

УДК 543:614.3 + 543.9

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.45118

СУЧАСНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЯКОСТІ ВИН

© Г. З. Гайда, Г. М. Клепач, М. М. Синенька, Н. Є. Стасюк, М. В. Гончар

В огляді розглянуто літературні дані стосовно сучасних фізико-хімічних та ензиматичних методів кількісного визначення основних компонентів вин. Представлено результати власних досліджень по розробці ферментних та клітинних амперометричних сенсорів на етанол, лактат, глюкозу, аргінін та апробації їх на реальних зразках вин

Ключові слова: методи аналізу вин, ферменти, біосенсори, етанол, гліцерол, лактат, глюкоза, аргінін

In this paper physical-chemical and enzymatic methods of quantitative analysis of the basic wine components were reviewed. The results of own experiments were presented for the development of enzyme- and cell-based amperometric sensors on ethanol, lactate, glucose, arginine

Keywords: methods of wine analysis, enzymes, biosensors, ethanol, glycerol, lactate, glucose, arginine

1. Вступ

У наш час на виноробство – цю високоприбуткову галузь харчової індустрії, працюють багато науково-дослідних установ та агропромислових об'єднань, які мають за мету забезпечити належну якість продукції (або її покращення) та розширення асортименту. Саме тому виноробство потребує на кожному етапі процесу виробництва алкогольних напоїв досконалих методів аналізу, що неможливе без використання найсучасніших та високовартісних приладів.

Основними недоліками традиційних методів аналізу, які застосовуються для контролю якості харчових продуктів, зокрема, вин, є недостатня селективність та чутливість, потреба у дорогому та/або громіздкому обладнанні і висококваліфікованому персоналі, значна складність аналітичної процедури та тривалість процедури визначення.

2. Постановка проблеми

Досконалих методів кількісного аналізу цільових аналітів – складових вин – досі не існує, тому створення нових селективних, чутливих та економічно вигідних аналітичних підходів є надзвичайно актуальним завданням аналітичної біотехнології. Таким вимогам відповідають ензиматичні методи, зокрема, біосенсорні.

3. Літературний огляд

Виноградне вино є одним з найстаріших напоїв у світі, віком понад 8000 років. Сьогодні його справедливо вважають культурною спадщиною людства. Свого поширення виноробство набуло у Західній та Середній Азії, Єгипті, Середземномор'ї, древній Греції та Римі, звідки розповсюдилось у Європі. З давніх часів було відомо про цілющі властивості вина: Гіппократ рекомендував вживати розведене водою вино для лікування головного болю і розладів травлення [1, 2].

Добре вино – це джерело поживних речовин та гарного настрою. Якість вина визначають його сенсорні властивості, прозорість та стабільність. Головні сенсорні властивості алкогольних напоїв – аромат, смак, текстура, колір, в'язкість. Базові складові, що

визначають якість вина – глюкоза, гліцерол, етанол, леткі сполуки, органічні кислоти, антиоксиданти, вітаміни, амінокислоти, білки. Доведено, що рівень і співвідношення базових компонентів у вині залежать від типу сировини (сортів винограду, ступеню його стиглості та географічного регіону його культивування) і способу її переробки, технології виробництва напою, умов дозрівання (витримки) та зберігання вина [3–9].

Вино – біологічна рідина і невичерпний об'єкт дослідження. Видатний хімік Д. Менделєєв наприкінці XIX століття зазначив: «Всіляке вино містить 95–99 % води і алкоголю, але в залишкових 5 % знайдено хімією таку кількість різноманітних речовин і у таких малих гомеопатичних дозах, що вплив їх на організм ще далеко не досліджено; трудність їх вивчення залежить частково від малості їх вмісту у вині. Букет вин ще є маловідомим завдяки великим труднощам його вивчення і великим коштам для цього».

Водночас із органічними сполуками, вино містить до 20 найменувань неорганічних речовин, у кількості 1,5–3,5 г/л. Мінеральні сполуки, зокрема катіони K^+ (0,4–1,8 г/л), Ca^{2+} , Na^+ і Mg^{2+} (кожен – до 0,2 г/л), а також сульфат-аніони (до 1,0 г/л) і фосфат-аніони (до 0,9 г/л), знаходяться у вині у вигляді вільних іонів або у складі комплексів із органічними компонентами [7–10]. Іони калію, магнію, марганцю, заліза та фосфору використовуються дріжджами як необхідні фактори росту клітин; іони заліза і міді беруть участь в окисно-відновних реакціях як катализатори. Надлишок сполук металів призводить до небажаних змін букета і смаку, саме тому їх вміст у вині ретельно контролюють та обмежують: міді має бути до 2,0 мг/л, заліза – до 10 мг/л. Підвищення концентрації іонів кальцію, заліза, хлору, сульфатів у винах виникає в силу порушень технології виробництва напоїв. Бор, йод, рубідій, фтор, марганець та інші речовини зазвичай присутні у вині як мікроелементи і мають, незважаючи на слідові кількості, значний фізіологічний вплив на організм людини [10–16].

Традиційними методами аналізу компонентів вин є хімічні, фізико-хімічні та біохімічні методи [6, 7, 11, 15]. Водночас із традиційними застосовуються найсучасніші підходи: високоефективна рідинна

(ВЕРХ) та газова хроматографія (ГХ), молекулярно-ситова хроматографія, афінна хроматографія із використанням іммобілізованих ферментів, хемо- і біосенсори із спектрофотометричним, хемілюмінометричним, флуоресцентним, амперометричним, потенціометричним та інш. способами реєстрації продукту, мас-спектрометрія (МС), атомна і молекулярна адсорбційна спектрометрія, у т. ч. і електротермальна, електронна іонізація (ЕІ). З метою досягнення найвищої чутливості та селективності поєднують декілька методів: ВЕРХ/МС, ГХ/МС, ВЕРХ/МС/МС, МС/МС/ЕІ [1–5, 16–25]. Більшість аналізів виконується в автоматичному інжекторному проточному режимі.

