

## ХИМИЯ АРОМАТОВ ВИНА

Ткаченко О.Б. доктор технических наук, доцент\*  
oksana\_tkachenko@mail.ru

Тринкаль О.В. аспирант\*

E-mail: trinkal@mail.ru

\*Кафедра технологии вина и эннологии  
Одесская национальная академия пищевых технологий  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

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

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

**Ключові слова:** аромат, букет, терпени, норизопреноїди, ефіри, фенілпропаноїди, метоксипіразини.

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

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

**Ключевые слова:** аромат, букет, терпены, норизопреноиды, эфир, фенилпропаноиды, метоксипиразины.

## Введение

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

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

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

## Постановка проблемы

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

## Классы летучих соединений вина

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

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

## 1. Терпены

**Терпеноиды** – различные производные терпенов, обычно кислородсодержащие (спирты, оки-

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

Таблица 1. Классификация терпенов по числу изопреновых звеньев в молекуле

Терпены					
монотерпены	сесквитерпены	дитерпены	тритерпены	тетратерпены	политерпены
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>64</sub>	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> , где n > 8

Универсальным биологическим предшественником всех терпенов является мевалоновая кислота (3,5-дигидрокси-3-метилвалериановая кисло-

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

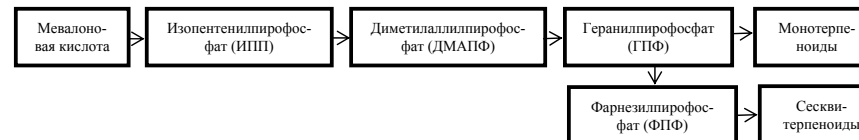


Рис. 1. Образование основных классов изопреноидов

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

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

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

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

## 2. Норизопреноиды

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

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

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

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



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

Ферментные системы, участвующие в начальной биодegradации и окислительном расщеплении каротиноидов для формирования норизопреноидов в винограде выявили еще в 1990-х гг., но только недавно они были описаны в *Vitis Vinifera*. Эти каротиноид-расщепляющие диоксигеназы ферменты (CCD) разрушают C40 каротиноиды. Были определены четыре подсемейства, CCD1, CCD4, CCD7 и CCD8. Считается, что CCD7 и CCD8, участвуют в формировании стриголактона, растительного гормона, который подавляет разветвление побега [11].

### 3. Фенилпропаноиды

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

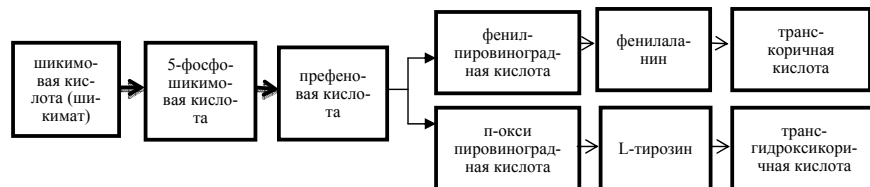


Рис. 3. Шикиматный путь биосинтеза фенольных соединений

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

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

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

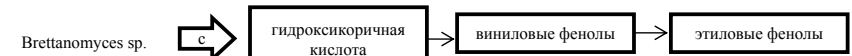
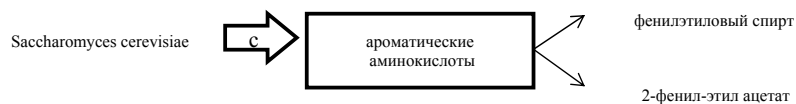


Рис. 4 Преобразование дрожжами ароматических кислот

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

### 4. Фурановые производные

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



Рис. 5 Механизм образования фурановых производных в вине

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

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

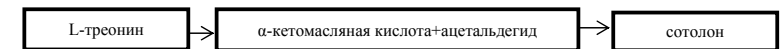


Рис. 6 Схема образования сотолона с участием ацетальдегида

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

### 5. Пиразины

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

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

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

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

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

тими ароматами в Каберне Совиньон і Совиньон Блан.

