан эбулиометрический метод определения крепости (спиртуозности) сухих столовых вин. Этиловый спирт легко окисляется перманганатом, дихроматом калия и другими окислителями, что используется иногда при его количественном определении. Растворимость кислорода в спирте в несколько раз выше, чем в воде, что обусловлено образованием эмульсии.

Спирт и его крепкие водные растворы легко воспламеняются. Температура воспламенения безводного спирта 12 °С, спирт крепостью 80 об. % воспламеняется при температуре 19 °С; 55 об. % — при 23 и 40 об. % — при 26,3 °С. Теплота сгорания безводного спирта 29 726 кДж/кг. Пары спирта с воздухом образуют горючие взрывчатые смеси. При концентрации спирта в воздухе 3,28% смесь взрывается. Запах этилового спирта ощущается в воздухе в концентрации 0,25 мг/дм³.

При сбраживании сахара дрожжами теоретически из 1 г сахара должно образоваться 0,6479 мл безводного спирта. Фактически же выход составляет около 0,60 мл. Он зависит от исходной сахаристости сусла, продолжительности брожения и расы дрожжей. При выдержке вина содержание этилового спирта в нем несколько снижается вследствие окисления и этерификации. Оно уменьшается (до 0,2 об. %) также в процессе технологической обработки вин (теплом, при оклейке и др.).

Потери спирта при получении ряда специальных вин — хереса, мадеры — могут составлять до 1 об. %.

Алифатические спирты с числом атомов углерода больше трех обычно объединяют под названием высшие спирты. К ним относятся пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый и другие, а также их изомеры. Высшие спирты слабо растворимы в воде и хорошо в органических растворителях. С салициловым альдегидом либо *п*-диметиламинобензальдегидом в кислой среде они дают красную окраску. Эта реакция используется для их количественного определения.

Высшие спирты обладают определенным ароматом. Так, изопропиловый и *н*-пропиловый спирты имеют при большом разведении приятный маслянисто-цветочный запах. Неприятный сивушный оттенок, остающийся при любом разведении, придают растворам *н*-бутиловый и изоамиловый спирты. Разбавленные *н*-амиловый, *н*-гексиловый и *н*-гептиловый спирты приобретают фруктовый аромат, напоминающий запах энантовых эфиров. Специфический цветочный аромат появляется в растворах, где содержатся *н*-октиловый, *н*-нониловый и *н*-дециловый спирты. Пороговые концентрации по аромату большинства высших спиртов (от C_4 до C_{10}) находятся в пределах 10—100 мг/дм³, выше C_{10} 1—5 мг/дм³.

В винограде высшие спирты содержатся в количестве от 10 до 30 мг/дм³. В винах основное их количество образуется при брожении и достигает в среднем в красных винах 300—600 мг/дм³, в белых — 150—400 мг/дм³. Главными компонентами высших спиртов являются изобутиловый и изоамиловый спирты. Первый из них в красных винах обычно составляет $^1/_4$ общего содержания высших спиртов, в белых — $^1/_3$. Поскольку высшие спирты образуются в основном (на 90%) при брожении, то по их содержанию легко отличить вина от мистелей (спиртованных сусел), в которых высшие спирты содержатся в незначительном количестве. При выдержке и обработке вин содержание высших спиртов в них уменьшается в результате окисления и этерификации. Если первая переливка вина несколько задерживается, то количество высших спиртов в нем может заметно увеличиться.

Ненасыщенные алифатические спирты в винограде и вине представлены главным образом терпеновыми спиртами ($C_{10}H_{17}OH$). К ним относятся следующие:

линалоол $[(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(CH_3)(OH)CH{=}CH_2]$ — жидкость с запахом ландыша, содержится в масле цветов ландыша, горького померанца, в кориандре;

гераниол $[(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2OH]$ — жидкость с запахом розы, содержится в розовом масле;

нерол — стереоизомер гераниола, содержится в некоторых растениях (например, в горьком померанце) вместе с линалоолом и гераниолом;

Таблица 25

Терпеновые спирты	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация по аромату, мг/дм³
	в винограде	в вине	
Гераниол	0,5—5	0,5—5	0,5—3
Линалоол	0,1—3	0,1—3	0,5—3
Цитронеллол	0,1—1	0,1—1	0,5—3
Нерол	0,1—1	0,1—1	0,5—3
Фарнезол	—	0,1—1	0,5—3

цитронеллол [$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2—CH_2OH$] — содержится в розовом, гераниевом и других маслах, обладает запахом розы;

фарнезол (*транс-транс-изомер*) [$(CH_3)_2C=CHCH_2—CH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2OH$] — сесквитерпеновый спирт, обнаружен в вине.

Все ненасыщенные спирты легко окисляются и полимеризуются. Гераниол и линалоол, как видно из данных табл. 25, могут находиться в винах в количествах, превышающих их пороговые концентрации, и влиять на аромат вин. Предполагают, что специфический сортовой аромат в мускатных сортах винограда обусловлен наличием ряда терпеновых соединений, в том числе и линалоола.

Помимо ненасыщенных спиртов, приведенных в табл. 25, в винограде и вине найдены 2-метил-бут-3-ен-2-ол, *транс*-гекс-2-ен-1-ол, *транс* (и *цис*)-гекс-3-ен-1-ол и ряд других C_6—C_{10} спиртов в количествах, не превышающих 1 мг/дм³.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Из двухатомных спиртов в винограде и винах найдены 2,3-бутиленгликоль ($CH_3CHOHCHOHCH_3$), из трехатомных — глицерин $CH_2OHCHOHCH_2OH$, из шестиатомных — сорбит [$CH_2OHHCOHHOCH(HCOH)_2CH_2OH$], маннит [$CH_2OH—(HOCH)_2(HCOH)_2CH_2OH$], инозит [$C_6H_6(OH_6)$] (табл. 26, в г/дм³).

2,3-Бутиленгликоль и глицерин представляют собой жидкости, сорбит, маннит и инозит — твердые вещества. Первые

Таблица 26

Многоатомные алифатические спирты	Виноград	Вино
2,3-Бутиленгликоль	1—10	300—1500
Глицерин	0,1—1	400—15 000
Сорбит	50—100	50—100
Маннит	До 10	До 10
Инозит	200—700	10—700

два спирта труднолетучи, а шестиатомные — нелетучи. Многоатомные спирты не обладают запахом, имеют сладкий вкус. Пороговая концентрация глицерина по вкусу равна 4 г/дм³. Глицерин влияет на вкус вина, придавая ему ощущение сладости и мягкости. Содержание 2,3-бутиленгликоля в винограде невелико, больше (до 100—500 мг/дм³) его найдено в ягодах, пораженных Ботритис цинереа. В винах основное количество 2,3-бутиленгликоля так же, как и глицерина, образуется из сахара при брожении. Обычно на 100 г спирта приходится 6—12 г глицерина.

Больше глицерина и 2,3-бутиленгликоля содержится в винах, полученных из сульфитированного сусла, а также в винах, приготовленных из винограда, пораженного Ботритис цинереа. Содержание этих спиртов в красных винах, как правило, на 10—20% выше, чем в белых.

В винах в результате жизнедеятельности ряда микроорганизмов инозит может почти полностью исчезнуть. С фосфорной кислотой он образует инозитфосфорную кислоту, которая в виде кальциевых и магниевых солей, называемых фитином, широко распространена в растениях, в том числе в винограде (до 0,35%). Фитин используется для удаления меди и железа из вин и коньячных спиртов. Нерастворимые комплексные соединения, образующиеся при действии на них фитина, выделяются в осадок.

Ароматические спирты

Ароматические спирты обнаружены в винограде в незначительных количествах (до 1 мг/дм³), в винах их больше. Основное место среди них занимает фенилэтиловый спирт (фенилэтанол).

Фенилэтиловый спирт ($C_6H_5CH_2CH_2OH$) обладает запахом меда. При брожении дрожжи синтезируют фенилэтанол, очевидно, из фенилаланина (по схеме Эрлиха). Однако фенилэтанол может образоваться также и другими путями, поскольку он обнаружен при брожении чистых сахарных растворов без добавления в них аминокислот. Содержание фенилэтанола в винах может увеличиваться до 5—150 мг/дм³. Пороговая концентрация по аромату составляет 10—80 мг/дм³, поэтому в некоторых случаях он может оказывать влияние на букет вина.

Тирозол ($HOC_6H_4CH_2CH_2OH$) и триптофол ($C_6H_4NHCH=CCH_2CH_2OH$) обнаружены в небольших количествах (10—50 и 0,3—3 мг/дм³) только в винах, где они, по-видимому, образуются при брожении из тирозина и триптофана в результате их дезаминирования по схеме Эрлиха.

Бензиловый спирт ($C_6H_5CH_2OH$) найден в вине в небольших количествах (3—15 мг/дм³).

Некоторыми исследователями в винах найдены в незначительных количествах (от 0,1 до 1 мг/дм^3) крезол [$C_6H_4(CH_3)(OH)$], фенол (C_6H_5OH) и α-терпинеол ($C_{10}H_{18}O$) — циклический (но не ароматического ряда) спирт, обладающий нежным цветочным запахом. Пороговая концентрация его — около 1—3 мг/дм^3.

Технологическое значение спиртов

Спирты влияют на вкус и аромат вин. Этанол непосредственно и косвенно участвует в сложении органолептических качеств вин. Как правило, при повышении концентрации этанола пороговые концентрации большинства летучих и нелетучих веществ повышаются. Этанол является нормальным продуктом обмена веществ у человека. В организме человека он содержится в крови и тканевых жидкостях независимо от поступления извне.

Высшие спирты значительно токсичнее этанола. Если принять токсичность этанола за 1, то относительная токсичность изопропилового спирта будет 1,75, изобутилового 4 и изоамилового 9,25. Высшие спирты участвуют в образовании аромата вин.

Изобутиловый и изоамиловый спирты находятся обычно в количествах, влияющих на букет. Наиболее неприятным запахом обладает изоамиловый спирт. К сожалению, пока не найдены пути снижения его содержания при брожении.

Глицерин и 2,3-бутиленгликоль положительно влияют на вкус вина, смягчая его. Маннит сам не действует отрицательно на вкус и букет вина. Он появляется в результате маннитного брожения, которое вызывает нежелательные изменения органолептических свойств вин. Предполагают, что появление специфических приятных оттенков в аромате некоторых типов десертных вин обусловлено наличием в них фенилэтилового спирта.

Терпеновые спирты также влияют на аромат вин. Их много в винограде мускатных сортов (до 100 мг/дм^3), поэтому им отводят важную роль в образовании мускатного тона.

Глава 8. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Для альдегидов и кетонов характерно наличие карбонильной группы, но в альдегидах она связана с одним радикалом и одним атомом водорода, тогда как в кетонах карбонильная группа соединена с двумя радикалами. Их общие формулы соответственно

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \quad \text{и} \quad R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'.$$

Ароматические альдегиды являются производными ароматических углеводородов, которые можно рассматривать как результат замещения атома водорода в ароматических углеводородах альдегидной группой. Ароматические кетоны представляют вещества, имеющие связанную карбонильную группу с двумя радикалами, из которых один или оба содержат остаток бензола. Многие представители альдегидов и кетонов обнаружены в винограде и вине.

Альдегиды

Альдегиды в винограде и в вине представлены соединениями жирного, фуранового и ароматического рядов.

АЛЬДЕГИДЫ ЖИРНОГО РЯДА

К простейшим представителям альдегидов жирного ряда (алифатические альдегиды) относятся муравьиный (формальдегид) и уксусный (ацетальдегид). Формальдегид является при обычных условиях газом, ацетальдегид — легкоиспаряющейся жидкостью. Последующие представители альдегидов жирного ряда — также жидкости. Высшие альдегиды (пальмитиновый, стеариновый и др.) представляют собой твердые вещества.

Температура кипения альдегидов ниже температуры кипения соответствующих им спиртов, относительная плотность их меньше 1. Низшие альдегиды (до C_5) смешиваются с водой в любых соотношениях, последующие представители альдегидов растворяются в воде частично, а высшие альдегиды в ней не растворяются.

Все альдегиды хорошо растворяются в спирте и эфире. По своим химическим свойствам они представляют группу наиболее реакционноспособных соединений и вступают в большое число реакций. Например, они очень легко окисляются с образованием карбоновых кислот. Одним из наиболее важных свойств альдегидов является соединение их с сернистой кислотой и ее кислыми солями:

$$R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + NaHSO_3 \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}H\\SO_3Na\end{matrix}-OH.$$

Эта реакция обратима, но альдегид можно превратить в продукт присоединения почти полностью, если использовать избыток бисульфита. Бисульфитные соединения альдегидов представляют собой кристаллические нелетучие соли, легко растворимые в воде, но нерастворимые в спирте. Реакция образования бисульфитного соединения обратима. Альдегид можно регенерировать путем добавления к водному раствору бисульфитного производного некоторого количества щелочи или кислоты. При этом бисульфит разрушается и реакция сдвигается

в сторону образования альдегида. Эта реакция положена в основу методов количественного определения альдегидов в винах и коньяках.

Альдегиды реагируют с аммиаком и его производными. При взаимодействии альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином, который можно рассматривать как одно из производных аммиака, в кислой среде образуются 2,4-динитрофенилгидразоны. В щелочной среде для этих соединений характерна интенсивная красная окраска. Эта реакция часто используется для количественного определения альдегидов (и кетонов). Альдегиды при присоединении водорода превращаются в первичные спирты. Реакция присоединения водорода может протекать при брожении под действием гидрогеназ.

В водных растворах (в том числе и в винах) альдегиды содержатся обычно в виде гидратов, вследствие чего они не поглощают свет в ультрафиолетовой области спектра, тогда как в органических растворителях поглощение наблюдается при длине волны 280 нм. Гидраты альдегидов очень нестойки и поэтому не могут быть выделены из растворов.

Альдегиды легко образуют со спиртами ацетали (см. главу 9), вступают в реакции конденсации с фенольными соединениями (см. главу 3) и азотистыми веществами (см. главу 4). Они являются одними из наиболее пахучих веществ, встречающихся в природе.

В чистом виде альдегиды обладают острым запахом с фруктовым оттенком. При разбавлении эта острота в аромате у них (кроме уксусного) уменьшается. В малых концентрациях, которые встречаются в винах, запах альдегидов с числом атомов углерода от C_2 до C_5 приобретает пряный оттенок. Альдегиды с большим числом атомов углерода в небольших концентрациях имеют различные оттенки плодового тона. Наиболее интенсивным запахом обладают изовалериановый и энантовый альдегиды, пороговая концентрация которых равна 0,1 мг/дм^3, более слабым — альдегиды с числом атомов углерода C_9—C_{12} (1 мг/дм^3), наименьшим — пропионовый и изомасляный (10 мг/дм^3).

В винограде общее содержание алифатических альдегидов (табл. 27) составляет 1—7 мг/дм^3. В больших количествах представлены уксусный, пропионовый и изомасляный альдегиды. В некоторых сортах винограда (например, Совиньон) найдены значительные количества альдегидов с шестью атомами углерода в молекуле: *н*-капроновый (*н*-гексаналь) и ненасыщенный 3-гексеналь, обладающий интенсивным плодовым запахом (в процессе выделения он, по-видимому, превращается в 2-гексеналь).

Наряду с альдегидами, приведенными в табл. 27, в винограде в незначительных количествах найдены акролеин, деканаль, лауриновый альдегид, 2-метилбутаналь, 4-ацетооксибутаналь

Таблица 27

Алифатические альдегиды	Формула	Содержание, мг/дм^3		Пороговая концентрация, мг/дм^3	
		в винограде	в вине	по аромату	по вкусу
Муравьиный	HCHO	До 0,2	0,1—0,5	Около 1000	100
Уксусный	CH_3CHO	0,3—3	10—200	50—100	10
Пропионовый	CH_3CH_2CHO	0,1—0,5	0,2—5	2—10	10
Изомасляный	$(CH_3)_2CHCHO$	0,1—0,5	0,1—1	1—10	10
Изовалериановый	$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	1—3	1—4	Около 0,1	10
н-Гексаналь	$CH_3(CH_2)_4CHO$	До 0,2	До 0,2	Около 0,1	10
3-Гексеналь	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CHO$	0,01—0,1	0,01—0,1	Около 0,1	10
Гептаналь (энантовый)	$CH_3(CH_2)_5CHO$	До 0,1	0,1—0,5	Около 0,1	10
Каприловый	$CH_3(CH_2)_6CHO$	До 0,1	0,1—0,5	Около 0,1	10

и др. В винограде и в вине обнаружены также терпеновые альдегиды — цитраль и др.

Содержание цитраля обычно не превышает 0,1 мг/дм^3, однако в мускатах оно может достигать 1 мг/дм^3. Так как цитраль обладает низкой пороговой концентрацией (0,1—0,5 мг/дм^3), считают, что он участвует в создании характерного мускатного тона.

При брожении альдегиды виноградного сусла вследствие высокой реакционной способности частично конденсируются с фенольными и азотистыми веществами сусла, частично восстанавливаются в соответствующие спирты и частично взаимодействуют с вторичными продуктами спиртового брожения. Вместе с тем при брожении возникают в значительных количествах новые альдегиды, главным образом уксусный. При этом на их количественный состав влияет сульфитация. Если белые вина, полученные из несульфитированного сусла, могут содержать ацетальдегида до 10 мг/дм^3 и красные вина — до 40 мг/дм^3, то в винах, полученных из сульфитированного сусла, может обнаруживаться ацетальдегида до 100 мг/дм^3, а в полусладких — до 200 мг/дм^3. Содержание альдегидов в красных винах, как правило, несколько выше, чем в белых. Общее содержание алифатических альдегидов в винах колеблется от 15 до 200 мг/дм^3, из них до 90% составляет ацетальдегид.

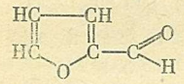
Некоторыми исследователями обнаружены в винах незначительные количества каприлового, пеларгонового, лауринового, *н*-масляного альдегидов, нонаналя, деканаля и др. При выдержке вина так же, как и при брожении, часть альдегидов связывается с фенольными веществами (например, с антоциа-

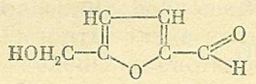
нами) и выпадает в осадок. При взаимодействии альдегидов с азотистыми веществами образуются меланоидины.

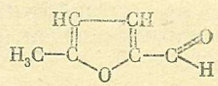
В винах, однако, наблюдается и постоянное новообразование альдегидов, например из спиртов при их окислении и в результате окислительного дезаминирования аминокислот. Большое количество уксусного альдегида (до 600 мг/дм³) может накапливаться при хересовании вин в результате жизнедеятельности хересных дрожжей, а также при тепловой обработке. Особенно интенсивно образуются альдегиды в процессе перегонки вина на коньячный спирт. В этом случае их количество увеличивается, как правило, на 10—30%.

АЛЬДЕГИДЫ ФУРАНОВОГО РЯДА

В винограде и вине обнаружены альдегиды фуранового ряда — фурфурол, оксиметилфурфурол и метилфурфурол:


Фурфурол


Оксиметилфурфурол


Метилфурфурол

Эти альдегиды (табл. 28) представляют собой бесцветные жидкости, быстро буреющие при хранении вследствие образования продуктов полимеризации. Относительная плотность альдегидов выше 1; они примерно в 1,5 раза тяжелее воды, ограниченно растворимы в воде, хорошо — в спирте и эфире.

Альдегидам фуранового ряда свойственно большинство химических реакций альдегидов жирного ряда, в том числе окисление, восстановление, реакция с бисульфитом, аммиаком и его производными. В отличие от алифатических альдегидов они почти не образуют в водных растворах гидратов и поэтому поглощают свет при длине волны 280 нм. Альдегиды фуранового ряда с трудом образуют ацетали. Их отличительной особенностью является способность к самопроизвольной полимеризации, которая усиливается в присутствии других карбонильных соединений и аминокислот.

Альдегиды фуранового ряда содержатся в винограде в количестве от 0,5 до 5 мг/дм³. Однако в соке увяленного или

Таблица 28

Альдегиды фуранового ряда	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация, мг/дм³	
	в винограде	в вине	по аромату	по вкусу
Фурфурол	До 2	0,1—10	5—10	5—10
Оксиметилфурфурол	До 5	2—25	5—10	5—10
Метилфурфурол	До 1	До 1	5—10	5—10

заизюмленного винограда количество их, главным образом оксиметилфурфурола, заметно увеличивается (до 25 мг/дм³). Основным источником образования этих альдегидов в винограде являются гексозы и пентозы, которые при дегидратации дают соответственно оксиметилфурфурол и фурфурол. При брожении сусла содержание альдегидов фуранового ряда изменяется мало, и в сухих винах их обычно находят в количествах до 5 мг/дм³.

В десертных и ликерных винах, которые приготовляют из высокосахаристого увяленного винограда и при настаивании на мезге, содержание альдегидов фуранового ряда возрастает до 35 мг/дм³, в том числе фурфурола — до 10 мг/дм³ и оксиметилфурфурола — до 25 мг/дм³. Вина, в которые добавлено вакуум-сусло (бекмес), содержат оксиметилфурфурола более 100 мг/дм³.

Альдегиды фуранового ряда в количестве 5—10 мг/дм³ не влияют на аромат и вкус вина, так как оно ниже их пороговой концентрации, однако в некоторых крепких и десертных винах с высоким содержанием названных альдегидов влияние их вполне вероятно. Вместе с тем имевшееся ранее представление о решающей роли фурфурола в образовании специфических тонов токайских вин не вполне оправданно. В настоящее время специфический токайский тон связывают с алифатическими альдегидами с числом атомов углерода в молекуле C_3—C_5, а также другими соединениями (см. главу 15).

При выдержке крепких и десертных вин содержание альдегидов фуранового ряда в них увеличивается вследствие реакций меланоидинообразования и дегидратации сахаров. При тепловой обработке вин количество альдегидов фуранового ряда, особенно оксиметилфурфурола, возрастает до 50 мг/дм³ и более. Увеличение содержания этих соединений в вине более заметно во время перегонки его на коньячный спирт.

АЛЬДЕГИДЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Из ароматических альдегидов в винах содержатся в основном следующие (табл. 29).

Ароматические альдегиды представляют собой белые или желтые кристаллические вещества с относительной плотностью, близкой к 1. Они плохо растворяются в воде и петролейном эфире, хорошо — в спирте и эфире; флуоресцируют в ультрафиолетовом свете (например, ванилин и сиреневый альдегид — синим, а синаповый и конифериловый — зеленым цветом). Максимум их поглощения в ультрафиолетовой части спектра не идентичен и зависит от строения. Некоторые представители ароматических альдегидов (ванилин) легко сублимируются.

Альдегидам ароматического ряда свойственно большинство химических реакций альдегидов жирного ряда, в том числе реакции окисления, восстановления, реакция с бисульфитом (правда, она протекает с несколько меньшей скоростью), ам-

Таблица 29

Ароматические альдегиды	Формула	Содержание, мг/дм³	Пороговая концентрация, мг/дм³	
			по аромату	по вкусу
Ванилин	$CH_3O(HO)C_6H_3CHO$	0,5	0,01	0,1
Сиреневый	$(CH_3O)_2(HO)C_6H_2CHO$	2	50	100
Синаповый	$(CH_3O)_2(HO)C_6H_2CH{=}CHCHO$	1	200	200
Конифериловый	$CH_3O(HO)C_6H_3CHO$	1	3	10
Фенилацетальдегид	$C_6H_5CH_2CHO$	1	0,1—0,5	0,1—0,5
Коричный	$C_6H_5CH{=}CHCHO$	0,5	0,01	0,1

миаком и его производными (в том числе с 2,4-динитрофенилгидразином). В отличие от алифатических альдегидов они не образуют в водных растворах гидраты альдегидов и с большим трудом реагируют со спиртами. В щелочной среде ароматическим альдегидам свойственна реакция Канниццаро, при которой одна молекула альдегида окисляется до кислоты за счет другой молекулы, восстанавливающейся в спирт.

Ароматические альдегиды обладают весьма сильным плодовым тоном, характер и интенсивность которого зависят от их строения. Наиболее летучими альдегидами являются ванилин и коричный, запах их ощущается в концентрации 0,01 мг/дм³.

В мякоти виноградной ягоды содержание ароматических альдегидов невелико, в семенах оно выше. В последнем случае правильнее было бы говорить о содержании в семенах легкогидролизуемого лигнина, который при экстракции образует ароматические альдегиды типа конифериловаго и ванилина. Легкогидролизуемый лигнин содержится также и в гребнях, поэтому в виноградном вине, приготовленном «по красному способу» или при использовании длительного настаивания сусла на мезге или гребнях, появляются ароматические альдегиды — продукты гидролитического распада лигнина: ванилин, сиреневый, синаповый, конифериловый. В результате этого их содержание в винах, приготовленных указанными способами, может достигать 2 мг/дм³.

В винах обнаружен фенилацетальдегид, являющийся продуктом окисления фенилэтанола. Наряду с названными в винах в небольших количествах (до 1 мг/дм³) найдены также коричный альдегид и *n*-оксибензальдегид.

При выдержке крепких и десертных вин в дубовых бочках происходит гидролитический распад лигнина дубовых клепок с образованием ароматических альдегидов. Они были найдены в крепких винах (выдержанных хересе и мадере). В этих винах при длительной выдержке в бочках может накапливаться ароматических альдегидов (синаповый, сиреневый, конифериловый, ванилин) до 3,6 мг/дм³.

Кетоны

В винограде и вине встречается некоторое количество алифатических кетонов. Кетоны в отличие от альдегидов содержат карбонильную группу, связанную с двумя остатками углеродной цепи: RCOR′. Такое положение карбонильной группы обусловливает меньшую по сравнению с альдегидами реакционную способность кетонов. Так, со спиртами они с трудом образуют кетали (соединения, аналогичные ацеталям); значительно труднее окисляются (при этом происходит разрыв углеродной цепи по карбонильной группе); несколько медленнее, чем альдегиды, реагируют с бисульфитом, аммиаком и его производными.

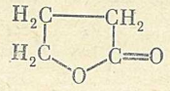
Все кетоны хорошо растворяются в спирте и эфире; простейшие смешиваются с водой и являются жидкостями, высшие — твердыми веществами. Кетоны обладают характерным запахом. Например, диацетил имеет запах свежего сливочного масла. Вместе с тем в концентрациях свыше 1 мг/дм³ он может явиться причиной появления в винах тонов окисленности.

В винограде кетонов содержится мало (табл. 30). Из них преобладают ацетон, ацетоин и диацетил, являющиеся продуктами обмена веществ. Два последних кетона, а также γ-бутиролактон образуются в заметных количествах при брожении, что приводит к повышению общего содержания кетонов в винах до 40—60 мг/дм³.

Таблица 30

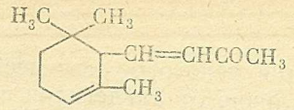
Кетоны	Формула	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация по аромату, мг/дм³
		в винограде	в вине	
Ацетон	CH_3COCH_3	0,1—0,5	1—3	1—10
Ацетоин	$CH_3CH(OH)COCH_3$	0,1—0,5	3—30	5—15
Диацетил	$CH_3COCOCH_3$	0,1—0,5	0,5—5,0	1—3
2-Бутанон	$CH_3COC_2H_5$	До 0,1	До 0,2	1—3
2-Пентанон	$CH_3(CH_2)_2COCH_3$	До 0,1	До 0,2	1—3
Ионон	$C_{11}H_{14}COCH_3$	До 0,1	До 0,1	0,1—1
γ-Бутиролактон	$C_4H_6O_2$	—	0,1—10	10—100

γ-Бутиролактон представляет собой ангидрид γ-оксимасляной кислоты и обладает маслянистым запахом:

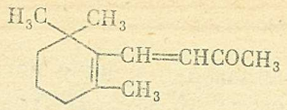


γ-Бутиролактон

Из других кетонов, содержащихся в ряде сортов винограда, интерес представляют α- и β-ионон:



α-Ионон



β-Ионон

Оба кетона обладают запахом фиалки (у α-ионона он более сильный). С наличием их в вине связывают некоторые специфические оттенки во вкусе и аромате.

Помимо постоянно встречающихся кетонов в винограде и вине найдены в небольших количествах метилэтилкетон, 2,3-бутандион, 3-окси-2-бутанон, 2-гептанон, 3-гептанон, 4-гептанон, 3-октанон, 3-метил-2-пентанон, ацетилацетон, ацетофенон, бензофенон и из лактонов — γ-карбоэтоксибутиролактон.

Технологическое значение альдегидов и кетонов

Альдегиды существенно влияют на формирование органолептических свойств вина. Обладая определенным ароматом, они непосредственно участвуют в образовании (сложении) букета вин, определяя в ряде случаев специфические оттенки в органолептических показателях некоторых типов вин. Так, высшие алифатические альдегиды придают характерный тон токайским винам, с альдегидами фуранового ряда связан специфический «малажный» тон. Они влияют и на букет мадеры, марсалы, портвейнов, токайских вин. На свойства вин этих типов, а также вин кахетинских, коньяков и хересов заметно влияют ароматические альдегиды. Источником их может быть древесина дуба, а также гребни, семена, кожица.

В винах преобладает уксусный альдегид. Для вин большинства типов (особенно столовых и шампанских виноматериалов) наличие в вине уксусного альдегида нежелательно, поскольку он может стать причиной излишне резкого аромата. При выдержке красных вин уксусный альдегид вызывает снижение интенсивности их окраски вследствие образования нерастворимых соединений с антоцианами. Вместе с тем он участвует в формировании букета хереса, мадеры. В этом его влияние положительно.

Альдегиды обладают высокой реакционной способностью. Продукты их превращений (кислоты, ацетали) также влияют на аромат и вкус вина. Альдегиды энергично реагируют с аминокислотами в процессе тепловой обработки вин. Конечные продукты этой реакции имеют темную окраску и могут существенно влиять на цвет вин, обработанных теплом.

Роль кетонов в формировании органолептических качеств вин изучена недостаточно. Можно полагать, что наряду с положительным они могут оказывать и отрицательное влияние. Например, с образованием диацетила из ацетоина связывают появление в шампанском и сухих винах тонов окисленности.

Глава 9. АЦЕТАЛИ, СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, ЛИПИДЫ

Представители этих соединений содержатся в винограде, переходят из него в вино, многие образуются в процессе изготовления вин.

Ацетали [$RCH(OR')_2$] являются простыми диэфирами гидратов альдегидов.

Сложные эфиры можно рассматривать как производные кислот, у которых атом водорода в карбоксиле замещен радикалом

$$\left(R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR'\right).$$

Поскольку одним из важнейших способов получения сложных эфиров является отнятие молекулы воды от молекулы кислоты и спирта, сложные эфиры часто рассматривают как ангидриды кислоты и спирта. В большинстве случаев их называют по тем кислотам и спиртам, остатки которых участвуют в их образовании (например, уксусно-этиловый эфир, или этилацетат).

Липиды винограда и вина привлекают сейчас внимание многих исследователей. Однако в целом они еще недостаточно полно изучены.

Ацетали

Альдегиды со спиртами образуют ацетали (простые эфиры альдегидгидратов). Например, образование диэтилацеталя происходит следующим образом:

$$CH_3COH + 2C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Ацетали в щелочной среде относительно устойчивы. В кислой среде они быстро омыляются до исходных альдегидов и спиртов. На этом свойстве основан метод определения их в винах.

В соответствии с законом действия масс в винах и коньяках основным фактором, влияющим на концентрацию ацеталей, является содержание спирта. Эта зависимость подчиняется закону гиперболы. В вине с объемной долей спирта 10% только 3% ацетальдегида может быть связано в ацетали, а в вине с объемной долей спирта 20% — 6,3%.

Ацетали легче всего образуют алифатические альдегиды. Альдегиды фуранового ряда и особенно ароматические в вине ацеталей практически не образуют. Исходя из содержания алифатических альдегидов в винах можно ожидать, что в них ацеталей может образоваться 1—20 мг/дм³. Основное их количество составляет диэтилацеталь. В концентрациях 10—100 мг/дм³ он обладает приятным плодовым ароматом.

В более ранних отечественных работах указывалось на значительно большее содержание в винах ацеталей: в сухих — до

50, в хересах — до 600 мг/дм³. Это связано с тем, что метод определения ацеталей, которым пользовались исследователи раньше, дает завышенные результаты, поскольку в условиях кислого гидролиза вин альдегиды высвобождаются не только из ацеталей, но также из других соединений, входящих в состав вин. Такими соединениями могут быть продукты взаимодействия альдегидов с фенольными соединениями, азотистыми веществами и др.

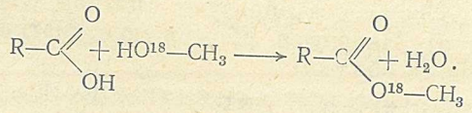
Ацетали в значительных количествах образуются в коньячных спиртах и коньяках с высокой концентрацией спирта.

Наряду с этилацеталем некоторые исследователи нашли в винах (хересах) 1-этокси-1 (2-гексокси)-этан, этил-*активный* амилацеталь, этилфенилацеталь, *активный* амилфенилэтилацеталь, этилизоамилацеталь, *диактивный* амилацеталь и др.

В винограде обнаружены незначительные количества 3,4,5-триметила, 1,3-диоксалона и 1,1-диэтоксиэтана.

Сложные эфиры

Сложные эфиры относятся к наиболее важным производным карбоновых кислот. Механизм образования их из кислот и спиртов долгое время был неясен. Сейчас исследованиями с применением изотопов доказано, что при взаимодействии спирта с органической кислотой атом водорода отщепляется от спирта, а гидроксил — от кислоты:



$$R-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + HO^{18}-CH_3 \longrightarrow R-C\begin{matrix}O\\O^{18}-CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Как видно из приведенного уравнения, тяжелый кислород (с молекулярной массой 18) метилового спирта обнаруживался в синтезированном эфире.

Реакция этерификации значительно ускоряется в присутствии катализаторов — ионов водорода. В практике наиболее часто для этой цели используют HCl или H_2SO_4. При этом серная кислота и хлорит водорода не только служат катализаторами, но и способствуют ходу реакции как водоотнимающие вещества, которые сдвигают равновесие в сторону образования сложного эфира.

Сложные эфиры простейших и средних представителей кислот и спиртов — летучие жидкости — легче воды. Большинство из них обладает приятным фруктовым запахом. Неприятно пахнущие кислоты (масляная, валериановая) образуют в процессе этерификации продукты с приятным ароматом.

В воде растворяются лишь сложные эфиры с наименьшим числом атомов углерода в молекуле, большинство же их плохо растворяется в воде. Сложные эфиры хорошо растворяются в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Температуры кипения и плавления сложных эфиров по сравнению с исходными температурами органических кислот более низкие. Так, метиловые эфиры, например, кипят при температуре ниже температуры кипения кислот в среднем на 62 °С, а этиловые — на 42 °С. Из-за высокой летучести сложные эфиры более устойчивы к нагреванию, чем свободные кислоты, и могут легко перегоняться в тех условиях, при которых кислоты разлагаются.

Реакция этерификации легко обратима и подчиняется закону действия масс. Ионы водорода, катализирующие реакцию этерификации, ускоряют также и омыление сложных эфиров. Однако омыление щелочами более эффективно и в ряде случаев проходит в 1000 и более раз быстрее, чем кислотами. Низкомолекулярные эфиры жирных кислот омыляются легко, и процесс этот может протекать при комнатной температуре. Гидролиз высокомолекулярных эфиров, напротив, проходит эффективно лишь при высокой температуре. Это обстоятельство было использовано для количественного разделения смеси высоко- и низкомолекулярных сложных эфиров.

Многоосновные кислоты могут дать как нейтральные (средние) эфиры, так и кислые, в которых одна (или две в случае трехосновных кислот) карбоксильная группа остается свободной. Сложные эфиры способны к переэтерификации при нагревании в кислой среде и в присутствии большого количества другого спирта. С аммиаком и его производными они способны довольно легко образовывать амиды (реакция аммонолиза). Аммонолиз в этом случае может проходить при комнатной температуре под действием раствора аммиака на сложный эфир. Например, из этилацетата под действием аммиака образуется ацетамид:

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + C_2H_5OH.$$

При взаимодействии с гидроксиламином сложные эфиры образуют гидроксаматы. Эта реакция часто используется для количественного определения сложных эфиров, поскольку в присутствии железа гидроксаматы дают характерную темно-синюю окраску.

В табл. 31 приведены данные о содержании сложных эфиров в винограде и вине. В винограде сложных эфиров сравнительно немного — 10—30 мг/дм³. В основном это эфиры жирных кислот и алифатических спиртов (5—15 мг/дм³). В винограде американских сортов и гибридах обнаружен метиловый эфир антраниловой кислоты. Это соединение обладает сильным специфическим «лисьим» запахом; поскольку оно обычно находится в концентрациях, превышающих пороговые, то обусловливает появление гибридного тона в винограде и вине. В винограде некоторых сортов обнаружены эфиры жирных кислот и фенолов (2-фенилкапронат и 2-этоксифенилацетат) в количестве до 20 мг/дм³.

Таблица 31

Сложные эфиры	Формула	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация по аромату, мг/дм³
		в винограде	в вине	
Этилформиат	$HCOOC_2H_5$	0,1—0,5	0,5—10	50—100
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	2—5	30—200	50—100
Этилпропионат	$C_2H_5COOC_2H_5$	0,1—1	0,5—15	25—50
Этилизобутират	$C_3H_7COOC_2H_5$	0,1—1	0,5—20	25—50
Этил-*н*-бутират	$C_3H_7COOC_2H_5$	До 0,5	1—4	1—5
Этилизовалерат	$C_4H_9COOC_2H_5$	0,1—1	2—15	1—5
Этилкапронат	$C_5H_{11}COOC_2H_5$	0,1—1	2—20	0,2—2
Этилэнантат	$C_6H_{13}COOC_2H_5$	До 0,1	1—4	5—10
Этилкаприлат	$C_7H_{15}COOC_2H_5$	0,1—1	2—20	0,2—2
Этилпеларгонат	$C_8H_{17}COOC_2H_5$	До 0,1	1—5	5—10
Этилкапринат	$C_9H_{19}COOC_2H_5$	0,5—2	5—25	1—5
Этиллауринат	$C_{11}H_{23}COOC_2H_5$	До 0,1	1—5	Аромат слабый
Этилмиристат	$C_{13}H_{27}COOC_2H_5$	До 0,1	0,2—1	То же
Этилпальмитат	$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$	До 0,1	0,1—1	»
Этилстеарат	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$	До 0,1	0,1—0,5	»
Метилацетат	CH_3COOCH_3	До 0,1	0,1—1	1—10
Изобутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	До 0,1	1—10	0,5—5
Изобутилкаприлат	$C_7H_{15}COOC_4H_9$	До 0,1	0,1—3	0,5—5
Изоамилацетат	$CH_3COOC_5H_{11}$	0,1—1	1—5	0,5—5

Продолжение

Сложные эфиры	Формула	Содержание, мг/дм³		Пороговая концентрация по аромату, мг/дм³
		в винограде	в вине	
Изоамилизобутират	$C_3H_7COOC_5H_{11}$	До 0,1	0,2—1	0,5—5
Изоамилкапронат	$C_5H_{11}COOC_5H_{11}$	До 0,1	0,1—3	0,5—5
Изоамилкаприлат	$C_7H_{15}COOC_5H_{11}$	До 0,1	0,5—5	0,5—5
Изоамиллаурат	$C_{17}H_{21}COOC_5H_{11}$	До 0,1	0,1—1	1—10
Гексилацетат	$CH_3COOC_6H_{13}$	0,1—0,5	0,5—5	0,5—5
н-Гексил-*изо*-бутират	$C_3H_7COOC_6H_{13}$	До 0,1	0,2—2	0,5—5
н-Гексилкаприлат	$C_7H_{15}COOC_6H_{13}$	До 0,3	0,5—3	0,5—5
Этиллактат	$CH_3CH(OH)COOC_2H_5$	До 0,3	30—200	Аромат слабый
Изоамиллактат	$CH_3CH(OH)COOC_5H_{11}$	До 0,1	0,1—3	То же
Метилантранилат	$C_6H_4NH_2COOCH_3$	0—3	0—3	0,2—1
Кислый этиловый эфир яблочной кислоты	$COOHCHOHCH_2COOC_2H_5$	Следы	20—100	Аромат слабый
Кислый этиловый эфир янтарной кислоты	$COOH(CH_2)_2COOC_2H_5$	»	20—100	»
Диэтилсукцинат	$C_2H_5OOC(CH_2)_2COOC_2H_5$	»	20—400	»
Кислый этиловый эфир винной кислоты	$COOHCHOHCHOHCOOC_2H_5$	»	50—200	»
Диэтилтартрат	$C_2H_5OOCCHOHCHOHCOOC_2H_5$	»	20—100	»

При брожении виноградного сусла образование эфиров зависит от условий брожения, вида и расы дрожжей. В винах эфиров содержится во много раз больше, чем в винограде. Содержание этиловых эфиров жирных кислот (в основном с четным числом атомов углерода в молекуле) увеличивается до 50—200 мг/дм^3 и более. В значительных количествах в вине образуются этиловые эфиры оксикислот, которых в винограде практически не было, например диэтиллактат, диэтилсукцинат, диэтилтартрат, диэтилмалат (100—500 мг/дм^3), и небольшое количество кислых эфиров винной, янтарной и яблочной кислот.

В составе средних эфиров жирных кислот преобладает этилацетат (30—200 мг/дм^3). Из других представителей жирных кислот в винах в заметных количествах (25—80 мг/дм^3) найдены этиловые эфиры более высокомолекулярных жирных кислот (от C_3 до C_{20}). Эти эфиры являются основной составляющей частью энантового эфира.

В составе энантового эфира преобладают эфиры жирных кислот с четным числом атомов углерода. Они же, как правило, обладают сильным приятным фруктовым тоном (в особенности эфиры кислот C_6 и C_8). Большинство эфиров, входящих в состав энантового эфира, в винах находится в количествах, превышающих их пороговые концентрации, и, следовательно, может влиять на формирование букета вин.

В вине могут находиться в концентрациях, превышающих пороговые, и другие сложные эфиры. Поэтому участие эфиров в образовании (сложении) букета вин несомненно. Содержание эфиров, главным образом этилацетата, может сильно повышаться при наличии уксусных бактерий (Bact. aceti).

Некоторые дрожжи также образуют много уксусно-этилового эфира.

В винах при выдержке накапливаются главным образом кислые эфиры винной, яблочной и янтарной кислот — от 10—50 (в молодых) до 100—300 мг/дм^3 (в выдержанных более 10 лет). Средние эфиры (в основном этилацетат) накапливаются в значительном количестве. Этерификация кислот никогда не достигает, однако, конечного предела образования эфиров, вычисленного исходя из закона действия масс. Показано, что отношение количества эфиров, образовавшихся в вине, к количеству, рассчитанному по формулам Бертло, варьирует в пределах 0,34—0,75.

Наряду с этерификацией при хранении вина происходит омыление, а также реакция переэтерификации. Вполне вероятно, что часть эфиров в вине реагирует с аммиаком и его производными с образованием амидов. Так, уксусно-этиловый эфир, вступая во взаимодействие с аммиаком, может образовать ацетамид, с которым некоторые исследователи связывают появление специфического ацетамидного («мышиного») тона.

Окислительные процессы в винах не влияют на содержание в них сложных эфиров. На этерификацию не влияют также

обычные приемы технологической обработки вин — оклейка, переливка, фильтрация, пастеризация. Длительная тепловая обработка вин вызывает заметное повышение содержания в них эфиров. Особенно интенсивно происходит эфирообразование, а также переэтерификация при кипячении вина во время получения коньячного спирта.

Содержание сложных эфиров значительно увеличивается в процессе изготовления вин типа херес. Так, при выдержке вина под пленкой хересных дрожжей происходит интенсивное образование средних эфиров жирных (от C_2 до C_{10}), а также двухосновных кислот.