Різні варіації концентрації летких сполук та етанолу найбільше впливають на аромат та смакові властивості вина, відповідно. Леткі сполуки, головним чином етилові ефіри органічних кислот, виникають як продукти метаболізму дріжджів при ферментації соку і створюють «букет» вина [8, 9]. Вміст цих етилових ефірів (ізоамілацетату, етилгексаноату, етилоктаноату, етилдеканоату та ін.) в вині зростає в процесі витримки вина. В червоному вині сенсорним методом «електронного носу» розрізняють та ідентифікують до 800 різних молекул летких сполук [18, 19]. Показано, що певні концентрації білка, алкоголю та гліцеролу суттєво впливають на кілька ноток аромату, але більшість комбінацій має найсуттєвіший ефект за низької концентрації летких сполук. Полісахариди дещо послаблюють інтенсивність загального аромату, гліцерол сприяє насиченості смаку. Гліцерол та, меншою мірою, полісахариди впливають на в'язкість напою. Підвищений вміст алкоголю посилює негативні текстурні показники пекучості, терпкості та гіркоти, в той час як гліцерол пом'якшує ці ефекти. За відсутності полісахаридів, високий вміст етанолу також спричиняє непріємний металічний присмак [26].

Небажані компоненти, що погіршують якість вина, а саме - етилфеноли (2-фенілетанол, лінаол і бензальдегід), видаляють сорбуванням деревиною та осадом дріжджів під час дозрівання вина у дубових діжках протягом двох місяців. Дослідження, проведене на 240 зразках вин, довело, що таке «самоочищення» вина деревиною дуба покращує його аромат, колір, прозорість та стабільність, тобто загальну якість вина [3].

Вино містить антиоксиданти завдяки присутності в ньому фенольних сполук. Методом ВЕРХ із спектрофотометричною (СФ) та флуоресцентною реєстрацією аналізу, виявлено до 48 різних фенольних сполук у вині, а саме антоціаніни, флаван-3-оли, флаваноли, гідроксицинамонові і бензойні кислоти та ін. [22]. Встановлено, що антиоксидантний потенціал (АОП) червоних вин, зокрема сорту Каберне, є найвищим, причому, він зростає при тривалому дозріванні червоного вина у процесі його витримування [12], в той час як для білих вин визначальним для АОП є певний рівень тиску при дозріванні [12, 13, 22].

Сполуки перехідних металів, зокрема іони міді та заліза, додані до зразку вина в модельних дослідах, знижують АОП вин. Останній оцінюють за допомо-

гою електронно-спінового резонансу та СФ методом. Зниження здатності вина до інактивації вільних радикалів (тобто, зниження АОП вина) може бути наслідком незворотньої реакції іонів металів із поліфенолами вина з утворенням неактивних комплексів [12]. Аби не втратити цілющі властивості вина, важливо знати, як його вживати. В модельному досліді показано, що одночасна присутність в шлунку червоного вина та іонів заліза зменшує АОП фенольних сполук вина завдяки їх взаємодії, особливо у присутності білків, наприклад, м'яса.

Для швидкої детекції у винах токсичних сполук важких металів (Cd, Cu, Zn і Pb) та металоїдів (As) застосовують найсучасніші методи, зокрема мультиелементну електротермальну атомно-адсорбційну спектрометрію [17]. Чутливим методом молекулярної абсорбційної спектрометрії кількісно реєструють сполуки заліза. Залежно від сорту вина, загальний вміст заліза становить від 1,72 до 5,48 мг/л [10]. Cu, Cd, Pb і Zn в сухих винах визначають кількісно методом анодної стріп-вольт-ометрії за використанням електродів із товстим шаром графіту [27]. Методом індуктивно-зв'язаної плазмової МС кількісно та напівкількісно реєструють у зразках вин забруднюючі домішки, зокрема, метали Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi та U. Метод дозволяє вимірювати аналізовані сполуки (крім Fe і Zn) із порогової чутливістю 0,1 мкл/л [28].

4. Мета дослідження

Метою дослідження було проаналізувати літературні потоки за проблемою «Сучасні методи аналізу якості вин», висвітлити позитивні та негативні характеристики нових підходів у порівнянні з відомими традиційними методами та запропонувати найоптимальніші напрямки аналітичної біотехнології (ензиматичні, біосенсорні включно), які можна реально розвивати на даний час в Україні.

5. Результати та їх обговорення

Одним із критеріїв високої якості вина є відсутність в ньому шкідливих домішок – токсичних та канцерогенних сполук.

Канцерогенний етилкарбамат (ЕК), кінцевий продукт перетворення L-Аргініну (Arg) до сечовини та конденсації останньої з етанолом, може генеруватись у винах під дією мікроорганізмів [25–27]. Якщо концентрація Arg в соку перевищує 1000 мг/л (5,0 мМ), то потенційна концентрація ЕК у вині буде вища за 15 мкг/л. У Сполучених Штатах такий рівень ЕК є граничною нормою, у Канаді та Чехії легалізована норма ЕК у вині становить 30 мкг/л. Визначення ЕК в винах проводяться за допомогою коштовних приладів, оснований на методах ВЕРХ, ГХ/МС та ГХ/МС/МС. Існує два підходи до того, як запобігти критичного рівня ЕК у вині та забезпечити його високу якість: проводити моніторинг ЕК на всіх стадіях виробництва вина або аналізувати попередники ЕК, Arg зокрема, у вихідній сировині (фруктових соках) та в ході технологічного процесу [29–31].

Алкоголь визначали ензиматичним методом ще з 50-их років [32]. Метод ґрунтується на окисленні етанолу до ацетальдегіду алкогольдегідрогеназою (АДГ) з одночасним утворенням відновленого нікотинамідного коферменту NADH, який реєструється спектрофотометрично. Метод має значні переваги перед хімічними підходами: точний, надійний, за використання відповідної тест-системи – простий у виконанні, придатний для серійних визначень, достатньо чутливий, більш селективний, проте інші аліфатичні первинні та вторинні спирти дають позитивну реакцію через неспецифічність АДГ.

Альтернативою АДГ-методу є оксидазний підхід з використанням алкогольоксидази (АО) метилотрофних дріжджів, яка в ролі кофермента містить міцно зв'язаний з білком ФАД. Каталізована нею реакція є необоротною, що знімає ряд проблем, які існують у АДГ-методі визначення етанолу. Здатність АО продукувати пероксид водню у присутності первинних аліфатичних спиртів, у тому числі етанолу, використовується для кількісного визначення останнього.

В Інституті біології клітини (ІБК) НАНУ було сконструйовано унікальний надпродуцент алкогольоксидази (АО) – штам термотолерантних метилотрофних дріжджів *Hansenula polymorpha* C-105 (*gcr1 catX*) та розроблено ефективну технологію одержання високоочищеного препарату АО [33].