#### 6. Летучі жирні кислоти, складні ефіри і вищі спирти, отримані в процесі метаболізму сахарів і амінокислот

Жирні кислоти з короткою ланкою, які потенційно сприяють аромату вина, включають ізомасляну і ізовалеріанову з розгалуженою ланкою, масляну з прямою ланкою, і пропанову кислоти. Ізомасляна і ізовалеріанова кислоти були відзначені як маркери породи *Brettanomyces bruxellensis* і, як вважається, здатні маскувати "Бретт-характер", пов'язаний з 4-етилфенолом і 4-етилгваяколом. В кращому випадку це пряні аромати і запах шкіри. При більших концентраціях – це запах скотного двору, в тяжких випадках мокра собака або навіть нечистоти [16].

Жирні кислоти з середньої ланкою, капронова (C6), октанова (C8) і деканова (C10), також впливають на аромат вина, і їх концентрації залежать від анаеробних умов росту, складу су-

ла, сорту винограду, штаму дріжджів, температури бродіння і способу переробки. Жирні кислоти з середньої ланкою зв'язують з повільним неінтенсивним бродінням, так як вони інгібуєть діяльність дріжджів *S. cerevisiae* і деяких бактерій.

##### 6.1.1 Производные жирных кислот

Ряд спиртів з прямою ланкою, альдегідів, кетонів, кислот, складних ефірів, лактонів рослин отримані з жирних кислот в ході  $\alpha$ - або  $\beta$ -окислення (рис. 7). C<sub>6</sub>-альдегіди і спирти, багато з яких, як вважається, відповідають за "зелений" аромат сула. C<sub>6</sub>-сполуки, як правило, формуються під впливом отриманої з винограду ліпоксигенази (LOX), гідроперокси ліази (HPL), (3Z)-(2E) эналь ізомерази і алкогольдегідрогенази (ADH), які синтезуються, активуються, і/або переходять при дробленні винограду. Ці C<sub>6</sub>-сполуки можуть також діяти як субстрати для виробництва дріжджами складного ефіра в процесі ферментації.

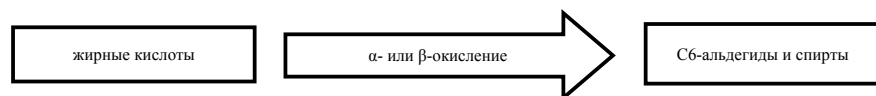


Рис. 7 Механізм утворення C<sub>6</sub>-альдегідів і спиртів

Другі важливі сполуки, отримані з винограду, які походять з жирних кислот –  $\gamma$ -(4) і  $\delta$ -(5) лактони, які отримані з відповідних 4- або 5-гідрокси-карбонових кислот.  $\gamma$ - і  $\delta$ -лактони були визначені в вині. Тем не менше, їх внесок в аромат вина до сих пор не підтверджено. Деякі дослідження зв'язують масову концентрацію  $\gamma$ -ноналактона (кокосового альдегіда) з нотами чорнослива, як аромат підтримки червоних вин, а інші дослідження вивчають кореляції між  $\gamma$ - і  $\delta$ -лаксонами і ароматом ботритизованих вин з Сотерн, Барсак, Лупьяк [17], Кампані (сладке вино Фіано) [18] і Венгрії (Токай Асу) [19].

##### 6.2 Складні ефіри.

Ефіри представлені в найбільшій концентрації летучих сполук в алкогольних напоях, і вони сприяють підвищенню сладко-фруктового аромату в винах. Наприклад, в червоних винах Бордо, масові концентрації етилового пропаноату, етил-2-метилпропаноату і етил-2-

метилбутаноату – вище середніх, обумовлюють аромати ежевіки, в той час як етиловий бутаноат, етилгексаноат, етил октаноат, і етил 3-гідроксипропаноат відповідають за аромати червоних ягід. Крім того, складні ефіри фенілпропанонів, в тому числі етилциннамат, етилдигідроксипропанат, і 2-фенілетил ацетат в поєднанні з ліналолом були відзначені як маркери спеліх фруктів, меду і солодкості в сухих червоних винах.