Липиды

В состав липидов входят вещества, общим свойством которых является гидрофобность и нерастворимость в воде и обычно хорошая растворимость в органических растворителях — диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе и др. К липидам относятся глицериды, воски, фосфо- и гликолипиды, жирорастворимые пигменты (каротиноиды, хлорофиллы), стерины, жирорастворимые витамины, а также некоторые продукты их распада и других превращений (например, жирные кислоты).

Несмотря на то, что липиды весьма гетерогенны и объединяют фракцию веществ, получаемую при экстракции биологических материалов малополярными растворителями, большинство из них все же имеет некоторые общие структурные особенности. Эти особенности обусловливают их важные биологические свойства, а также сходную растворимость. В большинстве случаев они являются ионными или полярными производными углеводородов и принадлежат к амфифилам или бифилам (т. е. веществам, обладающим двойным сродством). Амфифилы (бифилы) содержат полярные или ионные гидрофильные группировки, а также гидрофобные неполярные углеводородные группировки, природа которых и определяет в значительной степени их свойства. По этим свойствам липиды делятся на нейтральные и полярные. Так, нейтральные жиры и подобные им липиды очень слабо полярны и поэтому имеют низкое сродство к воде. Они хранятся в клетках, как правило, в безводном состоянии и служат энергетическими резервуарами. Другие липиды (фосфоглицериды и др.) более полярны; вследствие выраженных амфифильных свойств они являются основными структурными компонентами различных биологических мембран.

Липиды в клетке образуют как устойчивые, так и неустойчивые комплексы и соединения с белками и углеводами. Различают в связи с этим свободные и связанные липиды.

Литературные данные о липидах винограда и вина в основном касались состава масла и воскового налета. Исследования последних лет значительно расширили представление о

Таблица 32

Исследуемый продукт	Липиды	
	свободные	связанные
Ягода, мг/кг:		
мякоть	14,7—22,1	58,8—75,4
кожица	102,8—234,8	1401,8—1456,7
семена	13765,4—14493,0	89473,2—104159,5
Гребни, мг/кг	37,6—45,2	69,9—97,3
Сусло, мг/дм³	50,2—89,4	102,3—385,8
Вино, мг/дм³:		
столовое	69,8—104,5	75,1—216,7
крепленое	66,2—310,3	70,2—716,9

липидах винограда и вин в целом (ВНИИВ и ПП «Магарач», ИФХ АН УССР, ВЗИПП, МТИПП).

Наибольшие количества липидов накапливаются в семенах (60—90%), меньше их в кожице (10—25%) и мякоти (5—15%). Содержание липидов в винах составляет 70—700 мг/дм³.

Большая часть липидов в винограде и винах присутствует в связанном состоянии (табл. 32). Содержание свободных форм липидов, как правило, в винах выше, чем в сусле. Крепленые вина содержат липидов больше, чем столовые, что связано с лучшей их экстракцией из структурных элементов грозди вследствие повышенной крепости крепленых вин и более длительным контактом сусла с твердыми частями ягоды.

В количественном отношении преобладает фракция нейтральных липидов (55—75%), за ней следуют гликолипиды (25—39%) и фосфолипиды (2—7%) (табл. 33).

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЛИПИДЫ

Наибольшую часть нейтральных липидов составляют глицериды. Вместе с тем во фракции нейтральных липидов винограда и вина всегда присутствуют наряду с моно-, ди- и триглицеридами также другие соединения, не относящиеся к классу липидов, но извлекаемые растворителями при экстракции жиров (углеводороды, эфиры стеринов, эфиры жирных кислот, токоферолы, жирные кислоты, воски, стерины, каротиноиды и др.). Их зачастую рассматривают вместе с липидами. Этим и можно

Таблица 33

Фракционный состав суммы свободных и связанных липидов, %	Сусло	Столовые вина	Крепленые вина
Нейтральные	54,8—60,9	55,8—71,1	61,1—69,2
Гликолипиды	29,1—38,0	25,2—33,6	28,6—39,1
Фосфолипиды	6,0—7,2	2,5—4,7	2,2—5,1

Таблица 34

Фракция	Мякоть	Кожица	Семена	Гребни	Сусло	Вино
Углеводороды	4,0	8,4	1,3	3,1	3,9	20,5
Эфиры стеринов	15,3	4,9	4,5	6,7	12,2	3,9
Воски	1,8	13,2	0,7	2,9	4,2	0,8
Эфиры жирных кислот	2,5	6,9	1,2	0,8	3,7	13,4
Триглицериды	32,2	16,9	41,9	22,4	30,4	20,1
Жирные кислоты	6,2	8,4	5,2	9,8	10,2	15,7
Жирные спирты	1,0	13,4	0,4	0,7	1,3	4,6
Диглицериды	5,9	0,8	8,2	11,7	7,0	4,1
Стерины	23,0	26,0	30,6	32,4	19,8	13,4
Моноглицериды	8,1	1,1	6,0	9,5	7,3	3,5
Сумма нейтральных липидов, мг/кг	250,2	5266,4	9198,6	1423,6	307,3	284,6

объяснить встречающиеся в литературе расхождения в количественном соотношении нейтральных и полярных липидов.

Состав и содержание (в %) нейтральных липидов в виноградной грозди сорта Пино серый приведены в табл. 34.

Нейтральные липиды входят в состав виноградного масла. В зрелых воздушно-сухих семенах винограда может содержаться 10—15% масла. При этом в винограде белых сортов, как правило, находят больше масел, чем в винограде красных сортов. При созревании винограда количество масла в семенах увеличивается. В состав масел семян винограда входят глицериды жирных кислот (с числом атомов углерода в молекуле от C_{12} до C_{20}), токоферолы (0,90—1,35%) и стеролы (в основном β-ситостерин). В масле семян винограда найдены также небольшие количества (до 2%) свободных жирных кислот, глицерин. В состав виноградного масла входят следующие жирные кислоты (в %): линолевая — 73,4—78,3, олеиновая — 12,3—18,4, пальмитиновая — 6,4—8,6, пальмитолеиновая — 3,1—4,7.

Глицериды. В составе глицеридов винограда преобладают триглицериды, в семенах — ди- и триненасыщенные триглицериды и мононасыщенные — диненасыщенные, в мякоти, кожице, ягоде и вине — динасыщенно-мононенасыщенные и тринасыщенные виды. Считают, что в липидах остатки жирных кислот в положении 1 и 3 более чувствительны к окислению, чем в положении 2.

Содержание моно-(МГ), ди-(ДГ) и триглицеридов (ТГ) в винограде и вине приведено в табл. 35.

Воски. Воски входят в состав воскового налета — прюина. Содержание прюина в виноградной ягоде зависит от сорта и может составлять от 10 до 100 г на 100 кг винограда. Прюин представляет собой жироподобное вещество, температура плавления которого 70—73 °С. Воски обнаружены в сусле и вине.

Таблица 35

Глицериды	Ягода, мг/кг	Вино, мг/дм³
1-МГ	90—180	3—20
2-МГ	35—75	1—7
1,2-ДГ	15—35	5—12
1,3-ДГ	40—100	10—30
ТГ	320—3200	40—160

Так, в столовом вине из сорта винограда Пино серый найдено 1,7 мг/дм³, в сусле — 9,7 мг/дм³, в ягоде — 70 мг/кг.

Главную часть воскового налета составляет мононенасыщенный тритерпен, содержащий одну окси- и одну карбоксильную группу. Затем следуют спирты с длинной цепью (в основном C_{24}—C_{28}), свободные жирные кислоты (C_{18}—C_{28}), эфиры указанных выше спиртов и жирных кислот, альдегиды и парафины (C_{23}—C_{31}). Из спиртов в наибольших количествах представлены (в %): цериловый (сусло — 32,7, вино — 23,4), монтановый (21,5 и 10,7), лигноцериновый (12,8 и 21,7), тетракозеновый (10,4 и 17,8), пентакозеновый (6,7 и 3,9); из кислот — арахидоновая (27,3 и 20,4), стеариновая (21,7 и 36,5), бегеновая (17,9 и 9,1), лигноцериновая (5,2 и 4,0).

Жирные кислоты. В липидах сусел и вин обнаружены 30—32 жирные кислоты, качественный состав которых относительно постоянен. Большинство из них содержится в незначительных количествах, главными являются пальмитиновая, лигноцериновая, стеариновая, олеиновая, линоленовая кислоты. Преобладают среди непредельных кислот олеиновая, среди предельных — пальмитиновая, стеариновая и лигноцериновая.

Среди свободных жирных кислот сусел из винограда сортов Ркацители и Траминер превалируют пальмитиновая (31,0 и 24,2%), линолевая (15,1 и 31,7%). Олеиновая кислота составляет 6,2 и 9,0%, стеариновая 5,9 и 4,2, лигноцериновая 19,9 и 12,5%. Среди свободных алифатических кислот ненасыщенные составляют 33,1 и 53,1%, в диглицеридах — 40,9 и 57,6, в триглицеридах — 32,9 и 44,7%. Такое высокое содержание ненасыщенных жирных кислот в липидах сусла свидетельствует о большой потенциальной способности их к окислению.

Углеводороды. Основное количество углеводородов в сусле из винограда этих сортов приходится на долю высокомолекулярных, среди которых преобладают пентакозан (25,3 и 49,6%), нонадекан (10,3 и 10,4%) и октакозан (5,1—4,0%). Содержание высокомолекулярных углеводородов (от C_{16} до C_{26} и от C_{30} до C_{34}) в процессе изготовления вин уменьшается, а низкомолекулярных (до C_{16}) — возрастает.

Среди насыщенных углеводородов, содержащихся в восковом налете, преобладает $C_{25}H_{52}$. В меньших количествах обнаружены углеводороды от $C_{25}H_{32}$ до $C_{30}H_{62}$. Из других углеводородов в винограде и вине найдены ароматические углеводороды ряда бензола, терпены.

Терпеновые углеводороды мирцен, α-оцимен и лимонен обнаружены в винограде и вине в концентрации до 1 мг/дм³, близкой к пороговой. Поэтому они могут принимать участие в формировании аромата вин, особенно мускатов, где содержание их повышенное. Различие в составе и количестве воскового налета у отдельных сортов винограда является одной из причин неодинаковой стойкости винограда при хранении и транспортировке.

Стерины. Из свободных стеролов в вине и сусле в наибольших количествах присутствует β-ситостерол (80,2—92,1 и 80,7—92,5%), в незначительных количествах представлены стигмастерол и кампестерол. Эфиры стеролов липидов сусла и вин включают в наибольших количествах β-ситостерол и стигмастерол и кислоты с числом углеродных атомов от C_{10} до C_{20} и разной степенью насыщенности. Среди них преобладает линолевая (28,3—37,1 и 28,0—36,8%).

Хлорофиллы. Обнаружены в белых и красных сортах винограда, причем в красных их содержится больше. Так, в мякоти винограда сорта Каберне содержание их составило 217, в кожице — 821 мг/кг. Алиготе — соответственно 142 и 664 мг/кг. Во всех случаях содержание α-форм превалировало над содержанием β-форм. Из числа содержащихся хлорофиллов в винограде и вине идентифицированы феофитин, феофорбид, хлорофилл, хлорофиллид.

ПОЛЯРНЫЕ ЛИПИДЫ

Полярные липиды представлены глико- и фосфолипидами.

Гликолипиды. В составе гликолипидов винограда и вина обнаружены гликозилдиглицериды, гликозиды стеринов, гликосфинголипиды, сфингофосфолипиды. В винограде и вине преобладают фракции гликозилдиглицеридов (моногалактозилдиглицеридов) и гликосфинголипидов (цереброзидов).

Гликозилдиглицериды ($YO—CH_2—\underset{\underset{OR}{|}}{CH}—\underset{\underset{OR}{|}}{CH_2}$, где Y — гликозидный фрагмент; R — ацил) обнаружены в винограде и вине в следующем составе (табл. 36).

Гликозиды стеринов представлены в винограде и вине гликозидами, в которых сахарами являются β-D-глюкоза и 6-ацил-β-D-глюкоза, а агликонами — β-ситостерин (больше 85% в первом гликозиде и 70% во втором), стигмастерин, кампестерин, а в случае ацилированной глюкозы — также эргостерин. Содержание первого гликозида в ягоде составило 120—160 мг/кг, в вине 4—8 мг/дм³, содержание второго — соответственно до 130 мг/кг и 7—11 мг/дм³.

Таблица 36

Гликозилдиглицерид	Ягода, мг/кг	Вино, мг/дм³
Моногалактозилдиглицерид	200—280	18—28
Ацилмоногалактозилдиглицерид	75—100	10—16
Дигалактозилдиглицерид	90—130	7—11
Сульфогликозилдиглицерид	95—135	5—8

Гликосфинголипиды ($X—\underset{OH}{CH}—\underset{NHR}{CH}—CH_2OY$, где R — ацил, X — сфингозиновый фрагмент, Y-гликозидный фрагмент) представлены цереброзидами (в ягоде 280—350 мг/кг и вине 8,5—14,5 мг/дм³ в случае галактоцереброзида, 95—135 мг/кг и 8—14 мг/дм³ соответственно в случае глюкоцереброзида) и керамидолигозидами (в ягоде 95—135 мг/кг, вине 8—14 мг/дм³).

Сфингофосфолипиды представлены в ягоде и вине двумя типами, имеющими одинаковые сфингозиновые фрагменты и различающиеся по числу остатков моноз в олигосахариде. Их содержание в ягоде составляет 75—120 и 70—110 мг/кг, в вине — 7,5—11,5 и 6,5—10,5 мг/дм³.

Фосфолипиды. Представляют собой несимметричные диэфиры фосфорной кислоты [общая формула RO(O)P(OH)OX, где R — ацильные, алкильные или алкенильные производные многоатомных спиртов — глицерина, диолов, сфингозинов (фосфоглицеридов, диольных фосфолипидов, фосфосфинголипидов); X — остаток аминоспирта, аминокислот *мио*-инозита или глицерина].

В молекулах фосфолипидов содержатся неполярные гидрофобные «хвосты» и полярная гидрофильная «головка». В воде при низкой концентрации они образуют мицеллы, при высокой — слоистую структуру, состоящую из бимолекулярных слоев липидов, разделенных слоями воды.

В ягоде винограда содержится больше фосфолипидов, чем в вине, хотя групповой состав их сходен. Более половины фосфолипидов составляют фосфатидилхолины и фосфатидилэтаноламины (соответственно в ягоде 120—200 и 150—230 мг/кг; в вине 7,5—11,5 и 7,0—11,0 мг/дм³). Из других фосфолипидов в винограде и вине обнаружены лизофосфатиды, холины, лизофосфатидилэтаноламины, фосфатидилсерины, фосфатидилглицерины, дифосфатидилглицерины, монофосфоинозитиды. Состав жирных кислот фосфолипидов представлен 19 жирными кислотами (C_9—C_{24}), в том числе семью непредельными (14 : 1, 16 : 1, 17 : 1, 18 : 1, 18 : 2, 18 : 3, 20 : 1) и двенадцатью предельными

(9 : 0; 10 : 0, 12 : 0, 14 : 0, 16 : 0, 17 : 0, 18 : 0, 20 : 0, 21 : 0, 22 : 0, 23 : 0, 24 : 0).

Фосфолипиды винограда и вина отличают высокое содержание насыщенных жирных кислот (свыше 60%) и особенность их распределения. Среди фосфолипидов преобладают динасыщенные и насыщенно-ненасыщенные виды (примерно 80%).

Считают, что по этой причине молекула фосфолипидов обладает большей устойчивостью к окислению, т. е. антиоксидантными свойствами, в основе которых лежит их способность прямо или косвенно подавлять свободно-радикальный распад гидроперекисей.

В составе липидов винных дрожжей выделено шесть фракций: моно-, ди- и триглицериды, фосфоглицериды, свободные жирные кислоты и стеролы. Превалирующей является фракция фосфоглицеридов. Имеются данные о содержании в липидах дрожжей сложных эфиров жирных кислот — гексилкапроната, этиллаурата, изоамилпеларгоната, гексилкаприлата, β-фенилэтилкапроната, этилпальмитата, гексиллаурата, изоамилмиристата, гексилмиристата, этиллинолеата. Основными жирными кислотами липидов дрожжей являются кислоты с числом атомов углерода от C_{12} до C_{24}. Доля насыщенных жирных кислот в них составляет 39—55%, ненасыщенных 45—61%. Ненасыщенные кислоты включают 30—59% моноеновых, 1—10% диеновых и 1—9% полиеновых кислот.

Почти все виды дрожжей способны образовывать наряду с интрацеллюлярными и экстрацеллюлярные липиды. Такой синтез проходит в периплазматическом пространстве клеток, а затем эти липиды выделяются в окружающую среду. Оба вида липидов по составу неидентичны. Так, отмечается крайне низкое содержание (4,5% против 32%) у экстрацеллюлярных липидов пальмитолеиновой кислоты, отсутствие линолевой кислоты и высокомолекулярных кислот с 20 атомами углерода в спектре интрацеллюлярных липидов.

В дрожжевой клетке может содержаться от 12,6 до 42,8% липидов по отношению к сухим веществам. Показано, что синтез липидов связан с митохондриями и микросомами дрожжевых клеток. Этот процесс в значительной степени зависит от дыхательной активности дрожжей. Так, дрожжи, культивируемые при недостаточной аэрации среды, синтезируют значительное количество свободных жирных кислот, фосфолипидов и сравнительно мало образуют триглицеридов. При аэрации среды содержание ненасыщенных липидов возрастает.

Исследование превращений липидов в процессе шампанизации показало, что их содержание в шампанизированном вине значительно увеличивается. В табл. 37 представлена динамика накопления липидов (в мг/дм³) в виноматериале при непрерывной шампанизации (производственные условия Московского

Таблица 37

Виноматериал	Лабораторные условия	Производственные условия
Исходный купаж	180	164±10
После обескислораживания	200	174±10
После тепловой обработки	240	171±10
Бродильная смесь	240	—
После шампанизации	400	270±10
После биогенерации	—	433±10
После выдержки на дрожжах		
3 мес	560	—
6 мес	580	—

экспериментального завода шампанских вин) по сравнению с данными, полученными в лабораторных условиях.

Данные табл. 37 свидетельствуют о том, что в процессе шампанизации обогащение вина происходит в основном на стадии вторичного брожения и последующего контакта шампанизированного вина с дрожжами (при длительной выдержке на дрожжах и биогенерации). Существует мнение, согласно которому основная часть перешедших в вино из дрожжей липидов приходится на долю экстрацеллюлярных липидов. Оно базируется на том, что жирнокислотные спектры экстрацеллюлярных липидов дрожжей и липидов виноматериалов схожи между собой и резко отличаются от состава интрацеллюлярных липидов дрожжевой клетки.

Технологическое значение ацеталей, сложных эфиров, липидов

В ряде вин, особенно в хересах, ввиду повышенного содержания альдегидов часть их связывается в ацетали, вследствие чего аромат вина приобретает новые оттенки. Н. Ф. Саенко рекомендовано ведение контроля за процессом хересования по соотношению альдегидов и ацеталей. Последнее представляет собой соотношение свободного уксусного альдегида и связанных его форм (диэтилацеталь), а также соединений уксусного альдегида с сахарами, фенольными веществами, соединениями, имеющими карбонильную группу. В выдержанных хересах это отношение приближается к единице. Его надо понимать как суммарный показатель глубины прохождения биохимических процессов при хересовании, следствием которых является накопление оптимальных количественных соотношений продуктов, ответственных за хересный тон вина.

Многими исследователями делались попытки установить непосредственную связь между содержанием сложных эфиров и качеством вина. Однако эти попытки не дали результатов, что можно объяснить сложностью состава эфиров, незначительным содержанием их в вине (часто ниже пороговых концентраций),

различной степенью влияния эфиров на аромат и вкус. Так, в винах могут присутствовать эфиры, неблагоприятно действующие на органолептические показатели (уксусно-этиловый эфир), улучшающие их (компоненты энантового эфира), остающиеся нейтральными с точки зрения влияния на аромат и вкус (кислые эфиры и некоторые высококипящие эфиры жирных кислот).

Таким образом, участие сложных эфиров в образовании вкуса и аромата вин, шампанского и коньяка может быть различным и определяется типом эфира и его количеством. Так, этилацетат, преобладающий среди летучих эфиров, в больших количествах нежелателен, так как при содержании его в винах более 180 мг/дм^3 появляется тон «прокисшего вина». В то же время компоненты энантового эфира способны придавать специфические оттенки аромату и вкусу шампанского, коньяка. Например, характерный «мыльный» тон французских коньяков, изготовляемых как правило из спиртов, полученных дистилляцией вин с большим содержанием дрожжей, в значительной степени определяется составными элементами энантового эфира.

Установлено, что в винограде рода V. Labrusca и его гибридах основным носителем специфического «лисьего» привкуса является метилантранилат, найденный в количестве до 3 мг/дм^3.

Воски предохраняют ягоду от неблагоприятных метеорологических воздействий, чрезмерного испарения влаги, болезней, вызываемых микроорганизмами. Вполне вероятно, что при сбраживании сусла на мезге они могут служить источником дополнительного обогащения вина летучими ароматическими веществами. Согласно последним данным, в восковом налете содержатся также липидные факторы роста дрожжей. Эти продукты синтезируются дрожжами лишь в присутствии кислорода. Наличие их в среде обеспечивает анаэробное развитие дрожжей, что наблюдается, например, во время углекислотной мацерации винограда при изготовлении красных вин.

Виноградное масло характеризуется высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот. Оно используется как пищевой продукт, а также для технических целей. Изменения его состава в процессе созревания винограда еще недостаточно изучены.

Липиды влияют на качество вина, его аромат и стойкость, они участвуют в окислительно-восстановительных процессах, фосфолипиды обладают антиоксидантным свойством. Будучи поверхностно-активными веществами, липиды улучшают игристые и пенистые свойства игристых вин. Они являются также одним из источников образования коллоидных помутнений, квалифицируемых как липидные помутнения.

Эти помутнения возникают из-за повышенной склонности отдельных фракций липидов к окислению, их плохой растворимости в водно-спиртовых средах, что и приводит к выделению

осадков. Значительную роль в этом играют свободные и связанные стеролы, некоторые углеводороды, свободные жирные кислоты, триглицериды. Обратимые липидные помутнения образуются за счет высокомолекулярных жирных кислот и некоторых других групп липидов, необратимые — на основе β-ситостерин-α-гликозида и β-ситостерола. Полагают, что комплексы липидов (гликолипиды и липопротеины) с другими биополимерами также могут быть причиной помутнений.

Глава 10. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Наряду с органическими соединениями в винограде и вине содержатся минеральные вещества. Общее количество их может быть охарактеризовано содержанием золы (остаток после сжигания органических соединений), в состав которой входят катионы и анионы.

Содержание золы в винах зависит от сорта винограда, почвенно-климатических условий, технологии переработки винограда и может составить 1,1—4,6 г/дм³.

Состав минеральных веществ

Одни минеральные вещества в винограде и вине представлены в довольно ощутимых количествах (например, калий), содержание других не превышает 1 мг/дм³. В сусле обнаружены минеральные вещества в количестве 3—5, в вине — 1,5—3,0 г/дм³, что составляет 5—15% общего количества экстрактивных веществ (без сахара) как в сусле, так и в вине. Уменьшение количества минеральных веществ в винах обусловлено выпадением в осадок части элементов в виде солей в процессе брожения, обработки и хранения вина (при оклейке, термическом воздействии и др.). Часть минеральных веществ используется дрожжами.

Содержание минеральных веществ в винах зависит от сорта винограда, места его произрастания, агротехники, технологии переработки. Оно может колебаться в значительных пределах, поэтому приводимые в литературных источниках данные разных авторов сильно различаются. В табл. 38 приведены усредненные данные о минеральном составе сусел и вин (в мг/дм³).

Минеральные вещества в винограде и вине находятся как в неорганической, так и в органической форме. Так, от 10 до 60% фосфорной кислоты находится в органической форме (в виде лецитина, гексозо-, пентозо- и триозофосфатов, в составе некоторых витаминов). Примерно 10% серы приходится на метионин и глютатион, сера входит в состав белков, ферментов и других органических веществ. Многие элементы содержатся в витаминах, ферментах, белках и других органических соединениях.

Таблица 38

Элемент	Сусло	Вино	Элемент	Сусло	Вино
K	400—2000	100—1000*	Zn	0,2—1	0,1—1
		1000—1800**	Mn	0,5—15	0,2—10
Na	20—300	10—200	Al	0,5—5	0,3—3
Ca	20—250	30—200	Pb	0,1—0,3	0,05—0,3
Mg	44—250	30—150	Rb	0,3—4,0	0,2—2,0
Fe	8—30	1—15	Ni	0,01—0,1	0,001—0,01
Cu	0,2—4	0,2—3			
P	15—430	10—160*	Mo	0,01—0,1	0,01—0,1
		50—330**	Ti	0,01—0,1	0,01—0,1
Si	3—40	2—30	As	0,01—0,3	0,01—0,2
B	1—17	1—15	Co	0,01—0,1	0,001—0,01
S	15—100	50—200	Sr	0,05—1,0	0,01—0,3
Cl	5—300	5—300	Sn	0,01—1,0	0,01—1,0
Br	0,2—2,0	0,5—1,0	U	До 0,0001	До 0,0001
I	0,05—0,5	0,05—0,5	Ra	До $10 \cdot 10^{-10}$	До $10 \cdot 10^{-10}$

* Белые вина.
** Красные вина.

Железо, например, образует комплексные соли с винной, лимонной и некоторыми другими кислотами. Органические формы минеральных веществ прочнее неорганических.

Содержание минеральных веществ в винограде (а следовательно, и в вине) в значительной мере зависит от сорта, степени зрелости, климатических условий, состава почвы и приемов агротехники. Так, виноград V. Labrusca и его гибриды содержат марганца приблизительно в 3 раза больше, чем V. Vinifera. В винограде, выращенном вблизи моря, содержание хлора и натрия может составить до 2 г/дм³, брома — до 3 мг/дм³. Эти количества значительно превышают обычные. При внесении на виноградниках минеральных удобрений содержание некоторых элементов в винограде может заметно увеличиваться. Так, при внесении в почву суперфосфата повышается содержание фосфора в винах, что видно из приведенных данных.

Количество внесенного суперфосфата, кг/га	135	45	Контроль[1]
Содержание P_2O_5 в вине, г/дм³	0,79	0,60	0,08

[1] Суперфосфат не вносили.

В винах из южных районов (Средней Азии, Армении, Дагестана и др.) золы содержится обычно больше (2,1—4,6 г/дм³), чем в винах из районов Северного Кавказа или Украины (1,1—3,1 г/дм³).

При нормальном созревании винограда содержание минеральных веществ в нем обычно увеличивается и возрастает щелочность золы. Из структурных элементов ягоды в наибольшей степени при созревании обогащается минеральными вещества-

Таблица 39

Элемент	Лист	Гребень	Кожица	Семена	Мякоть
K	400	362	360	230	180
Na	12	16	14	10	24
Ca	100	97	150	228	52
Mg	36	41	30	51	34
Fe	5	6	6	3	2

ми мякоть, затем кожица, тогда как в семенах содержание их изменяется незначительно (табл. 39, в мг/г золы).

Из данных табл. 39 видно, что соотношение элементов в разных частях грозди заметно колеблется. Так, гребни, мякоть и кожица наиболее богаты калием, семена — кальцием. Больше всего минеральных веществ находится в гребнях, кожице и семенах, в мякоти минеральных веществ обнаружено меньше. Поэтому настаивание сусла на твердых частях грозди, особенно на гребнях, резко увеличивает содержание в нем минеральных веществ. Так, в красных винах, получаемых настаиванием на мезге, содержание K, Na, Mg и ряда элементов примерно в 1,5—2 раза выше, чем в белых.

Содержание кальция, наоборот, в красных винах на 30—50% ниже, чем в белых, что обусловлено образованием нерастворимых танатов кальция, выпадающих в осадок.

Минеральные вещества по структурным элементам грозди распределяются следующим образом (в г/кг): гребни — 6—10, кожица — 2,65—3,69, семена — 2,03—5,13, сок мякоти — 0,2—0,6. Содержание минеральных веществ увеличивается при обработке сусел и вин бентонитом, при гипсовании, мелованиии, сульфитации.

При брожении сусла общее содержание минеральных веществ значительно снижается вследствие выделения в осадок солей K, Ca, Mg и других металлов, ассимиляции дрожжами фосфорной кислоты, Fe, Cu, Zn, As, Pb, Mo, W и других элементов. В зависимости от исходного содержания этих элементов, расы дрожжей и условий брожения дрожжами может потребляться от 20 до 90% указанных элементов. В крепких и особенно в десертных винах содержание минеральных веществ, как правило, выше, чем в сухих.

При выдержке вина происходит выделение в осадок некоторых элементов. Например, K и Cu выделяются в виде тартратов и оксалатов, Fe, Cu, Pb, взаимодействуя с фенольными веществами и белками, образуют трудно растворимые танаты или танино-белковые соединения и выпадают в осадок. Сходные явления наблюдаются при оклейке вин желатином, рыбным клеем или другими белковыми оклеивающими веществами. Наоборот, при обработке бентонитом возрастает содержание Ca и Fe. При выдержке вин в железобетонных или металлических резервуарах без соответствующих покрытий, длительном контакте с металлическим оборудованием происходит заметное обогащение вин некоторыми элементами. В отдельных случаях содержание железа в винах достигает 50 мг/дм³.

Среди минеральных веществ вина особое место занимают по своей значимости диоксид углерода и диоксид серы. Первый, как известно, является естественной составной частью вина и содержится во всех винах. Значительные количества его содержатся в игристых винах. Диоксид серы может образовываться некоторыми расами дрожжей при брожении, а также вноситься искусственно в сусло и вино. Благодаря своим специфическим свойствам он находит сейчас самое широкое применение в виноделии.

Диоксид углерода. Присутствует во всех винах. Прежде всего это CO_2 брожения, в винах он может появляться также в результате микробиальных и окислительных процессов.

После окончания спиртового и яблочно-молочнокислого брожения в молодом вине может остаться CO_2 1,5—2 г/дм³. Из этого количества при первой переливке теряется 20—40%, при выдержке в бочках — ежемесячно 5—8%, при хранении в больших резервуарах потерь практически нет. Обработка вин и фильтрация обусловливают некоторое снижение (до 10%) количества растворенного CO_2, горячий розлив — значительно большее (на 20—30%). Оптимальными дозами диоксида углерода в красных винах считаются 100—200 мг/дм³, максимальными 300 мг/дм³, в белых — 700 мг/дм³, сладких — до 200—300 мг/дм³. Наличие в винах CO_2 придает им определенную пикантность, способствует лучшему восприятию аромата и вкуса вин, придает им свежесть. В ряде зарубежных стран практикуется искусственное введение CO_2 (до 1 г/дм³) в сухие столовые вина при их розливе. Такой прием позволяет предохранить вино от окисления, придать ему определенную пикантность.

В игристых винах содержание CO_2 составляет (в г/дм³): в белых — 5,5—6, в красных — 9,6—9,9. Присутствие диоксида углерода в таких количествах обусловливает специфику вкуса, а также игристые и пенистые свойства игристых вин. Ранее считалось возможным образование в игристых винах диэтилового эфира гипотетической пироугольной кислоты: $C_2H_5OCOOOCOC_2H_5$. Он представляет собой жидкость с фруктовым запахом, легко гидролизуется в водных и спирто-водных растворах. Однако в последнее время возможность образования диэтилпирокарбоната в игристых винах подвергается сомнению. Содержание эфиров угольных кислот в винах, в том числе и в шампанском, крайне незначительно. Например, диэтилкарбонат обнаруживается в количествах около 0,1 мг/дм³, диэтилпирокарбонат — около 0,5 мг/дм³. Специфические свойства шампанского в значительной степени определяются диоксидом углерода, адсорбированным на коллоидах вина. В присутствии

экстрактивных веществ вина, в том числе аминокислот и особенно белков, а также при добавлении желатина и автолизатов дрожжей количество связанного CO_2 увеличивается. Это объясняется тем, что молекулы белка адсорбируют CO_2, а их азотсодержащие функциональные группы химически взаимодействуют с диоксидом углерода.

Диоксид углерода, растворенный в вине (1—2,5 г/дм³), тормозит размножение дрожжей. Повышенное содержание CO_2 (до 15 г/дм³) задерживает брожение. Это свойство используется для регулирования брожения. Избыточное давление 0,05—0,1 МПа не оказывает существенного влияния на этот процесс. CO_2 довольно хорошо растворяется в воде. Так, при температуре 0 °С и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) в одном объеме воды растворяется 1,71 объема CO_2. В спирте растворимость CO_2 значительно выше: при 0 °С в одном объеме спирта растворяется 4,3 объема CO_2.

Диоксид серы. Ранее считалось, что SO_2 не является естественной составной частью винограда и вина. В последнее время было, однако, показано, что некоторые винные дрожжи из соединений серы, содержащихся в винограде, при брожении могут образовывать заметные количества SO_2 — до 50 мг/дм³ и более.

Диоксид серы широко используется на разных этапах переработки винограда и изготовления вин, что обусловлено его антисептическими и антиоксидантными свойствами.

При введении SO_2 в буферные растворы образуются различные его формы: неионизированный растворенный SO_2, ионы HSO_3' и при pH выше 4 — ионы сульфита:

$$SO_2 \rightleftharpoons HSO_3' \rightleftharpoons SO_3''.$$

Между этими формами устанавливается динамическое равновесие, зависящее от pH и температуры. Например, при комнатной температуре и pH 3—4 время установления этого равновесия составляет 3 дня. Параллельно часть введенного SO_2 связывается с составными компонентами вина, часть диффундирует в клетки микроорганизмов, часть теряется за счет окисления кислородом воздуха, присутствующим в вине.

Сумма газообразного растворенного в вине SO_2 (1—10%) и его ионных форм в виде HSO_3' (примерно 94—96%) и SO_3'' (обычно до 1%) условно обозначается как свободная сернистая кислота.

В суслах и винах, помимо свободных форм, сернистая кислота находится в соединении с некоторыми компонентами. Эту часть условно называют связанной. Сумма свободной и связанной сернистой кислоты называется общей. Обычно свободные формы SO_2 составляют 10—30% общего количества SO_2, лишь редко до 40%.

Диоксид серы связывается главным образом карбонильными соединениями (альдегиды, кетоны). Прочность образовавшихся веществ зависит от типа такого соединения, pH, температуры. Так, в щелочной среде они нестабильны уже при обычной температуре, в кислой — для их разрушения нужны повышенные температуры (десульфитация соков).

Таблица 40

Вещества	Константа равновесия (при 20 °С и pH 3,3)	Содержание веществ, связанных с SO_3H^- (в %) при введении SO_2 свободного, мг/дм³	
		25	50
Этаналь	$1,5 \cdot 10^{-6}$	99,5	99,5
Кислоты:			
пировиноградная	$3 \cdot 10^{-4}$	57	72
2-кетоглутаровая	$5 \cdot 10^{-4}$	44	61
глиоксиловая	$8 \cdot 10^{-6}$	98	99
щавелевоуксусная	$2 \cdot 10^{-4}$	66	80
D-глюкуроновая	$5 \cdot 10^{-2}$	1	2
D-галактуроновая	$1,7 \cdot 10^{-2}$	2	4
2,5-дикетоглюконовая	$4,3 \cdot 10^{-4}$	48	65
D-глюкоза	0,9	0,1	0,1
D-фруктоза	15	0,1	0,1
Арабиноза	0,04	1	2
5-Кетофруктоза	$3,3 \cdot 10^{-4}$	54	70
Мальвидин-3-глюкозид	$6 \cdot 10^{-5}$	87	93

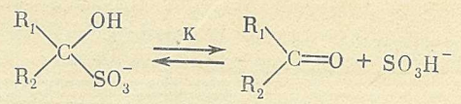
В табл. 40 приведены значения констант равновесия свободных и связанных форм диоксида серы. Они показывают, что основными веществами, связывающими SO_2, являются продукты метаболизма дрожжей, образующиеся при брожении, — этаналь, пировиноградная и 2-кетоглутаровая кислоты, а также соединения самого винограда.

Константы равновесия позволяют также судить о прочности связи SO_2 с тем или иным веществом. Так, те из них, которые образуют наиболее прочные связи (этаналь), дают стабильную фракцию связанных форм SO_2. Такие же прочные соединения с диоксидом серы могут образовываться при взаимодействии ряда других соединений, находящихся в винах в небольших количествах (алифатические альдегиды, ацетоин, диацетил).

Другие содержащиеся в винах карбонильные соединения менее активно реагируют с SO_2 и дают непрочные лабильные соединения, которые легко распадаются и восполняют свободный диоксид серы при его расходовании. Установление в этом случае равновесия между свободными и связанными формами SO_2 может длиться много дней, в то время как в случае этаналя оно происходит за минуты.

Моносахариды (глюкоза, фруктоза, арабиноза и др.) слабо связывают SO_2. В растворах сахаров альдегидные и кетонные функции проявляются формами, занимающими транзитное положение в равновесии ациклических и циклических их форм.

Это объясняет высокое значение констант равновесия их соединений с SO_2:



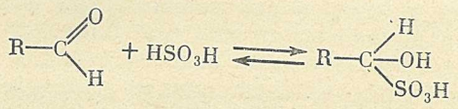
Константа равновесия

$$K = \frac{[C_{своб}]\,[SC_3H^-]}{[C_{связ}]},$$

где $C_{своб}$, $C_{связ}$ — молярная концентрация свободных и связанных форм SO_2.

Рассмотрим важнейшие соединения, которые образуются при связывании сернистой кислоты в винах.

Альдегидсернистая кислота образуется в результате реакции H_2SO_3 с альдегидом:



Альдегидсернистая кислота характерна для сухих вин и сбраживаемых сусел. В сухих винах (особенно белых) представлено до 50—70% связанных форм SO_2. Константа диссоциации альдегидсернистой кислоты очень низка, поэтому свободного диоксида серы в присутствии этой кислоты в растворе может содержаться около 1—3%. Изменение pH в кислой зоне (в пределах pH вина) не влияет на константу диссоциации кислоты. Повышение температуры, например, с 20 до 37 °C также заметно не изменяет константу диссоциации, что очень важно, так как концентрация SO_2 в результате распада соединений с альдегидами не может заметно повышаться в желудке человека при потреблении вина.

Скорость связывания ацетальдегида с диоксидом серы довольно высока и зависит от pH. Так, при pH 1,0 реакция проходит на 98% за 6 ч и полностью заканчивается за 24 ч, при pH 3,3 она проходит на 98% за 90 мин и заканчивается за 5 ч и при pH 7,0 связывание происходит за несколько минут. При выдержке вина вследствие постепенного снижения содержания свободного диоксида серы (испарение, окисление, реакция с другими веществами) происходит распад альдегидсернистой кислоты и освобождение свободного ацетальдегида, который, в свою очередь, вступает в реакцию с другими компонентами вина, например с красящими веществами.

Соединения SO_2 с сахарами характерны для сусел, десертных и полусладких вин. Из сахаров наиболее прочные соединения с диоксидом серы образует арабиноза. Глюкоза связывается с ним почти в 10 раз слабее арабинозы, а фруктоза и сахароза не связываются вовсе. Практически при содержании свободного SO_2 до 100 мг/дм³ 1 г глюкозы связывает в зависимости от pH 0,2—0,8 мг диоксида серы, а 1 г арабинозы — 8—12 мг. Следовательно, связывание диоксида серы с сахарами происходит намного медленнее, чем с ацетальдегидом. Причем при взаимодействии глюкозы и диоксида серы для достижения динамического равновесия при температуре 13 °C требуется 7 дней, при 22 °C — 24 ч, а при 37 °C — только 2 ч. При связывании глюкозы с SO_2 образуется глюкозосульфоновая кислота. В отличие от альдегидсернистой кислоты на диссоциацию глюкозосульфоновой кислоты большое влияние оказывает температура — при ее повышении распад усиливается. Так, в растворе, содержащем 50 г/дм³ глюкозы и 100 мг/дм³ свободного диоксида серы, при температуре 13 °C глюкозосульфоновой кислоты обнаружено 42 мг, при 22 °C — 34 мг и при 37 °C — 25 мг.

Взаимодействие SO_2 с глюкозой (при температуре около 20 °C) наиболее полно и быстро проходит при pH 3,3. Это обусловлено тем, что при данном pH примерно 97% SO_2 находится в бисульфитной форме (HSO_3'), наиболее полно реагирующей с глюкозой. Диоксида серы, связанного с сахарами, в сухих винах образуется мало, в основном за счет реакции с арабинозой; в десертных винах — намного больше.

Соединения SO_2 с другими компонентами вина образуются довольно легко. Например, реакция взаимодействия цистеина с SO_2 протекает быстро, образующаяся цистеинсульфоновая кислота представляет собой довольно устойчивое соединение. Сернистая кислота, как и ее соли, также может присоединяться к антоцианам. Образовавшееся соединение, однако, непрочно, легко разрушается при нагревании с освобождением исходных веществ в неизменном виде. Реакция сернистой кислоты с антоцианами легко обнаруживается по их обесцвечиванию. В старых винах, где свободных антоцианов мало, обесцвечивающий эффект сернистой кислоты незначителен.

Глюкуроновая и галактуроновая кислоты, найденные в сусле и винах в количестве 200—1000 мг/дм³, довольно активно реагируют с сернистой кислотой. Так, при наличии 100 мг/дм³ свободной SO_2 и pH 3,3 1 г глюкуроновой кислоты связывает 10 мг, а 1 г галактуроновой — 25 мг сернистой кислоты. Всего в винах за счет уроновых кислот связывается примерно 2—25 мг/дм³ SO_2. Кетокислоты сусла и вина взаимодействуют с сернистой кислотой еще энергичнее. Так, при содержании в растворе 100 мг/дм³ свободной SO_2 и pH 3,3 100 мг пировиноградной кислоты связывают 50 мг SO_2, а 100 мг α-кетоглутаровой — 25—35 мг SO_2. Поскольку кетокислоты находятся в суслах и винах в заметных количествах (пировиноградная 10—100 мг/дм³, α-кетоглутаровая 15—110 мг/дм³), то они играют значительную роль в связывании SO_2. В общем за счет уроно-

вых и кетокислот в винах и суслах связывается 20—80 мг/дм³ SO_2.

Сернистая кислота взаимодействует также с ацетилметилкарбинолом и диацетилом, правда, менее энергично. Поскольку в винах ацетоина и диацетила содержится мало, то и роль их в связывании SO_2 незначительна.

Установлено, что в винах SO_2 связывается также с различными кетосоединениями, образующимися вследствие окисления сахаров: 2-кетоглюконовой кислотой, 2,5-дикетоглюконовой кислотой, 5-кетофруктозой, ксилозонами. Этих веществ много содержится в винах из винограда, пораженного Ботритис цинереа, и в винах, подвергшихся уксусному и молочному брожению.

Антимикробное действие SO_2. Количество SO_2, вводимого в сусло или вино, не является той концентрацией, действию которой подвергаются микроорганизмы. Установлено, что только свободный SO_2 является основной формой, обладающей антимикробным действием. Долгое время считалось, что из свободных форм лишь недиссоциированная сернистая кислота обладает таким свойством, однако затем было установлено, что при низких pH недиссоциированная сернистая кислота в растворах не обнаруживается, поскольку ее диссоциация проходит практически мгновенно. Растворенный SO_2 составляет только небольшую часть свободной сернистой кислоты (от 1 до 10%). Основная часть ее находится в виде бисульфита, не обладающего антисептическим действием. Исходя из зависимости концентрации свободного SO_2 от pH были рассчитаны количества растворенного неионизированного SO_2 в растворах для разных pH. Эти количества SO_2 (в %), являющиеся наиболее активно действующей антимикробной частью введенного диоксида серы, получили название SO_2 молекулярный (табл. 41).