Аналітичне використання АО у складі біодіагностикумів, що додатково містили хромоген та пероксидазу (ПО), ґрунтується на визначенні етанолу та інших спиртів за утворенням пероксидом водню (“Алкотест”) [34–36]. Набір «Алкотест» було успішно застосовано для аналізу реальних зразків винопродуктів [37]. Функціональні можливості методу можна розширити шляхом уведення в реакційну суміш інших оксидаз (наприклад, глюкозооксидази для аналізу глюкози), що стало основою для створення діагностичного набору “ДІАГЛЮК-2”.

Для кількісного вимірювання концентрації гліцеролу ензиматичними методами зазвичай застосовують гліцеролдегідрогеназу (ГДГ). При визначенні гліцеролу у вині методом інжекторного проточного аналізу (ІПА), розведене вино наносять на колонку із ко-іммобілізованими ферментами – ГДГ та NADH-оксидазою. Утворений пероксид водню реєструють хемілюмінесцентним методом із пороговою чутливістю (ПЧ) – $7 \cdot 10^{-5}$ мМ [38].

При визначенні гліцеролу методом ВЕРХ на сорбенті відділяють гліцерол, який у ферментативній реакції з іммобілізованою ГДГ продукує NADH. Продукт реєструють флуориметрично. ПЧ методу – 0,01 мМ [39].

Ензиматичний метод одночасного аналізу етанолу і гліцеролу у вині складається з двох етапів – хімічного та ензиматичного, із ГДГ. Етанол спектрофотометрично визначають на першому етапі, гліцеролу – спектрофлуориметрично на другому [40]. При послідовному визначенні етанолу і гліцеролу в зразках вин за допомогою АДГ і ГДГ, використовують багатоканальну систему СФ детекції [41]. Методи успішно апробовано при тестуванні як білих, так і червоних вин.

Потреби контролю безпеки навколишнього середовища і продуктів харчування спричиняють щорічне зростання ринку біосенсорів. Аналітичні системи на основі біосенсорів є мобільними, здатними до автоматизації, тому зрозуміло, що останніми роками набуває все більшої актуальності проблема пошуку та розробки нових ферментативних систем, введення їх у склад біосенсорів та адаптації для селективного визначення речовин у продуктах харчування, зокрема, у винах.

Найвищого прогресу біосенсорних технологій та масштабу їх використання досягнули країни Північній Америці. Глобальний ринок біосенсорів в цьому регіоні світу був оцінений в 2014 році на суму \$ 12,963.6 млн, а до 2020 року очікується зростання цієї суми до \$ 22,551.2 млн, тобто, на 9,7 %. Одними з головних гравців на ринку біосенсорів є наступні провідні фірми: Abbott Laboratories, Inc, Siemens Healthcare, Nova Biomedical Corporation, Bayer AG, Johnson and Johnson, Medtronic, Inc. and Hoffmann-La Roche, Ltd [42].

На сьогодні відомо кілька типів біосенсорів, які відрізняються природою біоелемента, матеріалом електроду та характером перетворювача. У більшості біосенсорів в якості біоселективного елемента застосовують ферменти або клітини, які іммобілізовані на поверхні електроду. Для реєстрації сигналу використовують потенціометричні, амперметричні та кондуктометричні перетворювачі, а також флуоресцентні оптоволоконні трансдуктори [43, 44].

Для конструювання біоелектродів використовуються різноманітні матеріали – платина, золото, скло, вуглець, різновиди графіту, друковані планарні електроди, “жорсткі” біокомпозиції карбонових полімерів, цеоліти, полімерні мембрани. При конструюванні сучасних біосенсорів застосовують наступні методи іммобілізації ферментів: фізичну сорбцію, ковалентне зв'язування, проникнення у гель, електрополімерізацію, техніку “золь-гель”, а також структури, що здатні до самозборки [43].

В ролі біоселективних елементів амперметричних сенсорів зазвичай використовують оксидоредуктази. Продуктами реакцій перетворення відповідних субстратів, каталізованих оксидоредуктазами, є кисень (каталізатори – більшість оксидаз), гідроген пероксид (оксидази, за винятком тих, що продукують воду) або відновлені форми NAD(P)H (каталізатори – дегідрогенази).

На основі комерційних препаратів ферментів розроблено ряд біосенсорів, сформульовано загальні принципи конструювання біоелектродів на основі дегідрогеназ для амперметричного визначення етанолу, глюкози, гліцеролу, лактату, малату і глутамату [43–46]. Для реєстрації продуктів ензиматичних реакцій – H_2O_2 і NADH – використовують електрохімічні медіатори Prussian Blue і феназін метосульфат, що дозволяє досягти високої чутливості визначення обох аналізів (0.5 мкМ).

Сконструйовано амперметричні мультиензимні біосенсори на гліцерол. Біочутливий шар електродів складався із 5 ферментів, на поверхні електродів двох типів [47]. В результаті каскаду ензима-

тичних реакцій такий біосенсор, за присутності електрохімічного медіатора фероціаніду, дозволяє реєструвати гліцерол у винах із ПЧ складає близько 2 мкМ для обох електродів.

Амперометричний біосенсор для одночасного визначення глюкози, етанолу и лактату за пероксидом водню базується на використанні відповідних ферментів у паралельній конфігурації [48].

Таким чином, досконалих методів кількісного аналізу цільових аналітів – складових вин – досі не існує, тому створення нових високоселективних та чутливих ензиматичних методів, зокрема біосенсорних, є надзвичайно актуальним завданням.

В останні роки бурхливо розвивається новий напрямок біології – біонанотехнологія, яка дозволяє створювати матеріали нового покоління, вкрай необхідні у біосенсоріці. Використання наноматеріалів призводить до покращення аналітичних характеристик біосенсорів, зокрема, підвищення чутливості і

селективності, зниження витрат біоматеріалу та спрощення процедури аналізу [43, 49].

В Інституті біології клітини НАН України було розроблено амперметричні сенсорні системи (табл. 1) для кількісного визначення етанолу, гліцеролу, L-лактату, L-аргініну. Основним біорозпізнаючими елементами біосенсорів на етанол, лактат і аргінін були відповідні високоочищені ферменти, виділені із клітин дріжджів *H. polymorpha* за власними технологіями [33, 43, 50–54] або сами клітини [53]. Для покращення фізико-хімічних характеристик біосенсорів (стабільності, чутливості) ферменти іммобілізували на наночастинках (НЧ) благородних металів. Використання наноматеріалів як носіїв ферментів дозволить створити біосенсори «третього покоління» з покращеними біоаналітичними параметрами, які здатні до прямого безмедіаторного переносу електронів з молекули ферменту на поверхню трансдуктора.