Найбільш важливі ефіри і ацетати в вині – етилові ефіри жирних кислот і ацетати, в тому числі етилацетат, етилбутират, етилгексаноат, етилоктаноат, етиловий деканоат, гексилацетат, ізоаміловий ефір уксусної кислоти, ізобутилацетат, і фенілетилацетат [15]. Ефіри, як правило, вважаються продуктами метаболізму дріжджів з-за ліпідного метаболізму і ацетил-CoA. Формування етилацетата *Saccharomyces cerevisiae* каталізується алкогольацетилтрансферазою I і II (AAATase I і II) з двох субстратів, спирту і ацетил-CoA (рис. 8) [16].



Рис. 8 Механізм утворення етилових ефірів

Формування етилового ефіра *Saccharomyces cerevisiae* каталізується по крайній мірі, двома ацил-CoA: етанол О-ацетилтрансферазами (EAATases), EEB1 і EHT1 [20].

Етилові ефіри жирних кислот з середньої ланкою є продуктами ферментнокаталізуваної реакції конденсації між ацил-CoA і етанолом. Ефіри також можуть бути отримані в ході бактеріального метаболізму і хімічних змін. Наприклад, етиллактат, як відомо, безпосередньо пов'язаний з концентрацією молочної кислоти, отриманої в процесі яблучно-молочного бродіння.

Ряд досліджень спостерігали зміни концентрацій жирних кислот в вині во время зрівання і зберігання. Втрата фруктових і квіткових ароматів в молодому білому вині при зберіганні пов'язана з гідролізом ацетатів і ефірів. Більш низькі температури зберігання (від 0 до 10 °C) призводять до уповільненню гідролізу і збереженню фруктових ароматів молодих вин [21].

##### 6.3 Спирты.

*Saccharomyces cerevisiae* виробляє більшість вищих спиртів в ході метаболізму сахарів, виробляючи прешественики  $\alpha$ -кетокислот з пировиноградної кислоти і ацетил-CoA через цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса). Крім того, вищі спирти утворюються шляхом аеробного і анаеробного дезамінування амінокислот з послідовним декарбоксилюванням і утворенням аміаку і углекислого газу за схемою Ерліха.

Вищі спирти з розгалуженою ланкою, в тому числі ізоаміловий спирт і ізобутиловий спирт, синтезуються з амінокислот з розгалуженою ланкою і мають аромати виски/солод/пригорілий і винний/растворитель/горіць, відповідно. Ароматичні амінокислоти, в тому числі фенілаланін і тирозин, виробляють ароматичні спирти, такі як фенілетіловий спирт, який сприяє наступним ароматам: мед, пряності, роза, сирень [16].

##### 6.4 Летучие соединения, образующиеся при брожении

Масова концентрація і вид асимілюваного азоту в суслі іграють важливу роль в визначенні летучих метаболітів, продуцируемых дріжджами, оскільки він є значимим в формуванні летучих жирних кислот, складних ефірів і вищих спиртів. Так як ці азотисті субстрати переважно переходять з винограду, летучі сполуки, отримані з діяльності дріжджів, залежать від їх виду, вихідного складу азоту в винограді. Це відповідає підвищеному рівню вищих спиртів і ефірів, отриманих в процесі бродіння винограду з високим рівнем вільного азоту в результаті того, що вирощені на ґрунті з азотистими добривами.

Температура бродіння також іграє важливу роль в формуванні летучих сполук, які полу-

ченніх от дріжджів, і впливають на сенсорні характеристики білих і червоних вин. Різні штамми дріжджів (і відповідні генетичні типи) впливають на летучі сполуки, і в результаті на аромат вина [22].

##### 7. Летучие сернистые соединения

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

Сероводород может быть получен в процессе жизнедеятельности дріжджів *S. cerevisiae*, в результате реакції дезамінування або переамінування (цистеїна і глутатіона), що містять сірку, в ході встановлення елементарної сери, або відновлення сульфату або сульфату. Утворення сероводороду варіюється в залежності від штамму дріжджів і виду азоту в суслі. Звичайно додавання азоту, в формі амінокислот, за виключенням цистеїна, або амоніа, зменшує утворення дріжджами H<sub>2</sub>S. Джерело азоту є предшественниками для синтезу О-ацетилсеріна або О-ацетилгомосеріна, які іграють важливу роль в синтезі цистеїна, метіоніна, глутатіона [24].