Таблица 41

pH	Молекулярный SO_2	Бисульфит	Сульфит	pH	Молекулярный SO_2	Бисульфит	Сульфит
3,0	6,06	93,92	0,01	3,8	1,01	98,91	0,07
3,2	3,91	96,07	0,01	4,0	0,64	99,24	0,11
3,4	2,50	97,46	0,03	4,2	0,40	99,40	0,19
3,6	1,59	98,36	0,04	4,4	0,25	99,44	0,30

Расчет молекулярного SO_2 принят за критерий определения оптимальных количеств SO_2, вводимых в вино на разных этапах с учетом pH вина и его способности связывать SO_2. Для предупреждения брожения необходимо обеспечить в сусле концентрацию молекулярного SO_2 1,50 мг/дм³. Для обеспечения биологической стойкости вин, содержащих остаточный сахар, достаточно молекулярного SO_2 1,20 мг/дм³. Более низкие его концентрации могут быть использованы в случае хранения вин

при пониженных температурах. Характерный запах диоксида серы появляется при концентрациях его молекулярной формы 2 мг/дм³ и более.

Детальное изучение разных форм SO_2 позволило установить, что вопреки существовавшему мнению связанные формы также проявляют ингибирующее действие на микроорганизмы. Оказалось, что оно примерно в 5—6 раз ниже, чем у свободного (молекулярного) SO_2. Связанный SO_2 действует бактериостатически, а свободный — бактерицидно. Ингибирующее действие связанного SO_2 объясняется двояко. С одной стороны, дрожжи ассимилируют образующиеся связанные формы и в результате метаболизма высвобождается свободный SO_2, за счет чего его содержание в среде увеличивается. Однако такой путь маловероятен, поскольку всякое внутриклеточное выделение свободного SO_2 могло бы повлечь за собой гибель микроорганизмов. С другой стороны, выделяющийся свободный SO_2 связывается в среде с содержащимися в ней или образующимися под действием микроорганизмов веществами (диацетилом, ацетоином, 2-ацетолактатом и др.).

Более правильным объяснением ингибирующего действия связанного SO_2 следует считать действие свободного SO_2 (молекулярного), всегда сопутствующего связанным формам в определенных соотношениях. Поскольку в среде в зависимости от pH постоянно существует равновесие между связанными и свободными формами SO_2, то при увеличении концентрации, например, связанной формы ацетальдегид — бисульфит в 4 раза в среде концентрации свободного SO_2 и ацетальдегида повышаются в 2 раза. Этим объясняют более сильное действие одних связанных форм по сравнению с другими. Так, у SO_2, связанного с пируватом, имеющим более высокую константу диссоциации, ингибирующее действие сильнее, чем у SO_2, связанного с ацетальдегидом.

Подробное изучение механизма действия SO_2 на микроорганизмы показало, что молекулярный SO_2 действует на клеточные мембраны дрожжей и разрушает их структуру. Он также ингибирует ферментные системы и может иметь мутагенное действие. Устойчивость разных родов и штаммов дрожжей к SO_2 неодинакова и может быть им присуща или приобретена. В последнем случае она связана с мутагенным действием SO_2 и является следствием скорее генетических изменений, чем физиологического действия SO_2. Приобретенная к SO_2 устойчивость способна передаваться у дрожжей по наследству и сохраняться.

В последнее время за рубежом рекомендуется использовать в качестве частичного заменителя SO_2 сероводород. H_2S присутствует в вине в молекулярной недиссоциированной форме и практически не обладает антимикробным действием. Он является антиоксидантом, ингибирует окислительные ферменты, блокируя в них активированный ион меди. Считается целесо-

образным вводить его в сусло (доза 5—20 мг/дм³) для подавления окислительных ферментов, в частности лакказы. Наряду с вводимыми SO_2 и H_2S эндогенного происхождения в сусле и вине эти продукты образуются при брожении.

Выделение винными дрожжами тиоловых соединений и диоксида серы наблюдается как при брожении виноградного сусла, так и при хересовании и вторичном брожении шампанских виноматериалов, т. е. как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Оно свойственно активно функционирующим клеткам, зависит от расы дрожжей и тесно связано с энергетическими процессами, происходящими в клетке с участием АТР.

При сбраживании виноградного сусла накопление в среде соединений SH и SO_2 зависит от исходной сахаристости, pH, температуры брожения. Наибольшее влияние оказывает степень предварительной сульфитации сусла и аэрация сбраживаемой среды.

Аэрация приводит к интенсивному выделению дрожжами тиолов. В сульфитированном сусле по мере увеличения доз SO_2 вначале происходит стимулирование выделения дрожжами тиолов, а затем его ослабление. В то же время в несульфитированном сусле в начале, во время брожения, наблюдается накопление SO_2, затем, по достижении определенного уровня, — постепенное его снижение и увеличение содержания тиолов. Данное обстоятельство свидетельствует о регулирующем действии дрожжевой клетки, реагирующей на изменение окислительно-восстановительной системы среды. Знание закономерностей этого явления поможет более направленно вести процесс сбраживания виноградного сусла в зависимости от типа изготовляемого вина.

Технологическое значение минеральных веществ

Минеральные вещества играют важную роль в развитии виноградного растения, а также в процессах, происходящих при изготовлении вина. Они входят в простетические группы большого числа ферментов, содержатся в витаминах, образуют комплексы с другими органическими соединениями. Так, медь и железо содержатся в *о*-дифенолоксидазе, пероксидазе, каталазе, цитохромоксидазе; магний — в β-фруктофуранозидазе, некоторых фосфатазах; марганец, кобальт, цинк — в малатдегидрогеназе, декарбоксилазе щавелевоуксусной кислоты. Кобальт входит также в состав витамина B_{12}, магний — в состав хлорофилла.

В процессе образования комплексных соединений химическая активность некоторых металлов может значительно возрастать. Так, комплексная соль тартрата железа весьма активно катализирует окисление винной кислоты в диоксифумаровую. Некоторые микроэлементы используются для корневой либо внекорневой подкормки виноградников. Они улучшают

обмен веществ растений, вследствие чего урожайность винограда увеличивается, повышается его сахаристость.

Минеральные вещества активно участвуют в процессах, происходящих при изготовлении вин. Так, наличие их в сусле необходимо для развития дрожжей. Как правило, в сусле содержатся все химические элементы, необходимые для нормальной их жизнедеятельности.

Ряд металлов, прежде всего железо и медь, активно участвует в окислительно-восстановительных процессах при созревании вин. Однако избыток металлов может вызвать помутнения вин. Например, железо в окисленной форме (Fe^{3+}) с фенольными веществами вин образует труднорастворимые танаты черноватого цвета, которые могут вызвать помутнения (черный касс). Образование осадка зависит от pH вина. Наибольшие количества его образуются при pH от 3 до 3,5 и наличии в вине свободного железа. Свободное железо может при взаимодействии с фосфорной кислотой в белых винах образовывать труднорастворимое соединение белого цвета. В результате этого в вине появляется помутнение, называемое белым кассом.

Некоторые органические кислоты (лимонная, яблочная, в меньшей степени винная), напротив, способны связывать некоторые металлы, в частности железо, в растворимые комплексы. В связи с этим лимонная кислота используется в ряде стран для предотвращения помутнений вин, содержащих повышенные количества железа. Железо, связанное в комплексы, не вызывает помутнений. Известны случаи, когда вина, содержавшие 50—70 мг/дм³ железа (так называемого общего), были устойчивы в отношении кассов, так как большая часть его находилась в форме комплексного соединения. Причем только при содержании общего железа не более 7 мг/дм³ помутнений, связанных с этим металлом, практически не возникает.

Медь также может в присутствии сернистой кислоты и белковых веществ образовывать труднорастворимый коричневый осадок (медный касс). В отличие от железа в этой реакции участвует восстановленная форма меди (Cu^{1+}). Критическая концентрация меди, способная вызвать помутнения, равна 1 мг/дм³. Имеются также данные об образовании труднорастворимых соединений меди с лейкоантоцианидинами, которые дают коричнево-красный осадок, быстро растворяющийся на свету.

Помутнения, связанные с повышенным содержанием в винах алюминия, наблюдаются чаще всего в белых крепленых винах. В сухих винах, имеющих сравнительно низкий pH, осадок обычно растворяется. При содержании алюминия более 5 мг/дм³ в вине появляются неприятные тона в аромате и во вкусе, вино обесцвечивается. Частично алюминий может быть удален при обработке вина желтой кровяной солью.

Олово, так же как и алюминий, вызывает помутнения главным образом в белых винах, в них появляется белый осадок.

Таблица 42

Элемент	Содержание, мг/дм³	Элемент	Содержание, мг/дм³
Ртуть	0,005	Сурьма	0,2
Кадмий	0,03	Никель	0,3
Свинец	0,3	Селен	0,5
Мышьяк	0,2	Хром	0,1
Медь	5	Алюминий	10
Цинк	10	Фтор	2,5
Железо	15	Иод	1,0
Олово	Не нормируется		

В осадке обычно обнаруживаются белки и сера. Хотя по санитарно-гигиеническим нормам в вине допускается содержание олова до 50 мг/дм³, с технологической точки зрения во избежание образования помутнений количество его не должно превышать 1 мг/дм³. Для предотвращения помутнений, обусловленных повышенным содержанием олова, в вино добавляют лимонную кислоту.

Цинк и никель также вызывают помутнения вин, если количество их превышает определенную величину. В образовавшихся осадках содержатся белки и следы других элементов. При этом наблюдается также нежелательное изменение цвета, вкуса и аромата вина.

Вина обладают слабой радиоактивностью — от 0,1 до 1 нкюри, меньшей, чем у минеральных вод. Радиоактивность вин обусловлена главным образом присутствием изотопа K^{40} и трития. Поскольку полураспад трития равен 12 годам, то молодые вина обладают большей радиоактивностью, чем старые. По содержанию трития можно объективно определить возраст вина.

В разных странах ведутся исследования в целях установления предельно допустимых норм химических элементов. Работа эта координируется Международной организацией виноградарства и виноделия. Ниже приведены предельно допустимые нормы содержания химических элементов в винах, разрешенные Минздравом СССР (табл. 42).

В винах всегда содержится диоксид серы. Как в технологическом, так и в экономическом отношении он остается наиболее универсальным и приемлемым средством в виноделии. Ориентация на максимальное снижение его содержания в вине сохраняется и диктуется прежде всего требованиями повышения качества вина, его санитарного состояния.

Обычные дозы диоксида серы в вине не оказывают непосредственного отрицательного воздействия на организм человека, хотя и могут все же иметь нежелательный побочный эффект, так как индивидуальная чувствительность к SO_2 неодинакова. В процессе обмена веществ организмом вырабатывается

примерно 25 ммоль сернистой кислоты. Эти количества значительно превышают дозы серусодержащих веществ, попадающих в организм человека с вином. Из их числа сульфиты почти полностью выводятся из организма в течение 24 ч. В рамках ФАО-ВОЗ предусматривается установить суточную допустимую дозу диоксида серы 0,7 мг на 1 кг массы тела.

Исследования последних 10 лет позволили глубже изучить механизм действия SO_2 в вине и влияние на проявление его свойств технологических приемов на разных стадиях производства. Это послужило основой разработки более рациональных технологий, обеспечивающих значительное снижение содержания SO_2 в готовом вине, отмечаемое во многих странах. В настоящее время использование имеющихся средств и возможностей позволяет производить вина с минимальным содержанием SO_2 (не более 100 мг/дм³) при необходимом качестве.

II часть

ПРОЦЕССЫ, ПРОХОДЯЩИЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ВИНА

В вине непрерывно совершаются сложные физико-химические и биохимические процессы, характеризующиеся тем или иным направлением на определенных этапах его изготовления. Однако многие процессы (например, этерификация, меланоидинообразование, конденсация, распад и др.) происходят на всех этапах получения вина. Поэтому продукты этих реакций будут постоянно участвовать в сложении характерных признаков вина независимо от времени их прохождения. Определяющим фактором здесь является глубина прохождения реакций, количество и природа образующихся продуктов, от которых будет зависеть приобретение винами тех или иных особенностей в аромате и вкусе, переход от одного этапа получения вина к другому.

Глава 11. ЭТАПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНА

Различают пять этапов (стадий) изготовления вин: образование, формирование, созревание, старение, отмирание. Такое деление условно, поскольку четкое разграничение этапов при изготовлении вина осуществить трудно.

Образование вина

Первый этап получения вина, завершающийся в результате сбраживания виноградного сусла образованием вина, охватывает период от момента приема на переработку винограда до завершения брожения. Включает два периода: первый — подготовку сырья (приемку винограда, раздавливание ягод и отделение гребней, обработку мезги, выделение сусла-самотека, прессование мезги, осветление сусла); второй — сбраживание виноградного сусла или мезги (см. главу 12 «Брожение»).

Первый период начинается с приемки и дробления винограда. В этот период ставится задача — механическим воздействием разрушить протоплазменную оболочку клеток ягоды винограда и извлечь из них содержимое (сок). Поскольку в результате механического воздействия на ягоду нарушается координированная связь между ее структурными элементами, клетки тканей начинают постепенно отмирать. В результате

происходит диффузия в сусло фенольных соединений, ароматических веществ, азотистых и других соединений, содержащихся в твердых частях грозди. Количество веществ, переходящих в сок, зависит от степени дробления ягоды, времени контакта твердых частей грозди с виноградным соком и температуры. Поэтому при изготовлении тонких столовых вин, а также шампанских виноматериалов стремятся уменьшить время соприкосновения сока с семенами, кожицей и гребнями винограда.

При изготовлении крепленых, красных столовых и кахетинских вин, напротив, требуется удлинить контакт сусла с твердыми частями грозди. Для этого предусмотрено настаивание или брожение сусла на мезге. Стимулировать отмирание клеток кожицы и тем самым ускорять диффузию содержащихся в них веществ можно также и другими технологическими приемами. Так, на практике очень часто для этой цели применяют нагревание винограда или мезги (до 45—50, иногда до 70 °С в течение 0,5—3 ч) и спиртование мезги. Положительные результаты получены при использовании для обработки мезги электрического тока низких и высоких частот, ультразвука, γ-лучей. В последних исследованиях большое внимание обращается на обработку мезги ферментными препаратами — пектолитическими и цитолитическими.

Наряду с диффузией в сусло веществ, содержащихся в семенах, кожице и гребнях, важное значение для будущего вина имеют проходящие в этот период ферментативные процессы. При раздавливании ягод нарушается структура клеток и координация взаимодействия ферментов с субстратом. Они входят в нерегулируемое соприкосновение со средой и вызывают интенсивное прохождение процессов (гидролиз, ОВ-процессы и др.) в сусле (мезге). Особенно интенсивно протекают в этот период окислительно-восстановительные процессы. Они наблюдаются уже в момент дробления винограда, а также при настаивании сусла на мезге, прессовании мезги и отстаивании сусла.

Второй период включает спиртовое брожение сусла или мезги — процесс, приводящий к принципиальному изменению свойств исходного продукта (сусла). Период характеризуется сложными биохимическими, химическими и физико-химическими реакциями. В результате этих реакций значительно изменяется состав сусла и образуются новые продукты (этиловый и высшие спирты, альдегиды, эфиры и др.), которые составляют фон аромата, присущий всем продуктам брожения.

Формирование вина

Этот этап включает период от конца брожения до первой переливки, характеризуется процессами биологическими (яблочно-молочнокислое брожение, автолиз и др.), биохимическими (гидролиз, этерификация и др.), физическими (десорбция, растворение и др.), физико-химическими (полимеризация, образо-

вание и выделение коллоидных и кристаллических осадков и др.). На этом этапе вино приобретает «свой характер».

Важное значение среди процессов формирования вина отводится яблочно-молочнокислому брожению, в результате которого в винах, богатых яблочной кислотой, исчезает резкая «зеленая» кислотность и вкус их становится более мягким и гармоничным. В практике виноделия стремятся стимулировать этот процесс при получении столовых высококислотных вин. Напротив, яблочно-молочнокислое брожение нежелательно для вин, изготовляемых в южных районах, с невысокой кислотностью (вин «плоских»).

При формировании вина продолжаются автолитические процессы, начавшиеся в конце брожения сусла. Их следствием является обогащение молодого вина продуктами распада дрожжей — азотистыми веществами, полисахаридами, липидами, витаминами, ферментами (протеиназы, β-фруктофуранозидаза, эстеразы) и др. Переход последних в вино интенсифицирует процессы этерификации, распада.

Во время формирования вина происходит седиментация взвешенных частиц, дрожжевых клеток, виннокислых солей, танатов, полисахаридов и др. и вино постепенно осветляется. Десорбция растворенного в вине диоксида углерода облегчает доступ кислорода воздуха, что стимулирует ОВ-процессы, интенсивность которых возрастает на этапе созревания вина. К концу формирования вина происходит его осветление.

Созревание вина

Этап включает период с конца формирования вина (первой переливки) до начала старения. Созревание вина проходит при доступе к нему кислорода воздуха в период бочковой (резервуарной) выдержки и обеспечивает развитие в нем органолептических качеств и придание стабильности (розливостойкости). Характеризуется этап химическими и физическими процессами (ОВ-процессы, этерификация, распад, конденсация, полимеризация, экстракция, испарение и др.).

Наибольшее значение в этот период имеют ОВ-процессы, обусловливаемые поглощением вином кислорода, содержащегося в воздухе и поступающего в вино во время его выдержки, а также технологических операций (переливки, фильтрации и др.). За период созревания вина в зависимости от типа вином потребляется кислорода от 20 до 200 мг/дм^3. Избыток кислорода может привести к излишней окисленности (переокисленности) вина, неблагоприятно отражающейся на его стабильности, окраске, аромате и вкусе. Недостаток кислорода при созревании вин не позволяет получать стабильные вина с хорошо развитыми ароматом и вкусом.

При созревании вин все группы входящих в их состав веществ участвуют в проходящих при этом процессах. Так, превращение моносахаров идет в основном по пути окисления,

дегидратации, взаимодействия с азотистыми веществами. В результате их количество в процессе созревания несколько уменьшается. Имеет место гидролиз полисахаридов и выделение их и их комплексов (полисахарид, белок, полифенол) в осадок. Такие комплексы могут включать и липиды. Меняется количественный и качественный состав липидов. Так, выделяются в осадок свободные и связанные стеролы, высокомолекулярные жирные кислоты, их глицериды и др.

Содержание органических кислот в винах при их созревании заметно изменяется. Некоторые одноосновные алифатические кислоты (например, уксусная) накапливаются, содержание ряда многоосновных алифатических кислот (особенно винной) заметно уменьшается. Снижение содержания винной кислоты происходит в результате выпадания в осадок винного камня, а также ее окисления и участия в реакции этерификации. Содержание яблочной и лимонной кислот также снижается как за счет жизнедеятельности практически всегда присутствующих в винах, особенно столовых, микроорганизмов (молочнокислых бактерий и др.), превращающих их соответственно в молочную и лимонно-яблочную кислоты, так и за счет этерификации. По снижению активности в процессе этерификации основные кислоты вина можно разместить в следующем порядке: янтарная, яблочная, молочная, винная, лимонная, уксусная. Многоосновные кислоты образуют преимущественно кислые эфиры.

Все группы фенольных веществ при созревании вина активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, реакциях конденсации, взаимодействия с азотистыми соединениями, альдегидами, образования биополимерных комплексов. Особенно важна их роль на стадии инициирования в свободнорадикальном сопряженном окислении различных составных веществ вина. Окисление катехинов сопровождается как их конденсацией с образованием веществ с большой молекулярной массой, так и разрушением до CO_2 и воды. Это приводит к постепенному исчезновению свободных катехинов. Окисленные высококонденсированные продукты катехинов постепенно выпадают в осадок. Осадки могут образовываться также за счет взаимодействия конденсированных катехинов с белками в процессе созревания вина.

Катехины и продукты их конденсации способны реагировать с аминокислотами, органическими кислотами, альдегидами, некоторыми металлами (Fe, Ca, K и др.), сернистой кислотой. Механизм реакций с ними слабо изучен. Эти реакции также приводят к образованию труднорастворимых соединений, способных выделяться в осадок.

При созревании вина наблюдается полимеризация антоцианов независимо от содержания кислорода, хотя она ускоряется в его присутствие. Лейкоантоцианидины в вине находятся большей частью в полимерной форме и заметного снижения их количества не обнаружено. Полагают, что флавоны и флаво-

нолы, подобно катехинам и антоцианам, подвергаются полимеризации и большая часть их выпадает в осадок. Структура танинов в процессе созревания значительно меняется. При этом важное место занимает их окислительная конденсация, усиливающая собственный цвет танинов.

Значительные изменения происходят при созревании вина в качественном и количественном составе азотистых веществ, в частности аминокислот. Последние участвуют в карбониламинных реакциях, а также распадаются под действием растворенного в вине кислорода. В обоих случаях происходит их дезаминирование и декарбоксилирование с образованием альдегидов, имеющих углеродный скелет исходной аминокислоты, но на один атом углерода меньше, а также других соединений с карбонильной или оксигруппой.

О превращениях пептидов при созревании вина известно мало. Они могут так же, как и белки, подвергаться гидролизу, участвовать в реакциях с сахарами, фенольными соединениями, с последующим выпадением образовавшихся комплексов в осадок.

В процессе созревания вина активность ферментов постепенно снижается. Полагают, что наиболее активной остается β-фруктофуранозидаза. Содержание витаминов в результате их частичного окисления, а также минеральных веществ уменьшается. Количество ряда металлов (К, Са) снижается вследствие постепенного выпадания в осадок труднорастворимых солей винной и щавелевой кислот. Этот процесс наиболее интенсивно проходит в начале созревания, затем скорость его постепенно падает. Однако выпадание осадков не прекращается и после 30—40 лет выдержки вина. Это обусловлено тем, что большинство солей органических кислот в вине обладает повышенной растворимостью вследствие образования ими разных комплексных соединений с рядом других веществ вина — белками, аминокислотами, углеводами, полифенолами и др. В процессе созревания вина эти вещества постепенно удаляются, изменяется pH и соли выпадают в осадок. Интенсивное их выпадание вызывает кристаллические помутнения.

Естественное созревание вина требует длительного времени, поэтому в практике виноделия для ускорения выделения веществ, способных вызвать помутнения вин, грубость во вкусе, а также для более быстрого формирования органолептических свойств вин используют разные технологические приемы (оклейку, обработку минеральными осветлителями, фильтрацию, обработку теплом и холодом, электрофизические способы обработки, применение органических полимеров и др.).

Старение вина

Этап охватывает период от завершения созревания до начала его отмирания (разрушения). Старение вина происходит в анаэробных условиях при низком ОВ-потенциале. Считается,

что к началу периода органолептические качества вина достигают своего максимума. Дальнейший контакт вина с кислородом приводит к ухудшению его качества, поэтому вино должно быть разлито в бутылки и тем самым изолировано от доступа воздуха.

Старение является длительным этапом, оно характеризуется многими общими с созреванием химическими и физико-химическими процессами (этерификация, меланоидинообразование, распад, полимеризация, образование и выделение кристаллических и коллоидных осадков и др.). Поскольку эти процессы проходят в анаэробных условиях при низком ОВ-потенциале вина, промежуточные и конечные продукты этих процессов в отличие от этапа созревания не подвергаются дальнейшим окислительным превращениям. В вине превалируют процессы восстановления. Их следствием является образование тонкого вкуса, особого букета бутылочной выдержки. Этот букет при легком проветривании быстро исчезает или сильно изменяется, почему старые вина не рекомендуется декантировать перед употреблением или дегустацией. Длительность старения вин зависит от химического состава, типа, года урожая. Так, для белых столовых вин она составляет обычно 2—3 года, крепких и десертных вин — 3—5 и более лет.

Отмирание (разрушение) вина

Разрушение вина, потеря им характерных органолептических качеств (цвета, аромата, вкуса), товарного вида следует за старением вина. Обусловлено оно глубоко прошедшими физико-химическими процессами, имеющими место и на других этапах получения вина (ОВ-процессы, меланоидинообразование, распад, конденсация, седиментация и др.).

Вино каждого типа имеет определенный срок, в течение которого качество его может улучшаться. Для столовых белых малоэкстрактивных вин этот срок исчисляется 4—5 годами, для белых экстрактивных вин он достигает 10 лет. Красные вина созревают и стареют медленнее. Вина, свойства которых достигли максимума, в зависимости от состава и условий хранения могут определенный срок сохранять эти свойства. Столовые вина менее долговечны, однако среди коллекционных вин можно встретить отдельные образцы высокого качества в возрасте 30—35 лет. Крепкие и десертные вина более долговечны. Они могут сохранять свои свойства до 100 лет и более. Однако в определенный период начинается разрушение (отмирание) вина. При этом исчезает окраска вследствие разрушения антоцианов, возникают неприятные аромат и вкус из-за появления продуктов, образовавшихся при разложении вина.

Среди процессов, проходящих на стадии отмирания, большое значение имеет реакция меланоидинообразования, особенно в десертных винах. Она вызывает появление у вин незави-

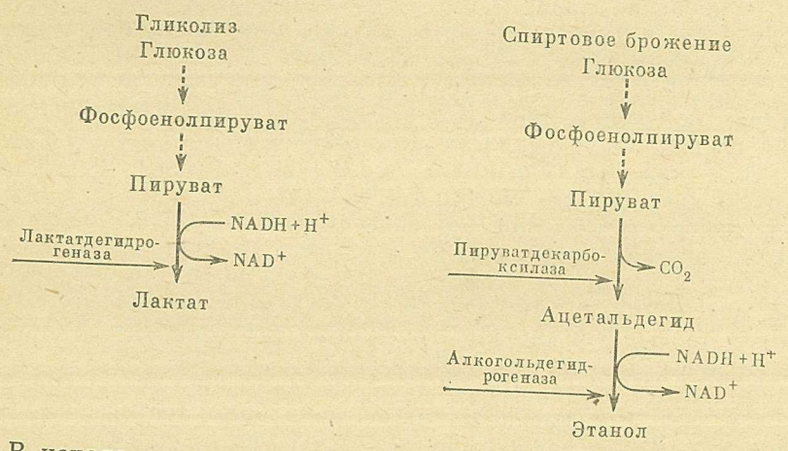
симо от их типа специфических малажных тонов, связанных с накоплением продуктов распада сахаров, в частности 5-оксиметилфурфурола и др. При этом количественное содержание 5-оксиметилфурфурола в среде может характеризовать глубину прохождения сахароаминной реакции и тем самым степень накопления всего комплекса летучих ароматических веществ, обусловливающих в итоге тот или иной оттенок в аромате и вкусе.

Глава 12. БРОЖЕНИЕ

Из биологических процессов, проходящих в сусле и винах при участии микроорганизмов, главным является спиртовое брожение. Важное значение для формирования и сохранения качества вин имеют также яблочно-молочнокислое и уксуснокислое брожения. Последний вид брожения лежит в основе уксусного производства.

Спиртовое брожение

Спиртовое брожение рассматривается как простейшая форма биологического механизма, обеспечивающего получение энергии из питательных веществ. Оно осуществляется тем же ферментативным путем, что и гликолиз, с той разницей, что промежуточные трехуглеродные фрагменты распадаются до этанола и CO_2:



В начале спиртового брожения образуются фосфорные эфиры гексоз. При этом молекула глюкозы под действием фермента гексокиназы присоединяет остаток фосфорной кислоты от аденозинтрифосфата (ATP) с образованием аденозиндифосфата (ADP) и глюкопиранозо-6-фосфата. Последний превращается во фруктофуранозо-6-фосфат под влиянием фермента глюкозофосфатизомеразы. Затем фруктофуранозо-6-фосфат присоединяет еще один остаток фосфорной кислоты от новой молекулы аденозинтрифосфата, образуя фруктофуранозо-1,6-дифосфат. Эта реакция катализируется фосфофруктокиназой.

В результате этих реакций молекула сахара переходит в оксоформу, приобретает большую лабильность и становится способной к дальнейшим ферментативным превращениям. Симметричное расположение остатков фосфорной кислоты по концам молекулы фруктозы облегчает ее последующий разрыв в середине. Распад фруктозодифосфата на две молекулы фосфотриоз катализирует фермент альдолаза. В результате этой обратимой реакции образуется равновесная смесь 3-фосфоглицеринового альдегида и фосфодиоксиацетона, которые могут превращаться один в другой под действием фермента триозофосфатизомеразы. Дальнейшему превращению подвергается 3-фосфоглицериновый альдегид. По мере его использования фосфодиоксиацетон под действием триозофосфатизомеразы превращается в 3-фосфоглицериновый альдегид.

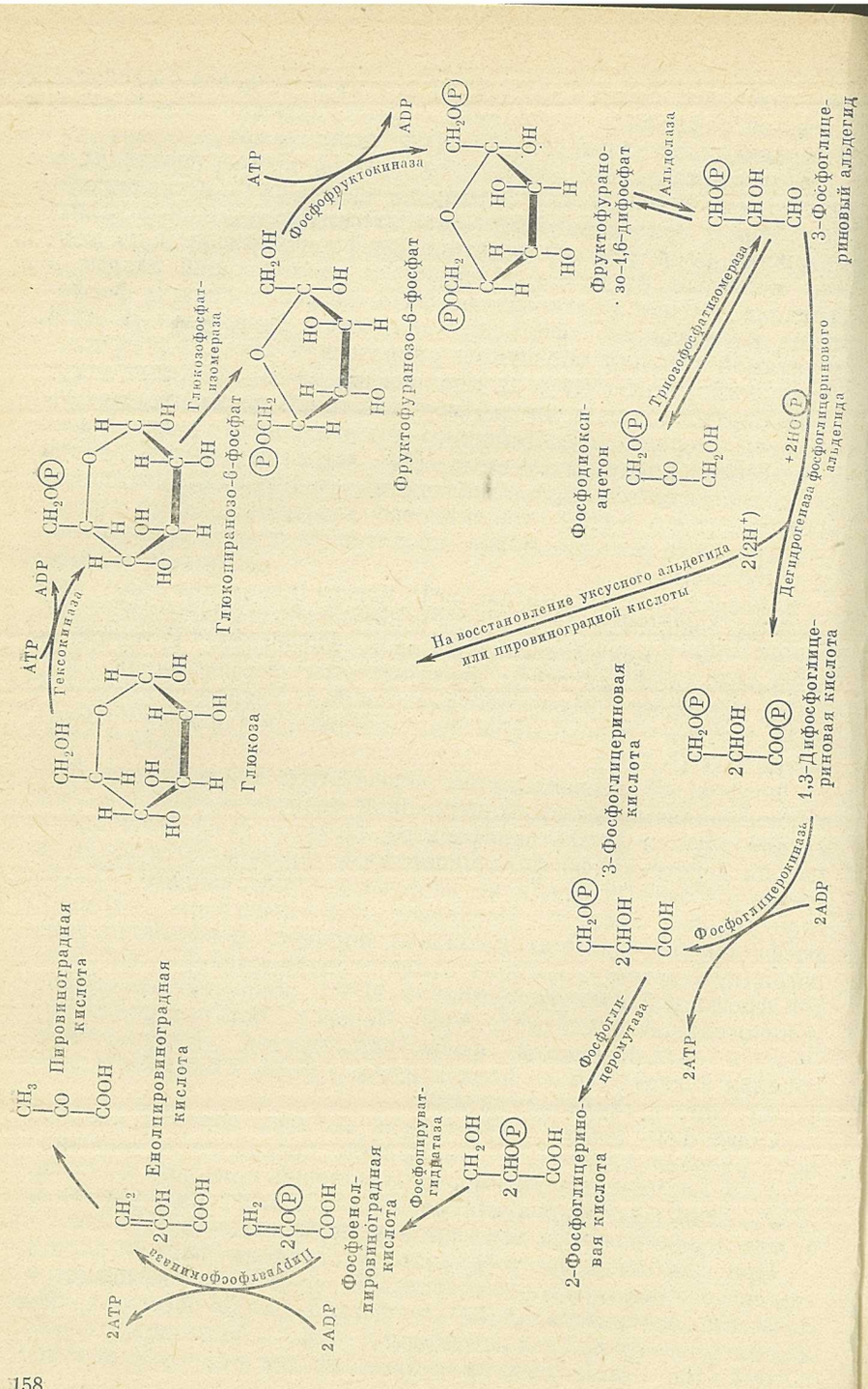
Описанные реакции можно представить в виде приведенной на с. 158 схемы.

3-Фосфоглицериновый альдегид присоединяет еще один остаток фосфорной кислоты (за счет неорганического фосфата) с образованием 1,3-дифосфоглицеринового альдегида, который, дегидрируясь под действием дегидрогеназы фосфоглицеринового альдегида, дает 1,3-дифосфоглицериновую кислоту. Водород в этом случае переносится на окисленную форму кофермента NAD (NAD^+).

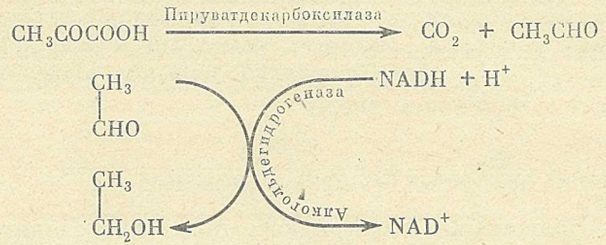
Фосфорный радикал затем переносится на молекулу ADP с образованием 3-фосфоглицериновой кислоты и ATP. Процесс катализируется фосфотрансферазой. Остаток фосфорной кислоты под действием фосфоглицеромутазы перемещается затем от третьего атома углерода ко второму с образованием 2-фосфоглицериновой кислоты. Последняя под действием фермента фосфопируватгидратазы (энолазы) образует фосфоэнолпировиноградную кислоту, которая отдает содержащийся в ней остаток фосфорной кислоты молекуле ADP с образованием энолпировиноградной кислоты и ATP. Перенос остатка фосфорной кислоты катализируется фосфотрансферазой. Енолпировиноградная кислота может превратиться в более стабильную кетоформу пировиноградной кислоты.

Описанные реакции происходят во всех случаях анаэробного распада углеводов. Дальнейшие превращения пировиноградной кислоты в зависимости от условий приводят к образованию этилового спирта или молочной кислоты либо к полному ее окислению до CO_2 и H_2O при аэробном дыхании.

При спиртовом брожении пировиноградная кислота подвергается декарбоксилированию под действием пируватдекарбоксилазы и распадается на CO_2 и ацетальдегид. Под влиянием алкогольдегидрогеназы водород с восстановленной формы $NADH+H^+$ переносится на ацетальдегид с образованием эти-



лового спирта и окисленной формы NAD. Последняя, как указывалось ранее, подвергается восстановлению при реакции окисления 1,3-дифосфоглицеринового альдегида в 1,3-дифосфоглицериновую кислоту:



Суммарное уравнение спиртового брожения может быть представлено развернуто в следующем виде:

$$\text{Глюкоза} + 2H_3PO_4 + 2ADP \longrightarrow 2\ \text{этанол} + 2CO_2 + 2ATP + 2H_2O.$$

Таким образом, при спиртовом брожении происходит превращение одной молекулы глюкозы в две молекулы этанола и двух молекул ADP в две молекулы ATP.

При отсутствии в субстрате фермента пируватдекарбоксилазы расщепления пировиноградной кислоты до уксусного альдегида не происходит и восстановлению подвергается непосредственно сама пировиноградная кислота, превращающаяся при этом в молочную кислоту:

$$CH_3COCOOH + 2H^+ \overset{\text{Лактатдегидрогеназа}}{\rightleftharpoons} CH_3CHOHCOOH.$$

В этой реакции используется водород восстановленной формы $NADH + H^+$. Таким путем идет образование молочной кислоты при гликолизе в животных организмах, а также при яблочно-молочнокислом брожении.

Спиртовое брожение можно направить в сторону образования глицерина. Еще Нейбергом было показано, что при введении в сбраживаемую смесь бисульфита натрия им связывается ацетальдегид. Этим самым восстановленный $NADH + H^+$ лишается нормального акцептора водорода. Его место занимает 3-фосфоглицериновый альдегид, который, получая от $NADH + H^+$ водород, восстанавливается до глицеринфосфорной кислоты. Последняя гидролизуется дрожжевой фосфотрансферазой с образованием глицерина. В результате каждая молекула глюкозы дает по одной молекуле глицерина, диоксид углерода и соединение ацетальдегида с бисульфитом. Это так называемая вторая форма брожения Нейберга.

При аэробном сбраживании высокосахаристой среды (в частности, виноградного сусла) установлен альдегидный эффект. Он характеризуется одновременным разложением сахара в спирт и окислением спирта в ацетальдегид, который

и накапливается в сбраживаемом сусле как вторичный продукт аэробного брожения. Возможность альдегидного эффекта определяется наличием у дрожжей пространственно разобщенных ферментов гликолиза (в протоплазме) и окислительного комплекса (в митохондриях). Данное свойство винных дрожжей нашло применение в технологии специальных вин (хереса, портвейна) для ускорения их созревания, направленного на снижение кислотности вин при переработке винограда с повышенным содержанием кислот.

ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ БРОЖЕНИЯ

При сбраживании виноградного сусла происходят глубокие изменения его химического состава вследствие жизнедеятельности дрожжей. Наряду с главными продуктами — спиртом и диоксидом углерода — при спиртовом брожении из сахаров образуются также вторичные продукты, роль которых весьма значима в формировании аромата и вкуса вин. К числу вторичных продуктов относятся: глицерин (г), янтарная кислота (я), уксусная кислота (у), ацетальдегид (а), 2,3-бутиленгликоль (б), ацетоин (ац), лимонная кислота (л), пировиноградная кислота (п), изоамиловый спирт (и), изопропиловый спирт (пр), эфиры. Естественно, что этот перечень не является полным и поэтому в дальнейшем не исключено его уточнение.

Исследования баланса вторичных продуктов брожения позволили установить наличие зависимости, связывающей количество глицерина и других вторичных продуктов брожения сахаров. В. З. Гваладзе и Л. Женевуа независимо один от другого вывели уравнения, показывающие такую зависимость:

$$г = п + а + 2у + 5я + 2ац + б + 9л + 3и + 3пр.$$

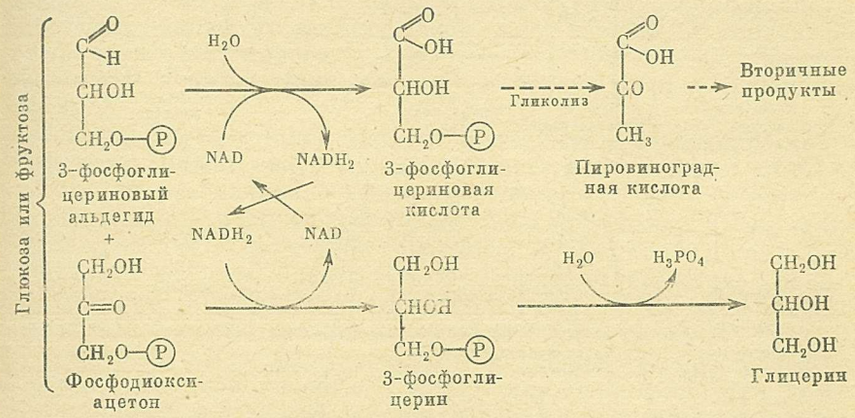
Поскольку основными вторичными продуктами брожения являются глицерин, уксусная, янтарная, пировиноградная, лимонная кислоты, ацетальдегид, 2,3-бутиленгликоль, ацетоин, то при определении баланса часто пользуются упрощенным уравнением:

$$г = п + а + 2у + 5я + б + 2ац + 9л.$$

Сумма вторичных продуктов в правой части уравнения составляет в среднем 80—92% содержания глицерина.

Механизм образования вторичных продуктов спиртового брожения еще полностью не раскрыт. Известны лишь пути синтеза основных продуктов. Образование глицерина связано с глицеропировиноградным брожением, которое происходит в начале спиртового брожения, обусловливая своего рода пусковой период его, период индукции. Необходимость такого периода вызывается тем, что для вторичного окисления $NADH + H^+$, образовавшегося во время гликолиза, необходим уксусный альдегид. Поскольку в начальный период уксусного альдегида

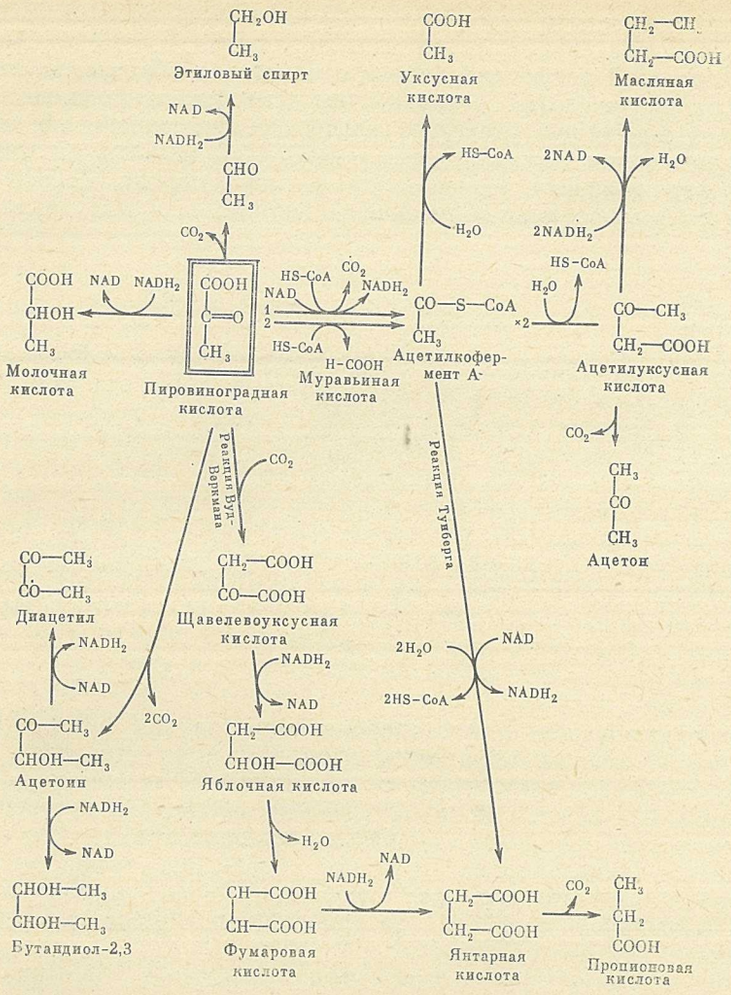
в среде еще нет, то такое окисление происходит за счет фосфодиоксиацетона, в результате чего образуется глицерин. Одновременно из 3-фосфоглицеринового альдегида образуется пировиноградная кислота. Ее дальнейшее декарбоксилирование приводит к появлению уксусного альдегида. Восстановление этих двух продуктов соответственно в молочную кислоту и этанол не может произойти, поскольку два атома водорода $NADH + H^+$ были использованы на получение глицерина:



Таким образом, при глицеропировиноградном брожении из молекулы гексозы образуется одна молекула глицерина, что сопровождается появлением одной молекулы пировиноградной кислоты или ацетальдегида. Последние являются в дальнейшем источниками вторичных продуктов брожения. Механизмы спиртового и глицеропировиноградного брожения тесно связаны. В начале развития дрожжей преобладает глицеропировиноградное брожение, затем оно затухает, не прекращаясь, однако, в период бурного брожения.

Образование других вторичных продуктов брожения из пировиноградной кислоты можно представить схематично так, как показано на с. 162.

Вначале через ацетил-КоА происходит синтез уксусной кислоты. Первый этап этой реакции может проходить путем окислительного декарбоксилирования или через образование муравьиной кислоты. Больше значение имеет первый путь, поскольку муравьиной кислоты образуется мало. Участием в реакции ацетил-КоА объясняют появление масляной кислоты и следов ацетоина в вине. Образование ацетоина или ацетилметилкарбинола может проходить из пировиноградной кислоты путем конденсации двух молекул и последующего декарбоксилирования. В свою очередь ацетилметилкарбинол может образовать соответственно 2,3-бутандиол или диацетил.