Таблиця 1

Характеристики створених амперометричних біосенсорів, які можуть бути перспективними для аналізу компонентів вин

Аналіт/ посилаання	Біомембрана	Діапазон лінійності, мМ	Час відгуку (95 %)	Стабільність	Субстратна специфічність, %	K_M^{app} , мМ
Етанол/[52]	алкогольоксидаза/пероксидаза	до 2.0	20 с	30 діб	Метанол -100, етанол – 30, формальдегід, пропанол, бутанол – 10	1.93 ± 0.08
Глюкоза/ неопубліковані дані	глюкозооксидаза/пероксидаза	до 0.1	20 с	7 діб	Глюкоза -100	0.13
Глюкоза/ неопубліковані дані	глюкозооксидаза/пероксидаза/ наночастинки	до 2.2	6 с	60 діб	Глюкоза -100	3.1
L-лактат/[53]	Флавоцитохром b_2	до 0.5	7 с	7 діб	L-лактат – 100, D-лактат – 1.8	0.52 ± 0.02
L-аргінін/[54]	Аргіназа/ Уреаза	0.07 – 0.6	10 с	3 доби	Can – 100, Arg – 95, Pro – 4	1.27 ± 0.29
L-аргінін/[55]	Клітини дріжджів/ Уреаза	до 0.6	60 с	3 доби	Arg – 100, Can – 65, L-Lys – 27, Ser – 7, Pro – 5	0.51 ± 0.05

Розроблені біосенсорні та ензиматичні методи визначення цільових аналітів досліджено на реальних зразках вин у порівнянні з референтними методами: встановлено високий рівень кореляції між одержаними результатами ($R=0,998$), що свідчить про надійність запропонованих методів для експрес-визначення вмісту у винах етанолу, лактату, глюкози, аргініну [52, 53, 55].

6. Висновки

Переважаюча кількість існуючих методів визначення концентрації головних компонентів вин є складними: потребують значних витрат часу, коштовного обладнання, додаткової пробопідготовки та

високої кваліфікації персоналу. Аналіз літературних потоків засвідчує, що більшість методів має низку недоліків, а саме, недостатню селективність (хімічні методи), громіздкість та коштовність апаратури (фізико-хімічні методи), необхідність у використанні додаткових реагентів або ферментів (ензиматичні підходи).

Застосування біосенсорних методів стає альтернативою традиційним аналітичним методам і є перспективним шляхів розв’язання проблем, пов’язаних із контролем продуктів в ході їх виробництва.

Створення біосенсорів третього покоління – сучасних економічно вигідних, високоселективних, чутливих, швидкісних і надійних аналітичних сис-

тем, дозволить забезпечити високу якість харчових продуктів та напоїв.

Подяки

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» (проект № 13/2015).

Література

1. Wine Science, 3rd Edition. Principles and Applications [Text]. – Ed. Jackson & Jackson, Academic Press, 2008. – 776 p.
2. Flavor, Fragrance, and Odor Analysis. Second edition [Text] / R. Marsili (Ed.). – CRC Press, 2001. – 280 p. doi: 10.1201/9780203908273
3. Jackson, R. Wine Tasting. A Professional Handbook [Text] / R. Jackson. – Academic Press, 2009. – 512 p.
4. Рыберо-Гайон, Ж. Теория и практика виноделия. Т. 2 [Текст] / Ж. Рыберо-Гайон, Э. Пейро и др. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 352 с.
5. Grossmann, M. It's not all about adulteration [Electronic resource] / M. Grossmann // Modern Wine Analysis. Trace analysis of precious drops. – P. 2–5. – Available at: http://www.gerstel.com/pdf/GSW_Wine_Special_en.pdf
6. Горюшкіна, Т. Б. Виноградні вина. Хімічний склад та методи визначення [Текст] / Т. Б. Горюшкіна, С. В. Дзядевич // Біотехнологія. – 2008. – Т. 1, № 2. – С. 24–38.
7. Speciality Wines [Text]. – Advances in Food and Nutrition Research. – 2011. – Vol. 63. – P. 1–314.
8. Villamor, R. R. Effects of ethanol, tannin and fructose on the headspace concentration and potential sensory significance of odorants in a model wine [Text] / R. R. Villamor, M. A. Evans et al. // Food Research International. – 2013. – Vol. 50, Issue 1. – P. 38–45.
9. Munos-Gonzalez, C. Beyond the characterization of wine aroma compounds: looking for analytical approaches in trying to understand aroma perception during wine consumption [Text] / C. Munos-Gonzalez, J. J. Rodríguez-Bencomo, M. V. Moreno-Arribas, M. Á. Pozo-Bayó // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2011. – Vol. 401, Issue 5. – P. 1501–1516. doi: 10.1007/s00216-011-5078-0
10. Ferreira, S. L. C. Development of method for the speciation of inorganic iron in wine samples [Text] / S. L. C., Ferreira, H. S., Ferreira et al. // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 602, Issue 1. – P. 89–93. doi: 10.1016/j.aca.2007.09.002
11. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел [Текст] / под ред. Н. А. Мехузла. – М.: Пищевая промышленность, 1993. – С. 38–61.
12. Espinoza, M. Determination of reactions between free radicals and selected Chilean wines and transition metals by ESR and UV–vis technique [Text] / M. Espinoza, C. Oleazar et al. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2009. – Vol. 71, Issue 5. – P. 1638–1643. doi: 10.1016/j.saa.2008.06.015
13. Villaco, D. Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines [Text] / D. Villaco, M. S. Fernandez-Pachyn et al. // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 95, Issue 3. – P. 394–404. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.01.005
14. Argyri, K. Iron decreases the antioxidant capacity of red wine under conditions of in vitro digestion [Text] / K. Argyri, M. Komaitis, M. Kapsokefalou // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 96, Issue 2. – P. 281–289. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.02.035
15. Кишковский, З. Н. Химия вина [Текст] / З. Н. Кишковский, И. М. Скурихин. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.

16. Karadjova, I. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry [Text] / I. Karadjova, B. Izgi, S. Gucer // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2002. – Vol. 57, Issue 3. – P. 581–590. doi: 10.1016/s0584-8547(01)00386-x

17. Ajtony, Z. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content [Text] / Z. Ajtony, N. Szoboszlai et al. // Talanta. – 2008. – Vol. 76, Issue 3. – P. 627–634. doi: 10.1016/j.talanta.2008.04.014

18. Franc, C. F. Multi-residue off-flavour profiling in wine using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [Text] / C. Franc, F. David, G. de Revel // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216, Issue 15. – P. 3318–3327. doi: 10.1016/j.chroma.2009.01.103

19. Ragazzo-Sanchez, J.A. Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC [Text] / J. A. Ragazzo-Sanchez, P. Chalier, D. Chevalier et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Vol. 134, Issue 1. – P. 43–48.