Активність О-ацетилсеріну/О-ацетилгомосеріну сульфогідролізу (фермента, який відповідає за зниження сери в органічних сполуках) не є єдиним фактором, важливим для зниження утворення H<sub>2</sub>S, так активність в складі ферментів, що беруть участь в синтезі О-ацетил-L-гомосеріну і гомоцистеїна може допомогти зменшити утворення H<sub>2</sub>S *S. Cerevisiae* [25].

Диметилсульфід (DMS) утворюється із таких предшественників, як метіонін і цистеїн, і відповідає за такі ароматичні дескриптори як маслина, трюфель, підлесок в винах Сіра, а також може підвищити фруктовий аромат червоних вин. Тем не менше, DMS, як правило, не вважається позитивним сполуком в ароматі білих вин, так як він посилює аромати спаржі, кукурузи і патоки, хоча це можна розглядати як ускладнення загального аромату. DMS, метіоніл, діетиловий сульфід і діетиловий дисульфід збільшуються в вині з віком і з підвищенням температури, що може призвести до появи ароматів вичерпаних вин.

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

Сопряженные предшественники тиолов образуются в винограде, высокие концентрации отмечаются в кожце ягоды, но мало что известно о механизмах, участвующих в их биосинтезе. Фрагмент глутатиона может быть сопряжен с C<sub>6</sub>-альдегидом, (E)-2-гексеналем, который ферментативно с помощью алкогольдегидрогеназы восстанавливается в спирт. Виноград может содержать 3-S-цистеинилглицингексан-1-ол, промежуточное соединение в катаболизме глутатионовых конъюгатов в цистеиновые. Предшественники цистеиновых конъюгатов 4 MMP, 4-меркапто-4-метилпентан-2-ол (4 ММРОН), и 3 MN в Совиньон Блан накапливаются в ходе созревания винограда, и их концентрация может изменяться в зависимости от места расположения виноградника. Интересно, что отличия в массовых концентрациях тиолов, связанные с местом расположения виноградника, могут внести свой вклад в отдельный региональный стиль вин (например, Марлборо Новой Зеландии) [28].

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

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

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

## 8. Ароматические гликозилированные предшественники

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

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

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

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

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

## Выводы

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

## Список литературы:

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

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

УДК 664.786.8.083: [636.087:636.5]

DOI

## ВИКОРИСТАННЯ ЕСТРУЗІЇ ПРИ ПЕРЕРЕБЦІ НЕТРАДИЦІЙНОЇ СИРОВИНИ

**Сторов Б.В.** доктор технічних наук, професор\*  
E-mail: bogdan@onaft.edu.ua

**Кузьменко Ю.Я.** аспірант\*  
\*Кафедра технології комбикормів і біопалива  
Одеська національна академія харчових технологій  
вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039  
E-mail: nechitailo.yulya@mail.ru

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

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

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

**Ключові слова:** екструджування, кормова добавка, коефіцієнт варіації, культуральний осад.

**Аннотация.** Рассмотрены вопросы утилизации побочного продукта производства пробитиков (культурального осадка) для сельскохозяйственной птицы. Для утилизации побочного продукта предложено получение кормовой добавки, предусматривающее экструдирование культурального осадка в смеси с зерновыми компонентами.

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

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

**Ключевые слова:** экструдирование, кормовая добавка, коэффициент вариации, культуральный осадок.

### Вступ

Сучасні індустріальні технології вирощування сільськогосподарської птиці та високий генетичний потенціал сучасних кросів вимагають особливо скрупульозного підходу до їх збалансованої годівлі та програмування подальшого розвитку. Одним із факторів, що визначають продуктивність птиці, є повноцінність її годівлі, яка досягається не тільки набором кормових засобів, але й включенням у раціон біологічно активних речовин [1]. Для профілактичних та лікувальних заходів при захворюваннях як інфекційного, так і неінфекційного характеру останнім часом найчастіше стали використовувати пробіотичні препарати [2-3]. Технологію виробництва рідких пробіотичних препаратів для харчування людей і годівлі тварин було розроблено в ОНАХТ у 1996 році.