Существует мнение, что при образовании из пировиноградной кислоты ацетоина его предшественником является ацетомолочная кислота. В свою очередь она образуется из оксиэтилтиаминпирофосфата и пировиноградной кислоты. Для этого необходимы две молекулы пировиноградной кислоты, тиаминпирофосфат и ионы Mg^{2+} или Mn^{2+}. В ходе реакции пировиноградная кислота под действием пируватдекарбоксилазы превращается в оксиэтилтиаминпирофосфат. Последний, взаимодействуя с новой молекулой пировиноградной кислоты, при участии α-ацетолактатсинтетазы образует α-ацетомолочную кислоту. Декарбоксилирование последней с помощью ацетолактатдекарбоксилазы приводит к появлению ацетоина.

Считают, что α-ацетомасляная кислота образуется в дрожжевой клетке при синтезе валина. Добавление валина в сбраживаемую среду подавляет накопление диацетила, низкое содержание аминокислот приводит к быстрому росту его содержания.

Поскольку, как полагают, диацетил является побочным продуктом синтеза валина, он образуется наиболее интенсивно в период размножения и первой стадии брожения, когда валин синтезируется для построения внутриклеточных структур. Период дображивания сопровождается восстановлением диацетила. Содержание его в сброженном сусле зависит от концентрации дрожжей, температуры брожения. Чем больше внесено дрожжей и выше температура, тем больше образуется диацетила.

Из пировиноградной кислоты в результате ее декарбоксилирования может синтезироваться щавелевоуксусная кислота, а из нее — яблочная. Яблочная кислота через фумаровую превращается в янтарную кислоту, декарбоксилирование которой приводит к появлению пропионовой кислоты. Образование янтарной кислоты может произойти также в результате конденсации двух молекул ацетил-КоА. Считают, что оба пути синтеза янтарной кислоты дрожжами проходят одновременно.

К числу вторичных продуктов брожения, образующихся из пировиноградной кислоты, относят лимонно-яблочную и диметилглицериновую кислоты. Обе обнаружены в винах в количестве соответственно 0—300 и 0—600 мг/дм³.

Как отмечалось, в процессе глицеропировиноградного брожения наряду с глицерином образуется уксусный альдегид. Небольшие количества его остаются в сбраживаемой среде и при спиртовом брожении. Однако накопления уксусного альдегида в среде не происходит, так как дрожжи в связи с токсичностью последнего преобразуют его в другие невредные для них продукты.

Исходя из литературных данных, образование вторичных продуктов брожения из уксусного альдегида можно представить следующим образом. Окисление уксусного альдегида дрожжами вызывает образование уксусной кислоты. Появление уксусной кислоты из ацетальдегида, испытывающего дисмутацию, сопровождается образованием этилового спирта. При этом затрачивается две молекулы альдегида. В дальнейшем в результате дегидрирования и конденсации уксусной кислоты появляется янтарная кислота. Вступлению уксусной кислоты в реакцию ацетилирования, однако, предшествует ее «активирование» за счет АТР посредством коэнзима А. Далее и происходит конденсация уксусной кислоты в форме ацетил-КоА в янтарную кислоту. Последняя может образовываться также за счет дезаминирования глютаминовой кислоты согласно теории Эрлиха. Однако этот путь при брожении обусловливает появление лишь около 10% янтарной кислоты.

Механизм образования лимонной кислоты дрожжами может быть представлен так. Из уксусного альдегида образовавшийся в присутствии коэнзима А и NAD ацетил-КоА конденсируется в янтарную кислоту, которая затем через фумаровую и яблочную превращается в щавелевоуксусную. Последняя конденсируется с новой молекулой ацетил-КоА в лимонную кислоту.

Высшие спирты синтезируются дрожжами в процессе брожения, а также при аэробной их жизнедеятельности. В настоящее время в продуктах брожения идентифицировано около 50 высших спиртов, которые составляют примерно 90—95% сивушного масла. В наибольших количествах при брожении образуются изоамиловый, изобутиловый и *н*-пропиловый спирты. На их долю приходится примерно 85—93% общей суммы высших спиртов, образовавшихся в процессе брожения. Пути образования высших спиртов еще полностью не изучены. Согласно теории Эрлиха, образование их связывалось с дезаминированием аминокислот и последующим декарбоксилированием и восстановлением возникающих альдегидов в спирты в процессе спиртового брожения. Однако проведенные термодинамические расчеты реакций по этой схеме не подтвердили возможности такого процесса.

Наиболее реальными в настоящее время можно считать следующие пути синтеза высших спиртов дрожжевой клеткой:

первый — это реакция переаминирования аминокислот среды и клетки с пировиноградной кислотой, возникающей при спиртовом брожении;

второй — образование высших спиртов в процессе синтеза некоторых аминокислот дрожжевой клеткой. Оба пути неразрывно связаны с синтетической деятельностью дрожжей, с образованием нового клеточного вещества.

Имеющиеся данные показывают, что введение пировиноградной кислоты в среду вызывает почти пропорциональное увеличение количества высших спиртов. Участие в биосинтезе высших спиртов пировиноградной кислоты и аминокислот свидетельствует о неразрывной связи углеводного и азотистого обмена веществ клетки. Указанные процессы можно описать следующим образом:

$$1.\ CH_3COCOOH + RCH(NH_2)COOH \xrightleftharpoons{\text{Переаминирование}} CH_3CH(NH_2)COOH + RCOCOOH.$$

$$2.\ RCOCOOH \xrightarrow{\text{Декарбоксилирование}} RCOH.$$

$$3.\ 2RCOH + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Высшая кислота}}{RCOOH} + \underset{\text{Высший спирт}}{RCHOH}.$$

Возможность осуществления клеткой этих процессов подтверждается термодинамическими расчетами.

Гипотеза об образовании высших спиртов в процессе синтеза аминокислот в последнее время получает все большее экс-

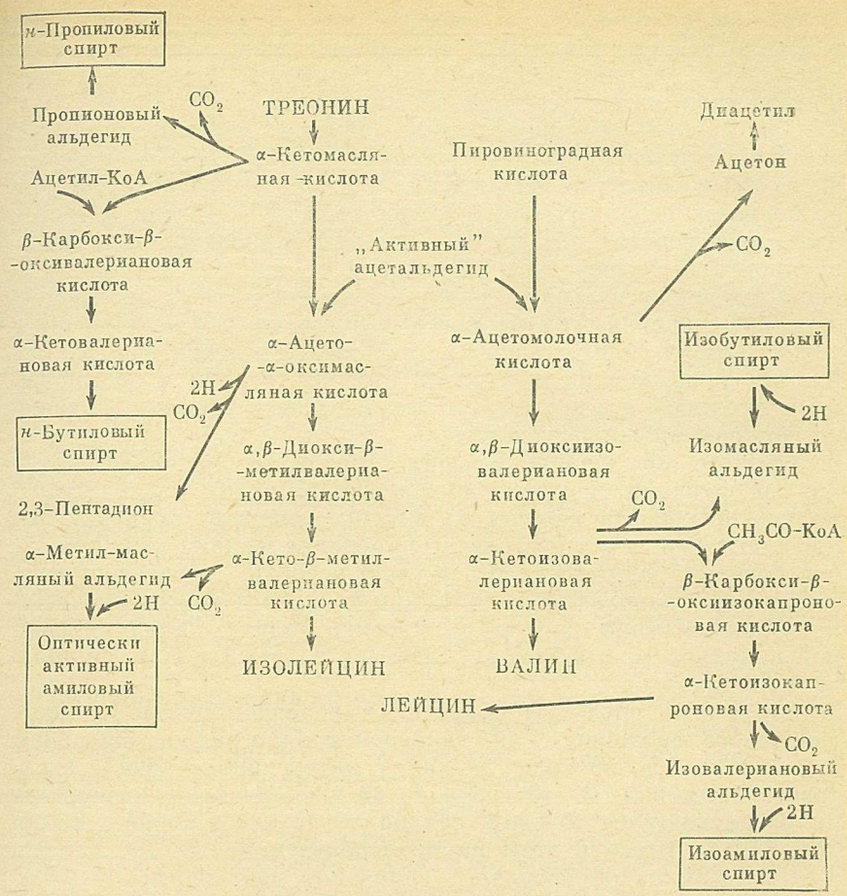


Рис. 3. Возможные пути синтеза высших спиртов

периментальное подтверждение. Возможные пути синтеза высших спиртов были представлены Дельвегом на основании анализа литературных данных в виде схемы (рис. 3).

Исходя из современных представлений об аллостерических ферментах полагают, что в результате проявления обратной связи при избытке синтезируемой аминокислоты полностью или частично будут подавляться ферменты на начальных стадиях. Это, в свою очередь, повлечет изменение обмена веществ клетки и накопление других метаболитов, таких как высшие спирты. При этом избыток любой аминокислоты, имеющей хотя бы косвенное отношение к биосинтезу аминокислот, например аспарагиновой, должен вызвать изменение в накоплении основных составляющих высших спиртов, а не только того представителя, возникновение которого можно представить по схеме Эрлиха.

Такое предположение подтверждается интенсификацией при введении в среду α-аланина, α-аминомасляной кислоты, глицина, валина, лейцина и изолейцина процессов биосинтеза всех компонентов высших спиртов по сравнению с контролем.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о сложности путей биосинтеза высших спиртов. Этот процесс зависит от большого числа внешних факторов — физиологической особенности используемого штамма дрожжей, степени аэрации, азотистого состава, pH среды, величины первоначального высева дрожжей, температуры брожения и др., вследствие чего очень сложно установить единую схему возможных биохимических превращений. Тем не менее несомненно, что накопление в среде высших спиртов зависит от биосинтетических процессов в клетке и определяется, с одной стороны, ростом и размножением дрожжей, а с другой — обменом веществ сформировавшейся, но неразмножающейся клетки.

Процесс образования высших спиртов рассматривается так же как функция биомассы дрожжей. При таком подходе можно прогнозировать количество высших спиртов, возникающих при брожении, и осуществлять управление их образованием через биомассу дрожжей. Это, в свою очередь, создает предпосылки для правильной организации технологического процесса, поскольку высшие спирты, по мнению Эрлиха, являются важной причиной многообразных оттенков в аромате и вкусе получаемых напитков.

Вторичные продукты образуются неравномерно в процессе спиртового брожения. Так, глицеропировиноградное брожение, как отмечалось, проходит наиболее интенсивно в начале спиртового брожения. В этот период по глицеропировиноградному циклу расходуется 10—20% сахара, тогда как в конце — не более 1—2%. Всего в этом цикле используется 6—7% сахара, в том числе на образование глицерина идет примерно 2,5%. В связи с тем что в первый период довольно интенсивно проходит глицеропировиноградное брожение, выход спирта получается более низким, чем в конце. В первый период содержание уксусного альдегида быстро увеличивается до 100—150 мг/дм³. После индукционного периода наблюдается более интенсивное превращение уксусного альдегида и вскоре устанавливается равновесие между синтезом альдегида и его последующими превращениями.

В начале брожения уксусная кислота образуется более интенсивно. Это обстоятельство связывают с возрастом дрожжевой клетки, считая, что молодые дрожжи больше образуют уксусной кислоты. Образование янтарной кислоты и 2,3-бутиленгликоля в первый период брожения проходит менее энергично.

Соотношение между вторичными продуктами брожения зависит от расы дрожжей, их ферментных систем. Существуют расы дрожжей, образующие большее или меньшее количество уксусной, янтарной кислот и 2,3-бутиленгликоля. С учетом этой

особенности дрожжи были разделены на ряд групп по отношению уксусная кислота (у)/янтарная кислота (я) и 2,3-бутиленгликоль (б)/глицерин (г) в вине после полного выбраживания виноградного сусла при pH 3,17. Отношение у/я варьирует в конце брожения в пределах 0,5—2,0; по этому отношению различают дрожжи: янтарогенные — у/я $<0,8$; равновесные — у/я $>0,8<1,25$; ацетогенные — у/я $>1,25$.

Отношение б/г (бутиленгликоль/глицерин) варьирует в пределах 0,05—0,13, т. е. значительно меньше, чем предел отношения у/я. По этому отношению различают дрожжи гликолегенные, у которых б/г $>0,07$, и малогликолегенные с отношением б/г $<0,07$. Среди янтарогенных, равновесных и ацетогенных дрожжей имеются как гликолегенные, так и малогликолегенные.

От расы дрожжей зависит и содержание в вине этилацетата и энантового эфира. Помимо расы дрожжей на соотношение между вторичными продуктами брожения оказывают влияние: аэрация, pH, температура брожения, исходный состав сусла.

При анаэробном брожении образуется наименьшее количество янтарной кислоты. Оно возрастает при аэрации сусла. Напротив, большие количества уксусной кислоты, 2,3-бутиленгликоля и ацетоина возникают в анаэробных условиях брожения; содержание их уменьшается при аэрации.

При pH выше 3 значительно увеличивается интенсивность глицеропировиноградного брожения, что сопровождается снижением выхода этилового спирта, наибольшее количество которого образуется при pH 3. Содержание глицерина, уксусной и янтарной кислот увеличивается с повышением pH. Прирост янтарной кислоты в этом случае меньше, чем уксусной.

В кислой среде при pH <6 уксусной кислоты образуется много лишь в начале брожения, в то время как в щелочной — при pH 7,5 — образование ее происходит примерно с одинаковой интенсивностью на всех стадиях брожения. Повышение pH, особенно при брожении в анаэробных условиях, вызывает снижение содержания ацетоина и 2,3-бутиленгликоля.

Температура брожения влияет на выход вторичных продуктов брожения, причем изменение их содержания зависит от расы дрожжей. Так, дрожжи, склонные к синтезу янтарной кислоты, при пониженной температуре (7 °С) вызывают значительное (в 2—3 раза) накопление уксусной кислоты. Это объясняется торможением превращения (конденсации) уксусной кислоты в янтарную в начале брожения. Брожение при температуре 20 °С обеспечивает обычное накопление янтарной кислоты. Наибольшие количества сахара расходуются по глицеропировиноградному циклу с образованием глицерина при повышенной (30—35 °С) температуре брожения. Содержание янтарной кислоты при этом несколько уменьшается, в то время как количество уксусного альдегида, ацетоина и 2,3-бутиленгликоля возрастает.

Имеющиеся данные также показывают, что наименьшее количество летучих кислот накапливается при температуре 15—20 °С. Как повышение, так и понижение температуры (особенно при 5 и 35 °С) приводит к увеличению содержания летучих кислот в сбраживаемой среде. В анаэробных условиях брожения больше образуется летучих кислот, в то время как при аэрации наблюдается увеличение количества этилацетата.

Не только условия брожения, но и исходный состав сусла могут оказывать влияние на конечное содержание вторичных продуктов брожения. Так, от начального содержания сахара зависит выход уксусной кислоты, уксусного альдегида, глицерина, 2,3-бутиленгликоля. Чем оно выше, чем больше выход данных продуктов. Заметное влияние на состав вина оказывает содержание в сусле витаминов. Недостаток тиамина, пантотеновой кислоты, никотиновой кислоты, витамина B_6, *п*-аминобензойной кислоты, *мио*-инозита, биотина не только задерживает брожение, но и влияет на сопутствующие процессы. Так, отсутствие пантотеновой кислоты усиливает глицеропировиноградное брожение и вызывает образование больших количеств глицерина, уксусной кислоты и 2,3-бутиленгликоля. Отсутствие *мио*-инозита или биотина, напротив, тормозит образование глицерина и янтарной кислоты, а проведение брожения без тиамина дает меньшие количества ацетоина и 2,3-бутиленгликоля. Другие витамины заметного действия на образование вторичных продуктов брожения не оказывают.

Исходное содержание в среде аминокислот также влияет на баланс вторичных продуктов брожения. Так, валин, аргинин и цистеин способствуют повышению содержания уксусной кислоты, аргинин — уксусного альдегида и 2,3-бутиленгликоля, цистеин — янтарной кислоты. При введении аммиачного азота накапливаются уксусная кислота и 2,3-бутиленгликоль.

Изучение превращения вторичных продуктов брожения с использованием радиоактивного углерода (табл. 43) показало, что винные дрожжи используют в процессе брожения вторичные продукты. При этом наиболее интенсивно в биомассу дрожжей включаются уксусная кислота, уксусный альдегид, этиловый спирт, затем молочная кислота, диоксид углерода и янтарная кислота, наименее энергично — глицерин.

Из уксусного альдегида при этом образуются этиловый спирт, уксусная, янтарная, фумаровая, гликолевая кислоты, 2,3-бутиленгликоль и глицерин и совсем не образуются молочная и яблочная кислоты. Эти же продукты могут образовываться также дрожжами и из уксусной кислоты. Интересным является факт образования из уксусной кислоты винными дрожжами этилового спирта. Оно происходит не непосредственным восстановлением уксусной кислоты в спирт, а через цикл ди- и трикарбоновых кислот до пировиноградной кислоты из щавелевоуксусной. Данный факт объясняет использовавшийся издавна прием исправления вин с повышенным содержанием

Таблица 43

Соединение, содержащееся в вине после окончания брожения	Радиоактивность соединений (в имп/мин в 150 мл) при внесении в сусло до начала брожения				
	1,2 C^{14} ацетальдегида	1,2 C^{14} уксусной кислоты	2 C^{14} молочной кислоты	2 C^{14} глицерина	3,4 C^{14} янтарной кислоты
Ацетальдегид	500	100	0	18	100
Этанол	9600	250	500	362	600
Уксусная кислота	900	6500	650	307	250
2,3-Бутиленгликоль	700	24	3	400	250
Глицерин	1300	4563	600	800	757
Янтарная кислота	720	4350	0	0	83000
Фумаровая кислота	470	2350	0	0	350
Яблочная кислота	0	0	0	0	2400
Гликолевая кислота	502	3700	0	800	0
Молочная кислота	0	0	51900	2500	0

летучих кислот путем их повторного сбраживания на сладких выжимках. В дрожжах, культивировавшихся на среде с радиоактивным ацетатом, обнаруживаются радиоактивные трегалоза и фосфоглицериновая кислота. Уксусная кислота используется дрожжами также для построения аминокислот, белков и жиров.

Молочная кислота преобразуется главным образом в глицерин, а также в уксусную кислоту и этанол. Из глицерина образуется в основном молочная, гликолевая, уксусная кислоты, а также 2,3-бутиленгликоль, этанол и ацетальдегид. Янтарная кислота является источником яблочной, фумаровой, уксусной кислот, а также глицерина, этанола, 2,3-бутиленгликоля и ацетальдегида.

Интересным является факт усвоения и преобразования дрожжами при брожении этилового спирта и CO_2 (табл. 44).

Из данных табл. 44 видно, что радиоактивный углерод бикарбоната калия включается главным образом в глицерин и янтарную кислоту, а также в уксусную кислоту и этанол. Последний образует в основном уксусную кислоту и глицерин, а также ацетальдегид и 2,3-бутиленгликоль.

Таблица 44

Соединение, содержащееся в вине после окончания брожения	Радиоактивность соединений (в имп/мин в 150 мл) при внесении в сусло до начала брожения	
	$KHC^{14}O_3$	$C^{14}H_3C^{14}H_2OH$
Ацетальдегид	0	100
Этанол	30	14900
Уксусная кислота	50	900
2,3-Бутиленгликоль	0	13
Глицерин	490	600
Янтарная кислота	151	0

Некоторые вторичные продукты спиртового брожения — ацетальдегид, уксусная и янтарная кислоты, а также этиловый спирт — могут частично превращаться в трегалозу дрожжей, которая, в свою очередь, при спиртовом брожении подвергается эндогенным превращениям. При размножении и росте дрожжей ацетальдегид, этиловый спирт, уксусная и янтарная кислоты включаются также в аминокислоты, а впоследствии и в белки дрожжей. Из свободных аминокислот, синтезированных в присутствии указанных вторичных продуктов, дрожжами синтезировались гистидин, лизин, аргинин, глютаминовая кислота, аланин, метионин, валин и лейцин.

Активное участие вторичных продуктов спиртового брожения в реакциях взаимного превращения, синтезе трегалозы, аминокислот и белков указывает на их важную роль в обмене веществ дрожжевой клетки.

Таким образом, количественное и качественное соотношения тех или иных вторичных продуктов брожения в винах зависят от многих факторов. Поэтому знание условий их образования дает технологу эффективное средство научной организации и управления технологическим процессом в целях ведения его в нужном для каждого конкретного случая направлении. Как следует из изложенного, очень важно правильно выбрать расу дрожжей, обеспечить ей оптимальный температурный и кислородный режимы брожения и тем самым регулировать синтез вторичных продуктов.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВНЫХ ВЕЩЕСТВ СУСЛА

Изменения в составе основных веществ сусла зависят от типа вина и могут быть весьма значительными. Так, в результате превращения углеводов сусла в сухих столовых винах практически нет сахарозы, гексозы находятся в очень малых количествах, содержание пентоз может составлять 0,1—0,2%. В винах специальных типов сахаров сусла остается больше. Из числа полисахаридов II порядка наиболее исследованы превращения пектиновых веществ, количество которых вследствие ферментативного гидролиза резко снижается при брожении.

Изменения азотистых веществ сусла в процессе брожения обусловлены потреблением азота сусла дрожжами, выделением в среду азотистых веществ в процессе жизнедеятельности дрожжей, а в дальнейшем при их автолизе выделением в осадок части белковых веществ. В процессе размножения дрожжи интенсивно потребляют азотистые вещества сусла (аммиачный азот, азот аминокислот). Содержание аминного азота в этот период может уменьшиться на 40—50%. При этом глютаминовая, аспарагиновая кислота, валин, изолейцин, лейцин, цистеин, аргинин, триптофан, тирозин, фенилаланин и метионин используются дрожжами на 75—90%. Содержание пролина при брожении снижается незначительно. Аналогичные данные имеются также

и в отношении глицина, лизина, цистина. Потребление азотистых веществ дрожжами возрастает при аэрации сусла.

Наблюдения показывают, что механизм использования дрожжами аминокислот может быть различным. По данным Эрлиха, при спиртовом брожении дрожжи, дезаминируя аминокислоты, используют только отщепляющийся аммиак. Остаток аминокислоты при этом превращается в соответствующий спирт. Такая точка зрения давала основание предполагать, что все аминокислоты, α-аминогруппы которых способны дезаминироваться с образованием аммиака, должны быть равноценными в качестве питательного субстрата для дрожжей. Однако оказалось, что по своей питательной ценности аминокислоты можно условно разделить на три группы:

аминокислоты, хорошо усваиваемые дрожжами, — лейцин, валин, аргинин, фенилаланин, тирозин, аспарагиновая кислота;

аминокислоты, представляющие собой менее ценный (средний) источник азота, — аланин, оксипролин, пролин;

аминокислоты, являющиеся плохим источником азота, — триптофан, гистидин, глицин, цистеин.

Разная питательная ценность аминокислот обусловлена не только скоростью процесса дезаминирования, но и способностью дрожжей использовать дезаминированный остаток для синтеза других аминокислот, отсутствующих в среде. Такая точка зрения вполне согласуется с тем фактом, что на аминокислотной среде без сахара дрожжи не размножаются или размножаются очень слабо. Следовательно, без промежуточных продуктов аэробного окисления дрожжевые клетки не могут использовать для синтеза белка аминокислоты, внесенные в среду.

Согласно Стикленду, механизм дезаминирования аминокислот можно рассматривать как взаимодействие некоторых пар аминокислот между собой с образованием соответствующих карбоновых кислот:

$$\underset{\text{Аланин}}{CH_3CHNH_2COOH} + \underset{\text{Глицин}}{2CH_2NH_2COOH} + 2H_2O = 3CH_3COOH + 3NH_3 + CO_2.$$

При этом одна аминокислота служит донором водорода, а другая — его акцептором:

$$1.\ RCHNH_2COOH + 2H_2O \longrightarrow RCOOH + NH_3 + CO_2 + 4H;$$

$$2.\ 2R_1CHNH_2COOH + 4H \longrightarrow 2R_1CH_2COOH + 2NH_3.$$

Донорами водорода могут быть аланин, валин, лейцин, фенилаланин, цистеин, серин, гистидин, аспарагиновая и глютаминовая кислоты, а акцепторами — глицин, пролин, оксипролин, орнитин и аргинин.

Такая форма потребления азота объясняет причину ускорения роста дрожжей, культивируемых на искусственных средах, которые содержат смеси аминокислот. Например, смесь из двух аминокислот ускоряет рост дрожжей на 19%, из трех — на 28%,

и дальнейшее, хотя и более медленное, ускорение роста на 50% продолжается в смеси, содержащей до 8 компонентов. Многие аминокислоты (аргинин, гистидин, лизин, серин, тирозин) значительно лучше усваиваются дрожжами в смеси. Ряд других аминокислот (глютаминовая, глицин, лейцин, метионин), напротив, в смеси потребляются хуже, чем в том случае, когда каждая из них является единственным источником азота.

Дрожжи способны ассимилировать аминокислоты без предварительного дезаминирования их. Это происходит тогда, когда дрожжи при размножении обеспечены смесью всех аминокислот для биосинтеза белка. Рост клеток при этом достигает максимума. При отсутствии в среде нескольких необходимых аминокислот часть из имеющихся аминокислот должна быть дезаминирована, чтобы получить аммиак для синтеза недостающих.

Имеющиеся данные показывают, что 50% ассимилируемого дрожжами азота аминокислот клетки используют без дезаминирования, 40 — после дезаминирования по схеме Эрлиха и 10% — после дезаминирования, протекающего по реакции Стикленда. Непосредственная ассимиляция аминокислот происходит в первый период логарифмической фазы развития дрожжей, когда среда представляет собой полноценный субстрат. В дальнейшем при значительном снижении количества свободных аминокислот оставшиеся аминокислоты используются после их дезаминирования по схеме Эрлиха или Стикленда и переаминирования по схеме Браунштейна.

Наряду с потреблением азота в процессе брожения происходит выделение в сусло азотистых веществ, в основном аминокислот. В первую очередь дрожжи выделяют γ-аминомасляную кислоту, аланин, аспарагиновую и глютаминовую кислоты, затем в среду переходят другие аминокислоты. При этом винные дрожжи всегда выделяют две аминокислоты — глютаминовую и серин. К концу брожения в связи с повышением температуры часть дрожжевых клеток отмирает и наступает их автолиз, который затем продолжается особенно энергично на стадии формирования вина. В этот период среда обогащается продуктами автолиза, основная масса которых приходится на аминокислоты и полипептиды. В результате состав аминокислот в винах по сравнению с суслом более разнообразный. Из других продуктов автолиза дрожжей, переходящих в вино, следует назвать ферменты, пуриновые и пиримидиновые основания.

В стадии брожения образующимся спиртом выделяется в осадок часть азотистых веществ сусла, а также накапливающиеся в нем азотсодержащие танаты. Таким образом, в процессе брожения азотистые вещества сусла претерпевают глубокие изменения и состав их в вине будет включать как формы азота исходного материала, так и азота дрожжей. Поскольку роль азотистых веществ очень велика в процессах формирования, созревания и старения вин, проблема регулирования их количества в виноматериале применительно к винам разных типов приобретает первостепенное значение.

В качестве таких регулирующих факторов могут быть использованы температура брожения, аэрация сусла, причем наименьшее количество азотистых веществ образуется в виноматериале в том случае, если брожение сусла проводилось в интервале температур 15—20 °С. Сбраживание сусла при более низких температурах (от 5 до 12 °С), а также при температуре выше 20 °С сопровождается повышением концентрации азотистых веществ в вине. Это объясняется тем, что при низких температурах брожения в связи с неблагоприятными условиями среды не происходит накопления значительных количеств биомассы дрожжей (как, например, при температуре выше 20 °С). Поэтому расход азотистых веществ сусла здесь ниже и, следовательно, больше их переходит в вино. Во время брожения при температуре выше 20 °С содержание азотистых веществ в вине повышается вследствие частичного автолиза дрожжей к концу брожения, т. е. происходит компенсация азота, ранее потребленного дрожжами из сусла. Сбраживание сусла в условиях аэрации среды вызывает более резкое снижение количества азотистых веществ во всех рассмотренных температурных режимах.

Фенольные соединения в процессе брожения также претерпевают значительные изменения. В начале и конце брожения, когда в сусле и вине имеется кислород, происходит интенсивное окисление фенольных веществ и выделение их в осадок. Содержание антоцианов при этом может уменьшаться до 40% исходного количества их в сусле. Во время брожения наблюдается восстановление хинонов, которое происходит за счет глютатиона, выступающего в роли переносчика водорода. Пока имеются хиноны, глютатион в сусле находится в окисленной форме, и лишь после полного восстановления их можно обнаружить восстановленную форму глютатиона. Фенольные соединения взаимодействуют с белками вина, образуя танаты. Последние легко выделяются в осадок. При брожении наблюдается частичное связывание фенольными соединениями образующегося уксусного альдегида. В результате в сухих винах накапливается некоторое количество глицерина, а в кахетинских, сбраживаемых на мезге, — довольно значительное (до 10 г/дм^3). Считают, что при брожении на мезге катехины проникают внутрь дрожжевой клетки и связывают уксусный альдегид, направляя тем самым брожение по глицеропировиноградному циклу. Фенольные соединения при содержании их в сусле в больших количествах (свыше 5 г/дм^3) способны задерживать размножение дрожжей и тем самым тормозить брожение.

В процессе брожения происходит превращение кислот, содержащихся в винограде, а также кислот, вновь образовавшихся при брожении. Эти превращения могут быть окислительного характера, поскольку винные дрожжи способны энергично окис-

лять органические кислоты (уксусную, янтарную, яблочную, лимонную), а также проходить по циклу ди- и трикарбоновых кислот. Количество летучих кислот, образующихся в процессе брожения, зависит от условий брожения и в среднем может составлять при брожении в аэробных условиях 0,5 г/дм^3, а в отсутствие кислорода — 0,7 г/дм^3. Причина меньшего образования летучих кислот при брожении в аэробных условиях объясняется окислением уксусной кислоты в присутствии кислорода в ацетил-КоА по циклу ди- и трикарбоновых кислот.

В процессе брожения в осадок выделяются главным образом кальциевые и кислые калиевые соли органических кислот (винной, щавелевой) в результате уменьшения их растворимости из-за образования спирта. Характер изменения титруемой кислотности в целом определяется ее первоначальной величиной в сусле. Так, в сусле с высоким содержанием кислот она снижается и повышается в низкокислотном сусле.

Активность окислительных ферментов в процессе брожения снижается, причем на 5-й день наступает их полная инактивация. При этом до 20% *о*-дифенолоксидазы может адсорбироваться дрожжами, остальные 80% ее инактивируются при брожении. Эти данные свидетельствуют о том, что окислительные ферментативные процессы в сусле проходят лишь с момента получения сусла и до наступления интенсивного брожения. На инактивирование *о*-дифенолоксидазы не влияют продукты брожения (спирт, уксусный альдегид и др.). Заметное торможение активности *о*-дифенолоксидазы наступает при появлении в сусле цистеина и глютатиона, образующихся в процессе жизнедеятельности дрожжей. Это можно объяснить связыванием глютатионом и цистеином тяжелых металлов, входящих в состав фермента, что и вызывает инактивирование *о*-дифенолоксидазы.

В стадии голодания дрожжи выделяют в субстрат некоторые ферменты (протеиназу, β-фруктофуранозидазу). Имеются данные, что β-фруктофуранозидазу способны выделять и здоровые жизнедеятельные дрожжевые клетки. Обогащение вина ферментами дрожжей считается положительным явлением, и в практике виноделия с этой целью специально оставляют вино после брожения на дрожжевой гуще для удлинения контакта его с дрожжами.

Характер изменения содержания витаминов в сусле при брожении определяется расой дрожжей и условиями проведения брожения. В первый период брожения наблюдается поглощение дрожжами большинства витаминов, в дальнейшем вследствие автолиза дрожжей происходит обратный переход их в вино. Содержание *мио*-инозита при этом практически мало изменяется. Дрожжи способны синтезировать витамин B_{12}, и он найден в винах. Есть данные о синтезе в первой фазе брожения также *п*-аминобензойной кислоты и холина.

Изменения химического состава сусла в процессе брожения приводят к изменению его физико-химических и теплофизических характеристик. Так, снижается плотность вин, уменьшаются вязкость и поверхностное натяжение, увеличиваются теплопроводность и теплоемкость.

Из физических явлений важное технологическое значение имеет удаление летучих веществ (эфирных масел) образующимся диоксидом углерода, что обедняет вино ароматическими веществами. Поэтому в практике предпринимаются попытки улавливания этих веществ при помощи специальных устройств (ловушек).

Изменение ОВ-потенциала и содержания O_2 характеризуется быстрым снижением количества растворенного кислорода, первоначальное содержание которого в сусле в зависимости от способа его получения может колебаться от 3,9 до 6,5 мг/дм^3. В этот период дрожжи интенсивно размножаются и потребляют кислород, в результате чего ОВ-потенциал сусла снижается.

В период бурного брожения кислород полностью потребляется дрожжами и значение Eh достигает минимума (снижается с 355—385 до 100 мВ). В заключительный период брожения вследствие диффузии кислорода воздуха и прекращения выделения CO_2 окислительно-восстановительный потенциал вновь начинает медленно повышаться. При брожении сусла в герметически закрытых резервуарах снижение ОВ-потенциала происходит более заметно и уровень его в конце брожения может достигнуть 60—70 мВ. В сульфитированном сусле снижение ОВ-потенциала происходит более интенсивно, чем в несульфитированном из-за наличия ОВ-системы $SO_3'' \rightleftarrows SO_4''$.

ОБРАЗОВАНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ И СУЛЬФГИДРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В процессе брожения дрожжи образуют и выделяют в сбраживаемую среду SO_2 и SH-соединения, подавляющее количество которых идентифицировано как восстановленный глютатион. Образование этих соединений происходит в результате использования дрожжевой клеткой сульфатов сусла как субстрата для синтеза аминокислот, содержащих серу (цистеин, метионин), пептидов (например, глютатиона) и клеточного белка. Промежуточными продуктами этих реакций являются ионы SO_3^{2-} и S^{2-}, которые могут накапливаться в инкубационной среде в виде SO_2 и H_2S.

Продуцирование диоксида серы и сульфгидрильных соединений дрожжами зависит от физиологических особенностей клеток. Концентрации образующегося SO_2 в зависимости от природы дрожжей составляют от 10 до 80 мг/дм^3. Большинство штаммов винных дрожжей образует диоксида серы от 10 до 30 мг/дм^3. Имеются данные о том, что некоторые расы-продуценты могут накапливать в среде диоксид серы в количестве 150—300 мг/дм^3.

Количество выделяющихся SH-соединений также зависит от расы дрожжей. В большинстве случаев у S. vini оно составля-

Таблица 45

Продолжительность брожения, дни	S. vini		S. oviformis	S. cerevisiae-12	S. carlsbergensis-44	Schizosaccharomyces Moscovia
	Пино	Кахури-7	Херес 20-с			
Содержание SH-соединений в пересчете на восстановленный глютатион, мг/дм³						
2	6,2	0,6	6,1	2,5	3,1	1,2
4	16,6	3,7	9,8	27,6	20,9	6,8
6	17,2	6,4	11,7	41,8	39,9	38,1
8	12,3	14,7	11,0	42,4	41,1	35,0
Содержание общего SO_2, мг/дм³						
2	12	50	8	40	32	20
4	16	48	20	41	32	20
6	16	44	48	42	84	24
8	18	43	46	40	94	12

ет 10—25 мг/дм³ (в пересчете на восстановленный глютатион), у других рас оно может быть несколько выше. Как правило, сульфгидрильные соединения в сбраживаемой среде накапливаются в период наиболее интенсивного брожения на 4—6-й день (табл. 45).

Яблочно-молочнокислое брожение

Яблочно-молочнокислое брожение приводит к превращению яблочной кислоты в молочную (выход около 60%). Оно сопровождается выделением диоксида углерода и образованием небольших количеств пировиноградной кислоты, диацетила, ацетоина и 2,3-бутиленгликоля.

Яблочно-молочнокислое брожение вызывается молочнокислыми бактериями Lactobacillus, Leuconostoc или Pediococcus.

Механизм яблочно-молочнокислого брожения не установлен окончательно. Имеется ряд точек зрения по этому вопросу. По одной из них вначале образуется щавелевоуксусная кислота. Затем в результате ее декарбоксилирования появляется пировиноградная кислота, которая восстанавливается затем в молочную:

$$\underset{\text{Яблочная кислота}}{COOHCH_2CHOHCOOH} \xrightarrow[-2H]{\text{NAD, малатдегидрогеназа}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Щавелевоуксусная кислота}}{COOHCH_2COCOOH} \xrightarrow[-CO_2]{\beta\text{-Декарбоксилаза}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Пировиноградная кислота}}{CH_3COCOOH} \xrightarrow[+2H]{NADH+H^+\text{, лактатдегидрогеназа}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Молочная кислота}}{CH_3CHOHCOOH}.$$

Предполагают, что яблочная кислота может сразу превращаться под действием малатдегидрогеназы и в присутствии ионов Mn^{2+} в пировиноградную, которая затем восстанавливается в молочную кислоту:

$$COOHCH_2CHOHCOOH \xrightarrow[-CO_2,\ -2H]{\text{NAD, } Mn^{2+}\text{, малатдегидрогеназа}}$$

$$\longrightarrow CH_3COCOOH \xrightarrow[+2H]{NADH+H^+\text{, лактатдегидрогеназа}}$$

$$\longrightarrow CH_3CHOHCOOH.$$

Характерным для яблочно-молочнокислого брожения является превращение аргинина в орнитин. Так, согласно данным одного исследования, после 16 нед яблочно-молочнокислого брожения содержание аргинина снизилось с 816 мг/дм³ до нуля, а содержание орнитина возросло с 23 до 632 мг/дм³.

В результате яблочно-молочнокислого брожения несколько повышается pH вина, поскольку степень диссоциации молочной кислоты ниже, чем у яблочной. В винах, богатых яблочной кислотой, исчезает резкая «зеленая» кислотность, и вкус их становится более мягким и гармоничным. Поэтому в практике виноделия стремятся стимулировать этот процесс в столовых высококислотных винах. Яблочно-молочнокислое брожение, напротив, нежелательно для вин, изготовляемых в южных районах, с невысокой кислотностью (вин «плоских»).

Молочнокислые бактерии разделяются на гомо- и гетероферментативные. Первые при разложении яблочной кислоты образуют молочную, вторые, помимо молочной кислоты, способны синтезировать еще ацетоин и диацетил. Повышенное содержание в винах диацетила может ухудшить их вкус. Поэтому в виноделии, чтобы искусственно вызвать яблочно-молочнокислое брожение, рекомендуется использовать чистую культуру гомоферментативных молочнокислых бактерий.

Сбраживание яблочной кислоты могут проводить дрожжи — шизосахаромицеты (Schizosaccharomyces pombe, Schizosaccharomyces acidodevoratus). В результате брожения образуются этанол и диоксид углерода. При этом кислотность вина уменьшается на 30—34%. Помимо этанола и CO_2, Schizosaccharomyces pombe образует из яблочной кислоты еще незначительные количества летучих кислот и янтарную кислоту.

Использование шизосахаромицетов для снижения кислотности эффективнее использования молочнокислых бактерий, поскольку первые разлагают яблочную кислоту до этанола и CO_2 практически без образования вторичных продуктов брожения. Молочнокислые бактерии наряду с яблочной кислотой разлагают еще лимонную и винную кислоты, а также глицерин и другие составные части вина с образованием уксусной кислоты, диацетила, пентадиона и других веществ.

Уксуснокислое брожение

Это брожение вызывается бактериями Acetobacter aceti, являющимися облигатными аэробами, способными окислять этанол и образовывать до 11% уксусной кислоты. Такое окисление связано с дегидрированием этанола пиримидиновыми дегидрогеназами при участии NAD с образованием уксусного альдегида:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[NAD]{\text{Алкогольдегидрогеназа}} CH_3 + NADH + H^+.$$

Образовавшийся уксусный альдегид дегидрируется дегидрогеназой уксусной кислоты:

$$CH_3CHO + HOH \longrightarrow CH_3CH(OH)_2 \xrightarrow[NAD]{\text{Дегидрогеназа}}$$

$$\longrightarrow CH_3COOH + NADH + H^+.$$

Энергетический баланс при уксуснокислом брожении составляет около 489 кДж при окислении 1 гмол этанола. При недостатке этанола уксуснокислые бактерии окисляют уксусную кислоту до CO_2 и H_2O. Они могут окислять и другие одноатомные, а также многоатомные (глицерин, маннит, сорбит) спирты. Сахара ими окисляются в соответствующие кислоты: глюкоза — в глюконовую, галактоза — в галактоновую. Некоторые виды уксуснокислых бактерий способны превращать молочную кислоту в ацетоин. Винная, янтарная, яблочная и другие органические кислоты могут служить им источником питания.

Уксуснокислое брожение используется при производстве винного и спиртового уксуса. Развитие бактерий в вине в присутствии кислорода приводит к заболеванию вина.

Глава 13. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные процессы (ОВ-процессы) в сусле и винах протекают ферментативным и неферментативным путями. Они обусловлены поглощением кислорода, содержащегося в воздухе и поступающего в вино во время технологических операций (переливок, фильтраций и др.). Преобладание того или иного процесса зависит от этапа приготовления вина, типа вин. Так, при изготовлении хереса основная роль принадлежит биологическому окислению, тогда как характерные качества мадеры определяются неферментативными ОВ-процессами.

Роль кислорода и ОВ-систем сусла и вина в окислительно-восстановительных процессах

Растворимость кислорода в винах зависит от температуры, содержания спирта и экстрактивных веществ. При повышении температуры и экстрактивности вина растворение кислорода в

Таблица 46

Температура, °С	Растворимость кислорода в винах, мг/дм³				Температура, °С	Растворимость кислорода в винах, мг/дм³			
	столовых	мадере (хересе)	портвейнах	десертных		столовых	мадере (хересе)	портвейнах	десертных
—5	15,6	14,4	13,6	12,1	30	8,1	7,4	7,2	6,3
0	14,3	13,3	12,4	11,0	35	7,2	6,6	6,4	5,6
5	13,2	12,3	11,6	10,2	40	6,4	5,8	5,7	4,9
10	12,1	11,4	10,7	9,4	45	5,7	5,0	4,8	4,3
15	11,0	10,3	9,8	8,6	50	5,0	4,3	4,2	3,7
20	10,0	9,3	8,9	7,8	55	4,3	3,7	3,5	3,1
25	9,0	8,3	8,0	7,0	60	3,6	3,1	3,0	2,6

нем уменьшается, а при возрастании концентрации спирта — увеличивается. В зависимости от этих факторов максимальная растворимость кислорода в винах может колебаться в широких пределах (табл. 46).

При выдержке вина количество кислорода в нем постепенно снижается, что обусловлено участием его в окислительных реакциях. Скорость потребления кислорода в вине зависит от температуры вина, концентрации растворенного в нем кислорода и химического состава. Она обычно составляет 0,1—0,5 мг/дм³ в сутки. При этом, чем выше температура и содержание в вине кислорода, тем интенсивнее он используется. Например, при мадеризации при температуре 60 °С суточное потребление кислорода вином может составить 36 мг/дм³.

В замкнутой изолированной системе кинетика реакции связывания кислорода описывается уравнением первого порядка, поскольку перемещение его в данном случае осуществляется диффузионным путем.

Исходя из сказанного была рассчитана константа скорости связывания кислорода в винах

$$K = \frac{\lg I_0/I_2 - \lg I_0/I_1}{0,43\,(t_2 - t_1)},$$

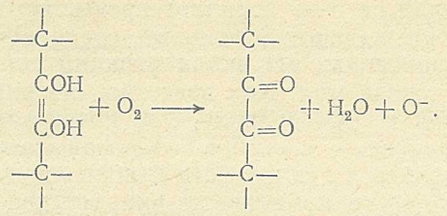
где I_1, I_2 — величина диффузионного тока, возникающего при связывании кислорода в моменты времени t_1 и t_2.

В зависимости от типа вина, его химического состава, температуры, концентрации кислорода в нем величины констант (K) могут колебаться в пределах $0,8—9,0 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$.