20. Restani, P. Validation by a Collaborative Interlaboratory Study of an ELISA Method for the Detection of Caseinate Used as a Fining Agent in Wine [Text] / P. Restani, F. Uberti, C. Tarantino, C. Ballabio, F. Gombac, E. Bastiani et al. // Food Analytical Methods. – 2012. – Vol. 5, Issue 3. – P. 480–486. doi: 10.1007/s12161-011-9270-9

21. Pan, X.-D. Evaluation of direct sampling method for trace elements analysis in Chinese rice wine by ICP–OES [Text] / X.-D. Pan, J. Tang et al. // European Food Research and Technology. – 2013. – Vol. 236, Issue 3. – P. 531–535. doi: 10.1007/s00217-012-1888-3

22. Gómez-Alonso, S. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence [Text] / S. Gómez-Alonso, E. García-Romero, I. Hermosín-Gutiérrez // Journal of Food Composition and Analysis. – 2007. – Vol. 20, Issue 7. – P. 618–626. doi: 10.1016/j.jfca.2007.03.002

23. Uthurry, C. A. Ethyl carbamate production by selected yeasts and lactic acid bacteria in red wine [Text] / C. A. Uthurry, J. A. S. Lepe et al. // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 94, Issue 2. – P. 262–270. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.11.017

24. Mira De Orduña, R. Ethyl carbamate precursor citrulline formation from arginine degradation by malolactic wine lactic acid bacteria [Text] / R. Mira De Orduña, S.Q. Liu et al. // FEMS Microbiology Letters. – 2000. – Vol. 183, Issue 1. – P. 31–35. doi: 10.1016/s0378-1097(99)00624-2

25. Jiao, Z. Ethyl carbamate in fermented beverages: presence, analytical chemistry, formation mechanism, and mitigation proposals [Text] / Z. Jiao, Y. Dong, Q. Chen. // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2014. – Vol. 13, Issue 4. – P. 611–626. doi: 10.1111/1541-4337.12084

26. Jones, P. R. The influence of interactions between major white wine components on the aroma, flavour and texture of model white wine [Text] / P. R. Jones, R. Gawel et al. // Food Quality and Preference. – 2008. – Vol. 19, Issue 6. – P. 596–607. doi: 10.1016/j.foodqual.2008.03.005

27. Brainina, Kh. Z. Determination of heavy metals in wines by anodic stripping voltammetry with thick-film modified electrode [Text] / Kh. Z. Brainina, N. Yu. Stozhko et al. // Analytica Chimica Acta. – 2004. – Vol. 514, Issue 2. – P. 227–234. doi: 10.1016/s0003-2670(04)00372-1

28. Catarino, S. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches [Text] / S. Catarino, A.S. Curvelo-Garcia, R. Bruno de Sousa // Talanta. –

2006. – Vol. 70, Issue 5. – P. 1073–1080. doi: 10.1016/j.talanta.2006.02.022

29. Spayd, S. E. Nitrogen fertilization of white Riesling grapes in Washington. Must and wine composition [Text] / S. E. Spayd, R. L. Wample et al. // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1994. – Vol. 45. – P. 34–42.

30. Huang, Z. Effect of vineyard locations, varieties and rootstocks on the juice amino acid composition of several cultivars [Text] / Z. Huang, C. S. Ough // *Ibid.* – 1989. – Vol. 40. – P. 135–139.

31. Ough, C. S. Preliminary comments on effects of grape vineyard nitrogen fertilization on the subsequent ethyl carbamate formation in wines [Text] / C. S. Ough, D. Stevens, J. Almy. // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1989. – Vol. 40. – P. 219–220.

32. Kaplan, N. O. Enzymatic determination of ethanol [Text] / N. O. Kaplan, M. M. Ciotti // *Methods in Enzymology.* – 1957. – Vol. 3. – P. 253–255. doi: 10.1016/s0076-6879(57)03385-6

33. Shleev, S. V. Purification and characterization of alcohol oxidase from a genetically constructed over-producing strain of the methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* [Text] / S. V. Shleev, G. P. Shumakovich et al. // *Biochemistry (Moscow).* – 2006. – Vol. 71, Issue 3. – P. 245–250. doi: 10.1134/s0006297906030035

34. Павлішко, Г. М. Алкогольоксидаза та її біоаналітичне використання [Текст] / Г. М. Павлішко, Г. З. Гайда, М. В. Гончар // *Вісник Львів. Ун-ту.* – Біол. Серія. – 2004. – Вип. 35. – С. 3–22.

35. Гончар, М. В. Традиционные и ферментативные методы определения алкоголя в биологических жидкостях [Текст] / М. В. Гончар // *Лаб. диагностика.* – 1999. – № 1. – С. 45–49.

36. Гончар, М. В. Чутливий метод кількісного визначення перексиду водню та субстратів оксидаз у біологічних об'єктах [Текст] / М. В. Гончар // *Укр. біохім. журн.* – 1998. – Т. 70, № 5. – С. 157–163.

37. Pavlishko, H. M. Oxidase-peroxidase method of ethanol assay in fermented musts and wine products [Text] / H. M. Pavlishko, O. V. Ryabinina et al. // *Applied Biochemistry and Microbiology.* – 2005. – Vol. 41, Issue 6. – P. 604–609. doi: 10.1007/s10438-005-0110-9

38. Kiba, N. Chemiluminometric method for the determination of glycerol in wine by flow-injection analysis with co-immobilized glycerol dehydrogenase NADH oxidase [Text] / N. Kiba, N. Azuma, M. Furusawa // *Talanta.* – 1996. – Vol. 43, Issue 10. – P. 1761–1766. doi: 10.1016/0039-9140(96)01969-8

39. Segundo, M. A. Sequential injection flow system with improved sample throughput: determination of glycerol and ethanol in wines [Text] / M. A. Segundo, A. O. Rangel // *Analytica Chimica Acta.* – 2002. – Vol. 458, Issue 1. – P. 131–138. doi: 10.1016/s0003-2670(01)01525-2