### Постановка проблеми

При виробництві пробіотичних препаратів на основі зерна утворюється побічний продукт у вигляді культурального осаду. Культуральний осад характеризується багатим хімічним складом і може бути використаний у кормовиробництві, що може дозволити знизити вміст злакових культур в раціоні птиці і зменшити вартість комбикормової продукції.

Стримуючим фактором використання культурального осаду при виробництві комбикормів є високий вміст вологи, що сприяє розвитку мікрофлори (у тому числі патогенної) та істотно скорочує терміни зберігання. Вирішенням проблеми утилізації побічного продукту може стати розробка технології виробництва кормової добавки на його основі.

Метою роботи є розробка та обґрунтування раціонального складу кормової добавки з культуральним осадом, а також дослідження впливу процесу екструджування на фізичні властивості розробленої кормової добавки.

Було поставлено наступні завдання:

- оптимізація рецепту;
- дослідження фізико-технологічних властивостей кормової добавки до і після екструджування;
- встановлення режимів ведення технологічного режиму екструджування.

### Обґрунтування співвідношення компонентів і режимів процесів виробництва екструдованої кормової добавки

Аналіз результатів досліджень фізичних властивостей культурального осаду при виробництві рідких пробіотичних препаратів на основі зерна свідчить про те, що він характеризується незадовільними фізичними властивостями через високий вміст вологи. Тому його переробку доцільно про-

водити шляхом екструджування у складі сумішей з зерновими компонентами комбикорму, для того щоб фізичні властивості суміші набули задовільного значення та уникнути самосорткування та злипання продуктів.

Для отримання однорідної суміші компонентів, необхідно, щоб компоненти у найменшій мірі відрізнялися за агрегатним стан і фізичними властивостями [4-5]. Саме тому, для змішування зернової сировини і культурального осаду потрібно експериментально встановити технологічні режими процесу змішування, тобто мінімальну і максимальну частку введення культурального осаду у суміш, тип змішувача та необхідну тривалість змішування суміші, для забезпечення необхідної ступені однорідності кормової суміші.

Приймаючи до уваги технологічні характеристики змішувачів та опубліковані результати попередніх експериментів, для отримання однорідних сумішей комбикормів, БВД, преміксів, найефективніше використовувати змішувачі з лопатевим перемішувачем.

Для дослідження було підготовлено наступні зразки:

- 1 – подрібнене зерно кукурудзи та культуральний осад у співвідношенні до маси 95:5 відповідно;
- 2 – подрібнене зерно кукурудзи та культуральний осад у співвідношенні до маси 90:10 відповідно;
- 3 – подрібнене зерно кукурудзи та культуральний осад у співвідношенні до маси 85:15 відповідно;

Аналіз кривих варіації рівномірності розподілу компонентів показує (рис. 1), що мінімальний коефіцієнт варіації 7,7 % спостерігається у зразку № 1 на 180 с змішування, у зразку № 2 – 8,4 % на 240 с, у зразку № 3 – 10,5 % на 300 с змішування.

Вважається що змішування пройшло ефективно, якщо коефіцієнт варіації не перевищує 2,5 % [6]. Отже, результати досліджень показують, що внаслідок різних властивостей компонентів змішування суміші проходить не ефективно і не забезпечує необхідної однорідності.

Зі збільшенням масової частки культурального осаду у суміші, однорідність змішування погіршується, а тривалість змішування зростає. Одним з способів підвищення ефективності змішування компонентів, що значно відрізняються фізичними властивостями, є змішування у декілька етапів. На першому етапі нами рекомендується змішувати компоненти у співвідношенні 1:1, а потім отриману суміш змішувати із залишком сухого компоненту.

Аналіз отриманих результатів досліджень показує (рис. 2), що зі збільшенням кількості культурального осаду у суміші, збільшується час досягнення сумішшю необхідної однорідності.