На интенсивность связывания кислорода вином заметное влияние оказывает содержание в нем фенольных веществ, сернистой кислоты, некоторых органических кислот и ряда металлов (табл. 47).

Из данных табл. 47 видно, что потребление кислорода значительно возрастает при добавлении в раствор винной кислоты, SO_2 и таннина.

нию дикетокислот. В этом случае реакция идет по следующей схеме:



Факт образования пероксида водорода позволяет вскрыть причину появления в винах, в которые была добавлена аскорбиновая кислота, тонов переокисленности после их аэрации. Такие тона не могут появиться при аналогичных условиях в винах, в которых содержатся заметные количества SO_2, полифенолы и другие легкоокисляемые соединения (известно, что в красных винах тон переокисленности появляется редко). В этом случае пероксид водорода прежде всего используется на их окисление.

Названными причинами объясняется непригодность аскорбиновой кислоты и енодиолов для замены сернистой кислоты из-за их способности индуцировать образование пероксида водорода. В сусле также может образоваться пероксид водорода в результате окисления фенольных веществ, однако здесь нет условий для образования ацетальдегида из этилового спирта. Поэтому пероксид водорода расходуется в дальнейших процессах окисления самих фенолов до их деструкции с последующей конденсацией и флокуляцией.

Потребление кислорода вином резко усиливается в присутствии различных оксидоредуктаз. Так, при добавлении глюкозооксидазы кислород в вине почти полностью исчезает в течение 24 ч.

Если вино нестерильно и в нем обнаружены аэробные микроорганизмы, растворенный кислород расходуется не только на окисление разных компонентов вина, но и на поддержание жизнедеятельности этих микроорганизмов. Из табл. 48 видно, что в нестерильном вине происходит как бы борьба за кислород между микроорганизмами и экстрактивными веществами вина

Таблица 48

Начальная концентрация кислорода, растворенного в вине, мг/дм³	Расход кислорода в среднем за сутки, мг/дм³	
	на окисление вина	на поглощение уксуснокислыми бактериями
3,26—3,45	0,09	0,05
7,40—7,46	0,38	0,07
15,30—16,54	0,97	0,23
23,31—24,89	0,82	0,94

Таблица 49

Тип вина	Количество кислорода, мг/дм³		
	общее	минимальная разовая доза при температуре	
		15—20 °С	ниже 15 °С
Шампанское (pH 3)	20—25	3	4—5
Столовое			
белое	20—30	2	7—8
красное	30—40	3	7—8
Портвейн			
белый	50—65	4	10
красный	50—65	5	10
Мускаты	30—50	3	6
Мадера	150—200	10—15	—

и что роль микроорганизмов в потреблении кислорода вином весьма значительна. Интенсивность расхода кислорода зависит от природы микроорганизмов и их количества. При отсутствии в вине кислорода аэробные микроорганизмы, такие как Acetobacter aceti, Candida mycoderma, Hansenula, Pichia, погибают в течение нескольких суток при температуре 28 °С или недель при 10 °С, особенно при наличии незначительных количеств SO_2.

В зависимости от типа вина на период созревания расходуется кислорода от 20 до 200 мг/дм³ (табл. 49).

Избыток кислорода может привести к излишней окисленности (переокисленности) вина, неблагоприятно отражающейся на стабильности, окраске, аромате и вкусе его. Недостаток кислорода при созревании вин, как это было показано еще Пастером, не позволяет получать стабильные вина с хорошо развитыми ароматом и вкусом. Дозы кислорода должны корректироваться с учетом качества винограда, степени обогащения им сусла при переработке винограда. Так, если сусло при переработке сильно аэрировалось, то общее количество кислорода, вводимого в вино при созревании, должно быть уменьшено.

Таким образом, вина в процессе развития поглощают кислород, который затем участвует в окислительно-восстановительных процессах. Возможная скорость этих процессов в сусле и вине, прямо или косвенно связанных с потреблением кислорода, может быть охарактеризована величиной окислительно-восстановительного потенциала (ОВ-потенциала).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛ)

Все окислительно-восстановительные реакции обусловлены перемещением электронов от одного реагирующего атома к другому. Внешне это представляется как присоединение или потеря реагирующей молекулой кислорода или водорода. Потеря

электрона рассматривается как окисление, а присоединение — как восстановление. Поэтому оба процесса являются сопряженными и, если какое-либо вещество окисляется, одновременно какое-то другое должно восстанавливаться. Следовательно, в природе не существует независимых только окислительных или только восстановительных процессов, а наблюдаются окислительно-восстановительные превращения.

Интенсивность окислительно-восстановительных реакций можно измерить, пропустив электроны по замкнутому проводнику.

Электродвижущая сила (эдс), возникающая при перемещении электронов, пропорциональна интенсивности протекающей химической реакции и может быть охарактеризована величиной окислительно-восстановительного потенциала, который и является мерой способности вещества принимать или отдавать электроны, т. е. восстанавливаться или окисляться. Величина ОВ-потенциала (Eh) зависит от соотношения окисленной и восстановленной форм веществ и числа переходящих электронов. Эта зависимость может быть выражена уравнением Нернста:

$$Eh = Eh_0 + (0{,}058/n) \log Ox/Red,$$

где Eh_0 — нормальный потенциал системы; n — число переходящих электронов; Ox — концентрация окисленной формы; Red — концентрация восстановленной формы.

Окислительно-восстановительный потенциал большинства систем зависит от pH. Обычно при возрастании pH на единицу он становится отрицательнее на 58 мВ (при температуре 18 °С), поэтому при указании величины потенциала необходимо приводить значение pH.

Для связи Eh и pH ОВ-систем Кларком предложено новое понятие rH_2, физический смысл которого выражает давление молекулярного водорода в растворе. rH_2 также является мерой интенсивности окислительно-восстановительных процессов и для 30 °С может быть вычислен по формуле

$$rH_2 = \frac{Eh + 0{,}06pH}{0{,}03},$$

где Eh — окислительно-восстановительный потенциал, В.

Величина rH_2 может меняться от 0 до 42,6, что характеризует все степени насыщения раствора водородом или кислородом. При этом чем меньше rH_2, тем выше восстановительная способность раствора.

В последнее время для характеристики окислительно-восстановительного состояния среды применяют показатель восстановительной способности среды Indicator-Time-Test (ITT) или ВС (восстановительная способность), зависящий от времени восстановления (обесцвечивания) раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола. Чем больше в вине веществ, обладающих восстановительной способностью, тем быстрее обесцвечивается раствор. В зависимости от состава и состояния среды величина показателя ВС колеблется от нескольких секунд до нескольких часов. Практически если окраска исчезает в первые 5—10 с, восстановительная способность среды считается высокой. Если окраска исчезает через 15—30 с, восстановительная способность является средней, а более чем через 30 с — слабой.

Каждая ОВ-система обладает определенной буферностью — сопротивляемостью к изменению потенциала под действием других ОВ-систем. Максимальная буферность наблюдается при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм. В системах, где окисленная или восстановленная форма превалирует, буферность невелика и потенциал очень чувствителен к введению других систем.

Особенностью биологических ОВ-систем является малая скорость прохождения в них ОВ-реакций. Основными факторами, определяющими эту скорость, являются природа ионов, степень ионизации, pH, влияние посторонних ионов и особенно концентрация компонентов ОВ-систем. В сильно разбавленных растворах равновесие устанавливается настолько медленно, что для них неприменимо уравнение Нернста.

Концентрация компонентов ОВ-системы, ниже которой равновесие практически не устанавливается, называется предельной. Предельные концентрации компонентов для разных систем несколько различаются, но в основном равны 10^{-4}—10^{-5} г-иона на 1 дм^3. Например, для системы $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ предельная концентрация каждого иона равна 5,6 мг/дм^3 (или 11,2 мг/дм^3 общего железа), для меди соответственно 6,3 мг/дм^3 (или 12,6 мг/дм^3 общей меди).

Большой вклад в разработку теории ОВ-потенциала биологических систем сделал Н. И. Некрасов. Он показал, что поскольку подавляющее большинство биологических систем неравновесны, то для них неприменимо уравнение Нернста. Действительно, если в равновесной системе, например хинон $\rightleftarrows$ гидрохинон, окисленная и восстановленная формы легко регенерируются, одно соединение переходит в другое при изменении концентрации ионов H^+, то в необратимой системе, например цистеин $\longrightarrow$ цистин, окисленная форма (цистин) в обычных условиях не восстанавливается. В этой системе восстановленная форма (цистеин) сдвигает ОВ-потенциал индифферентного электрода в отрицательную сторону и, следовательно, выполняет ту же функцию, что и восстановленная форма любой обратимой системы. Однако ограничивать это смещение ОВ-потенциала будут какие-то другие процессы, не ведущие к регенерации исходной восстановленной формы, противоположные по результатам своего действия на электрод. В результате на электроде создается типично стационарное состояние.

При наличии в среде ферментов, которые способны восстанавливать цистин, система становится обратимой. В винах, по-

видимому, может быть такое состояние, благодаря которому потенциал удерживается на сравнительно низком уровне и смещение его зависит от концентрации растворенного кислорода, т. е. от соотношения скорости реакций окисления и ферментативного восстановления.

Н. И. Некрасов показал, что в неравновесной биологической системе измеряемая величина ОВ-потенциала отражает не только концентрацию компонентов ОВ-системы и соотношение окислителей и восстановителей, но и кинетические характеристики системы — константы скоростей соответствующих ОВ-реакций. Так как константы скоростей зависят от концентрации ускорителей — катализаторов, ферментов, до добавление к системе, например, фермента, ускоряющего отщепление водорода от восстановителя, сдвинет измеряемый потенциал в отрицательную сторону совершенно так же, как и увеличение концентрации восстановленной формы. Добавление к системе фермента, ускоряющего окисление кислородом, произведет такой же эффект, как и увеличение концентрации самого кислорода. Н. И. Некрасовым предложена формула для определения Eh в биологических системах:

$$Eh = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1 [O_2]}{K_2 [Red]} + Eh_0,$$

где H^+ — концентрация ионов водорода; K_1 — константа скорости окисления восстановленной формы; K_2 — константа скорости окисления водорода кислородом на поверхности электрода; O_2 — концентрация O_2 в растворе; Eh_0 — нормальный потенциал системы.

Из формулы видно влияние на потенциал концентрации ионов водорода и кислорода как единственного окислителя.

Сусло и вино, как и большинство биологических сред, представляют собой смесь обратимых и необратимых ОВ-систем. В таких системах равновесие между компонентами невозможно, так как оно присуще лишь обратимым ОВ-системам. Поскольку платиновый электрод, как правило, воспринимает только тот потенциал, который определяется состоянием обратимой системы, то величина его не будет характеризовать истинное состояние сред (в частности, сусла, вина). В этом случае он может быть воспринят как видимый или кажущийся потенциал.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ (РЕДОКС-СИСТЕМЫ)

В табл. 50 приведены некоторые системы, встречающиеся в сусле и вине. Для их характеристики приняты величины нормальных потенциалов Eh_0, т. е. потенциалов, возникающих при равной концентрации окисленной и восстановленной форм.

Величина rH_2 была рассчитана для ряда систем по ранее приведенной на с. 184 формуле. Из данных табл. 50 видно, что

Таблица 50

Окислительно-восстановительные системы сусла и вина	Eh_0 (в мВ) при pH			rH_2
	0	3	7	
Ацетальдегид — уксусная кислота	—	—	—468	—
Этанол — ацетальдегид	—	—	—200	—
Молочная кислота — пировиноградная кислота	—	—	—180	—
Цистеин — цистин	—	—	—140	—
Яблочная кислота — щавелевоуксусная кислота	—	—	—102	—
Глютатион восстановленный — глютатион окисленный	—	—	40	—
Cu^+ — Cu^{2+}	—	170	—	—
SO_2^{2-} — SO_4^{2-}	—	200	—	—
Аскорбиновая кислота — дегидроаскорбиновая кислота	—	210	—	13
Антоцианы винограда восстановленные — антоцианы окисленные	—	270	—	15
Винная кислота — диоксифумаровая кислота	—	220	—	16
Диоксифумаровая кислота — дикетоянтарная кислота	—	—	300	—
Катехины винограда восстановленные — катехины окисленные	—	430	—	21
Fe^{2+} — Fe^{3+}	770	—	—	—
Пероксид водорода — кислород	680	—	—	—

самым низким ОВ-потенциалом обладают системы цистеин ⇄ ⇄ цистин и диоксифумаровая кислота ⇄ дикетоянтарная кислота, а самым высоким — системы железа и катехинов. Несомненно, в сусле и вине имеются и другие системы, участвующие в образовании потенциала, свойства которых пока неизвестны. Так, предполагают, что при брожении из сахаров образуются вещества, обладающие низким нормальным потенциалом. Эти вещества называют редуктонами. Для них характерно наличие карбонильных групп, в том числе обязательно одной кетонной.

Редуктоны могут образоваться из триозофосфатов, которые дают соединения следующего типа:

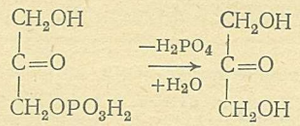
$$CH_2OHCOCHO \text{ (кетоформа)};$$
$$\Updownarrow$$
$$CHOH{=}COHCHO \text{ (енольная форма)}.$$

Енольная форма может в дальнейшем дегидрироваться с образованием вещества, обладающего сильным восстановительным действием:

$$CHOH{=}COHCHO \underset{-2H}{\overset{+2H}{\rightleftharpoons}} CHOCOCHO.$$

Несмотря на то что такое соединение неустойчиво и не может быть выделено в чистом виде, его образование вполне ве-

роятно. Подтверждением тому может служить факт, что многие микроорганизмы, в том числе и винные дрожжи, способны в значительных количествах синтезировать диоксиацетон в качестве основного вещества, понижающего ОВ-потенциал среды. Образование диоксиацетона можно представить как гидролиз фосфодиоксиацетона — промежуточного продукта брожения сахаров:



Несмотря на определенные успехи, до сих пор еще не получены надежные данные о том, какие именно системы сусла и вина определяют его ОВ-потенциал.

Высказывавшиеся предположения об определяющей роли той или иной окислительно-восстановительной системы вина (антоцианы и катехины восстановленные и окисленные, винная кислота/диоксифумаровая кислота, соли тяжелых металлов) в установлении его Eh не получили должного подтверждения. Это и понятно, поскольку в такой сложной по составу среде, как вино, на величину Eh и ее изменение будет влиять множество факторов. На основании работ Н. И. Некрасова можно полагать, что в винах, как и в других биологических средах, уровень ОВ-потенциала будет определяться соотношением концентрации кислорода и восстановителей, т. е.

$$Eh = f[O_2]/[Red].$$

Из уравнения следует, что повышение концентрации кислорода в вине (переливки, оклейка, розлив и др.) приводит (при [Red] = const) к увеличению Eh. Кроме того, введение в вино веществ, обладающих восстановительными свойствами (сернистая кислота, продукты автолиза дрожжей и др.), вызывает (при $[O_2]$ = const) снижение величины окислительно-восстановительного потенциала.

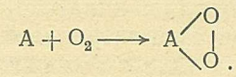
В действительности изменение величины Eh будет проходить более сложным путем, поскольку то или иное воздействие на вино (например, аэрация либо введение SO_2) будет вызывать одновременно изменение (в обоих случаях) концентрации кислорода и восстановителей. При аэрации старого вина, в котором содержится очень мало веществ, способных окисляться, высокий уровень ОВ-потенциала может сохраняться длительное время, так как кислород поглощается вином медленно. Напротив, в молодом вине, богатом такими веществами, значение Eh после аэрации может очень быстро достичь низкого уровня. Иными словами, ОВ-потенциал в виноделии может характеризовать лишь возможную скорость реакций, прямо или косвенно связанных с потреблением кислорода, и не служит ключом к

пониманию механизма окисления. Поэтому попытки установить связь между уровнем ОВ-потенциала и качеством вина не имели успеха.

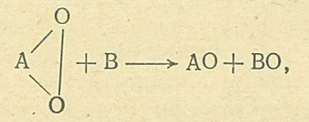
Ферментативные окислительно-восстановительные процессы

Окислительно-восстановительные процессы в биологических средах проходят за счет окисления органических соединений молекулярным кислородом. Они являются важнейшим источником энергии, необходимой для жизнедеятельности организма.

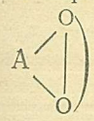
Механизм биологического окисления с участием молекулярного кислорода впервые был наиболее обоснованно представлен А. Н. Бахом. Согласно А. Н. Баху, активация и вовлечение кислорода в метаболизм клетки осуществляются с помощью оксигеназ, под которыми он понимал ненасыщенные сравнительно низкомолекулярные аутооксидабельные органические соединения, способные взаимодействовать с молекулярным кислородом. При этом переход кислорода (O=O) в активное состояние осуществляется путем разрыва только одной связи:



По мнению А. Н. Баха, образовавшиеся таким образом соединения (пероксиды) легко могут быть использованы для окисления других веществ, не способных окисляться молекулярным кислородом:



где B — трудноокисляемое вещество; A — легкоокисляемое вещество, названное А. Н. Бахом оксигеназой.

В передаче активированного кислорода от оксигеназы (т. е. от  к трудноокисляемому веществу значительную роль, согласно А. Н. Баху, играет фермент пероксидаза. В связи с большой ролью, отводимой пероксидам в этом механизме окисления, теорию Баха часто называют перекисной.

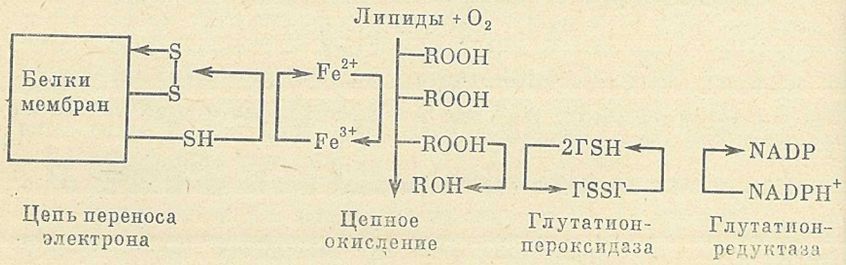
В дальнейшем О. Варбург, В. И. Палладин, Х. Виланд и другие исследователи показали, что молекулярный кислород является лишь акцептором водорода (электрона), поступающего от субстрата окисления. Были выделены и идентифицированы соответствующие ферменты (анаэробные дегидрогеназы) и уста-

новлены пути дальнейшего окисления веществ с помощью аэробных дегидрогеназ (оксидаз).

В последние годы было доказано наличие ферментов, катализирующих прямое внедрение молекулярного кислорода в субстрат (оксигеназы). Хотя этот путь вовлечения кислорода в метаболизм клетки является большей частью второстепенным по сравнению с использованием кислорода при участии аэробных дегидрогеназ, факт прямого оксигенирования довольно близко напоминает основную идею теории А. Н. Баха. В отличие от теории А. Н. Баха под оксигеназами подразумеваются теперь не простые низкомолекулярные вещества с ненасыщенными двойными связями, а ферменты (белки), получившие название моно- и диоксигеназ.

Сравнивая характер действия разных оксидоредуктаз в метаболизме клетки, следует отметить, что в большинстве случаев основным путем активирования молекулярного кислорода является трансферирование на него четырех электронов с образованием так называемой эндогенной воды. Значительно меньшую роль играют реакции трансферирования на кислород двух электронов с образованием пероксида водорода или прямое оксигенирование субстрата с помощью оксигеназ.

В клетках и тканях поддерживается стационарная, хотя и невысокая концентрация гидроперекисей, благодаря тому, что ферментные системы участвуют в образовании перекисей и их распаде. Наряду с тканевыми антиоксидантами, функцией которых является ограничение перекисного окисления, существует ферментативный путь разложения (точнее — восстановления) липидных перекисей сульфгидрильными соединениями с участием специального фермента глутатионпероксидазы:



Как следует из схемы, перекисное окисление влияет на состояние SH-групп клетки: восстанавливая ионы железа или гидроперекиси в глутатионпероксидазной реакции, сульфгидрильные группы серы при этом окисляются. Активация перекисного окисления автоматически приводит к снижению концентрации сульфгидрильных соединений.

Перекиси как промежуточные продукты реакции биологического окисления по существу являются прообразами «свободных радикалов», образование которых рассматривается в на-

стоящее время как один из важнейших механизмов процессов окисления.

Ферментативные окислительно-восстановительные процессы играют важную роль уже на первых этапах изготовления вина. Так, во время раздавливания ягод винограда вследствие нарушения структуры клеток и взаимодействия ферментов с субстратом ферменты входят в нерегулируемое соприкосновение со средой и вызывают интенсивные ферментативные процессы в сусле (мезге). Особенно интенсивно проявляются в этот период окислительно-восстановительные процессы. Они наблюдаются уже в момент дробления винограда, а также при настаивании сусла на мезге, прессовании мезги и отстаивании сусла.

В сусле и мезге наблюдаются первичные и вторичные окислительно-восстановительные процессы. В начале первого периода этапа образования вина в результате ферментативного окисления молекулярным кислородом (под действием *о*-дифенолоксидазы) полифенолов, содержащихся в соке винограда, образуются хиноны. Последние в дальнейшем дегидрируют легкоокисляемые вещества в сусле и снова восстанавливаются в полифенолы. Вторичные окислительно-восстановительные процессы, проходящие в этот период, вызывают окисление аскорбиновой и диоксифумаровой кислот, аминокислот, оксикислот и других веществ на основе каталитического действия хинонов.

Окисление кислот ускоряется одновременным действием аскорбатоксидазы и оксидазы диоксифумаровой кислоты, содержащихся в сусле. После полного окисления кислот хиноны могут накапливаться довольно интенсивно. В дальнейшем, уплотняясь, они способны образовывать конденсированные продукты окисления, придающие суслу буровато-коричневую окраску и снижающие его качество. Состав конденсированных продуктов окисления пока не установлен.

Значительные ферментативные превращения оксикислот и аминокислот, происходящие в первый период образования вина, приводят к появлению новых органических кислот и аминокислот и лишь к частичному их окислению до диоксида углерода. Так, в раздробленном винограде в результате превращения яблочной кислоты образуются лимонная, гликолевая, янтарная и фумаровая кислоты. В результате превращения аланина и аспарагиновой кислоты образуется ряд аминокислот и органических кислот.

Окисление полифенолов может проходить также под действием пероксидазы. Однако наступает оно позже, когда в результате активности флавопротеиновых и других ферментативных окислительных систем появляется пероксид водорода. С его образованием проявляется и активность каталазы, защищающей клетку от вредного действия пероксида водорода. Каталаза также обладает пероксидазным действием и способна окислять этиловый и метиловый спирты в присутствии пероксида водорода, образующегося под действием флавиновых дегидрогеназ. Пер-

оксидаза окисляет полифенолы сусла в продукты, окрашенные в соломенно-желтый цвет.

Такое окисление происходит как при дроблении винограда, так и в мезге при прессовании и в сусле при его отстаивании. Особенно энергично проходят окислительно-восстановительные процессы во время раздавливания винограда. В этот момент наблюдается наибольшее поглощение суслом кислорода воздуха. В первые 5—10 мин после раздавливания винограда оно достигает 300 мг/дм^3 и более в зависимости от сорта. В дальнейшем скорость поглощения кислорода заметно снижается.

Интенсивность окислительно-восстановительных процессов в сусле при его отстаивании во многом зависит от степени измельчения винограда. С одной стороны, чем более тонко измельчены ягоды, тем лучше экстрагируются суслом вещества из твердых частей грозди (например, фенольные соединения) и создаются более благоприятные условия для прохождения первичных и вторичных окислительно-восстановительных процессов, с другой — интенсивное дробление винограда приводит к попаданию в сусло мелких взвешенных твердых частиц ягоды, которые являются носителями более активных окислительных ферментов. Растворимые окислительные ферменты, содержащиеся в сусле, менее активны, чем ферменты, адсорбированные на мякоти и кожице, и сусло гораздо меньше поглощает кислород, чем мезга.

Таким образом, в первый период этапа образования вина проходят сложные ферментативные процессы, обусловленные ферментными системами винограда. Интенсивность прохождения их зависит от технологических приемов переработки винограда и степени обогащения сусла окислительными ферментами и их субстратами (в особенности фенольными соединениями). При этом создаются условия для прохождения вторичных окислительно-восстановительных процессов.

Знание химизма ферментативных процессов позволяет правильно строить технологию приготовления вин в зависимости от их типа, тормозить или активизировать эти процессы. Так, при изготовлении белых столовых вин и шампанских виноматериалов окисление сусла нежелательно, так как это приводит к снижению качества полученного вина. В практике виноделия используются приемы, ингибирующие окислительные процессы в сусле. Наиболее распространено введение в сусло во время отстаивания диоксида серы, обладающего антисептическим и антиоксидантным действием. Диоксид серы подавляет действие окислительных ферментов и предотвращает окисление полифенолов и других веществ, тем самым препятствуя образованию в сусле темноокрашенных продуктов конденсации хинонов. В зависимости от состояния винограда и температуры сусла при отстаивании диоксида серы в него вводят от 50 до 200 мг/дм^3.

Сусло можно предохранить от окисления также путем обработки его бентонитом. При такой обработке удаляются белковые вещества, в том числе окислительные ферменты, вследствие чего поглощение кислорода суслом почти полностью прекращается. Недостатками воздействия на сусло бентонитовых глин являются удаление части витаминов, обогащение сусла металлами (Ca, Fe). Для разрушения оксидаз применяют также нагревание сусла в течение 30 с при 85—90 °С.

В ряде случаев окислительные процессы при переработке винограда играют положительную роль. Так, при изготовлении кахетинских вин сусло не отделяют от мезги и части гребней и брожение проводят вместе с твердыми частями грозди, содержащими наиболее активные окислительные ферменты. В результате повышенного содержания полифенолов и интенсивных окислительных процессов эти вина имеют цвет настоянного чая и характерный терпкий вкус, отличающийся от вкуса вин других типов. Разработанная прогрессивная технология кахетинских вин предусматривает добавление в сусло до его брожения для интенсификации окислительных процессов предварительно ферментированных выжимок. Ферментация выжимок проводится вместе с гребнями при температуре 18—20 °С в течение 4—5 ч.

Несмотря на многочисленные исследования активности ферментов, до настоящего времени не установлено наличие в вине оксидаз и пероксидаз. Оксидазы, поступающие в сусло из винограда, в процессе спиртового брожения инактивируются. Десертные вина, полученные при неполном спиртовом брожении, содержат некоторые окислительные ферменты, хотя активность их несколько падает. Лишь кахетинские вина содержат *о*-дифенолоксидазу и пероксидазу, так как эти ферменты при брожении на мезге сохраняются и переходят в вино.

Наибольшую ферментативную активность имеют вина, технология приготовления которых предусматривает повторный контакт с дрожжами, — шампанские и херес. Так, в бутылочном шампанском активность ряда дегидрогеназ сохраняется до одного года. Высокой активностью окислительных ферментов, в частности пероксидаз, обладают хересные вина.

Неферментативные окислительно-восстановительные процессы[1]

К настоящему времени накопилось много фактов, свидетельствующих о свободно-радикальном перекисном характере окисления вин. В частности, В. Синглетону с сотрудниками удалось установить, что окисление этилового спирта в ацетальдегид в результате прямой реакции с кислородом воздуха может проходить с заметной скоростью в винах только в результате сопряженного автоокисления вицинальных ди- и тригидроксифенолов типа катехина, мирицетина, кофейной кислоты (последняя яв-

[1] В написании данного раздела принимал участие Ю. Л. Жеребин.

ляется основным представителем фенолокислот в винах). Ими приведен общий механизм реакции, согласно которой происходит образование пероксида водорода, окисляющего этиловый спирт в ацетальдегид:

$$H_2O_2 + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + 2H_2O.$$

Таким же путем происходит окисление в аналогичных условиях и других спиртов (пропилового, бутилового и др.) с образованием соответствующих летучих альдегидов. Количество образующихся альдегидов зависит от ОВ-потенциала вводимого фенольного вещества и составляет примерно 1,2 моля альдегида на 1 моль фенола. Влияние других компонентов вин (фруктоза, глюкоза, NaCl, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$) на процесс альдегидообразования при сопряженном окислении фенолов играет второстепенную роль.

Металлы переменной валентности, в частности железо, обладают низкой каталитической активностью в процессах неферментативного окисления вин. Данный факт объясняется тем, что танин, оксикислоты, протеины, содержащиеся в вине, блокируют ионы свободного железа, образуя стабильные комплексы, которые уже не могут катализировать окисление. Это согласуется с современными представлениями о том, что одним из наиболее эффективных механизмов снижения каталитического влияния ионов металлов является их хелатирование оксикислотами, например лимонной. Ингибирующим действием обладает и винная кислота, тормозящая каталитическое обесцвечивание антоцианов красных вин. С другой стороны, ионы железа (Fe^{2+}) обладают способностью вступать в реакцию со свободными радикалами с обрывом цепи окисления:

$$RO_2^{\cdot} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + \text{молекулярные продукты.}$$

В этом случае ионы железа выступают в роли ингибиторов ОВ-процессов. Такое блокирование ионов металлов переменной валентности рядом соединений вина, а также способность их обрывать цепи окисления объясняют отсутствием влияния добавок в вино железа или меди на скорость потребления им кислорода, величину ОВ-потенциала вина.

Таким образом, каталитическая роль металлов переменной валентности зависит от природы металла, его концентрации, форм существования в вине. Очевидно, глубина и направленность прохождения ОВ-реакций, переокисленность вин не могут быть обусловлены только наличием металлов.

Воздействие кислорода на вино осуществляется при неферментативном окислении через высокореакционноспособные промежуточные продукты свободно-радикального характера и в присутствии эндогенных фенольных антиоксидантов основной

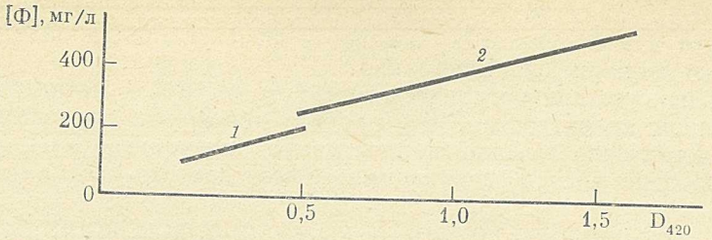


Рис. 4. Зависимость степени покоричневения от содержания флавоноидов [Ф] в винах из винограда сортов:
1 — Коломбар; 2 — Клерет белый (по В. Синглетону)

инициирующей стадией реакции окисления является прямое окисление антиоксиданта. Этим процесс свободно-радикального окисления вин принципиально отличается от окисления жиров, масел, парфюмерных жидкостей и т. п., где фенольные антиоксиданты, составляющие обычно доли процента от основного субстрата окисления, не принимают участия в стадии инициирования, а реагируют со свободными радикалами, обрывая цепи.

Флавоноиды являются основным субстратом для прямого присоединения кислорода и решающим фактором изменений, происходящих при созревании и старении, покоричневении, помутнении и окислении вина. Именно лейкоантоцианидины и катехины, образующие при окислении окрашенные олигомерные продукты, способствуют возникновению цветовой и коллоидной нестабильности вин. На рис. 4 видна четкая корреляция между содержанием флавоноидов и усилением поглощения при $\lambda = 420$ нм у вин в присутствии кислорода при нормальных условиях.

В винах прямому окислению фенольных антиоксидантов (PhOH, InH) кислородом способствует следующее:

высокая концентрация их (до 5 г/дм^3);

присутствие белков, полисахаридов и других соединений, способных за счет Н-связывания поляризовать связь In—H, что облегчает прямое окисление фенола (эффект локального защелачивания);

наличие многоатомных фенольных структур, например флавоноидов, со значениями констант ионизации отдельных фенольных групп $pK < 8$.

Из-за наличия слабо связанных атомов водорода антиоксидант реагирует не только со свободными радикалами, но и с бирадикальной молекулой кислорода:

$$InH^{\cdot} + {}^{\cdot}O_2^{\cdot} \longrightarrow In^{\cdot} + HO^{\cdot}_2. \qquad (1)$$

Радикалы $In^{\cdot}$ в результате происходящей исключительно в *о*- и *п*-положениях по отношению к феноксильному кислороду реакции димеризации по связям С—С и С—О способны образовывать интенсивно окрашенные хиноидные структуры разной молекулярной массы от димеров до полимеров:

$$In^{\cdot} + In^{\cdot} \longrightarrow In—In \longrightarrow \text{Тримеры, олигомеры, полимеры.} \qquad (2)$$

Образование более сложных продуктов объясняется дальнейшим взаимодействием димеров с феноксильными радикалами или изомеризацией димеров.

В присутствии органического субстрата RH и металлов переменной валентности Me^{+n} процесс окисления, протекающий при достаточно высокой концентрации ингибитора InH, упрощенно описывается следующими элементарными стадиями:

$$RH + HO_2^{\cdot}(HO^{\cdot},\ RO^{\cdot},\ RO_2^{\cdot}) \longrightarrow R^{\cdot} + H_2O_2(H_2O;\ ROH;\ ROOH); \qquad (3)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}; \qquad (4)$$

$$Me^{+n} + H_2O_2(ROOH) \longrightarrow Me^{+n+1} + HO^{\cdot}(RO^{\cdot}) + OH^{-}; \qquad (5)$$

$$InH + HO_2^{\cdot}(HO^{\cdot},\ RO^{\cdot},\ RO_2^{\cdot}) \longrightarrow In^{\cdot} + H_2O_2(H_2O,\ ROH,\ ROOH); \qquad (6)$$

$$H_2O_2(ROOH) \xrightarrow{+SO_2} H_2O(ROH) + SO_3$$

$$H_2O_2(ROOH) \xrightarrow{+R^{I}-S-R^{II}} H_2O(ROH) + R^{I}-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-R^{II} \qquad (7)$$

Последняя стадия (7) относится к тому случаю, когда в вине наряду с антиоксидантом присутствуют вещества, восстанавливающие гидроперекиси, т. е. препятствующие протеканию реакции вырожденного разветвления цепи. Такими веществами, в частности, являются сульфиды и диоксид серы.

С помощью данной схемы можно описать разные изменения, проходящие при окислении вин, в частности процесс неферментативного покоричневения. Такой подход показывает, что участие фенолов в стадии инициирования позволяет считать их основной причиной окислительного покоричневения. Интенсивность покоричневения зависит не только от концентрации и легкости окисления фенола (реакция 1), но и от природы образующихся при этом продуктов (реакция 2). Например, некоторые многоатомные фенолы, несмотря на высокие константы скорости взаимодействия с кислородом в процессе окисления, склонны к расщеплению ароматического кольца с образованием от 0,6 до 1 моля алифатических кислот, что приводит к низкому выходу окрашенных хинонов при их окислении.

Окисление различных компонентов вина необходимо рассматривать как процесс их сопряженного окисления с феноламиа (реакции 1, 3, 4, 5). Это означает, что многие реакции окислительного покоричневения, например карбониламинные, интенсивно протекающие в винах при повышенных температурах (50—70 °C), в присутствии окисляющего фенола идут с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Основная причина интенсификации процесса обусловлена генерацией окисляющимся фенолом высокореакционноспособных радикалов $HO_2^{\cdot}$ и $HO^{\cdot}$, в присутствии которых усиливается окислительное

дезаминирование и декарбоксилирование аминокислот:

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{RCHCOOH} \xrightarrow[-H_2O_2\ (H_2O)]{HO^{\cdot}_2\ (HO^{\cdot})} \underset{\underset{NH_2}{|}}{RCCOOH} \xrightarrow[-H_2O]{+HO^{\cdot}}$$

$$\longrightarrow \underset{\underset{NH}{\|}}{RCCOOH} \xrightarrow{-CO_2} RCH{=}NH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} \overset{\overset{O}{\|}}{RCH}.$$

Согласно реакциям (3) и (4) окисление этилового спирта в связи с его высокой концентрацией и способностью к цепному окислению является основным источником образования ацетальдегида в винах и в зависимости от содержания растворенного кислорода может сопровождаться появлением α-оксиперекисей и уксусной кислоты:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[-H_2O_2\ (H_2O)]{+HO^{\cdot}_2\ (HO^{\cdot})} CH_3C{\cdot}HOH;$$

$$2CH_3C{\cdot}HOH \longrightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2OH$$

$$\text{или } CH_3C{\cdot}HOH + O_2 \longrightarrow \overset{\overset{OO^{\cdot}}{|}}{CH_3CHOH};$$

$$\overset{\overset{OO^{\cdot}}{|}}{CH_3CHOH} + CH_3C{\cdot}HOH \longrightarrow CH_3CHO + CH_3COOH + H_2O.$$

Образующиеся при окислении спирта α-оксиперекисные радикалы и карбонилсодержащие продукты способствуют усилению реакции меланоидинообразования. Этим и можно объяснить ранее установленный факт ускорения сахароаминной реакции в присутствии этилового спирта.

По реакции вырожденного разветвления (5) всегда образуется металл переменной валентности в высшей степени окисления, окислительно-восстановительный потенциал которого, например Fe^{3+}, достаточен для анаэробного окисления фенола. В сочетании с реакциями инициирования (1) и линейного обрыва (6) это означает, что фенольные компоненты вин способны одновременно окисляться тремя путями: O_2, Me^{+n+1} и радикалами $HO_2^{\cdot}$, $HO^{\cdot}$. Для моделирования естественного процесса неферментативного окисления вин это является определяющим.

Одним из путей такого моделирования может быть электрохимическая активация IrH на Pt-аноде в бездиафрагменном электролизере в аэробных условиях при потенциале анода 1,6—1,8 В (относительно насыщенного каломельного электрода):

$$PtO + H_2O \xrightarrow{1,5-1,8В} PtO(O) + 2H^{+} + 2e^{-}; \qquad (8)$$

$$PhOH \rightleftharpoons PhO^{-} + H^{+} \text{ (у поверхности анода)}; \qquad (9)$$

$$PtO + PhO^{-} \longrightarrow PtO(PhO^{-}); \qquad (10)$$

$$PtO(O) + PtO(PhO^{-}) \longrightarrow 2PtO + PhO^{\cdot} + {}^{1}/_{2}O_2^{\cdot-}; \qquad (11)$$

$$O_2^{\cdot-} + H^{+} \longrightarrow HO_2^{\cdot}. \qquad (12)$$

Сопоставление брутто-реакций химического и электрохимического процессов инициирования окисления фенольных соединений свидетельствует об идентичности образующихся продуктов — феноксильного ($PhO^{\cdot}$) и супероксидного ($O_2^{\cdot-}$) радикалов:

химическое инициирование (сумма реакций 1—3)

$$PhOH \xrightarrow[-H^+]{+O_2} PhO^{\cdot} + O^{\cdot-}_2; \qquad (13)$$

электрохимическое инициирование (сумма реакций 8—12)

$$PhOH \xrightarrow[-H^+;\ -e^-]{E>1,5B+H_2O} PhO^{\cdot} + O^{\cdot-}_2. \qquad (14)$$

Однако если в естественных условиях скорость окисления фенолов молекулярным кислородом протекает очень медленно, так как процесс лимитируется стадией образования феноляниона [равновесная реакция (1) при pH напитков сдвинута влево], то при принятом режиме электрохимического инициирования эта реакция практически целиком сдвинута вправо (уравнение 9), и образование $Ph^{\cdot}$ и $O_2^{\cdot-}$ протекает с повышенной скоростью.

Относительный вклад в процесс покоричневения окислительных превращений фенолов и карбониламинной реакции был показан на модельных опытах. При комнатной температуре в течение 10 мин подвергали потенциостатическому окислению различные фенолы, смеси аминокислот (β-аланин) и сахаров (D-арабиноза), липидов (олеиновая кислота) и белков (яичный альбумин) (табл. 51). В последнем случае в качестве эмульгатора использовался додецилсульфат натрия. Во всех случаях в качестве среды применялся тартратный буферный раствор с 10% спирта (pH 3,4). Интенсивность покоричневения определялась по отношению

$$\Delta D/C = (D_{10} - D_0)/C,$$

где D_0 и D_{10} — оптические плотности модельных растворов при $\lambda = 420$ нм до потенциостатического окисления и через 10 мин после него; C — концентрация окисляемых веществ (изменялась от 0,1 до 2 г/дм³).

Таблица 51

Субстрат	$\Delta D/C$, ед. опт. плотности×л/г	Субстрат	$\Delta D/C$, ед. опт. плотности×л/г
Фенолы		*Аминокислоты и сахара*	
Фенол	$3,5 \cdot 10^{-3}$	β-Аланин+D-арабиноза	0
Резорцин	$1,0 \cdot 10^{-2}$	β-Аланин+D-арабиноза+ +энотанин	0,96
Гидрохинон	$6,7 \cdot 10^{-2}$	То же+тетранитрометан	0,35
Гидрохинон+ +тетранитрометан	$3,4 \cdot 10^{-2}$	β-Аланин+D-арабиноза+ +энотанин (модельный раствор с 50% спирта)	1,08
Тетранитрометан	0	β-Аланин+D-арабиноза+ +тетранитрометан	0
Пирокатехин	1,75	*Жирные кислоты и белки*	
Пирогаллол	0,75	Олеиновая кислота+альбумин	0,04
Энотанин	0,54	Олеиновая кислота+ +альбумин+реактив Фентона	0,23
Лейкодельфинидин	0,87	То же+тетранитрометан	0,10
Катехин	0,66		
Кверцетин	0,28		
Кофейная кислота	0,85		
Галловая кислота	0,63		
Салициловая кислота	0,05		

Как следует из данных табл. 51, интенсивность покоричневения модельных растворов фенолов возрастает по мере увеличения атомности фенола. Исключение составляет пирогаллол, подвергающийся деструктивному воздействию кислорода. При прочих равных условиях интенсивность покоричневения зависит от расположения фенольных гидроксилов в молекуле. В связи с этим изменение окраски обусловлено не общим содержанием фенольных веществ, а различным относительным количеством их позиционных изомеров. Наиболее интенсивную коричневую окраску имеют продукты окисления диоксибензолов с *орто*-расположенными фенольными группами. Введение в раствор окисляющегося гидрохинона тетранитрометана $C(NO_2)_4$ (ТНМ) — «ловушки» радикалов — снижает интенсивность покоричневения модельного раствора примерно в 2 раза. Это свидетельствует о том, что вклад короткоживущих радикалов в реакцию окисления может достигать 50%.

При окислении модельного раствора пирокатехина среди продуктов покоричневения были обнаружены различные изомерные тетрагидроксибифенилы и дифениленхинон. Это подтверждает мнение о том, что основной реакцией образования окрашенных продуктов при неферментативном окислении фенолов вин является реакция их радикальной димеризации (2). Действительно, образование указанных продуктов можно объяснить сочетанием различных резонансных форм *о*-семихинонного радикала, образующегося при окислении пирокатехина.

Исследования на модельных системах с использованием энотанина и отдельных представителей флавандиолов (лейкодельфинидин), флаванолов (катехин), флавонолов (кверцетин) и фенолокислот (кофейная, галловая, салициловая) показали, что определяющую роль в окислительном неферментативном покоричневении играют структуры с *о*- и вицинально расположенными фенольными группами.

Из данных табл. 51 видно, что по величине оптической плотности, рассчитанной на единицу массы окисляемого вещества, кофейная и галловая кислоты не уступают энотанину, лейкодельфинидину, катехину. Однако для вин роль последних соединений в указанном процессе значительно важнее из-за их более высокого содержания. Помимо числа и позиционного распределения фенольных групп в молекуле, существенное значение для развития коричневой окраски имеют структурные факторы. Например, флавонолы, содержащие карбонильную группу у атома

C_4 гетероцикла, и флаванолы, у которых карбонильная группа отсутствует, дают разные выходы окрашенных продуктов (например, кверцетин и катехин).

Технологическая значимость фенольных соединений в винах определяется не только их собственными окислительными превращениями, но и способностью усиливать течение других реакций, например карбониламинных. По сравнению с окислением раздельно взятых энотанина в смеси β-аланин+D-арабиноза выход окрашенных продуктов при их совместном окислении возрастает, что указывает на ускорение реакции Майяра даже при комнатной температуре.