40. Mataix, T. L. Simultaneous determination of ethanol and glycerol in wines by a flow injection-pervaporation approach with in parallel photometric and fluorimetric detection [Text] / T. L. Mataix, V.D. de Castro // *Talanta.* – 2000. – Vol. 51, Issue 3. – P. 489–496. doi: 10.1016/s0039-9140(99)00297-0

41. Rangel, A. O. Enzymatic determination of ethanol and glycerol by flow injection parallel multi-site detection [Text] / A. O. Rangel, I. V. Tóth // *Analytica Chimica Acta.* – 2000. – Vol. 416, Issue 2. – P. 205–210. doi: 10.1016/s0003-2670(00)00905-3

42. Global Market Study on Biosensor: Asia-Pacific to Witness Highest Growth by 2020 [Electronic resource]. – Available at: <http://www.persistencemarketresearch.com/market-research/biosensor-market.asp>

43. Smutok, O. Amperometric Biosensors for Lactate, Alcohols, and Glycerol Assays in Clinical Diagnostics [Text] / O. Smutok, G. Gayda et al.; P. A. Serra (Ed.) // Chapter 20 in

the Book “Biosensors – Emerging Materials and Applications”. – INTECH, 2011, P. 401–446. doi: 10.5772/16643

44. Luca, G. C. Development of a potentiometric procedure for determination of glycerol and 2,3-butanediol in wine by sequential injection analysis [Text] / G.C. Luca, D.F. Reis et al. // *Analytica Chimica Acta.* – 1998. – Vol. 366, Issue 1-3. – P. 193–199. doi: 10.1016/s0003-2670(98)00103-2

45. Monošík, R. Multienzymatic amperometric biosensor based on gold and nanocomposite planar electrodes for glycerol determination in wine [Text] / R. Monošík, D. Ukropcová et al. // *Analytical Biochemistry.* – 2012. – Vol. 421, Issue 1. – P. 256–261. doi: 10.1016/j.ab.2011.10.020

46. Goriushkina, T. B. Application of amperometric biosensors for analysis of ethanol, glucose, and lactate in wine [Text] / T. B. Goriushkina, A. P. Soldatkin, S. V. Dzyadevych // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2009. – Vol. 57, Issue 15. – P. 6528–6535. doi: 10.1021/jf9009087

47. Gamella, M. Integrated multienzyme electrochemical biosensors for the determination of glycerol in wines [Text] / M. Gamella, S. Campuzano et al. // *Analytica Chimica Acta.* – 2008. – Vol 609, Issue 2. – P. 201–209. doi: 10.1016/j.aca.2007.12.036

48. Li, B. Chemiluminescence flow-through biosensor for glucose with eggshell membrane as enzyme immobilization platform [Text] / B. Li, D Lan, Z. Zhang // *Analytical Biochemistry.* – 2008. – Vol. 374, Issue 1. – P. 64–70. doi: 10.1016/j.ab.2007.10.036

49. Haghghi, B. Electrochemical behavior and application of Prussian blue nanoparticle modified graphite electrode [Text] / B. Haghghi, H. Hamidi, L. Gorton // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2010. – Vol. 147, Issue 1. – P. 270–276. doi: 10.1016/j.snb.2010.03.020

50. Гайда, Г. З. Методи аналізу L-аргініну [Текст] / Г. З. Гайда, Н. Є. Стасюк, М. В. Гончар // *Biotechnologia Acta.* – 2014. – Т. 7, № 1. – С. 31–39.

51. Stasyuk, N. L-arginine assay with the use of arginase I [Text] / N. Stasyuk, G. Gaida, M. Gonchar // *Applied Biochemistry and Microbiology.* – 2013. – Vol. 49, Issue 5. – P. 529–534. doi: 10.1134/s000368381305013x

52. Stasyuk, N. Ye. L-arginine-selective microbial amperometric sensor based on recombinant yeast cells over-producing human liver arginase I [Text] / N. Ye. Stasyuk, G. Z. Gayda, M. V. Gonchar // *Sensors & Actuators B. (Chemical).* – 2014. – Vol. 204. – P. 515–521. doi: 10.1016/j.snb.2014.06.112

53. Smutok, O. A reagentless bienzyme amperometric biosensor based on alcohol oxidase/oxidase and an Os-complex modified electrodeposition paint [Text] / O. Smutok, B. Ngounou et al. // *Sensors Actuators B: Chem.* – 2006. – V. 113, Issue 2. – P. 590–598.

54. Smutok, O. A novel L-lactate-selective biosensor based on the use of flavocytochrome *b₂* from methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* [Text] / O. Smutok, G. Gayda, et al. // *Biosens. Bioelectron.* – 2005. – V. 20. – P. 1285–1290.

55. Stasyuk, N. Bi-enzyme L-arginine-selective amperometric biosensor based on ammonium-sensing polyaniline-modified electrode [Text] / N. Stasyuk, O. Smutok, G. Gayda, B. Vus, Y. Koval'chuk, M. Gonchar // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2012. – Vol. 37, Issue 1. – P. 46–52. doi: 10.1016/j.bios.2012.04.031

References

1. Wine Science, 3rd Edition. Principles and Applications (2008). Ed. Jackson & Jackson, Academic Press, 776.

2. Marsili, R. (Ed.) (2001). Flavor, Fragrance, and Odor Analysis. Second edition. CRC Press, 280. doi: 10.12 01/9780203908273