Увеличение выхода окрашенных продуктов при повышении содержания спирта и ингибирование процесса в присутствии тетранитрометана свидетельствуют о пользе свободно-радикального механизма сопряженного окисления. Одним из основных следствий участия фенолов в стадии инициирования свободно-радикального окисления вин является образование при их окислении пероксида водорода (реакция 3), который в присутствии ионов Fe^{2+} представляет собой классический реактив Фентона, генерирующий высокоактивные гидроксильные радикалы (реакция 5). Ненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав липидов вина, подвергаются при этом окислению вплоть до образования малонового альдегида, который, взаимодействуя с аминогруппами белков, способствует появлению окрашенных иминовых структур по типу оснований Шиффа (см. табл. 51).

Таким образом, процесс неферментативного покоричневения вин может быть описан с позиций свободно-радикального сопряжения окисления различных компонентов и фенолов при участии последних в стадии инициирования. Открывающиеся в связи с этим возможности трактовки химических процессов в винах на молекулярном уровне позволяют использовать методы моделирования не только для объяснения, но и прогнозирования окислительного покоричневения вин.

Метод прогнозирования окислительного покоричневения вин базируется на использовании потенциостатического окисления, которое в определенных условиях моделирует естественный процесс окисления вина кислородом и описывается кинетическим уравнением односторонней реакции первого порядка:

$$D_\tau = D_{max}\,(1 - e^{-K\tau}) + D_0, \qquad (15)$$

причем

$$D_{max} = D^{эх}_{max} = D^{еу}_{max},$$

где $D^{эх}_{max}$ и $D^{еу}_{max}$ — максимальные значения оптической плотности вина при $\lambda = 420$ нм, которые оно может приобрести при электрохимическом окислении и окислении кислородом воздуха в естественных условиях соответственно.

Достоинством электрохимического метода является небольшая продолжительность определения D_{max} (20—30 мин) в то время как в естественных условиях или при термостатированном окислении вин на это требуются недели или месяцы. Это позволяет после определения для данного образца величины D_{max} электрохимическим путем, а текущего значения D_τ для этого же образца, но в естественных условиях хранения рассчитать константу скорости покоричневения:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_{max}}{D_{max} - (D_\tau - D_0)} \qquad (16)$$

и с ее помощью прогнозировать время достижения любого заданного значения оптической плотности:

$$\tau = \frac{1}{K} \ln \frac{D_{max}}{D_{max} - (D_\tau - D_0)}. \qquad (17)$$

Возникновение коллоидной нестабильности виноградных соков и вин под действием кислорода воздуха также инициируется фенольными компонентами PhOH, на окисление которых, согласно исследованию баланса расходования кислорода и данных метода меченых атомов, расходуется до 70% всего количества потребляемого напитками кислорода. Окисление фенолов протекает через образование феноксильных радикалов $PhO^{\cdot}$ с последующим их вовлечением в реакцию окислительного сочетания (реакция «б» на рис. 5). Это, в свою очередь, приводит к образованию олигомерных продуктов хиноидного типа с высокой поверхностной активностью, способных самостоятельно либо в комплексе с белками, полисахаридами или липидами выпадать в осадок.

Фенолят-ионы PhO^- реагируют с O_2 гораздо быстрее, чем неионизированные молекулы PhOH (отношение констант скоростей $K_2/K_1 = 10^7$). Поэтому, например, в условиях винной среды (pH 2,8÷3,8), когда равновесная реакция «а» сильно сдвинута влево, скорости поглощения кислорода винами невелики (10^{-8}—10^{-7} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$) и процесс образования коллоидных

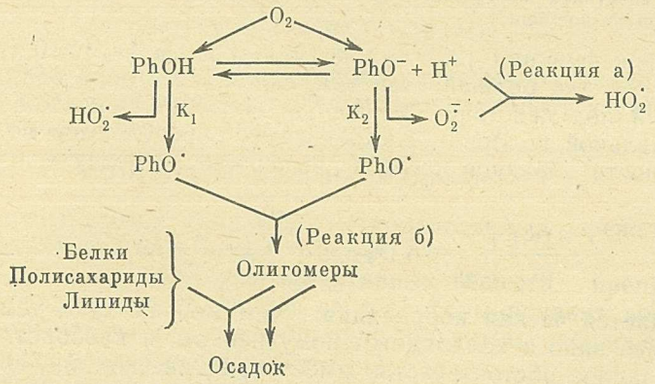


Рис. 5. Схема электрохимической модели образования окислительных коллоидных помутнений в винах

помутнений сильно растянут во времени. Для его ускорения в целях прогнозирования коллоидной стабильности вин может быть использован, как и в случае моделирования окислительного покоричневения, потенциостатический метод, позволяющий сдвигать равновесную реакцию «а» в сторону образования фенолят-иона и осуществлять окисление PhO^- в кинетическом режиме за счет непрерывной генерации O_2.

Идентификация и анализ кинетических закономерностей образования начальных (феноксильный радикал), промежуточных (супероксидный и гидроперекисный радикалы, пероксид водорода) и конечных продуктов окисления модельных растворов фенолов и вин позволили установить, что способные к коагуляции коллоидные частицы $[\nu_0]$ образуются в результате окислительных превращений фенольных компонентов по следующему уравнению:

$$[\nu_0]=[\nu_{PhOH}]\,(1-e^{-K\tau})+[\nu'_0], \qquad (18)$$

где $[\nu_{PhOH}]$ — максимальная концентрация коллоидных частиц, способных образоваться при окислении вина; K — константа скорости электрохимического окисления; τ — продолжительность реакции; $[\nu_0']$ — концентрация коагулирующих частиц до начала окисления.

Предположив, что коллоидные частицы выпадают в осадок, следуя уравнению быстрой коагуляции Смолуховского

$$[\nu_t]=\frac{[\nu_0]}{1+K_0\,[\nu_0]\,\tau}, \qquad (19)$$

можно получить с учетом уравнения (18) выражение для количественного описания и прогнозирования коллоидной стабильности вин в условиях неферментативного окисления:

$$[\nu_t]=\frac{[\nu'_0]+(1-e^{-K\tau})\,[\nu_{PhOH}]}{1+\{[\nu'_0]+(1-e^{-K\tau})\,[\nu_{PhOH}]\}\,K_0\,\tau}, \qquad (20)$$

где K_0 — константа коагуляции; $[\nu_t]$ — концентрация коллоидных частиц в любой момент времени τ.

График функции (20) при $K\,[\nu_{PhOH}]>0$ и $[\nu_0']>0$ (рис. 6) характерен для большинства вин, склонных к образованию помутнений под действием кислорода воздуха. При этом между окислительной коллоидной стойкостью, определяемой по степени мутности образцов после их выдержки на воздухе, и производной

$$\left.\frac{\partial\,[\nu_\tau]}{\partial\tau}\right|_{\tau=0}=K\,[\nu_{PhOH}]-K_0[\nu'_0]^2=\mathrm{tg}\,\alpha \qquad (21)$$

наблюдается четкая корреляция: чем меньше $\mathrm{tg}\,\alpha$, тем более устойчиво вино к коллоидным помутнениям, и наоборот.

Указанное обстоятельство имеет практическое значение, поскольку для прогнозирования коллоидной стойкости вин необязательно снимать весь профиль кривой $[\nu_t]=f(\tau)$ (см. рис. 6),

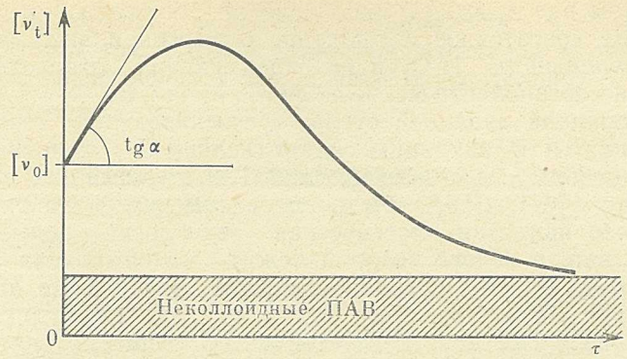


Рис. 6. Типичная кривая изменения концентрации коллоидных частиц $[\nu_t]$ в винах от времени электрохимического окисления τ

можно ограничиться экспериментальным определением лишь ее начального участка, для чего достаточно 10—20 мин.

Анализ производной (21) и схемы рис. 6 позволяет считать, что первичным продуктом воздействия кислорода на фенольные компоненты вин являются феноксильные радикалы $PhO^\cdot$, накопление которых увеличивает вероятность возникновения коллоидных помутнений. Для снижения концентрации $PhO^\cdot$ и предотвращения их участия в полимеризации, т. е. для повышения коллоидной стабильности вин, принципиальными являются четыре возможности:

1) разрушение пероксида водорода, который при окислении PhOH может образоваться при реакции

$$HO_2^\cdot+PhOH \longrightarrow H_2O_2+PhO^\cdot, \qquad (22)$$

а расходоваться по реакции

$$H_2O_2+PhOH \longrightarrow HO^\cdot+H_2O+PhO^\cdot; \qquad (23)$$

2) инактивация окси- и гидроперекисных радикалов HO_2 и $HO^\cdot$, каждый из которых также может приводить к увеличению концентрации феноксильных радикалов $PhO^\cdot$:

$$HO^\cdot[HO_2^\cdot]+PhOH \longrightarrow H_2O\,(H_2O_2)+PhO^\cdot; \qquad (24)$$

3) селективное удаление легкоокисляемых фенолов типа флаван-3,4-диолов и флаван-3-олов;

4) введение поверхностно-активных веществ, препятствующих образованию коллоидов за счет формирования вокруг полифенольных частиц адсорбционно-сольватных оболочек, экранирующих растущие молекулы $PhO^\cdot$.

В технологии получения стабильных к окислительной порче вин указанные возможности могут быть реализованы следующим образом:

выбором рас дрожжей либо условий брожения, которые бы обеспечили достаточное содержание сульфгидрильных соединений, разрушающих H_2O_2 и не оказывающих отрицательного влияния на органолептические свойства продукта;

дозированной аэрацией сусла, обеспечивающей окисление, конденсацию и флокуляцию легкоокисляемых фенолов. Этот вывод подтверждается практически. Так, в последнее время в ряде стран (ФРГ, США) были проведены исследования, показавшие, что принятая классическая технология белых сухих столовых вин, в основе которой лежит максимальная защита сусла и вина от воздействия кислорода воздуха, не является оправданной. При этом было показано, что предварительное удаление из сусла воздухонеустойчивых веществ путем его аэрации на первых этапах получения вина обеспечивает большую стабильность и лучшее развитие в винах букета и аромата. Теоретическое обоснование эти взгляды нашли в работах Физико-химического института им. А. В. Богатского АН УССР. Подобная технология белых столовых вин разработана и в Советском Союзе во ВНИИВиПП «Магарач». Она предусматривает «окислительную» обработку виноградного сусла. Обработка путем аэрации сусла приводит к выделению (осаждению) из него нестойких к окислению веществ, в первую очередь фенольных соединений, повышает стойкость сухих белых столовых вин к действию атмосферного кислорода. Оптимальной дозой кислорода, вводимого в сусло, является 10—20 мг/дм³ при последующем его сбраживании при атмосферном давлении и 15—20 мг/дм³ — при избыточном давлении. Доза кислорода 30—40 мг/дм³ вызывает снижение органолептических качеств вина;

сохранением максимального количества эндогенных поверхностно-активных веществ, в частности полярных липидов.

Справедливость изложенных концепций и перспективность данной модели окислительной коллоидной стабильности вин для быстрой оценки эффективности технологических приемов, направленных на улучшение качества продукции, подтверждаются высоким коэффициентом корреляции $\eta = 0{,}900$ установленной гиперболической зависимости

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{A}{\tau} + B, \qquad (25)$$

где A и B — константы; τ — гарантийный срок хранения.

Для белых столовых вин, стойких к коллоидным и кристаллическим помутнениям, значения коэффициентов A и B равны соответственно $9 \cdot 10^{-3}$ и 0.

Для практического использования в винодельческой промышленности способа прогнозирования окислительного покоричневения и коллоидной стабильности вин, соков и других напитков в Физико-химическом институте им. А. В. Богатского АН УССР разработан малогабаритный переносный прибор, сочетающий некоторые функции потенциостата, полярографа и спектрофотометра. Производственные испытания прибора показали его эффективность для оценки окислительной стойкости вин и соков.

Глава 14. РЕАКЦИЯ МЕЛАНОИДИНООБРАЗОВАНИЯ И ДРУГИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В сложении органолептических качеств вин важная роль принадлежит продуктам, образующимся в результате многих других реакций, привлекающих сейчас все большее внимание исследователей. К их числу относятся реакции меланоидинообразования, распада, конденсации и др. Результаты работ последних лет позволили выявить характер влияния этих реакций на вино, условия прохождения, дать рекомендации по целенаправленному их регулированию применительно к технологии различных типов вин.

Реакция меланоидинообразования

Реакция меланоидинообразования происходит между аминосоединениями и веществами, содержащими карбонильную группу. Известна она как реакция Майяра (впервые описана в 1912 г. Майяром, изучавшим механизм потемнения смесей аминокислот с восстанавливающими сахарами при нагревании), сахароаминная реакция, карбониламинная реакция.

Из числа аминосоединений в реакцию меланоидинообразования легко вступают соединения, содержащие аминогруппу: аминокислоты, первичные амины, пептиды, белки, а также аммиак, из числа карбонильных соединений — альдегиды, кетоны, моносахариды, олигосахара. Основные этапы реакции меланоидинообразования для аминокислот и белков идентичны, вместе с тем сложность структуры последних существенно влияет на ход реакции и состав конечных продуктов.

Реакция меланоидинообразования представляет собой совокупность ряда отдельных реакций. Наиболее характерными признаками ее являются потемнение реакционной среды с накоплением на определенном этапе развития реакции нерастворимых в воде темноокрашенных веществ, уменьшение редуцирующих сахаров и азота аминных групп, появление в зависимости от природы аминокислот и сахаров разных ароматов в среде. Скорость и глубина прохождения реакции меланоидинообразования зависят от pH среды, температуры, химического строения реагирующих веществ, их концентрации и соотношения. Так, наиболее интенсивно она проходит в нейтральной и щелочной средах, в кислой среде скорость ее резко снижается. Повышение температуры интенсифицирует реакцию, вместе с тем продук-

ты взаимодействия аминокислот с сахарами при 150 °С отличаются от полученных при 20—37 °С.

Скорость прохождения реакции меланоидинообразования тем выше, чем сильнее выражены основные свойства аминокислот. Диаминокарбоновые кислоты (лизин, орнитин) в реакцию вступают легче и дают более интенсивную окраску, чем карбоновые. Увеличение расстояния между карбоксильной и аминогруппой у моноаминомонокарбоновых кислот также способствует образованию меланоидинов. Из сахаров легче всего реагирует ксилоза, затем арабиноза, фруктоза, глюкоза.

Реакция меланоидинообразования легко проходит в концентрированных растворах, оптимальным является соотношение реагирующих веществ, близкое к 1, ее ускоряет наличие в среде этилового спирта, что обнаружено на примере нагревания модельных систем сахар-аминокислота при температуре 65—70 °С, тормозящее действие оказывают $NaHSO_3$, H_2SO_3 и некоторые другие соединения.

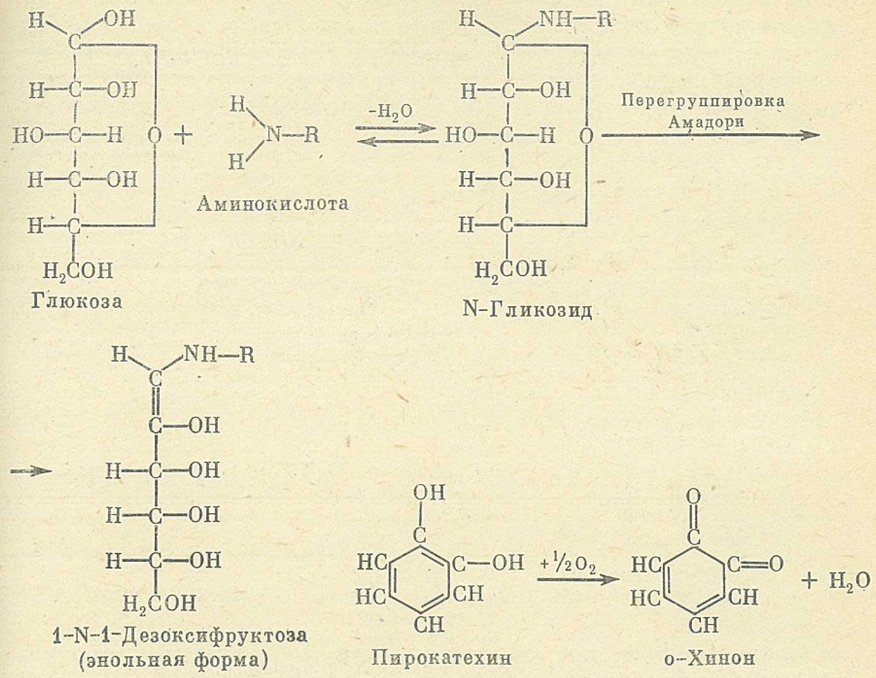
Отдельные продукты реакции меланоидинообразования усиливают развитие некоторых микроорганизмов, в то время как отдельные патогенные микроорганизмы угнетаются меланоидинами.

На реакцию меланоидинообразования обращают много внимания при изучении процессов, проходящих во время технологической переработки пищевого сырья, так как она может влиять на качество многих пищевых продуктов. Так, с реакциями меланоидинообразования связаны потемнение сахарного сиропа, образование цвета и аромата солода, а также затора в пивоварении, потемнение фруктовых соков при хранении, аромат ржаного хлеба, снижение выхода спирта из дефектной (низкого качества) кукурузы, самоувлажнение табака при сушке и ряд других явлений.

Первыми исследователями, предположившими прохождение таких реакций при изготовлении вина, явились А. И. Опарин, А. Л. Курсанов, Н. Ф. Саенко и Э. Н. Безингер, показавшие, что при вторичном брожении в шампанском образуются высокомолекулярные азотистые вещества, природа которых может быть связана с аминокислотами и сахарами. Анализ данных о сахароаминной реакции позволил сделать вывод, что тон корочки ржаного хлеба у некоторых типов вин, специфический характер токайских вин обусловлены содержанием в них продуктов взаимодействия аминокислот с сахарами. В дальнейшем экспериментально была установлена возможность прохождения реакции меланоидинообразования в среде, близкой по составу и содержанию реагирующих веществ к вину, и впервые выявлено катализирующее действие этилового спирта на прохождение реакции, показано влияние отдельных аминокислот, их смесей, а также продуктов деградации сахаров на формирование специфических оттенков в аромате и вкусе вин (МТИПП).

Большинство исследователей выделяют две основные стадии реакции меланоидинообразования. Первая, как было установлено при нагревании смесей аминокислот и сахаров, начинается с

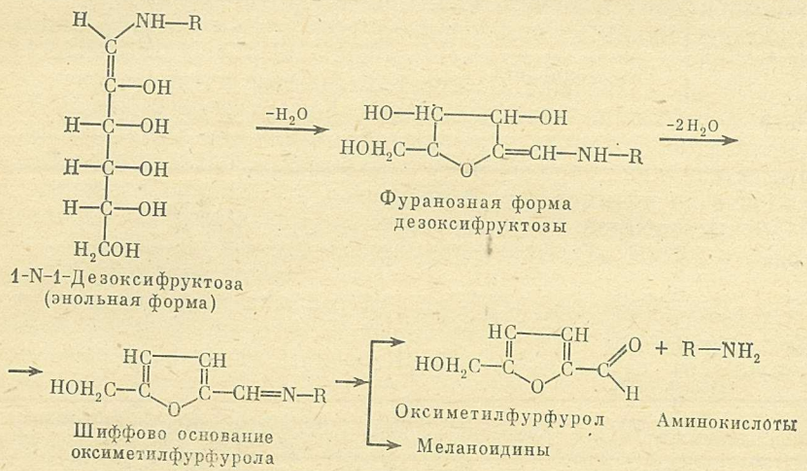
сахароаминной конденсации, в результате которой образуются N-гликозиды:



В процессе нагревания N-гликозиды претерпевают внутримолекулярную перегруппировку Амадори, следствием которой является образование энольных соединений. Продукты первой стадии реакции меланоидинообразования бесцветны и не обладают поглощением в ультрафиолетовой части спектра. Вторая стадия начинается с дегидратации продуктов перегруппировки Амадори с образованием промежуточных продуктов из карбонильного компонента (фурфурола, оксиметилфурфурола, пировиноградной кислоты и ее альдегида, ацетона, диацетила и др.). Одновременно возникают более сложные соединения — редуктоны, дегидроредуктоны и происходит деградация некоторого количества аминокислот по Штреккеру с образованием альдегидов. Эти реакции проходят одновременно с реакциями полимеризации и конденсации и в итоге образуются темноокрашенные продукты, состав которых непостоянен и в значительной степени определяется условиями реакции.

Дегидратация сахаров при меланоидинообразовании может идти разными путями в зависимости от условий среды. Так, одним из путей может быть образование фурфурола или оксиметилфурфурола. При этом в результате потери трех молекул

воды вначале возникает Шиффово основание фурфурола (если исходным сахаром была пентоза) или оксиметилфурфурола (если исходными сахарами были гексозы). Образовавшиеся соединения, присоединяя воду, могут распадаться с образованием соответственно фурфурола или оксиметилфурфурола, а также свободной аминокислоты. Они могут также конденсироваться с появлением темноокрашенных азотсодержащих меланоидинов:

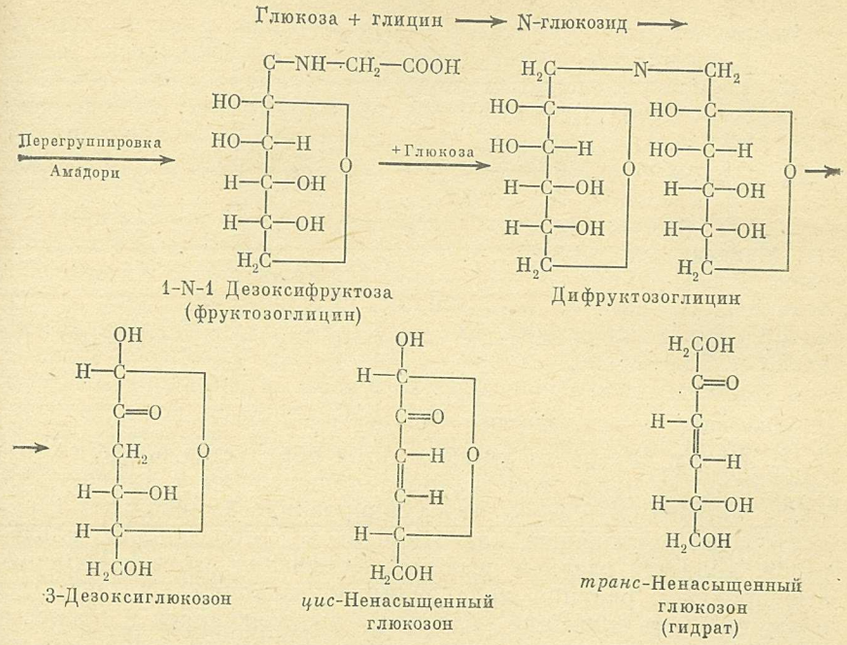


Следовательно, при образовании темноокрашенных продуктов этим путем главная роль принадлежит производным фурфурола.

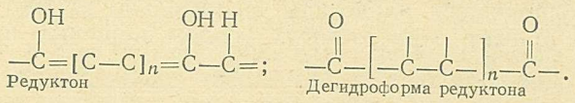
Фурфурол и оксиметилфурфурол были обнаружены многими авторами в средах, в которых проходила меланоидиновая реакция. Однако последние данные свидетельствуют о том, что фурфурол и его производные не являются основными промежуточными веществами в реакциях меланоидинообразования, особенно протекающих в нейтральной и кислой средах. Так, при pH от 2 до 7 оксиметилфурфурол мало влияет на окрашивание нагреваемых растворов глюкозы и аминокислоты. Такая точка зрения подтверждается и тем, что оптимальные условия образования оксиметилфурфурола (кислая среда) являются неблагоприятными для интенсивного покоричневения. Накопление значительных количеств оксиметилфурфурола в средах, где проходила меланоидиновая реакция, по-видимому, обусловлено сравнительно низкой его реакционной способностью.

Считают, что основными предшественниками коричневых полимеров является 3-дезоксиглюкозон и соответствующие ненасыщенные озоны. Экспериментально было показано, что при нагревании смесей, содержащих глицин и оксиметилфурфурол, глицин и 3-дезоксиглюкозон, скорость потемнения среды в первом случае была в значительной степени ниже, чем во втором.

Озоны могут образоваться в процессе дегидратации 1-N-1-дезокси-2-кетоз:



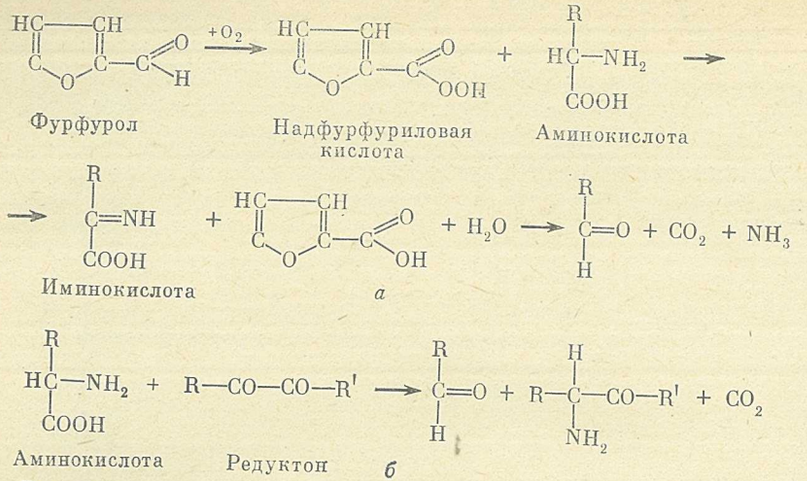
Такая дегидратация 1-N-1-дезокси-2-кетоз (с потерей двух молекул воды) может сопровождаться также разрывом циклической структуры с образованием шести углеродных редуктонов:



Один из путей дегидратации 1-N-1-дезокси-2-кетоз сопровождается образованием различных продуктов распада сахаров. Среди них обнаружены альдегиды, кетоны, кислоты. Полагают, что при этой реакции возникает также триозоредуктон (CHO=CO=CHO), который может реагировать (как и альдегиды) с аминокислотами и аминами.

Продукты распада сахаров способны оказывать влияние на вкус и аромат.

Распад аминокислот (по Штреккеру) с образованием альдегидов может идти двумя путями — путем окислительного взаимодействия фурфурола или оксиметилфурфурола (с потреблением O_2) с аминокислотами (*а*), либо путем переаминирования аминокислот с редуктонами с одновременным декарбоксилированием (*б*):



В первом случае из аминокислоты образуется альдегид, содержащий на один атом углерода меньше, чем у аминокислоты, а также CO_2 и NH_3. Переаминирование аминокислот с редуктонами, приводящее, как отмечалось, к образованию альдегидов, является главной реакцией включения азота в коричневые продукты реакции меланоидинообразования. Считают, что бóльшая часть диоксида углерода, выделяющаяся в процессе меланоидинообразования, получается из аминокислот при их разложении по Штреккеру.

Таким образом, вторая стадия реакции меланоидинообразования включает сложные реакции, среди которых важное место занимает взаимодействие аминокислот с продуктами распада сахаров. Появившиеся альдегиды значительно влияют на специфический аромат обработанных теплом пищевых продуктов (рис. 7).

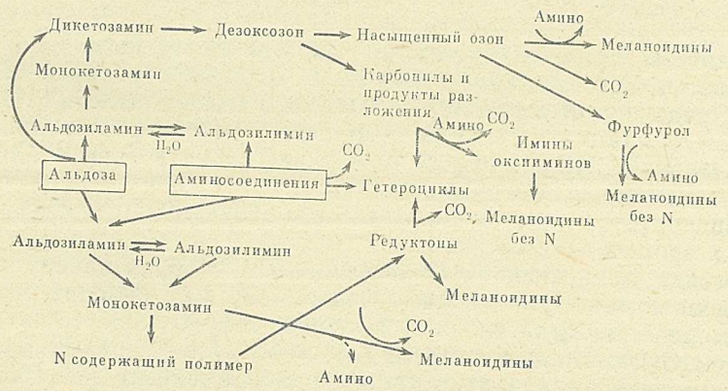


Рис. 7. Схема реакций меланоидинообразования по Спарку

Обнаруженные промежуточные продукты сахароаминной реакции составляют более 50 компонентов. Так, в модельных системах лейцин+сахар+спирт из их числа были идентифицированы следующие соединения: альдегиды — ацетальдегид, пропионовый, изомасляный, *н*-масляный, изовалериановый, *н*-валериановый, метилфурфурол, оксиметилфурфурол, фурфурол, оксипропионовый, фенилуксусный, бензальдегид, салициловый; кислоты — фуранкарбоновая, левулиновая; фенолы — гваякол, фенол.

Образование темноокрашенных продуктов включает два основных вида реакций — альдольную конденсацию безазотистых соединений с образованием безазотистых коричневых полимеров и альдегидаминную полимеризацию с образованием гетероциклических азотистых соединений. Обе реакции при наличии в среде азотистых соединений проходят одновременно и разделить меланоидины на продукты альдольной конденсации и альдегидаминной полимеризации очень трудно.

В образовании конечных окрашенных продуктов сахароаминной реакции важную роль отводят *цис*- и *транс*-ненасыщенным озонам. Одним из путей их участия в синтезе меланоидинов может быть получение азотистых гетероциклов, содержащих азо- или енаминные группировки. Этот тип реакции аммиака с глюкозоном приводит к образованию производных пиррола. Последний сравнительно легко окисляется кислородом воздуха и образует темноокрашенные продукты. В связи с этим некоторые исследователи склонны считать производные пиррола важными соединениями реакции меланоидинообразования. Эти продукты, а также производные пиразина были обнаружены при сахароаминной реакции.

Такое предположение о механизме образования конечных продуктов сахароаминной реакции позволяет объяснить ее торможение в присутствии диоксида серы. Действие SO_2 в этом случае, по-видимому, сводится к блокированию вторичной спиртовой группы у *транс*-ненасыщенного глюкозона, что исключает возможность последующей его циклизации в результате взаимодействия с аммиаком и потери двух молекул воды. Это представление может объяснить причину торможения сахароаминной реакции уже небольшими количествами бисульфита, недостаточными для полного связывания альдегидных групп у сахаров. Рассматриваемый путь образования окрашенных пигментов при сахароаминной реакции, следовательно, возможен практически во всех случаях в растворах, содержащих сахар и аминокислоты. При этом в основе образующихся циклических соединений лежит сахар.

Важная роль в образовании пигментов в процессе сахароаминной реакции принадлежит также альдегидам, возникающим из аминокислот и вступающим в реакцию вновь с аминокислотами. При этом одним из наиболее реакционноспособных является уксусный альдегид.

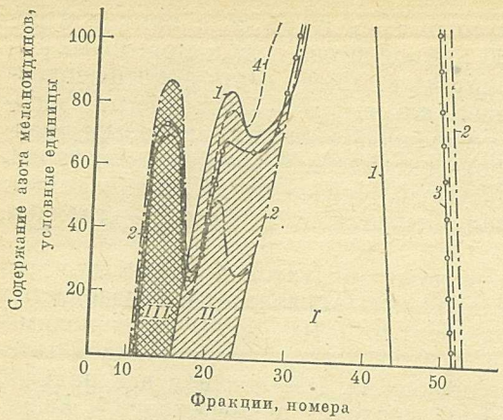


Рис. 8. Фракции модельной системы глюкоза — глицин и вина, полученные гель-фильтрацией через сефадекс G-75:

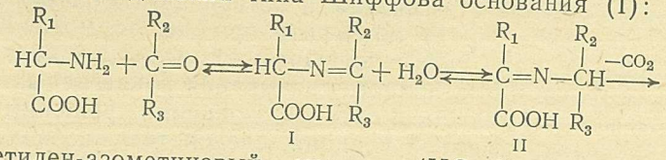
I — исходные вещества и продукты, возникающие при нагревании; *II* — фракции, содержащие меланоидины; *III* — белковая фракция вина: *1* — модельная система глюкоза — глицин после нагревания в течение 5 сут при 65—70 °С; *2* — вино контроль; *3* — вино после нагревания в течение 5 сут при 65—70 °С; *4* — вино после нагревания в течение 30 сут при 65—70 °С

Конечные продукты меланоидиновой реакции были выделены из модельных систем и вина гель-фильтрацией через сефадекс (рис. 8). Они не содержат свободных альдегидной и аминной групп, не реагируют с анилинфталатом и нингидрином и заряжены положительно. В состав меланоидинов входит азот.

Таким образом, из сказанного виден сложный характер процессов, проходящих при реакции меланоидинообразования, о большинстве из которых пока имеются лишь самые общие представления.

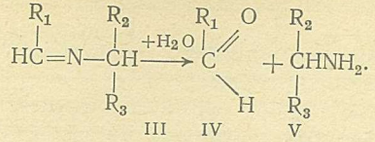
В реакции меланоидинообразования могут участвовать амины, соли аммония, полипептиды, белки. Наряду с сахарами в ней участвуют органические кислоты, полифенолы, другие соединения, имеющие карбонильные группы или способные их образовывать. В случае полифенолов эта реакция проходит, как полагают, в такой последовательности.

Вначале полифенолы под действием растворенного в вине кислорода образуют хиноны — вещества, имеющие карбонильную группу R_2—CO или R_2—CO—R_3. Затем происходит конденсация аминокислоты с карбонильной группой хинона с образованием соединений типа Шиффова основания (I):



Метилен-азометиновый мостик (HC—N=C) испытывает таутомерную перегруппировку с образованием нового Шиффова основания (II). Однако наличие здесь нестойкой α-аминокислотной группировки (R—C(=N)—COOH) определяет декарбоксилирование этого соединения с переходом в альдиминосоединение

(III), распадающееся на альдегид (IV) и амин (V):



Аммиак здесь не выделяется в качестве продукта реакции, так как карбонильная группа превращается в аминокетон. Описанные реакции аналогичны реакциям с сахарами, однако в данном случае альдегиды образуются только в результате окисления аминокислоты, тогда как в реакциях с сахарами, кроме того, появляются продукты превращения сахаров (фурфурол, оксиметилфурфурол и др.). Возможность образования аминов из аминокислот под действием перекисей или карбонильных соединений доказана экспериментально.

Сахароаминная реакция интенсифицируется в присутствии этилового спирта в процессе нагревания модельных систем сахар — аминокислота при температуре 65—70 °С. Действие спирта проявляется в усилении окраски модельных систем при их нагревании, а также в большем накоплении образующихся продуктов.

Ускоряющее влияние этилового спирта на реакцию меланоидинообразования связано с его способностью к цепному окислению, в результате которого образуются α-оксиперекисные радикалы и карбонилсодержащие продукты.

Этиловый спирт влияет на образование оксиметилфурфурола и азота меланоидинов после нагревания при 65—70 °С в течение 15 сут (pH 3,5) модельных систем: глюкоза (20%) — аминокислота (из расчета 1 г/дм³ аминного азота) (табл. 52).

Нагревание вин с дрожжами интенсифицирует накопление в них меланоидинов. Изменение содержания азота меланоиди-

Таблица 52

Модельные системы глюкоза — аминокислота	Содержание, мг/дм³	
	оксиметилфурфурола	азота меланоидинов
Глицин		
контроль	32	195
объемная доля C_2H_5OH, %:		
10	—	240
20	43	288
30	—	294
Лейцин		
контроль	38	233
объемная доля C_2H_5OH 20%	46	327
Метионин		
контроль	237	243
объемная доля C_2H_5OH 20%	340	336

Таблица 53

Определение азота меланоидинов	Портвейн	Десертное красное	Белое крепленое
Контроль	56	71	57,3
После нагревания без дрожжей	89,6	92	69
После нагревания с дрожжами (50 г/дм³)	156	183,6	137

нов в винах при их нагревании в течение 5 сут при температуре 65—70 °С показано в табл. 53 (в мг/дм³).

Реакция меланоидинообразования приводит к изменению цвета, аромата и вкуса среды. При этом в образовании аромата и вкуса участвуют продукты, возникающие из аминокислот и сахаров. Альдегиды, образующиеся из аминокислот, могут играть значительную роль в характере аромата смеси (вин). При этом продукты распада моноаминомонокарбоновых аминокислот (валина, лейцина, β-фенилаланина, триптофана) — изомасляный, изовалериановый, фенилуксусный, индольный альдегиды — способны придать вину специфические оттенки в аромате. Неприятные оттенки в аромате могут появиться при распаде аминокислот, содержащих серу (цистин, цистеин, метионин).

На характер аромата наряду с природой альдегида влияет и его количество, которое определяется способностью аминокислот к альдегидообразованию. При сахароаминной реакции энергично разлагаются с образованием соответствующих альдегидов аланин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, фенилаланин. При тепловой обработке вин убыль этих аминокислот может составить в зависимости от режима от 15 до 35%.

В ряде случаев аромат, возникающий в модельной системе после ее нагревания, не определяется природой аминокислоты (в случае глицина, аланина, глютаминовой кислоты, а также модельных систем: сахар — хлорит аммония, сахар — гидразин). Все эти системы характеризуются появлением аромата, сходного с карамельным. Эти факты можно объяснить тем, что при взятых сочетаниях исходных веществ альдегиды либо не могут образовываться из азотистых соединений (хлорид аммония), либо получаются малоароматичные (глицин, аланин) либо нелетучие альдегиды. Поэтому в данном случае значительное влияние на формирование аромата и вкуса вина оказывают продукты распада сахара. Этим и можно объяснить сходство органолептических качеств в подобных системах.

Следовательно, в процессе сахароаминной реакции альдегиды, образующиеся из ряда аминокислот, способны придавать различные оттенки аромату сред, в то время как продукты распада сахаров обусловливают появление карамельных тонов. Эти тона могут затушевываться ароматом альдегидов или, если альдегиды менее ароматичны и нелетучи, выступать более рельефно. При глубоко прошедшей реакции аромат смеси в основном будет определяться продуктами, образующимися из сахаров.

Данное представление о механизме формирования аромата и вкуса при сахароаминной реакции позволяет объяснить причину появления в нагревавшихся крепленых винах (независимо от типа) вначале тонов нагретого вина, которые, усиливаясь, переходят в тона, присущие винам типа малага (малажные тона), и связаны с продуктами деградации сахаров. В этом лежит основа явления демадеризации, а также потери хересного тона и переход его в мадерный при тепловой обработке либо длительной выдержке вин типа херес.

Поскольку мадеризация представляет собой окислительный процесс, при ее прохождении возможно наряду с меланоидиновой реакцией окислительное дезаминирование аминокислот, причем оба процесса ведут к накоплению в среде альдегидов. В этом одна из причин их более высокого содержания в винах, обработанных теплом с доступом воздуха, по сравнению с нагревавшимися в анаэробных условиях. Дальнейшее превращение альдегидов, участие их в образовании кислот, ацеталей и эфиров, а также в других реакциях накладывает отпечаток на характер мадеры.

При мадеризации сухих виноматериалов реакция меланоидинообразования в основном осуществляется за счет фенольных соединений вина и дубовых клепок, а также при участии пентоз. Подспиртовывание сухих материалов, практикуемое на заводах, ускоряет реакцию. В данном случае в мадеризованном материале будут преобладать продукты распада аминокислот и значительно меньше — продукты деградации сахаров. В этом заключается одна из причин получения более тонких мадер из сухих виноматериалов. Роль аминокислот как источника альдегидов может, кроме того, объяснить и влияние сорта винограда на качество мадер.

При мадеризации виноматериалов, содержащих сахар, в сложение мадерных свойств вовлекаются продукты деградации сахаров, что ускоряет процесс формирования мадер. Однако продукты распада сахара положительно влияют лишь при их накоплении в определенном количестве. Дальнейшее углубление сахароаминной реакции может привести к появлению малажных тонов.

Экспериментальное подтверждение этому получено при длительной повторной обработке теплом мадер с доступом воздуха и без него, что привело к появлению сильного малажного тона. Торможение сахароаминной реакции диоксидом серы сохраняет в мадере после ее длительного нагревания мадерные свойства.

Меланоидины могут проявлять свойства защитных коллоидов. Именно в этом их свойстве усматривают причину затруднений в осветлении и фильтрации вин, обработанных теплом. Эти затруднения могут быть устранены предварительной сульфи-

тацией вин (до нагревания). Диоксид серы, ингибируя сахароаминную реакцию, тем самым тормозит образование при нагревании веществ, затрудняющих фильтрацию, а также выделение в осадок взвешенных в вине частиц.

Поэтому диоксид серы как ингибитор может быть использован для управления сахароаминной реакцией, регулирования путем применения тех или иных доз его глубины прохождения реакции. Так, при внесении в вино диоксида серы 200—300 мг/дм^3 обеспечивается сохранение в течение 30 сут первоначального цвета и вкуса вина в процессе его нагревания при 65—70 °С. Тепловая обработка столовых полусладких и десертных вин, содержащих диоксида серы 200 мг/дм^3 и более, приводит к появлению у них нового, не свойственного им тона сотернских десертных вин, который по мере увеличения доз диоксида серы становится более заметным.

Реакция меланоидинообразования проходит на разных этапах получения вина (образование, старение, отмирание вина), изготовления коньяка (при дистилляции виноматериалов, выдержке коньячных спиртов, приготовлении колера) и шампанского. Технологические приемы, связанные с нагреванием (например, мадеризация, тепловая обработка крепких и десертных вин, сусла, мезги и др.), значительно интенсифицируют реакцию. Цвет, вкус, аромат подвергшихся нагреванию продуктов будет определяться глубиной прохождения реакции меланоидинообразования. При глубокопрошедшей реакции аромат смеси в основном будет определяться продуктами, образующимися из сахаров. Последнее наблюдается при получении концентрированного сусла, а также полуфабрикатов, используемых при изготовлении некоторых типов вин, например марсалы, малаги (котто, арропе и др.).

Глубоко зашедшая реакция меланоидинообразования может быть причиной изменения первоначального характера вина, что и происходит при его длительной выдержке в процессе старения и отмирания.

Другие физико-химические и биохимические процессы

В технологии вина важное место наряду с изложенными занимают следующие физико-химические и биохимические процессы: этерификация, распад, конденсация, полимеризация и др.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ

Сложные эфиры — продукты взаимодействия спиртов и кислот — образуются в винах двумя путями: биологическим — в результате синтеза дрожжами в процессе брожения либо бактериями (этилацетат, этиллактат и др.); химическим — в результате выдержки и обработки вина. Небольшие количества эфиров содержатся в винограде и могут переходить в вино.

Биологическим путем образуются главным образом нейтральные сложные эфиры, химическая этерификация приводит в первую очередь к синтезу кислых эфиров (этилтартрат, этилсукцинат и др.).

Процесс этерификации проходит очень медленно и ограниченно. Он становится ощутимо заметным лишь по истечении многих месяцев. Скорость этерификации зависит от количества реагируемых кислоты и спирта, их свойств, температуры. В винах типа херес она в 1,6—6 раз выше, чем в столовых сухих винах. В связи с тем что в винах содержатся наибольшие количества этанола и уксусной кислоты, в составе эфиров вина преобладает этилацетат.

Образование сложных эфиров возможно при взаимодействии ацетил-КоА и спирта. Ацетил-КоА получается при активации уксусной кислоты с АТР или с кетокислотой (например, пировиноградной) при ее окислительном декарбоксилировании. Если в реакции участвует кислота с большей молекулярной массой, образуется ацил-КоА, при взаимодействии которого со спиртами синтезируются более высокомолекулярные эфиры.

В процессе брожения количество эфиров возрастает до максимума на третий день брожения, а затем падает. Добавление к среде насыщенных жирных кислот (C_{14}—C_{18}) стимулирует образование сложных эфиров, а ненасыщенных (C_{18-1}; C_{18-2}) — подавляет.

Образование эфиров при брожении не зависит от присутствия или отсутствия в среде соответствующей кислоты. Синтез каждого эфира осуществляется специфической ферментной системой. В разных сбраживаемых системах не наблюдается корреляционной зависимости между образованием эфиров и накоплением биомассы. Так, дрожжи S. cerevisiae образуют больше сложных эфиров, чем S. uvarum, а S. oviformis — больше (в основном за счет этилацетата), чем S. vini. Последние к тому же выделяют большие количества этилкапроната и этилкаприлата.

В относительно больших количествах при брожении образуются моно- и диэтиловые эфиры винной, яблочной и янтарной кислот. При прохождении в винах яблочно-молочнокислого брожения в них может накапливаться этиллактата до 100—200 мг/дм^3.

Сложных эфиров жирных кислот от C_4 до C_{20} в винах обнаружено мало, что связано с незначительным содержанием этих кислот. Из-за низкого содержания высших спиртов в винах количество их эфиров также значительно ниже, чем этиловых.

В процессе созревания и особенно старения происходит постепенная этерификация органических кислот этиловым спиртом. По скорости убывания процесса этерификации основные кислоты вина можно разместить в следующем порядке: янтарная, яблочная, молочная, винная, лимонная, уксусная.

Таблица 54

Возраст вина	Соотношение между фактическим (a) и предельным (e) количеством эфиров	
	минимум и максимум a/e	среднее a/e
От 22 до 43 лет	0,73—0,79	0,75
От 6 до 10 лет	0,57—0,71	0,66
От 4 до 5 лет	0,59—0,73	0,64
3 года	0,49—0,67	0,62
2 года	0,50—0,65	0,56
8 мес	0,28—0,38	0,34

Многоосновные кислоты образуют преимущественно кислые эфиры. Количество эфиров особенно заметно увеличивается в течение первых двух лет выдержки вина. Однако реакция этерификации в дальнейшем не достигает своего предела (теоретически возможного содержания) и даже в старых винах (50-летнего возраста) накапливается примерно $^3/_4$ возможного количества эфиров. Отношение всего количества эфиров к предельному количеству, вычисленному по формуле Бертло (соотношение a/e), может служить показателем возраста вина (табл. 54).

При выдержке вина наряду с этерификацией происходит деэтерификация, а также реакция переэтерификации. При избытке в винах аммиака эфиры могут взаимодействовать с ними, образуя амиды. Так, например, может синтезироваться ацетамид, с содержанием которого в винах связывают появление мышиного тона.

РАСПАД

Процессы распада проходят на всех этапах получения вина и заметно влияют на его сложение. Эти процессы могут проходить как ферментативным, так и химическим путем. Наиболее известны в виноделии гидролитические процессы, дегидратация, дезаминирование, декарбоксилирование, автолиз.

Гидролитические процессы. Эти процессы наиболее активно проходят в начале стадии образования вина. Хотя гидролиз ряда составных веществ ягоды может идти под действием кислот винограда, все же основная роль в этом процессе принадлежит ферментам. В сусле благодаря наличию β-фруктофуранозидазы после раздавливания ягоды винограда происходит инверсия сахарозы. Пектолитические ферменты вызывают распад пектиновых веществ с выделением метилового спирта и образованием галактуроновых кислот. В результате этого в дальнейшем облегчается проведение ряда технологических операций — пресс-

сования, отстаивания сусла. Поскольку активность пектолитических ферментов винограда не очень высока, для ускорения гидролиза пектиновых веществ в мезге и сусле на практике используются пектолитические ферментные препараты. Применение их позволяет увеличить и ускорить выделение сока, снизить его вязкость, улучшить процесс фильтрации и осветления сусла. Выход сусла в среднем может повыситься на 1—3%. Кроме того, в результате разрушения пектинов и изменения вязкости сусла создаются благоприятные условия для более полного перехода содержащихся в клетках кожицы и ягоды веществ, обусловливающих аромат, вкус и окраску вин. Дозы вводимого ферментного препарата устанавливаются исходя из его активности.

Гидролиз белков при обычных условиях выдержки вин происходит очень медленно. Не исключено, что на первых этапах созревания вина он может осуществляться ферментативным путем, в особенности при изготовлении некоторых типов специальных вин (шампанского, хереса). Ряд приемов, ускоряющих созревание вин (например, тепловая обработка при мягких режимах), способствует этому процессу.

Дегидратация. При pH вина дегидратация сахаров проходит самопроизвольно и приводит к образованию альдегидов фуранового ряда. При этом из пентоз образуется фурфурол, из метилпентоз — метилфурфурол, из гексоз — оксиметилфурфурол. Металлы (например, Fe), фосфаты и некоторые органические кислоты (например, винная, лимонная, яблочная) катализируют эту реакцию.

Наиболее легко из сахаров распадаются пентозы, причем ксилоза быстрее, чем арабиноза. Гексозы более устойчивы, фруктоза дегидратируется легче глюкозы. Возникшие фурановые альдегиды довольно быстро подвергаются самопроизвольной конденсации с образованием темноокрашенных продуктов, обладающих максимумом поглощения света при длине волны 280 нм. Наиболее интенсивно реакции дегидратации протекают при тепловой обработке вин и особенно во время кипячения вина в процессе его дистилляции при получении коньячного спирта.

Дегидратация сахаров при нагревании из растворов приводит к образованию различных темноокрашенных полимерных продуктов — карамелей, органических (в частности, гуминовых) кислот и других малоизученных соединений. Этот процесс получил название карамелизации. С ним связано получение колера, концентрированного сусла, специальных материалов арропе, котто (для малаги, марсалы) и других продуктов.

Дезаминирование и декарбоксилирование. В зависимости от условий прохождения эти реакции могут привести к образованию из аминокислот большого количества других безазотистых соединений. Так, в результате восстановительного дезаминиро-

вания аминокислот образуются жирные кислоты

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{+2H} R-CH_2-COOH+NH_3.$$

Гидролитическое дезаминирование аминокислот вызывает образование оксикислот

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{+H_2O} R-CHOH-COOH+NH_3.$$

При окислительном дезаминировании аминокислот возникают кетокислоты

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{+1/2O_2} R-CO-COOH+NH_3.$$

В данном случае реакция идет в два этапа через образование иминокислоты:

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{-2H} R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-COOH;$$

$$R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow{+H_2O} R-CO-COOH+NH_3.$$

В результате последующего декарбоксилирования из кетокислоты может образоваться альдегид.

В процессе созревания и старения вина аминокислоты участвуют во многих процессах, оказывающих влияние на органолептические свойства вин. Наиболее важными из них являются карбониламинная реакция, а также распад аминокислот под действием растворенного в вине кислорода. Обе реакции приводят к дезаминированию и декарбоксилированию аминокислот. При этом образуются альдегиды, имеющие углеродный скелет исходной аминокислоты, но на один атом углерода меньше, а также ряд других соединений с карбонильной или оксигруппой. В первом случае аминокислоты реагируют с сахарами (сахароаминная реакция, реакция меланоидинообразования), с фенольными соединениями, альдегидами (карбониламинная реакция, реакция меланоидинообразования). Распад аминокислот при брожении, хересовании и шампанизации приводит к образованию высших спиртов, серусодержащих летучих соединений. В винах найдены диметилсульфид, метиональ, метилмеркаптан, этилмеркаптан, бутилмеркаптан, диэтилсульфид, диметилсульфид, 3-метилмио-1-пропанол. Считают, что с SH-группами меркаптанов связан специфический тон шампанского. Наличием тиамина и тиаминдифосфата объясняют дрожжевой тон.

При деградации тиамина возникают новые, сильно пахнущие вещества: 4-метил-5-винилтиазол, 4-метил-5-оксиэтилтиазол, 1-метил-бицикло-2,4-дитио-8-кетооктан.

Автолиз. Процесс распада дрожжевой клетки под действием ее гидролитических ферментов играет важную роль в технологии многих типов вин (шампанского, хереса и др.). Его причиной является нарушение клеточного обмена из-за отсутствия в среде кислорода, сбраживаемых сахаров, накопления в ней метаболитов дрожжей. В результате потери защитных функций клеточных мембран происходит нерегулируемое действие протеолитических ферментов (протеиназ, пептидаз), нарушаются координационная связь и клеточная регуляция других ферментов, разрушаются внутриклеточные органеллы, идет распад цитоплазматических комплексов белков с липидами и полисахаридами. Клетка уменьшается в размере, меняет форму и разрушается.

Время распада клетки определяется ее генетическими и структурными особенностями, физиологическим состоянием, а также составом среды, pH, температурой. При автолизе в вино выделяются дрожжевыми клетками ферменты (протеолитические, гидролитические, дегидрогеназы), азотистые вещества (белки, пептиды, аминокислоты, нуклеиновые кислоты), полисахариды, липиды, фосфорные соединения, эфиры, терпеноиды и др. Эти продукты активно участвуют в процессах, проходящих в винах при формировании их аромата и вкуса. Считают, что ферментативные процессы могут проходить не только за счет выделившихся в вино ферментов, но имеют место и внутри самой автолизирующейся клетки, в ее цитоплазме и на отдельных органоидах. В этом случае клетки являются центрами ферментативных реакций в вине. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что активность ряда ферментов в дрожжевой клетке в вине может сохраняться в течение двух-трех лет.

КОНДЕНСАЦИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ

Реакции конденсации, полимеризации имеют место на всех этапах получения вин. Химизм этих процессов в винах еще мало изучен, хотя глубина и направленность их прохождения во многом определяют органолептические качества вина, его окраску, стабильность. Так, в период брожения процессы конденсации приводят к образованию многих вторичных продуктов, реакции полимеризации и образования комплексов занимают важное место среди процессов при выдержке и обработке вин. Такие комплексы, как танино-белковые, углеводобелковые, углеводобелковофенольные, липидоуглеводобелковые, во многом определяют стабильность вин, приводят к коллоидным помутнениям.

Конденсация и полимеризация фенольных веществ происходят практически на всех этапах изготовления вина: от перера-

Таблица 55

Возраст вина, лет	Общее содержание фенольных веществ, г/дм³	Катехины	Галлокатехины	Катехингаллаты	Продукты превращения катехинов и галлокатехинов	
					диализующиеся	недиализующиеся
3	2,55	8,0	1,50	2,5	53,40	34,6
5	1,87	3,5	0,55	1,9	59,85	34,2
10	2,25	4,0	0,20	1,4	55,70	38,7
27	0,80	0,5	0	0	68,00	31,5
59	0,53	0	0	0	59,90	40,1

ботки винограда до отмирания. Поскольку катехины обладают большой склонностью к окислительной конденсации, то уже к концу стадии формирования вина они начинают образовывать комплексы. В дальнейшем при созревании и старении вин из катехинов в первую очередь окисляются галлокатехин и катехингаллат; (+)-катехин наиболее устойчив. В зависимости от типа вина, исходного количества катехинов, условий выдержки и других причин свободные катехины в винах постепенно исчезают. Содержание в винах катехинов и продуктов их превращения в зависимости от продолжительности выдержки вина показано в табл. 55 (в %).

Окисление катехинов сопровождается как их конденсацией с образованием веществ с большой молекулярной массой, так и разрушением до диоксида углерода и воды. Продукты окислительной конденсации могут быть разделены по молекулярной массе путем диализа. Из данных табл. 55 видно, что при выдержке вина содержание недиализующихся продуктов превращения катехинов имеет тенденцию к увеличению. Окисленные высококонденсированные продукты постепенно выпадают в осадок. Это, по-видимому, основной путь превращений катехинов при выдержке вина.

Другой путь — это взаимодействие катехинов с азотистыми веществами. Свободные катехины с белками, в том числе с желатином, непосредственно не реагируют. По мере конденсации, когда происходит снижение флюроглюцинового числа, способность их к взаимодействию с белками возрастает. Так, если при флюроглюциновом числе 15 катехины осаждаются желатином частично, то при 10 — уже полностью.

Таким образом, конденсированные катехины, взаимодействуя с белками в процессе созревания и старения вина, постепенно выпадают в осадок. Если эта реакция проходит медленно, то вино остается прозрачным. При более интенсивном ее течении, особенно в присутствии солей железа, наступает помутнение вина под названием железный касс.

Катехины и продукты их конденсации реагируют с другими азотистыми веществами, в частности с аминокислотами, а также с органическими кислотами, альдегидами, некоторыми металлами (Fe, Ca, K и др.), сернистой кислотой, механизм реакций с которыми слабо изучен. Эти реакции приводят к образованию труднорастворимых соединений, способных выделяться в осадок.

Превращения катехинов при хранении вин в обычных условиях, как правило, протекают медленно. При некоторых ускоренных методах обработки (особенно при тепловой) они проходят довольно быстро. Так, при нагревании вина с доступом воздуха за 10 сут полностью исчезает (±)-галлокатехин, содержание остальных катехинов также уменьшается и к 20 сут в вине остаются только небольшие количества (—)-галлокатехина и (+)-катехина.

При созревании и старении вина антоцианы также образуют полимеры. Этот процесс проходит в вине независимо от содержания кислорода, хотя ускоряется при его присутствии. В двухтрехлетнем красном вине свободных антоцианов практически нет, все они находятся в виде полимеров, однако степень их полимеризации различна. Если в молодых винах 75% продуктов полимеризации антоцианов диализуется, то в старых красных винах — всего лишь около 30%. Высококонденсированные полимеры постепенно выпадают в осадок, в результате чего окраска вина ослабляется. Установлено, что при взаимодействии с ацетальдегидом, всегда присутствующим в винах, антоцианы также образуют труднорастворимые осадки.

Лейкоантоцианидины превращаются в полимеры уже при созревании винограда и в вине находятся большей частью в полимерной форме. Такая форма, по-видимому, относительно устойчива, так как при созревании и старении вина заметного снижения количества этих полимеров пока не обнаружено. Однако методы определения содержания лейкоантоцианов в вине еще недостаточно надежны, чтобы можно было более определенно говорить о путях их превращений.

О превращении флавонов и флаванолов известно мало. По-видимому, они, так же как катехины и антоцианы, подвергаются полимеризации, и в итоге большинство их выпадает в осадок.

Полагают, что полимерные осадки полифенолов вина могут функционировать в качестве компонентов окислительно-восстановительной системы хинон⇌фенол, а также действовать в типичных для хинонов реакциях присоединения, постепенно извлекая из вина вещества, способные включаться в реакцию (аминокислоты, альдегиды, пептиды и др.) и выступать активными абсорбентами. Имея в составе молекул большое число гидроксильных групп, полимерные осадки способны за счет образования водородных связей удерживать на своей поверхности и в своем объеме лиофильные вещества. Следовательно, полимерные осадки полифенолов играют довольно активную роль в развитии вин, в особенности молодых.

Исследования спектров электромагнитного резонанса вин разного возраста позволили установить, что вероятность появления свободных радикалов на высоком уровне в их экстрактах сохраняется при созревании и старении вин. Старые вина так же богаты донорами свободных радикалов, как и молодые. При этом между спектрами электромагнитного резонанса молодого и старого вина нет существенной разницы. Несмотря на то что природа свободных радикалов еще полностью не выяснена, полагают, что вино почти всегда обладает потенциальной возможностью их образования, т. е. в нем имеются все условия для химического взаимодействия между полифенольными полимерами винного осадка и веществами, содержащимися в вине.

Структура танинов в процессе созревания и старения вина значительно меняется. При этом важное место занимает окислительная конденсация их, усиливающая собственный цвет танинов. Обычно в первый период созревания некоторые вина с высокой концентрацией танинов имеют тенденцию к усилению окраски, а в винах, богатых антоцианами, интенсивность ее снижается. В окраске старых вин, практически не содержащих антоцианов, танины имеют определяющее значение.

Белки активно реагируют с продуктами конденсации катехинов. Эта реакция приводит к образованию танино-белковых соединений (танатов), которые постепенно выделяются в осадок и вино мутнеет. Образование танино-белковых соединений катализируется ионами трехвалентного железа. Выделившийся осадок содержит от 30 до 60% белковых веществ, а также фенольные соединения, полисахариды, минеральные вещества (Fe, Ca, Cu и др.). Механизм образования танино-белковых соединений при созревании и старении вин еще окончательно не установлен. Одни ученые, например, считают, что он, вероятно, сходен с механизмом оклейки вин, при которой белковые вещества, вносимые в вина (например, желатин) и заряженные положительно в кислом растворе, под действием полифенолов превращаются в новый «коллоид», заряженный отрицательно. Этот «коллоид» остается в растворенном состоянии в прозрачном растворе, если последний не содержит солей металлов. В присутствии солей металлов он образует помутнения и осадки. Состав осадков непостоянен, соотношение между полифенольной и белковой частями довольно разнообразно и зависит от количества применяемых веществ, pH, температуры и других факторов.

Другие ученые считают, что при оклейке происходит химическое взаимодействие полифенолов и белков. При этом желатин рассматривается как поливалентное основание, все валентности которого не могут быть одновременно замещены фенольными соединениями. Этим обстоятельством объясняют непостоянство состава танатов. Роль поливалентных металлов в данном случае состоит в том, что они способствуют образованию танатов с большой молекулярной массой. Такие танаты содержат белок,

фенольные соединения, металл. Поскольку танаты белковых веществ не обладают постоянным составом, их изоэлектрическая точка также непостоянна.

В последнее время появилось представление о механизме оклейки, базирующееся на экспериментальных данных, полученных при использовании модельной системы виноградный альбумин — эномеланин. Установлено, что в эномеланине вследствие его малой растворимости в вине и неоднородности в размещении по макромолекуле ионогенных и недиссоциированных функциональных групп возникают поперечные структуры, обусловленные взаимодействием через катионы многовалентных металлов и межмолекулярные водородные связи. Поверхности надмолекулярных образований эномеланина содержат области с локальными значениями ξ-потенциала, отличающимися как по абсолютной величине, так и по знаку от суммарного значения ξ-потенциала всей частицы. Это приводит к прохождению как неспецифического, так и специфического ионно-электростатического взаимодействия пигмента соответственно с противоположно и одинаково заряженными коллоидными компонентами вина. Адсорбция взвешенных частиц происходит в отдельных адсорбционно-активных участках поверхности надмолекулярных образований эномеланина, что приводит к появлению не связанных между собой агрегатов, способных укрупняться в еще более крупные «мостиковые» агрегаты и седиментировать. Способность к дальнейшему агрегатированию зависит от заряда и размера отдельного агрегата, что, например, при взаимодействии пигмента с белком определяется их молярным соотношением. При избытке глобулярного белка обеспечивается образование отдельных агрегатов с низкой величиной суммарного заряда, что благоприятствует их легкой агрегации и быстрому осаждению в дальнейшем.

Установленные закономерности в определенной мере оказались справедливыми и для процессов удаления эномеланином из вина других природных макромолекул (полисахариды, липиды), а также более грубых дисперсных частиц, принимающих участие в возникновении помутнений вин.

Возникновение коллоидных помутнений в винах может явиться следствием взаимодействия полисахаридов, белков, полифенолов и образования высокомолекулярного комплекса, включающего эти соединения. Важная роль в его появлении отводится оксипролину, серину, эпикатехину, *цис*-коричной и хлорогеновой кислотам, а также арабинозе и галактозе. Полагают, что белково-полисахаридные комплексы могут образовываться в виноградном соке и винах благодаря арабинозидоксипролиновому мостику. Наличие таких связей обнаружено в гликопротеинах или протеогликанах высших растений. В галактозе такие комплексы образуются через галактозил — серин. Белково-полисахаридный комплекс может связываться с фенолокислотами (*цис*-коричной, феруловой). При окислительной конденса-

ции двух молекул феруловой кислоты, ассоциированных с полисахаридами, происходят «сшивка» молекул полисахаридов и снижение их растворимости в воде, что приводит к коллоидным помутнениям.

В таких реакциях могут принимать участие и другие фенолкарбоновые кислоты, участие которых в данных процессах определяется их количеством. По мере выделения в осадок той или иной фенолкарбоновой кислоты, связанной с комплексами белок — полисахарид, на смену ей приходит другая менее реакционноспособная фенолокислота.

Таким образом, процессы конденсации, полимеризации, агрегатирования зачастую приводят к появлению коллоидных помутнений, которые условно разделяют на белковые, полифенольные, углеводные, липидные. Химизм их образования еще полностью не изучен, не может быть объяснен должным образом ни одной из существующих точек зрения. Очевидным является то, что в чистом виде каждый вид помутнений практически не встречается.

Глава 15. ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ КАЧЕСТВ ВИН

В сложении аромата, букета и вкуса вина принимают участие соединения, входящие в состав винограда, а также образующиеся в процессе брожения, специальной обработки и выдержки вин.

В молодых винах основное влияние на формирование органолептических качеств оказывают вещества винограда и продукты, появляющиеся в процессе брожения. Специфический аромат и вкус выдержанным и специальным винам придают главным образом соединения, образующиеся при обработке и выдержке вин в результате сложных химических и биохимических реакций. Направление и глубина этих реакций определяются технологией изготовляемого вина, его типом. В таких винах наряду с веществами, перешедшими в них из винограда, накапливаются новые, не содержащиеся в них соединения, которые могут полностью затушевывать сортовой аромат винограда и придавать им новые специфические оттенки.

Формирование аромата и букета

В винограде и вине идентифицировано значительное число соединений, участвующих в сложении аромата, букета и вкуса вин. Но несмотря на несомненные успехи, наши знания в этой области еще ограниченны. Причина заключается в том, что многие из обнаруженных веществ содержатся в винах в количествах ниже их пороговой концентрации, недостаточна еще и сама их количественная характеристика как в части содержания, так и влияния на аромат, не всегда имеется возможность связать те или иные органолептические ощущения с конкретным веществом, мало данных о взаимном влиянии этих веществ в смеси.

Существует определенная связь между химической структурой вещества, его вкусом и ароматом. Она не носит закономерного характера, в природе имеются соединения, однородные по химической структуре, но с разным запахом (например, гераниол и нерол), и, напротив, одинаково пахнущие вещества могут быть различны по химическому строению (например, цитраль и β-фенилвалериановый альдегид, обладающие лимонным запахом).

Восприятие аромата человеком связано с действием осмофорных групп веществ на рецепторы, расположенные в обонятельных клетках носовой полости. Таких осмофорных групп в молекулах пахучих веществ выявлено 18. Считают, что в винах осмофорными являются спиртовая, альдегидная, кетонная, сложноэфирная, кислотная, лактонная, фенольная и аминная функциональные группы. Восприятие аромата человеком зависит от концентрации вещества. Это связано с тем, что пахучие химические соединения в разбавленном состоянии поступают очень медленно в органы обоняния и требуется много времени для восприятия запаха. Из концентрированного раствора насыщенные пары пахучего вещества поступают в органы обоняния в больших количествах. Таким образом объясняют, например, весьма неприятный запах концентрированного индола (триптофола) и его тонкий приятный аромат в малых концентрациях. Разбавленные растворы октилового, нонилового и децилового спиртов приобретают запах розы, фиалки, апельсиновых и мандариновых корок.

Аналогичная картина наблюдается и у низших гомологов алифатических спиртов. Так, в неразбавленном состоянии спирты от C_1 до C_5 имеют острый удушливый запах. При разбавлении спиртов водой этот запах исчезает (за исключением уксусного альдегида), у муравьиного, пропионового, масляного и валерианового альдегидов появляется (особенно у валерианового) приятный оттенок. Смесь альдегидов жирного ряда имеет приятный фруктовый тон различных оттенков.

Запах вещества также зависит от его строения, места расположения осмофорных групп, молекулярной массы. Так, в ароматических спиртах расположение гидроксильной группы в боковой цепи обеспечивает им более приятный запах, чем в алифатических. Например, для β-фенилэтанола и *n*-оксифенилэтанола характерен запах розы. В зависимости от положения гидроксильных групп вторичные и третичные спирты отличаются по запаху от нормальных и изомерных первичных спиртов. Такое отличие наблюдается, например, у первичного и вторичного бутиловых спиртов и метилэтилкарбинола. Запахом обладают спирты только с одной гидроксильной группой, спирты с двумя

и тремя группами (этиленгликоль, глицерин) запаха не имеют.

С удлинением углеродной цепи у алифатических спиртов и альдегидов их аромат становится более приятным. Так, у бутиловых и амиловых спиртов и их изомеров — резкий неприятный запах, у более высокомолекулярных, например гексилового, гептилового, октилового, нонилового и децилового, он сравнительно более приятный, с цветочными тонами при сильном разбавлении. Аромат альдегидов C_6—C_8 более интенсивный, чем у C_1—C_5. Он очень приятен у эфиров высших жирных кислот (этилкапроната, этилкаприлата, этилкаприната, этилпеларгоната).

Значительное влияние на аромат оказывает разветвление углеродной цепи, особенно наличие третичных атомов углерода. В этом случае обнаруживается более свежий и сильный запах, как, например, в случае миристинового слабопахнущего альдегида и его сильнопахнущего изомера с тремя третичными атомами углерода.

Наличие двойных и тройных связей в цепи и их расположение также влияют на запах вещества. Так, акролеин ($CH_2=CH—CHO$) обладает очень острым запахом, у кротонового альдегида с большей молекулярной массой ($CH_2—CH=CH—CHO$) эта острота выражена слабее.

Эфирная связь делает более ярким фруктовый аромат. Сложным эфирам высших жирных кислот с двумя химическими связями присущ нежный аромат. С их наличием (эфиры линолевой и линоленовой кислот) некоторые исследователи связывают подсолнечный тон в шампанском. Эфиры сивушных спиртов (бутилацетат, амилацетат, гексилацетат, гексилбутират, гептилацетат, изоамилкапронат, изоамилкаприлат, изобутиллаурат, изоамиллаурат, гексиллаурат, гексилмиристат) также имеют фруктовый и цветочный ароматы. Эфиры фенолокарбоновых кислот более пахучи, чем алифатических. Аромат терпеновых спиртов зависит от расположения спиртовой группы, стереоизомерии, например линалоол имеет запах ландыша, гераниол — розы.

В сложении аромата винограда, его специфических оттенков участвуют летучие соединения разного состава. Они в основном сосредоточены в кожице винограда и во внешних слоях мякоти и составляют эфирные масла винограда. В их состав входят углеводороды, спирты, терпеноиды, карбонильные соединения, жирные кислоты, сложные эфиры и др. (см. главы 2, 7—9). Содержание эфирных масел в винограде зависит от сорта, районов его произрастания, агротехники. Так, в мускатных сортах винограда, произрастающих в Крыму, было обнаружено эфирных масел 58,8 мг/кг, в Армении — 44,3 мг/кг. Общее их количество в процессе созревания винограда увеличивается.

В последние годы из эфирных масел винограда выделено 225—300 соединений, представителей углеводородов, кислот, спиртов, альдегидов, кетонов, эфиров, терпеноидов. В связи с

разной ролью в формировании аромата и вкуса вина их разделяют на две группы соединений:

вещества, содержащиеся в зрелых ягодах, переходящие без изменения в вино и обеспечивающие характерный сортовой аромат винограда, например мускатов, гибридных сортов (земляничный привкус);

вещества, содержащиеся в кожице и листьях, не обладающие характерным запахом и не влияющие на аромат винограда. Считают, что эта составная часть эфирных масел винограда, равно как и другие неизвестные вещества, способна претерпевать те или иные превращения в процессе брожения сусла, технологической обработки и выдержки вин и образовывать новые вещества, участвующие в сложении аромата вин. О природе этих соединений еще очень мало известно.

Из числа веществ, входящих в первую группу эфирных масел, важную роль отводят терпеноидам. Предположение о возможности их влияния на сортовые особенности аромата винограда было высказано А. М. Фроловым-Багреевым в 1951 г. Экспериментально терпеноиды были впервые выделены из сортов Мускат Александрийский и Мускат Фронтиньян. В эфирном масле этих сортов были идентифицированы линалоол, гераниол, терпениол и лимонен. Позже эти данные были уточнены и расширены. Теперь известно, что в составе терпеноидов разных сортов винограда могут содержаться мирцен, лимонен, α-кадинол, триенол, линалоол, гераниол, α-терпинеол, нерол, а также их оксиды — линолоолоксид, неролоксид, *цис*- и *транс*-линолоолоксиды. Среди терпеноидов обнаружены также сложные эфиры терпеновых спиртов и кислот ряда $C_{1—18}$, карбонильные соединения (от C_2 до C_{10}) и углеводороды терпенового ряда, β-геранилгликозиды. Последние могут подвергаться гидролизу под действием содержащейся в винограде β-глюкозидазы.

Терпеноиды определяют специфику аромата ряда сортов винограда. Так, мускатный тон зависит от наличия в винограде линалоола, гераниола, нерола, α-терпинеола.

В табл. 56 приведено содержание терпеновых соединений в эфирных маслах винограда сорта Мускат белый, произрастающего в Армении и Крыму (в мг/кг).

Приведенные данные свидетельствуют о более высоком содержании терпеновых спиртов в винограде, выращенном в

Таблица 56

Соединение	Армения	Крым	Соединение	Армения	Крым
Мирцен	1,14	0,52	Нерилилацетат	1,20	2,40
Лимонен	0,11	0,08	Геранилацетат	0,80	0,55
Линалоол	1,85	3,25	Нерол	2,25	3,80
α-Терпинеол	1,15	0,75	Гераниол	0,48	0,75

Крыму, что является причиной более выраженного мускатного тона в крымских мускатных винах.

Содержание общих терпенов в мускатных сортах винограда варьирует от 0,8 до 3,3 мг/дм³ при среднем значении 2 мг/дм³. Входящие в их состав терпеноиды находятся в количествах, лежащих в пределах их пороговой концентрации, что говорит об их участии в формировании мускатного тона (особенно линалоол и гераниол). Экспериментально доказано, что смесь восьми терпеноидов в концентрациях, близких к их содержанию в винограде, довольно точно воспроизводит аромат муската, причем значительно ярче каждого взятого компонента в отдельности.

В винограде терпенов больше, чем в соке. При прессовании винограда в присутствии кислорода и изготовлении вина могут образовываться окислы терпеновых спиртов, в частности линалоола, что приводит к снижению мускатного тона в винах. В сортах винограда, содержащих меньшие количества терпеновых соединений, мускатный тон может обнаруживаться очень слабо, либо совсем не быть, либо вместо него могут появляться другие характерные оттенки в аромате. Так, в немускатных, но имеющих свой специфический аромат сортах винограда (например, Рислинг, Сильванер, Каберне, Гевюрцтраминер), обнаружены те же группы терпеноидов, что и в мускатных. Однако количество их значительно ниже (0,2 мг/дм³). Считают несомненным их участие в сложении специфического аромата этих сортов винограда, но это участие проявляется в связи с малым их содержанием не так, как у мускатных сортов.

Сорта, имеющие слабо выраженный аромат (Совиньон, Мюскадель) содержат те же терпеноиды, что и мускатные, но в еще меньших количествах (0,05 мг/дм³). Установлено, что во всех сортах винограда, не имеющих выраженного аромата, терпеновые соединения отсутствуют совсем либо обнаруживаются в следах.

Из числа других классов соединений, входящих в состав эфирных масел винограда, характерным ароматом обладают представители сложных эфиров, ацеталей, альдегидов и др.

Сложные эфиры алифатических терпеновых спиртов обладают спиртовым запахом. Наибольшее значение из них имеют эфиры уксусной кислоты (линалилацетат, геранилацетат, терпенилацетат). Эти эфиры были найдены в винных сортах винограда и мускатных винах. Сложные эфиры алифатических кислот и спиртов имеют, как правило, фруктово-ягодный запах. У содержащегося в наибольших количествах в винах этилацетата этот тон выражен слабо. Интересным цветочно-фруктовым ароматом обладают сложные эфиры муравьиной, уксусной кислот и ароматических спиртов. Высшие спирты, содержащиеся в винах, также участвуют в процессах этерификации, однако содержание их эфиров значительно ниже, чем этиловых. Из числа таких эфиров в винах и шампанском обнаружены в небольших количествах бутиловые, амиловые, гексиловые и гептиловые эфиры уксусной и других жирных кислот.

Особый интерес представляют эфиры фенилуксусной кислоты, обладающие медовым запахом. Бензилацетат в сильном разбавлении имеет запах жасмина, фенилэтилацетат — запах розы, этиллинолеат — цветочные тона. Эти эфиры найдены в эфирных маслах винных сортов винограда и переходят в вино. Они могут также образовываться при брожении. Метиловый эфир антраниловой кислоты (метилантранилат) обусловливает специфический земляничный тон гибридных сортов винограда.

В составе алифатических альдегидов винограда больше всего содержится уксусного альдегида и его гомологов (пропилового, масляного, валерианового альдегидов), а также гексеналя, гексаналя, *цис*- и *транс*-гексеналя. Эти альдегиды обладают в основном острым запахом (особенно уксусный), который при разбавлении ослабевает и приобретает фруктовый тон. В мускатных сортах обнаружен цитраль, участвующий в сложении мускатного аромата.

В процессе брожения содержание алифатических альдегидов и кетонов значительно возрастает. Если брожение прошло нормально, то количество образовавшегося уксусного альдегида незначительно, большая его часть восстанавливается в этанол, значительно меньшая является источником образования вторичных продуктов. В крепких и десертных винах содержится больше альдегидов, поскольку брожение проходит в короткий срок и образовавшиеся альдегиды не успевают претерпеть тех изменений, какие происходят при полном сбраживании сахаров (восстановление уксусного альдегида в спирт, образование вторичных продуктов).

В сухих винах содержатся более высокомолекулярные альдегиды, способные придать аромату вина плодовые оттенки. При выдержке количество их не увеличивается. Специальные технологические приемы обусловливают значительный рост содержания альдегидов в отдельных типах вин. Так, особенно много их в винах типа мадера и херес (до 600 мг/дм³). В кахетинских винах, а также в винах, выдержанных в бочках, содержатся ароматические альдегиды (ванилин, сиреневый, синаповый, конифериловый), извлекаемые из твердых частей винограда ягоды и древесины дуба.

Содержащиеся в винах фенилацетальдегид, *п*-оксибензальдегид и коричный альдегид образуются из сахаров в процессе брожения, а также из фенилаланина и могут влиять на аромат.

Количество альдегидов фуранового ряда (фурфурола, метилфурфурола, оксиметилфурфурола) в десертных и крепких винах выше и может достигать (особенно после тепловой обработки) 50 мг/дм³ и более (при пороговой концентрации до 10 мг/дм³). С ними связывают специфический тон корки ржаного хлеба. Существует и другое мнение, что этот тон обусловлен

альдегидами алифатического ряда с числом атомов углерода в молекуле C_3—C_5.

Основными кетонами винограда и вина являются ацетоин, диацетил, ацетон, α- и β-ионон. В небольших количествах в винограде найдены 2-бутанон, 2-пентанон, 3-пентанон, 2,3-бутадион, 2-гептанон, метилэтилкетон, ацетофенон, бензофенон.

Повышенное количество диацетила в белых (0,8—0,9 мг/дм³) и красных (больше 1,8 мг/дм³) винах придают вину окисленный тон, в концентрации выше 2 мг/дм³ окисленный тон переходит в «мышиный» привкус. Содержание диацетила в винах составляет 0,2—3,0 мг/дм³, ацетоина 8,0—36,2 мг/дм³.

Альдегиды и кетоны, а также продукты их превращений образуют в биологических средах, в частности в винах, окислительно-восстановительные системы:

$$CH_3(CHOH)_2CH_3 \underset{+NADH+H^+}{\overset{\text{Бутиленгликоль}+\text{дегидрогеназа}+NAD^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{2,3-Бутиленгликоль}}{} \rightleftharpoons CH_3COCHOHCH_3 \underset{+NADH+H^+}{\overset{+NAD^+}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons CH_3(CO)_2CH_3.$$

Ацетоин; Ацетоинредуктаза+; Диацетил

В зависимости от активности действующих в этой системе ферментов преобладают те или иные продукты: например, при восстановительных процессах накапливаются 2,3-бутиленгликоль, в аэробных условиях — уксусный альдегид, диацетил, этилацетат, что может ухудшить качество вина.

Диацетил при дображивании виноматериалов восстанавливается под действием диацетилредуктазы винных дрожжей в ацетон. Этим можно объяснить используемый в ряде стран (США, Англия) технологический прием удаления из пива избытка диацетила активными дрожжами или ферментными препаратами, содержащими редуктазы. Эти препараты получают из дрожжей или бактерий. Использование таких приемов (либо других, например быстрого нагревания пива в течение 4 мин при 80 °С или 15 мин при 60 °С с одновременным введением активных дрожжей и кизельгура) позволяет регулировать в продуктах содержание диацетила и тем самым влиять на качество готового продукта.

Нелетучие соединения (углеводы, фенольные, азотистые и другие вещества) не оказывают непосредственного влияния на аромат винограда и вина, однако продукты их превращений, образующиеся на всех этапах получения вин, играют важную роль в формировании букета. Образование таких продуктов и их влияние на органолептические качества вин рассмотрены в главах 12, 13, 14.

Таким образом, в сложении аромата винограда и вин принимает участие значительное число соединений. Большинство

из них создает определенный фон, на котором за счет других пахучих веществ проявляются те или иные характерные черты аромата, присущие определенным плодам (винограду, малине, яблокам, грушам) и сортам (мускаты, гибриды и др.).

При технологической переработке винограда на вино в процессе брожения сусло теряет присущий ему аромат и возникает новый аромат молодого вина. Такие потери сортового аромата происходят за счет уноса части эфирных масел с выделяющимся диоксидом углерода, их превращений во время брожения, появления новых соединений, которые входят в состав композиций аромата. Эти потери наибольшие при сбраживании сусла насухо, в десертных винах (мускаты и др.) сохраняется больше исходных компонентов эфирного масла винограда. В дальнейшем технолог использует набор сложившихся приемов, которые позволяют ему направленно формировать характерные особенности, отличающие один тип вина от другого. Набор технологических приемов призван ускорять или ингибировать определенный цикл химических реакций, которые проходят и в естественных условиях на всех этапах изготовления вина. Образующиеся в результате реакций продукты в определенных количествах могут улучшать качество вин. Значительное содержание этих продуктов, обусловленное более глубоким прохождением реакций, приводит к постепенному ухудшению вина, чрезмерному его старению и отмиранию.

Следовательно, одни и те же основные процессы определяют состояние вина на всех этапах его получения. Следствием процессов является образование новых соединений, которые в совокупности с составными веществами винограда и продуктами, возникшими при образовании вина, формируют его аромат и вкус. Число таких соединений превышает 400 наименований. Выявление степени влияния каждого из них на органолептические показатели вин — сложная задача, поскольку то или иное вещество может проявлять себя неодинаково в чистом виде и смеси. Целесообразен в этой связи поиск суммарных показателей, а также «веществ — ключей», по которым можно было бы судить о типовых особенностях вин и происходящих в них качественных изменениях.

Работы, проведенные в Институте биохимии АН СССР им. А. Н. Баха, показали, что при формировании аромата вин продукты, образуемые дрожжами (этиловый и высшие спирты, альдегиды, алифатические эфиры), составляют фон аромата, присущий всем продуктам брожения. Специфический аромат разных типов вин обусловливается соединениями, которые образуются при использовании тех или иных технологических приемов в процессе изготовления вина. На основании имеющихся данных было определено значение разных соединений в образовании аромата. За основу были приняты «числа аромата», которые определялись как частное от деления концентрации вещества на его пороговую концентрацию (минимальное содержание веще-

Таблица 57

Класс соединений	Столовые вина		Крепленые вина			
	белые	красные	херес	мадера	портвейн	десертные
I группа — фон аромата						
Алифатические и ароматические спирты	44,1	28,6	22,4	28,2	22,3	13,4
Алифатические эфиры и кислоты	52,1	47,6	28,1	38,2	27,7	21,6
Алифатические карбонильные соединения	1,2	0,7	4,5	5,6	1,8	1,8
Итого	97,4	76,9	55,0	72,0	51,8	36,8
II группа — сортовой аромат						
Терпеноиды	3,5	4,4	5,8	1,9	8,2	29,1
III группа — аромат, обусловленный технологией						
Летучие фенолы	1,4	18,2	22,4	1,8	12,2	6,2
Лактоны алифатических кислот (C_6—C_{12})	0,4	0,2	0,6	22,4	0,6	0,6
Гетероциклические соединения (фураноны, пираноны)	0,3	0,3	16,2	2,7	27,2	27,3
Итого	5,6	23,1	45,0	28,8	48,2	63,2

ства, ощущаемое органами обоняния и вкуса). Если число аромата больше единицы, вещество способно участвовать в формировании аромата. Распределение чисел аромата (в %), суммированных по классам соединений, в основных типах вин приведено в табл. 57.

Данные табл. 57 указывают на то, что группа соединений, определяющих фон аромата, превалирует в столовых винах. Она значима и для других типов вин, однако специфику их аромата создают соединения, отнесенные ко II и III группам.

Попытки выявить эти соединения и определить степень их участия в сортовом аромате не только винограда, но и других плодов и ягод предпринимались давно. Так, было установлено, например, что ведущую роль в аромате черной смородины, как и мускатов, играют терпеноиды. Метиловый эфир антраниловой кислоты — метилантранилат — определяет специфические особенности аромата гибридных сортов винограда («лисий» привкус). Главными компонентами, определяющими специфику аромата яблок, являются эфиры — ацетаты, бутираты и капронаты таких спиртов, как бутиловый, изоамиловый и гексиловый, а также свободные неэтерифицированные спирты — гексанол, 2-метилбутанол-1, альдегиды и жирные кислоты.

В хересах найдены эфиры гидроксикислот, в частности этил-4-гидрооксибутират, обладающий специфическим запахом. Он может образовывать γ-бутиролактон, который в больших количествах содержится в хересе. Специфичным для хереса, полученного пленочным методом, является γ-лактон 4-гидроокси-5-кетогексановой кислоты. Он обладает приятным винным запахом хереса и назван солероном. Первые стадии синтеза солерона в хересе неизвестны. Предполагают, что позже он восстанавливается дрожжами в γ-лактон 4,5-дигидрооксигексановой кислоты. Оба лактона были обнаружены только в пленочном хересе. Заметное влияние оказывают на образование хересного тона летучие амины (см. главу 4).

Характерный тон корки хлеба токайских вин связывают с наличием фурфурола либо альдегидами жирного ряда (изомасляным и изовалериановым). В последнее время появились данные, согласно которым аромат токайских вин обусловлен содержанием 2-метилдитиометилфурана. Наличием гваякола объясняют посторонний аромат сухих белых вин. Концентрация его в здоровых винах обычно составляет 0,003—0,006 мг/дм^3, в дефектных 0,07—2,63 мг/дм^3. Порог чувствительности гваякола 0,02 мг/дм^3.

Согласно новым данным, веществами, ответственными за мышиный тон, являются 2-ацетилтетрагидропиридин и его иминотаутомер. Обе формы находятся в равновесии, обнаружены в числе продуктов меланоидиновой реакции в солоде и пиве. Их можно также получить при нагревании пролина. Считают, что присутствие этих соединений в винах с мышиным тоном свидетельствует о возможности их образования как биологическим путем, так и путем термической обработки. В здоровых винах или в винах, инфицированных микроорганизмами, которые не дают мышиный тон, 2-ацетилтетрагидропиридин не обнаружен.

Тухлый тон, появляющийся в винах, приписывают сероводороду, чесночный или луковичный — наличию меркаптанов, уксусный — содержанию этилацетата, диацетила, уксусной и молочной кислот, тон пробки — метилтетрагидронафталену, 2,4,6-трихлоранизолу, сесквитерпеновым продуктам, продуцируемым P. roquefortii, 2,3,4,6-тетрахлоранизолу и пентахлоранизолу. Тон герани вызывается наличием в винах 2-этоксигекса-3,5-диеном, травянистый тон — 3-изопропил-2-метоксипиразином и 3-этил-2-метоксипиразином.