3. Jackson, R. (2009). Wine Tasting. A Professional Handbook. Academic Press, 512.

4. Rebero-Gayon, J., Peyro, J. et al. (1979). Theory and practice of winemaking. Food industry. Moscow, 2, 352.
5. Grossmann, M. It's not all about adulteration. Modern Wine Analysis. Trace analysis of precious drops., 2–5. Available at: http://www.gerstel.com/pdf/GSW_Wine_Special_en.pdf
6. Goriushkina, T. B., Dziyadevych, S. V. (2008). Grape wines. Chemical composition and methods determination. Biotechnology, 1 (2), 24–38.
7. Speciality Wines (2011). Advances in Food and Nutrition Research, 63, 1–314.
8. Villamor, R. R., Evans, M. A. et al. (2013). Effects of ethanol, tannin and fructose on the headspace concentration and potential sensory significance of odorants in a model wine. Food Research International, 50 (1), 38–45.
9. Muñoz-González, C., Rodríguez-Bencomo, J. J., Moreno-Arribas, M. V., Pozo-Bayón, M. Á. (2011). Beyond the characterization of wine aroma compounds: looking for analytical approaches in trying to understand aroma perception during wine consumption. Anal Bioanal Chem, 401 (5), 1497–1512. doi: 10.1007/s00216-011-5078-0
10. Ferreira, S. L. C., Ferreira, H. S., de Jesus, R. M., Santos, J. V. S., Brandao, G. C., Souza, A. S. (2007). Development of method for the speciation of inorganic iron in wine samples. Analytica Chimica Acta, 602 (1), 89–93. doi: 10.1016/j.aca.2007.09.002
11. Mehuzl, N. A. (Ed.) (1993). Text-book. International methods of analyses and appreciation of wines and musts. Food industry, 38–61.
12. Espinoza, M., Olea-Azar, C., Speisky, H., Rodríguez, J. (2009). Determination of reactions between free radicals and selected Chilean wines and transition metals by ESR and UV–vis technique. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71 (5), 1638–1643. doi: 10.1016/j.saa.2008.06.015
13. Villano, D., Fernandezpachon, M., Troncoso, A., Garciaparrilla, M. (2006). Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines. Food Chemistry, 95 (3), 394–404. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.01.005
14. Argyri, K., Komaitis, M., Kapsokefalou, M. (2006). Iron decreases the antioxidant capacity of red wine under conditions of in vitro digestion. Food Chemistry, 96 (2), 281–289. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.02.035
15. Kishkovskij, Z. N., Skurihin, I. M. (1988). Himija vina. Agropromizdat, 254.
16. Karadjova, I., Izgi, B., Gucer, S. (2002). Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 57 (3), 581–590. doi: 10.1016/s0584-8547(01)00386-x
17. Ajtony, Z., Szoboszlai, N., Suskó, E. K., Mezei, P., György, K., Bencs, L. (2008). Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. Talanta, 76 (3), 627–634. doi: 10.1016/j.talanta.2008.04.014
18. Franc, C., David, F., de Revel, G. (2009). Multi-residue off-flavour profiling in wine using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1216 (15), 3318–3327. doi: 10.1016/j.chroma.2009.01.103
19. Ragazzo-Sanchez, J. A., Chaliier, P. et al. (2008). Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC. Sensors and Actuators B: Chemical, 134 (1), 43–48.
20. Restani, P., Uberti, F., Tarantino, C., Ballabio, C., Gombac, F., Bastiani, E. (2011). Validation by a Collaborative Interlaboratory Study of an ELISA Method for the Detection of Caseinate Used as a Fining Agent in Wine. Food Analytical Methods, 5 (3), 480–486. doi:10.1007/s12161-011-9270-9
21. Pan, X.-D., Tang, J., Chen, Q., Wu, P.-G., Han, J.-L. (2013). Evaluation of direct sampling method for trace elements analysis in Chinese rice wine by ICP–OES. European Food Research and Technology, 236 (3), 531–535. doi: 10.1007/s00217-012-1888-3
22. Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., Hermosin-Gutiérrez, I. (2007). HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. Journal of Food Composition and Analysis, 20 (7), 618–626. doi: 10.1016/j.jfca.2007.03.002
23. Uthurry, C. A., Lepe, J. A. S., Lombardero, J., García Del Hierro, J. R. (2006). Ethyl carbamate production by selected yeasts and lactic acid bacteria in red wine. Food Chemistry, 94 (2), 262–270. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.11.017
24. Mira de Orduña, R. (2000). Ethyl carbamate precursor citrulline formation from arginine degradation by malolactic wine lactic acid bacteria. FEMS Microbiology Letters, 183 (1), 31–35. doi: 10.1016/s0378-1097(99)00624-2
25. Jiao, Z., Dong, Y., Chen, Q. (2014). Ethyl Carbamate in Fermented Beverages: Presence, Analytical Chemistry, Formation Mechanism, and Mitigation Proposals. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 13 (4), 611–626. doi: 10.1111/1541-4337.12084
26. Jones, P. R., Gawel, R., Francis, I. L., Waters, E. J. (2008). The influence of interactions between major white wine components on the aroma, flavour and texture of model white wine. Food Quality and Preference, 19 (6), 596–607. doi: 10.1016/j.foodqual.2008.03.005
27. Brainina, K. (2004). Determination of heavy metals in wines by anodic stripping voltammetry with thick-film modified electrode. Analytica Chimica Acta, 514 (2), 227–234. doi: 10.1016/s0003-2670(04)00372-1
28. Catarino, S., Curvelo-Garcia, A. S., Sousa, R. B. de. (2006). Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches. Talanta, 70 (5), 1073–1080. doi: 10.1016/j.talanta.2006.02.022
29. Spayd, S. E., Wample, R. L. et al. (1994). Nitrogen fertilization of white Riesling grapes in Washington. Must and wine composition. Am. J. Enol. Vitic., 45, 34–42.
30. Huang, Z., Ough, C. S. (1989). Effect of vineyard locations, varieties and rootstocks on the juice amino acid composition of several cultivars. Ibid., 40, 135–139.
31. Ough, C. S., Stevens, D., Almy, J. (1989). Preliminary comments on effects of grape vineyard nitrogen fertilization on the subsequent ethyl carbamate formation in wines. Am. J. Enol. Vitic., 40, 219–220.
32. Kaplan, N. O., Ciotti, M. M. (1957). Enzymatic determination of ethanol. Methods in Enzymology, 3, 253–255. doi: 10.1016/s0076-6879(57)03385-6
33. Shleev, S. V., Shumakovich, G. P., Nikitina, O. V., Morozova, O. V., Pavlishko, H. M., Gayda, G. Z., Gonchar, M. V. (2006). Purification and characterization of alcohol oxidase from a genetically constructed over-producing strain of the methylotrophic yeast Hansenula polymorpha. Biochemistry (Moscow), 71 (3), 245–250. doi: 10.1134/s0006297906030035
34. Pavlishko, G. M., Gajda, G. Z., Gonchar, M. V. (2004). Alkogol'oksydaza ta i'i' bioanalitichne vykorystannja. Visnyk L'viv. Un-tu. Biol. Serija, 35, 3–22.
35. Gonchar, M. V. (1999). Tradicionnye i fermentativnye metody opredelenija alkogolja v biologicheskikh gidkostjakh. Lab. diagnostika, 1, 45–49.
36. Gonchar, M. V. (1998). Chutlivij metod kil'kisnogo viznachennja peroksidu vodnju ta substrativ oksidaz u biologichnih ob'ektah. Ukr. biohim. zhurn., 70 (5), 157–163.
37. Pavlishko, N. M., Ryabinina, O. V., Zhilyakova, T. A., Sakharov, I. Y., Gerzhikova, V. G., Gonchar, M. V. (2005).