Формирование вкуса

Основными характерными признаками вкуса вина являются крепость, кислотность, сладость, терпкость, полнота. Они обусловливаются в основном нелетучими веществами. Летучие со-

единения ответственны за сортовые особенности, специфические оттенки вкуса, крепость. Последний показатель определяется содержанием в винах этилового спирта и характеризуется различными степенями жгучести, избыток которой приводит к неприятным ощущениям. Наличие в вине спирта оказывает влияние на восприятие других вкусовых признаков, например сладости. Так, в вине после удаления спирта более остро воспринимается кислотность, в то же время присутствие его усиливает ощущение сладости сахаров.

Влияние химической структуры вещества на вкус менее изучено, чем на аромат. Так, кислый вкус в винах обусловливается кислотами и их кислыми солями и связан с концентрацией водородных ионов. Важное значение в образовании кислого вкуса принадлежит алифатическим оксикислотам (винной, яблочной, лимонной, молочной). Большинство других кислот вина содержится в количествах, лежащих ниже их пороговых концентраций. Некоторые кислоты (уксусная, масляная) имеют резкий «царапающий» горло вкус, с другими кислотами (глюконовая, слизевая, галактуроновая), напротив, связывают полноту вкуса вина.

Полнота вкуса вин определяется многими входящими в состав приведенного экстракта (без восстанавливающих сахаров) соединениями — углеводами, многоатомными спиртами, органическими кислотами, азотистыми, фенольными, минеральными веществами. Соотношение составных компонентов в приведенном экстракте показано ниже.

	В г/дм³	В % к общему количеству
Углеводы	5	22
Многоатомные спирты	4,5	20
Органические кислоты	8	32
Азотистые вещества	1,5	6
Фенольные соединения	2,5	10
Минеральные вещества	2,5	10
Итого экстрактивных веществ	24	100

Приведенные данные характеризуют средний состав экстрактивных веществ вина. Он может заметно колебаться в зависимости от типа вин. Так, в ординарных белых сухих столовых винах содержание приведенного экстракта составляет не менее 16 г/дм³, в марочных 18 г/дм³. Сладкий вкус вин обусловлен наличием в них моно- и дисахаридов — глюкозы, фруктозы, сахарозы. Сладкий вкус имеют также пентозы, некоторые аминокислоты, многоатомные спирты. Из числа последних глицерин в концентрации свыше 4 г/дм³ способен, помимо сладости, придавать винам приятную мягкость, поэтому бархатистость вкуса сотернских и токайских вин объясняют повышенным содержанием его.

Терпкий вкус вин обусловлен фенольными соединениями, главным образом танинами. Он определяется не только их количественным содержанием, но и степенью конденсации, окисленности (см. главу 3). Фенольные соединения характеризуют особенности вкусовых ощущений красных и некоторых типов белых вин (кахетинских), в которых их содержится в несколько раз больше, чем в обычных белых. В красных столовых и кахетинских винах общее количество экстрактивных веществ может достигать 30—35 г/дм³. Ощущение полноты вкуса зависит не только от количества входящих в состав экстракта компонентов, но и от их соотношения. Применяя разные технологические приемы (настаивание на мезге, купажирование, оклейку, термообработку и др.), технологи стремятся получить наиболее оптимальное соотношение составляющих экстракт веществ и обеспечить тем самым вкусовую гармонию вин. Отдельные оттенки во вкусе, присущие специальным типам вин (портвейну, мадере, хересу, токайским и др.), связаны с образованием в процессе их получения новых веществ, например продуктов карамелизации, лактонов, альдегидов, жирного ряда, эфиров и др.

Так, принято считать, что специфику вкуса портвейнов определяют содержащиеся в них 2-метоксифенол, дигидро-2-(3н)-фуронон, β-метил-γ-окталактон, цис-4-оксиметил-2-метил-1,3-диоксолан, этилпироглютамат и витиспаран, а специфический «подсолнечный» тон шампанского — SH-группы меркаптанов.

* *
*

Сложность химического состава вин, содержание в них в малых количествах многих веществ затрудняют выявление степени их участия в формировании органолептических качеств, нахождение критериев их объективной оценки. В последнее время в Советском Союзе и за рубежом заметный интерес появился к созданию методологических основ обработки результатов аналитических исследований вин в целях получения количественных соотношений между химическим составом и органолептическими показателями. Для этого применяются метод многофакторной регрессии и дискриминационный анализ. Задача заключается в объективном выборе лучшей линейной корреляции между одной или несколькими зависимыми (дегустационные оценки) и объяснительными вариантами (химический состав).

Результаты исследований, проведенных в Италии, показывают, что при статистическом анализе 47 образцов белых столовых вин, оценивавшихся по 40 аналитическим показателям, достаточно было знать только 7 из них для описания 60% дегустационных оценок. Знание 13 показателей позволяло охарактеризовать 85% дегустационных оценок.

В линейных уравнениях использовались следующие аналитические показатели (в %): изоамилацетат 10, этилкаприлат

9,2, каприновая кислота 8,2, этилкаприлат 8,1, капроновая кислота 6,5, этилкапронат 6,2, 2-фенилэтилацетат 5,6, 3-метил-1-бутанол 5, этиллаурат 4,2, каприловая кислота 3,9, 2-фенилэтиловый спирт 3,8; pH 3,6. Было отмечено, что качество исследовавшихся вин определялось в первом приближении увеличением содержания эфиров и жирных кислот с цепочкой средней длины и уменьшением количества изоамилового спирта.

Применительно к хересу в Молдавии (НПО «Яловены») методами математической статистики было доказано, что в наибольшей степени качество крепкого хереса коррелирует с содержанием диэтилсукцината, этилкаприлата, каприловой кислоты, изоамилацетата, этилацетата и др.

Продолжение подобных работ, их результаты могут позволить оперативнее осуществлять контроль за ходом формирования органолептических качеств вина и более направленно вести технологический процесс их изготовления.

Проблема получения типичных, особенно сухих столовых вин высокого качества, приобретает сейчас особо важное значение. Реализация ее требует комплексного подхода к технологии с максимальным использованием возможностей самого сырья, рациональным применением технологических приемов, ориентацией на физические методы и сокращение или исключение по возможности химических средств (в том числе снижение доз SO_2) воздействия на вино.

Такое комплексное решение должно быть направлено на улучшение сортимента винограда, его качества, рационализацию агротехники. Так, считается целесообразным культивирование сортов с низким содержанием аскорбиновой кислоты и малой активностью *о*-дифенолоксидазы, выведение сортов, обладающих, помимо стойкости к морозам, вредителям и болезням, способностью накапливать оптимальные количества кислот, азотистых, фенольных и других соединений, имеющих преобладающее соотношение фруктозы к глюкозе, повышенную активность гидролаз. Необходимо тщательно оберегать виноград от загрязнения после уборки, целесообразно проверять его на оксидазную активность, проводить сортировку с последующей раздельной переработкой здорового и поврежденного винограда. Максимально сокращая время доставки собранного урожая, полезно обеспечивать его охлаждение или применять углекислотную мацерацию. Необходимо стремиться сокращать дозы вводимого SO_2 на последующих этапах технологии. Снижению дозы диоксида серы на стадии дробления может способствовать сокращение контакта сока с твердыми частями винограда, предотвращение попадания листьев при машинной уборке, сульфитирование мезги и введение в нее дрожжевой разводки без длительного хранения сульфитированного сусла.

Рекомендуется применять щадящие способы дробления, вводить незначительные дозы SO_2 во время прессования, поскольку сильная сульфитация, проведенная позднее, приводит к на-

коплению альдегидов и кетоновых соединений и к образованию значительных количеств связанных стабильных форм SO_2. Используемая в некоторых странах корректировка сусла тиамином целесообразна только при недостатке витамина B_1 (виноград с гнилью и сильно обработанный SO_2). Рекомендуется отделять и дифференцированно обрабатывать сусло-самотек и сусло прессовых фракций, поскольку в суслах, полученных в конце прессования, связывается больше SO_2, чем в сусле-самотеке и сусле первого давления. На многих зарубежных предприятиях при сульфитировании сусла проводят расчет минимальной концентрации молекулярного SO_2, необходимой для подавления микроорганизмов с учетом pH сусла и содержания веществ, связывающих SO_2.

Снижение доз SO_2 достигают также комбинированным его использованием с нагреванием (пастеризацией). Нагревание вина повышает стерилизующий эффект молекулярного SO_2, диссоциируя связанный лабильно SO_2, увеличивая процентное содержание молекулярного SO_2 за счет смещения равновесия. Присутствие SO_2 при этом предотвращает также окисление. Количество единиц пастеризации определяется с учетом прозрачности сусла, его pH. Комбинирование нагревания и сульфитации сусла, помимо биологического эффекта, обеспечивает удаление части белковых веществ. Это очень важно для сусел, богатых азотистыми веществами, для удаления которых используют бентонит. Его применение в последнее время по возможности стремятся ограничить, поскольку он является потенциальным источником кальция и, следовательно, кальциевых помутнений вин.

Отстаивание сусла перед брожением рассматривается сейчас не только как операция, обеспечивающая путем седиментации взвешенных частиц его осветление. Она обеспечивает условия, что особенно важно, прохождения ферментативных процессов. Эти процессы приводят к гидролизу пектинов, белковых веществ, биополимеров.

Новые возможности к снижению общего содержания SO_2 в сусле на предферментативной стадии его обработки появились в связи с изменением взглядов на роль кислорода в этот период. Сейчас показано, что ОВ-процессы не только менее опасны для сусла, чем для вина, но и могут быть ему полезны. Данный факт должен учитываться технологом, и дальнейшие исследования в этом направлении необходимо продолжить.

Из сказанного следует, что вводить SO_2 в этот период целесообразно в минимальных дозах. Его высокое содержание в сусле стимулирует в дальнейшем образование дрожжами при брожении уксусного альдегида и кетокислот. В ряде зарубежных стран проводятся эксперименты в промышленном масштабе по производству белых вин без сульфитирования сусла. В Италии, например, испытан новый технологический режим производства Асти спуманте, предусматривающий охлаждение

виноматериалов после осветления и фильтрации до 0 °С в течение 4—5 дней без введения SO_2 с последующей задачей дрожжевой разводки, брожением до содержания 6% спирта, фильтрацией и выдержкой полусброженного сусла при —3 °С в течение 8 мес и добавлением 100 мг/дм^3 SO_2 на последней стадии производства. Такая технология позволяет получать игристые вина с минимальным содержанием свободного SO_2 и ацетальдегида.

В последнее время отчетливее проявляется интерес к естественным содержащимся в вине ингибиторам микробиологических и ОВ-процессов. Установлено, что устойчивость отдельных вин к изменениям, связанным с деятельностью дрожжей и микроорганизмов, оказалась обусловленной наличием в них мальвидин-3-глюкозида (красные вина) и других соединений.

На стадии брожения принципиальное значение имеет правильный выбор дрожжей, к которым в настоящее время предъявляется целый комплекс технологических требований: устойчивость к SO_2, низкому pH, спирту; низкая потребность в витаминах и кислороде; устойчивость к температуре брожения; обеспечение быстрого забраживания, беспенного брожения; удовлетворительная способность к потреблению сахаров; минимальное продуцирование SO_2 и H_2S, веществ, связывающих SO_2; совместимость с выбранным штаммом молочнокислых бактерий; обеспечение необходимого состава ароматических компонентов, органических кислот, глицерина. Обеспечение в одном штамме всех перечисленных качеств — задача селекции и генной инженерии.

Совершенствованию технологии и повышению качества вин способствует использование сухих обезвоженных, а также иммобилизованных дрожжей.

Для иммобилизации клеток используются сорбенты с развитой поверхностью — гели, стекло, полиэтилен, уголь, глинистые минералы, полунепроницаемые мембраны. Иммобилизованные на нерастворимых носителях клетки микроорганизмов сохраняют ферментативную активность и ультраструктурную организацию достаточно длительное время.

Сейчас доказана возможность ковалентной иммобилизации в гидрофильном сшитом полимере различных рас дрожжей и определены оптимальные параметры процесса иммобилизации. Установлено, что использование ковалентно иммобилизованных дрожжевых клеток значительно интенсифицирует процесс брожения (примерно в 2 раза) виноградного сусла и дает больший выход спирта — лучшие по качеству виноматериалы. Бродильная активность их сохраняется на протяжении длительного времени (18 мес и больше), в то время как в контрольных вариантах она снижалась после 5—6-кратного использования дрожжевых клеток (МТИПП).

Применение иммобилизованных дрожжей для шампанизации вина в бутылках вызывает не только ускорение вторичного

брожения, но и значительно облегчает ремюаж. Иммобилизованные хересные дрожжи заметно ускоряют формирование специфических качеств вин типа херес.

Имеющиеся данные показывают несомненную целесообразность использования непрерывной технологии некоторых типов вин, требующих длительного контакта с дрожжами (шампанского, хереса). Так, в шампанском производстве непрерывная технология позволяет аппаратурно разделить брожение и биогенерацию (контакт шампанизированного вина с дрожжами) и тем самым обеспечить направленное моделирование процессов, проходящих при бутылочном способе во время послетиражной выдержки. При непрерывном сбраживании виноградного сусла в первичном виноделии особенно эффективно использование беспенных рас дрожжей.

Как известно, в процессе последующей обработки технолог стремится провести корректировку химического состава молодого вина, обеспечить оптимальные соотношения его составных веществ и наиболее благоприятные условия созревания вина. Эти задачи могут быть решены разными путями. Считается, например, что лучше часть обработок перенести на сусло, например удалить часть воздухонеустойчивых веществ путем регулируемой аэрации сусла, дать возможность проявить активность эндогенных ферментов либо использовать полиферментные препараты для разрушения полисахаридов, белковых веществ, биополимеров. Их удаление, в свою очередь, вызывает выпадание виннокислых солей, что потенциально ведет к повышению устойчивости будущего вина к кристаллическим помутнениям.

В производственных условиях, однако, в сезон виноделия не всегда удается осуществить такие операции и, как правило, основные виды обработок проводятся с вином.

В любых случаях очень важным является правильное проведение периодов формирования и созревания вина, т. е. выбор нужного для каждого типа вина времени контакта с дрожжами, своевременное осуществление при необходимости яблочно-молочнокислого брожения, должный кислородный режим, оптимальные средства стабилизации. Эффективным средством в руках технолога в этот период являются температурный фактор, разумное использование способов обработки виноматериалов, их защита от избыточного воздействия кислорода воздуха.

Наряду с традиционными здесь необходимо больше внимания уделять новым, более мягко действующим технологическим приемам, ограничивать по возможности химические средства воздействия на вино.

Значительным резервом целенаправленного воздействия на вино без использования чуждых ему по природе средств является применение для его обработки препаратов, полученных из вторичного сырья винодельческого производства. Так, из оболочек дрожжей изготовлены препараты, способные адсорбиро-

вать токсичные вещества, выделяемые дрожжами при брожении и ингибирующие брожение. Такие препараты очень нужны при самопроизвольной остановке брожения. Несомненный практический интерес может представить эномеланин как средство стабилизации вин от коллоидных помутнений. Для этой же цели целесообразно использовать «защитные коллоиды» — растительные камеди, нашедшие применение за рубежом. В больших масштабах необходимо внедрение инертных газов в технологию столовых вин.

Весьма перспективным является применение для биологической стабилизации вин электрофизических методов, в частности электроконтактного нагрева, электромагнитных полей (ЭМП) сверхвысоких частот (СВЧ). В основе бактерицидного действия ЭМП СВЧ лежит тепловой эффект, вызываемый распространением энергии ЭМП во внутриклеточном веществе. Применение ЭМП позволяет добиться биологической стабильности вин при более низких (на 10—15%) температурах и в более короткие сроки, чем при обычном нагреве.

Таким образом, в практике отечественного, а также зарубежного виноделия все большее значение приобретает рациональное использование технологических приемов на всех этапах получения вина. Из них предпочтение отдается физическим средствам воздействия на вино, рациональному комбинированию их с традиционными методами с учетом особенностей исходного сырья, поступающего на переработку. В результате повысилась стабильность вин, гарантийные сроки хранения, их органолептические качества, снизились дозы диоксида серы.

Очень важной остается задача разработки методов оперативного контроля за качеством вина, технологическими процессами. Одним из новых методов является метод оценки окислительной стойкости вин. В этом методе заложена возможность прогнозировать коллоидную стабильность вин и соков, склонность их к окислительному покоричневению, характеризовать эффективность технологических приемов, направленных на повышение качества конечных продуктов переработки винограда, моделировать процессы ускоренного созревания вин, определять потенциальный запас редуцирующих веществ. Широкая производственная проверка и внедрение данного метода позволят более направленно управлять технологическими процессами, более эффективно обеспечивать качество получаемых продуктов.

Значительная роль химии вина состоит в совершенствовании существующей и разработке новой технологии получения безалкогольной продукции из винограда, а также продуктов из вторичного сырья винодельческого производства.

Все большее внимание в настоящее время уделяется переработке винограда на соки, различные безалкогольные напитки, варенье, компоты, виноградный мед и др. Из винограда готовят много традиционных национальных продуктов (чурчхелы, мустеницы, пеламуши и др.). Производство виноградного сока занимает сейчас большой удельный вес в винодельческой продукции. По-прежнему остается острой проблема его консервирования, сохранения натуральности. Здесь несомненно является весьма перспективным использование мембранной технологии, электрофизических способов стабилизации. В практике находит все большее распространение спиртование соков для их сохранения с последующей деалкоголизацией. Этот прием имеет преимущества перед сульфитацией соков большими дозами SO_2.

Наряду с соками широкое распространение получают различные напитки на виноградной основе. В этих напитках, виноградных или виноградно-фруктовых (т. е. смешанных с соками других фруктов или ягод) сохраняются вкус, окраска, аромат плодов, они потребляются как освежающие прохладительные либо как тонизирующие напитки. В них может содержаться диоксид углерода, если напиток изготовляется как игристый, настои различных частей растений. Они могут быть прозрачными с блеском или взмученными из-за присутствия в них мякоти фруктов. Технология производства этих напитков различна в зависимости от того, готовятся они из виноградного сока или с использованием концентратов. Как правило, стремятся, по возможности, предпочтение оказывать физическим методам.

В Советском Союзе (Грузия) и за рубежом разработана технология безалкогольных вин, получаемых из натурального вина после удаления из него алкоголя при мягких режимах. Безалкогольное вино может использоваться наряду с потреблением в натуральном виде также для приготовления различных напитков, коктейлей, насыщенных CO_2, ароматизированных.

Большие перспективы открывает более полное использование вторичного сырья винодельческого производства. Оно составляет до 20% количества перерабатываемого винограда и служит источником получения очень ценных продуктов. Исследования последних лет показывают, что наряду с традиционными продуктами (спирт, винная кислота, масло и др.) при рациональном использовании вторичного сырья можно получить водно- и винно-спиртовые выжимочные и гребневые экстракты, белковый корм улучшенного качества, кормовые дрожжи путем культивирования специальных штаммов дрожжей на выжимках, осадках, промывных и сточных водах, энантовый эфир, пищевой виноградный краситель, белково-витаминные концентраты, строительные и пластмассовые изделия. Древесина виноградной лозы может быть использована взамен дубовых клепок при выдержке коньячного спирта в стальных резервуарах, при приготовлении крепленых вин. Она содержит больше, чем дуб, лигнина, легкогидролизуемых соединений.

Результаты последних работ позволили обнаружить во вторичном сырье виноделия ряд новых, ранее неидентифицирован-

ных в винограде соединений, в частности эномеланин, лигнаны, алкалоиды и др.

Их изучение показало, что структурные особенности, например, эномеланина, являющегося природным полимером, наряду с доступностью получения как в нерастворимой, так и водорастворимой формах, открывают широкие возможности для практического использования его в различных отраслях народного хозяйства (например, в качестве осветляющего и стабилизирующего препарата для обработки вин, органического полупроводника и окислительно-восстановительного полимера, анионо- и слабокислотного катионообменника, антиоксиданта). Имеются данные о перспективе его использования в медицине и фармакологии для профилактики и терапии разных заболеваний, в патогенезе которых важную роль играют свободные радикалы и антиоксиданты.

Получены препараты из винных дрожжей, обладающие биостимуляторной активностью. Препараты танина, изготовленные из виноградных семян, находят применение в качестве противовоспалительного, вяжущего, дезинфицирующего средства, отмечается возможность их использования при стоматитах, лечении отравлений. Семена винограда являются источником получения и другого продукта, используемого в качестве лечебного препарата — фитина. Он применяется при различных заболеваниях нервной системы, малокровии, рахите, туберкулезе и др.

Рациональная переработка дрожжевых осадков дает возможность получить такой ценный продукт, как аминокислоты. Их также применяют в медицине для лечения заболевания печени, малокровия, ожогов, язв желудка и др.

Таким образом, виноград является источником получения многих продуктов. Его рациональная переработка, максимальное использование вторичного сырья винодельческой промышленности обеспечивают построение производственных процессов на принципах безотходной технологии, являющейся одним из самых важных направлений интенсификации экономики, повышения ее эффективности.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Авакянц С. П. Биохимические основы технологии шампанского. — М.: Пищевая промышленность, 1980. — 352 с.

Алмаши К. К., Дрбоглав Е. С. Дегустация вин. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 152 с.

Бурьян Н. И., Тюрина Л. В. Микробиология виноделия. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 272 с.

Кишковский З. Н., Скурихин И. М. Химия вина. — М.: Пищевая промышленность, 1976. — 312 с.

Кишковский З. Н., Мержаниан А. А. Технология вина. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 504 с.

Коновалов С. А. Биохимия дрожжей. — М.: Пищевая промышленность, 1980. — 272 с.

Кретович В. Л. Биохимия растений. — М.: Высшая школа, 1985. — 448 с.

Мержаниан А. А. Физико-химия игристых вин. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 272 с.

Родопуло А. К. Основы биохимии виноделия. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. — 240 с.

Теория и практика виноделия (Ж. Риберо-Гайон, Э. Пейно, П. Риберо-Гайон, П. Сюдро). — М.: Пищевая промышленность, т. 2, 1979 — 352 с.; т. 3, 1980 — 480 с; т. 4, 1981 — 414 с.

Современные способы производства виноградных вин/Г. Г. Валуйко, Д. Цаков, Д. Кадар и др. Под ред. Г. Г. Валуйко. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 328 с.

Справочник по виноделию/Под ред. Г. Г. Валуйко. — М.: Агропромиздат, 1985. — 448 с.

Энциклопедия виноградарства/Главн. редактор А. И. Тимуш. — Кишинев: Молдавская Советская энциклопедия. т. 1, 1986 — 512 с.; т. 2, 1986 — 502 с.; т. 3, 1987 — 548 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автолиз 221
Автолизаты 221
Азотистые вещества 67, 170, 205
Азотистые основания:
аденин 81
гипоксантин 81
гуанин 81
ксантин 81
тимин 81
урацил 81
Активная кислотность (pH) 42
Альдегиды:
акролеин 114
алифатические 113
ароматические 117
ацетальдегид 83, 93, 112, 160 150, 120
ацетооксибутаналь 114
деканаль 114, 115
п-диметиламинобензальдегид 109
ванилин 61, 117
гексаналь 114, 115
3-гексеналь 114, 115
2-гексеналь 114
изовалериановый 114, 115, 235
изомасляный 114, 115, 235
каприловый 115
каприновый 115
конифериловый 61, 117
коричный 118
лауриновый 114, 115
п-масляный 115
2-метилбутаналь 114
метилфурфурол 116, 208
муравьиный (см. формальдегид)
п-оксибензойный 118
оксиметилфурфурол 116, 208, 219
пеларгоновый 115
пропионовый 114, 115
салицилловый 109
синаповый 61, 117
сиреневый 61, 117
терпеновые 115
уксусный (см. ацетальдегид)
фенилацетальдегид 118
формальдегид 113, 115
фурфурол 8, 116, 208, 235
энантовый 114, 115
этаналь 141
Альдегидсернистая кислота 142
Алкалоиды 81
Амиды 68, 71, 82, 123
Аминокислоты:
аланин 69—72, 74, 77, 171, 214
аминомасляная 72
аргинин 69—72, 74, 77, 177
аспарагиновая 70—72, 74, 77
валин 69—72, 74, 77, 171
гистидин 69—72, 74, 77
глицин 70—72, 74, 77, 171
глютаминовая 69—72, 74, 77
изолейцин 70—72, 74, 77, 214
лейцин 69—72, 74, 77, 214
лизин 70—72, 74, 77
метионин 70—72, 77, 175
норвалин 71
оксилейцин 71
оксипипеколевая 71
оксипролин 71, 171, 225
орнитин 71
пипеколевая 71
пролин 69—72, 74, 77, 171
серин 70—72, 74, 77, 225
тирозин 70—72, 77
треонин 70—72, 74, 77
триптофан 70—72
фенилаланин 70—72, 77, 171, 214
цистеин 187
цистин 70—72, 74, 77, 175
Аминосахара 80
Амины 68, 71, 73, 82
Аммониевые соли 68
Антоцианы 48, 51—53
Апигенин (апигенол) 58
Арабан 17
Арабиноза 8, 20, 22, 41, 206, 225
Ацетали 107, 114, 121, 134
Ацетоин (ацетилметилкарбинол) 83, 119, 120, 160, 232
Ацетон 119, 120, 232
Ацетамид 71, 82, 123, 126

Б

Белки (протеины) 76, 78, 79, 83, 201, 219, 221
альбумины 76, 77
глобулины 76, 77
глютелины 76
проламины 76
вина 68, 75, 83
изоэлектрическая точка 76, 79
Бензофенон 119
Битартрат калия 35
Брожение спиртовое 108, 150, 156
Брожение яблочно-молочнокислое 152, 176
2,3-Бутиленгликоль 83
γ-Бутиролактон 119, 120

В

Винный камень 35
Витамины 83, 87—89, 152, 174
B_1 (тиамин) 83, 84, 89
B_2 (рибофлавин) 83, 84
B_3 (пантотеновая кислота) 84, 85, 89
B_6 (пиридоксин) 84, 85, 89
B_8 (инозит) 89
B_9 (фолацин, фолиевая, петроилтриглютаминовая, петроилгептаглютаминовая и петроиловая кислоты) 84, 86
B_{12} (цианкобаламин) 84, 86
Е (токоферол) 89
С (аскорбиновая кислота) 84, 86, 89
мио-инозит 84, 86
Н (биотин) 84, 86, 89
Н′ (*п*-аминобензойная кислота) 87
Р (цитрин) 84, 87
РР (ниацин, никотиновая кислота) 84, 85, 89
Воски 127, 129

Г

Галактан 17
Галактоза 11, 20, 22, 225
Галактозамин 80
Галлокатехин 48
Галлокатехингаллат 48
Гексозамины 80
Гексозы 8
Гемилцеллюлозы 20
Гидроперекись 94
Гистамин 73
Гликоген 18
Гликолипиды 127, 128, 130
Глицериды 127, 129, 130
Глюкан 17
Глюкоза 7, 9, 141, 156, 207, 236
Глюкозамин 80
Глюколактон 105
Глютамин 71
Глютатион 74

Д

Дезаминирование 82
Дезоксирибоза 9
Декстраны 19
Дельфинидин 52
Диацетил 119, 120, 163, 232
Диоксид углерода 139, 140
Диоксид серы (см. сернистый альдегид)
Дифосфатидилглицерины 132
Диэтилацеталь (ацеталь) 121
Диэтилкарбонат 139
Диэтилпирокарбонат 139
Дубильные вещества 59

И

Инозит 10
Ионон 119, 120

К

Камеди 20
Кампестерин 131
Кампестерол 131
Карамели 14
Карбониламинная реакция 82, 205, 220
Каротин 89
Кассы 97, 147
Катехингаллат 48
Катехины 48, 49, 152, 198, 220
Кверцетин 57
Кемпферол 57
Кетоны.
ацетилацетон 119
ацетон 119, 232
ацетофенон 119
2,3-бутандион 119
2-бутанон (метилэтилкетон) 120
2-гептанон 119
3-гептанон 119
4-гептанон 119
3-метил-2-пентанон 119
метилэтилкетон 119
3-октанон 119
лактон 119
γ-карбоэтоксибутиролактон 119
Кетофруктоза 141
Кислоты:
летучие 28, 44
альдегидсернистая 142
аскорбиновая 87
валериановая 29
ванилиновая 45
виноградная 33
винная 32, 33, 36, 41, 43, 212
галактуроновая 20, 38, 39, 141
галловая 45, 198
гентизиновая 45

гликолевая 31
глиоксилевая (глиоксалевая, глиоксиловая) 38, 39, 141, 169
глицериновая 31, 32
глюконовая 10, 31, 32, 104
глюкуроновая 38, 39, 141
2,3-дикетоглюконовая 141
диоксифумаровая 32, 37
изовалериановая 29
изомасляная 29
капроновая 29
каприловая 29
каприновая 29
кетоглутаровая 38, 39, 141
коричная 46
кофейная 46, 198
кумаровая (см. *п*-оксикоричная)
лауриновая 29
левулиновая 10
лигноцериновая 130
линолевая 29, 129—131
линолевая 29, 130, 131
лимонная 32, 38, 43, 217
масляная 29, 165
мезовинная 34
мезоксалевая 38, 39
метавинная 36
метиляблочная 32, 37
миристиновая 29
молочная 31, 162, 169, 217
муравьиная 10, 29, 162
п-оксибензойная 45
п-оксикоричная 45
олеиновая 29, 129, 131
пальмитиновая 29, 129, 131
пальмитолеиновая 129
паларгоновая 29
пектовая 23
пировиноградная 38, 39, 83, 93, 141, 157, 160, 162
пропионовая 29, 162
протокатеховая 45
салициловая 45, 198
сахарная 32, 38
синаповая 46
сиреневая 45
слизевая 32, 38
стеариновая 130
уксусная 28, 153, 160, 178, 217
феруловая 46, 225
фумаровая 30, 31, 169
хинная 64
шикимовая 64
щавелевая 11, 30
щавелевоуксусная 141
энантовая 29
яблочная 32, 41, 43, 164, 169
янтарная 30, 86, 160, 217
Коллоиды вина 139
Контракция 108
Красящие вещества 45
Крахмал 18

Кребса цикл 40
Крезол 112
Ксилан 8, 17
Ксилоза 8, 20, 206
Колер 14

Л

Лактоны 232, 234
Лейкоантоцианы 48, 56, 223
Лигнаны 62
Лигнин 61, 118
Лизофосфатидилэтаноламины 132
Лизофосфатиды 132
Липиды:
воски 127, 129
гликолипиды 127, 128, 131
глицериды 129, 130, 131
гликосфинголипиды 131
жирные кислоты 129
жирные спирты 129
стерины 127, 129, 130
стеролы 129
сфингофосфолипиды 132
фосфолипиды 127, 128, 132, 135
хлорофиллы 131
эфиры жирных кислот 129
Лютеолин (лютеолол) 58

М

Мальвидин 52
Мальвидин-3-глюкозид 141
Мальвозид 52
Мальтоза 13, 15
Маннан 17, 19
Маннит 11, 110, 112
Масло виноградное
Маланины 62
Меланоидины 80, 213
— механизм образования 205
Мелибиоза 13, 16
Минеральные вещества:
алюминий 137, 147, 148
бор 137
бром 137
вольфрам 138
железо 137, 138, 146, 148
иод 136, 148
кадмий 148
калий 137, 148,
кальций 137, 138
кобальт 137, 146
кремний 137
магний 137, 138, 146
марганец 137, 146
медь 137, 138, 146, 148
молибден 138, 137
мышьяк 137, 138, 148
натрий 137, 138
никель 137, 148
олово 137, 147, 148
радий 137
ртуть 148
рубидий 137
свинец 137, 138, 148
селен 148
сера 137
стронций 137
сурьма 148
титан 137
уран 137
фосфор 137
фтор 148
хлор 137
хром 148
цинк 137, 138, 146, 148
Мирицетин 57
Монофосфоинозитиды 132
Мультиэнзимная композиция (МЭК) 106
Мутаротация 10

Н

Нерол 109
Нитраты 68
Нуклеиновые кислоты 80
Нуклеозиды 81
Нуклеотиды 81

О

Образование вина 150
Окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал 175, 183
ОВ-процессы в вине 150, 189, 193, 239
ОВ-системы сусла и вина 186
Окраска вин 66
Отмирание вина 155

П

Парафины 130
Пектин 21, 23
Пектиновая кислота 23
Паларгонидол 52
2-Пентанон 120
Пентозаны 17, 28
Пентозы 7
Пеонидин 52
Пептиды 68, 73, 82
Пероксид водорода 94, 97, 182, 203
Петунидин 52
Пиримидиновые основания 86
Пирогаллол 96, 198
Пирокатехин 96, 198
Пиролидин 73
Полисахариды 12, 16, 25, 170
Полипептиды 73
Помутнения вин 25, 35, 44, 201, 221, 225, 226, 241
Протеиды:
гликопротеиды 76
липопротеиды 76
нуклеопротеиды 76
хоромопротеиды 76
Протопекин 21
Прюин 129
Пуриновые основания 86
Путресцин 73

С

Сахара 25, 160, 205, 219
Сахароаминная реакция 82, 156, 205
Сахароза 13, 26
— инверсия 14
— контракция растворов 14
Сегнетова соль 36
Сернистый альдегид (диоксид серы) 140, 141, 143, 144, 149, 175, 231
Сероводород 145, 235, 240
β-Ситостерин 129, 131
β-Ситостерол 131
Созревание вина 152
Сорбит 11, 110
Спирты:
алифатические 106, 234
амиловый 107, 109
ароматические 106, 234
2,3-бутиленгликоль 110, 112, 166, 232
бутиловый 107, 109, 165
высшие 109, 112
гексиловый 107, 109, 234
гептиловый 107, 109
гераниол 109, 227
глицерин 86, 110, 112, 160, 236
дециловый 109
изоамиловый 107, 109, 112, 165
изобутиловый 107, 112, 165
изопропиловый 107, 109, 112
линалоол 109
метиловый 107
нерол 109, 227
п-нониловый 109
октиловый 107
пропиловый 107, 109
терпеновые 107, 109, 112
α-терпинеол 112
тирозол 111
триптофол 111
фарнезол 109
фенилэтиловый 111, 112
цитронеллол 110
этиловый 107, 108, 112, 156, 236
Старение вина 154
Стигмастерин 131
Стигмастерол 131
Сульфитация 115
Сульфиты 144

Т

Танаты 224
Танины 59, 237
Тартрат калия 35
Тиоловые соединения 146
Тирамин 73
Токоферолы 128, 129
Трегалоза 13
Тритерпен 130

У

Углеводороды:
лимонен 131
мирцен 131
нонадекан 130
октакозан 130
α-оцимен 131
пентакозан 130
терпены 131
Углеводы 6, 170, 236

Ф

Фенолы 94, 112
Фенольные соединения 45, 65, 145, 153, 173, 221, 237
Ферменты:
амилаза 105
аминопептидаза 100
алкогольдегидрогеназа 93, 95, 157, 178
альдегидоксидаза 95
аскорбатоксидаза 95, 97
ацетатэстераза 102
гемицеллюлаза (ксилаза) 104, 105
гидролазы 90, 99, 101
гликолатоксидаза 93, 95, 97
глюкангидролаза (C_x-фермент) 101
глюкоамилаза 105
β-глюкозидаза (целлобиаза) 99, 102, 104, 105
глюкооксидаза 104
глютаматдегидрогеназа 95
дегидрогеназы аэробные (см. оксидазы)
дегидрогеназы анаэробные 92
диоксигеназы 93
изомеразы 90
инвертаза (см. β-фруктофуранозидаза)
каприлатэстераза 102
капронатэстераза 102
карбоксилэстераза 100, 102
карбоксипептидаза 100
каталаза 90, 94, 95, 98
катехолоксидаза (см. полифенолоксидаза)
лакказа 97
лактатэстераза 102
лиазы 90
лигазы (синтетазы) 90
липоксигеназа 93
малатдегидрогеназа 95, 99, 176
монооксигеназы 93
оксигеназы 93
оксидазы 90, 93
оксидаза диоксифумаровой кислоты (диоксифумаратоксидаза) 95, 97
оксиредуктазы 90, 92
олигогалактуронидлиаза 100
пектатлиаза 100
пектинлиаза 100
пектинэстераза (пектаза) 100
пектолитические 99, 103
пептидаза 102
пероксидаза 94, 95, 98
пируватдекарбоксилаза 83, 159
полигалактуроназа (пектиназа) 100
полифенолоксидаза (о-дифеноксидаза) 95, 174
протеиназы (эндопептидазы) 102
протеолитические 102, 104
протопектиназа 99, 100
тирозиназа 97
трансферазы 90
фосфатаза кислая 100, 102
β-фруктофуранозидаза 99, 101, 1
целлобиогидралаза 105
целлюлаза 104
цитолитические 104
цитохромоксидаза 91, 93, 95, 97
экзо-β-глюканаза 105
экзопептидаза 105
эндо-β-глюканаза 105
эндопептидаза 105
эстераза 100
Ферментные препараты 27, 103
Фитин 86, 111
Флавонолы (флавоноиды) 47, 48, 57
Флавононы 47
Флавоны 48, 58
Фосфатидилглицерины 132
Фосфактидилстерины 132
Фосфатидилхолины 132
Фосфатидилэтаноламины 132
Фруктоза 7, 10, 25, 148, 206, 236
Фуран 106
Фурфурол 116, 208

Х

Хиноны 94, 96
Хлорофиллы:
хлорофилл 131
хлорофиллид 131
феофорбид 131
феофитин 131
Холины 132
Хризол 58

Ц

Целлюлоза 19
Цианидин 52
Цистеинсульфоновая кислота 143

Э

Эномеланин 62, 225
Эпикатехин 49
Эпикатехингаллат 50
Эргостерин 131
Этерификация 122, 126, 216
Этиламин 73
ы:
ксилацетат 125
ксилизобутират 125
ексилкаприлат 125, 133
ксилкапронат 133
ксиллаурат 133
ксилмилистрат 133
этиллактат 126
этилмалат 126
этилсукцинат 125, 126
этилтартрат 125, 126
оамилацетат 124, 237
зоамилизобутират 125
зоамилкаприлат 125
зоамилкапронат 125
зоамиллактат 125
зоамиллаурат 125
зоамилмиристат 133
зоамилпеларгонат 133
зобутилацетат 124
ислый этиловый эфир винной кислоты 125
— яблочной кислоты 125, 126
— янтарной кислоты 125, 126
метилантранилат 123, 125, 135, 234
метилацетат 124
2-фенилкапронат 123
β-фенилэтилкапронат 133
энантовый 167
этил-*n*-бутират 124
этилвалериат 124
этилизобутират 124
этилизовалерат 124
этилкаприлат 124, 234, 237
этилкапринат 124, 234
этилкапронат 124, 133
этиллактат 125
этиллаурат 124, 133
этиллинолеат 133
этилмиристат 123
этилпальмитат 124, 133
этилпеларгонат 124
этилпропионат 124
этилстеарат 124
этилформиат 124
этилэнантат 124
2-этоксифенилацетат 123

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора . . . 3

Введение . . . 4

I ЧАСТЬ. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВИНОГРАДА И ВИНА . . . 6

Глава 1. **Углеводы** . . . 6
- Моносахариды . . . 6
- Полисахариды . . . 12
- Технологическое значение углеводов . . . 25

Глава 2. **Органические кислоты** . . . 28
- Одноосновные и двухосновные карбоновые (дикарбоновые) кислоты . . . 28
- Оксикислоты, альдегидо- и кетокислоты . . . 31
- Технологическое значение органических кислот . . . 42

Глава 3. **Фенольные соединения** . . . 45
- Мономерные фенольные соединения . . . 45
- Олигомерные и полимерные фенольные соединения . . . 58
- Технологическое значение фенольных соединений . . . 64

Глава 4. **Азотистые вещества** . . . 67
- Минеральные формы азота . . . 67
- Органические формы азота . . . 68
- Технологическое значение азотистых веществ . . . 81

Глава 5. **Витамины** . . . 83
- Водорастворимые витамины . . . 83
- Жирорастворимые витамины . . . 89
- Технологическое значение витаминов . . . 89

Глава 6. **Ферменты** . . . 90
- Оксидоредуктазы . . . 92
- Гидролазы . . . 99
- Технологическое значение ферментов . . . 102

Глава 7. **Спирты** . . . 106
- Алифатические спирты . . . 106
- Ароматические спирты . . . 111
- Технологическое значение спиртов . . . 112

Глава 8. **Альдегиды и кетоны** . . . 112
- Альдегиды . . . 113
- Кетоны . . . 119
- Технологическое значение альдегидов и кетонов . . . 120

Глава 9. **Ацетали, сложные эфиры, липиды** . . . 121
- Ацетали . . . 121
- Сложные эфиры . . . 122
- Липиды . . . 127
- Технологическое значение ацеталей, сложных эфиров, липидов . . . 134

Глава 10. **Минеральные вещества** . . . 136
- Состав минеральных веществ . . . 136
- Технологическое значение минеральных веществ . . . 146

II ЧАСТЬ. ПРОЦЕССЫ, ПРОХОДЯЩИЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ВИНА . . . 150

Глава 11. **Этапы получения вина** . . . 150
- Образование вина . . . 150
- Формирование вина . . . 151
- Созревание вина . . . 152
- Старение вина . . . 154
- Отмирание (разрушение) вина . . . 155

Глава 12. **Брожение** . . . 156
- Спиртовое брожение . . . 156
- Яблочно-молочнокислое брожение . . . 176
- Уксуснокислое брожение . . . 178

Глава 13. **Окислительно-восстановительные процессы** . . . 178
- Роль кислорода и ОВ-систем сусла и вина в окислительно-восстановительных процессах . . . 178
- Ферментативные окислительно-восстановительные процессы . . . 189
- Неферментативные окислительно-восстановительные процессы . . . 193

Глава 14. **Реакция меланоидинообразования и другие физико-химические и биохимические процессы** . . . 205
- Реакция меланоидинообразования . . . 205
- Другие физико-химические и биохимические процессы . . . 216

Глава 15. **Формирование органолептических качеств вин** . . . 216
- Формирование аромата и букета . . . 226
- Формирование вкуса . . . 235

Список рекомендуемой литературы . . . 245

Предметный указатель . . . 246

КИШКОВСКИЙ ЗБИГНЕВ НИКОЛАЕВИЧ
СКУРИХИН ИГОРЬ МИХАЙЛОВИЧ

ХИМИЯ ВИНА

Зав. редакцией В. К. Фукс
Редактор А. П. Серик
Художественный редактор В. А. Чуракова
Технический редактор И. В. Макарова
Корректор Н. Н. Михайлова

ИБ № 4662

Сдано в набор 12.01.88. Подписано к печати 17.03.88. Т-03308. Формат 60×90 1/16. Бумага тип. № 2. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16. Усл. кр.-отт. 16. Уч.-изд. л. 17,29. Изд. № 66. Тираж 4900 экз. Заказ № 23. Цена 90 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени ВО «Агропромиздат», 107807, ГСП, Москва, Б-53, ул. Садовая-Спасская, 18.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ВО «Агропромиздат»
выпустит в 1988 г.

И. А. Егоров, А. К. Родопуло «ХИМИЯ И БИОХИМИЯ КОНЬЯЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА». — 15 л.

Приведены новые сведения по химии, биохимии и технологии коньячных виноматериалов, коньячных спиртов и коньяков. Описаны биохимические и химические процессы, протекающие при брожении сусла и получении виноматериалов, а также физико-химические процессы, происходящие при перегонке виноматериалов и получении коньячного спирта. Изложены химические и биохимические процессы, протекающие при выдержке коньячных спиртов в дубовых бочках и резервуарах в присутствии дубовой древесины.

Особое внимание обращается на химическую природу веществ, обусловливающих букет и вкус коньяка.

Для научных работников винодельческой промышленности.

Заказы на книги можно сделать в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

020260fm