Oxidase-Peroxidase Method of Ethanol Assay in Fermented Musts and Wine Products. *Appl Biochem Microbiol*, 41 (6), 604–609. doi: 10.1007/s10438-005-0110-9

38. Kiba, N., Azuma, N., Furusawa, M. (1996). Chemiluminometric method for the determination of glycerol in wine by flow-injection analysis with co-immobilized glycerol dehydrogenase/NADH oxidase. *Talanta*, 43 (10), 1761–1766. doi: 10.1016/0039-9140(96)01969-8

39. Segundo, M. A., Rangel, A. O. S. (2002). Sequential injection flow system with improved sample throughput: determination of glycerol and ethanol in wines. *Analytica Chimica Acta*, 458 (1), 131–138. doi: 10.1016/s0003-2670(01)01525-2

40. Mataix, E. (2000). Simultaneous determination of ethanol and glycerol in wines by a flow injection-pervaporation approach with in parallel photometric and fluorimetric detection. *Talanta*, 51 (3), 489–496. doi: 10.1016/s0039-9140(99)00297-0

41. Rangel, A. O. S. S., Tóth, I. V. (2000). Enzymatic determination of ethanol and glycerol by flow injection parallel multi-site detection. *Analytica Chimica Acta*, 416 (2), 205–210. doi: 10.1016/s0003-2670(00)00905-3

42. Global Market Study on Biosensor: Asia-Pacific to Witness Highest Growth by 2020. Available at: <http://www.persistencemarketresearch.com/market-research/biosensor-market.asp>

43. Smutok, O., Gayda, G. et al.; Serra, P. A. (Ed.) (2011). Amperometric Biosensors for Lactate, Alcohols, and Glycerol Assays in Clinical Diagnostics. Chapter 20 in the Book “Biosensors - Emerging Materials and Applications”. INTECH. 401–446. doi: 10.5772/16643

44. Luca, G. C., Reis, B. F., Zagatto, E. A., Montenegro, M. C. B. S., Araújo, A. N., Lima, J. L. F. (1998). Development of a potentiometric procedure for determination of glycerol and 2,3-butanediol in wine by sequential injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 366 (1-3), 193–199. doi: 10.1016/s0003-2670(98)00103-2

45. Monošík, R., Ukropcová, D., Stredánský, M., Šturdík, E. (2012). Multienzymatic amperometric biosensor based on gold and nanocomposite planar electrodes for glycerol determination in wine. *Analytical Biochemistry*, 421 (1), 256–261. doi: 10.1016/j.ab.2011.10.020

46. Goriushkina, T. B., Soldatkin, A. P., Dzyadevych, S. V. (2009). Application of Amperometric Biosensors for Analysis of Ethanol, Glucose, and Lactate in Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (15), 6528–6535. doi: 10.1021/jf9009087

47. Gamella, M., Campuzano, S., Reviejo, A. J., Pingarrón, J. M. (2008). Integrated multienzyme electrochemical biosensors for the determination of glycerol in wines. *Analytica Chimica Acta*, 609 (2), 201–209. doi: 10.1016/j.aca.2007.12.036

48. Li, B., Lan, D., Zhang, Z. (2008). Chemiluminescence flow-through biosensor for glucose with eggshell membrane as enzyme immobilization platform. *Analytical Biochemistry*, 374 (1), 64–70. doi: 10.1016/j.ab.2007.10.036

49. Haghghi, B., Hamidi, H., Gorton, L. (2010). Electrochemical behavior and application of Prussian blue nanoparticle modified graphite electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147 (1), 270–276. doi: 10.1016/j.snb.2010.03.020

50. Gajda, G. Z., Stasjuk, N. Je., Gonchar, M. V. (2014). Metody analizu L-argininu. *Biotechnologia Acta*, 7 (1), 31–39.

51. Stasyuk, N. E., Gaida, G. Z., Gonchar, M. V. (2013). L-arginine assay with the use of arginase I. *Appl Biochem Microbiol*, 49 (5), 529–534. doi: 10.1134/s000368381305013x

52. Stasyuk, N. Ye., Gayda, G. Z., Gonchar, M. V. (2014). L-arginine-selective microbial amperometric sensor based on recombinant yeast cells over-producing human liver arginase I. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 204, 515–521.

53. Smutok, O., Ngounou, B. et al. (2006). A reagentless bienzyme amperometric biosensor based on alcohol oxidase/oxidase and an Os-complex modified electrodeposition paint. *Sensors Actuators B: Chem.*, 113 (2), 590–598.

54. Stasyuk, N. Y., Gayda, G. Z., Gonchar, M. V. (2014). L-Arginine-selective microbial amperometric sensor based on recombinant yeast cells over-producing human liver arginase I. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 515–521. doi: 10.1016/j.snb.2014.06.112

55. Stasyuk, N., Smutok, O., Gayda, G., Vus, B., Koval'chuk, Y., Gonchar, M. (2012). Bi-enzyme l-arginine-selective amperometric biosensor based on ammonium-sensing polyaniline-modified electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 37 (1), 46–52. doi: 10.1016/j.bios.2012.04.031

Дата надходження рукопису 20.05.2015

Гайда Галина Зуфарівна, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Відділ аналітичної біотехнології, старший науковий співробітник, Інститут біології клітини НАН України, вул. Драгоманова, 14/16, Львів, Україна, 79005

E-mail: galina.gayda@gmail.com

Клепач Галина Миколаївна, кандидат біологічних наук, доцент, Дрогобицький державний педагогічний університет, вул. Т.Шевченка, 23, м. Дрогобич, Львівська обл., Україна, 82100

E-mail: pavlishko@yahoo.com

Синенька Марія Миколаївна, Відділ аналітичної біотехнології, інженер, Інститут біології клітини НАН України, вул. Драгоманова, 14/16, м. Львів, Україна, 79005

E-mail: maria-swntozelska@ukr.net

Стасюк Наталія Євгенівна, кандидат хімічних наук, Відділ Аналітичної біотехнології, молодший науковий співробітник, Інститут біології клітини НАН України, вул. Драгоманова 14/16, м. Львів, Україна, 79005

Контактний тел.: 0978084622

Гончар Михайло Васильович, доктор біологічних наук, професор, завідувач відділу Аналітичної біотехнології, Інститут біології клітини НАН України, вул. Драгоманова, 14/16, м. Львів, Україна, 79005

E-mail: mykhailo1952@gmail.com