УДК 543.2 + 663.253

ВИНОГРАДНІ ВИНА. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ

Т. Б. ГОРЮШКІНА[1,2], С. В. ДЗЯДЕВИЧ[1]

[1] Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ

[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка

E-mail: dzyad@yahoo.com

В огляді наведено класифікацію вин та сполук, які входять до їхнього складу, докладно охарактеризовано хімічний склад сусла та вина, описано традиційні методи якісного й кількісного їх аналізу із зазначенням недоліків та переваг кожного з методів.

Ключові слова: вино, сусло, хімічний склад, традиційні методи аналізу.

Вина є продуктом ферментації соку різних ягід і плодів, їх розділяють на виноградні та плодово-ягідні. Виноградні вина — це напої, які одержують у результаті спиртового бродіння виноградного сусла (м'якоть та сік винограду) або мезги (ягоди винограду, роздроблені разом із твердими частинами лози) [1].

Виноградні вина класифікують за вмістом у них етилового спирту та цукру з урахуванням технології їх приготування у такий спосіб [1]:

1. Натуральні, або столові (сухі та напівсолодкі) — вина, які одержують повним чи неповним зброджуванням сусла або мезги і які містять етиловий спирт лише ендогенного походження. Сухі вина отримують повним зброджуванням виноградного соку. Вміст цукру у них — не більше 3 г/л, об'ємна частка спирту — 9–13% (рислінг, каберне, цинандалі). Напівсолодкі вина одержують неповним зброджуванням соку за різкого охолодження сусла, що бродить. Вміст цукру у напівсолодких винах — 30–80 г/л, спирту — 9–12% об. (ахашені, псоу, кіндзмараулі).

2. Спеціальні, або десертні (міцні, напівсолодкі та солодкі) — вина, які одержують повним чи неповним зброджування сусла або мезги з додаванням етилового спирту. У міцних винах вміст цукру становить 30–80 г/л, спирту — 17–20% об. (портвейн, херес, мадера, марсала). У напівсолодких спеціальних винах міститься 50–120 г/л цукру, 15–16% об. спирту (хванчкара, твиші). У солодких винах вміст цукру становить 140–200 г/л, спирту — 16–17% об. (кагор, мускат, токай).

3. Ароматизовані — вина, що їх виготовляють додаючи у виноматеріали екстракт різноманітних частин рослин чи їхніх дистилятів. Вміст цукру в них — 80–140 г/л, спирту — 16–18% об. (вермут).

4. Ігристі (сухі, напівсухі, напівсолодкі та солодкі) — вина, які одержують вторинним зброджуванням у закритих резервуарах сухого виноградного вина з додаванням цукру та спеціальної культури дріжджів. Вміст цукру — 30–80 г/л, спирту — 11–13% об. (шампанське).

Залежно від сировини виноградні вина поділяють на сортові, виготовлені з одного сорту винограду, і купажовані — з декількох сортів [2].

Окрім того, вина класифікують на вироблені європейським (зброджується добре віджатий сік) і кахетинським (бродіння відбувається у присутності мезги — шкірки та кісточок винограду) способом. Тверді частинки мезги передають вину, приготованому кахетинським способом, барвники та дубильні речовини. Вважають, що за фізіологічною активністю вина цього типу перевершують вина, виготовлені за європейською технологією [3].

За кольором вина бувають білі, червоні та рожеві [2]. Під час виготовлення білого вина бродінню підлягає віджатий виноградний сік. У процесі виробництва червоного вина у бродінні бере участь не лише сік, але

і м'якоть, шкірка та кісточки винограду. Пігменти шкірки надають червоному вину його колір, а таніни й інші речовини шкірки та кісточок — терпкий аромат і в'яжучий смак. Під час виготовлення рожевих вин бродіння розпочинають у присутності шкірки та м'якоті винограду, а приблизно через добу сік віджимають, і його бродіння відбувається далі окремо [4].

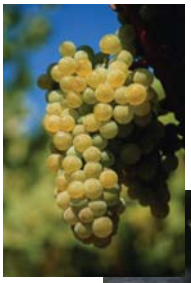
Компоненти, що входять до складу вина, можуть бути класифіковані таким чином:

1. Сполуки, які надходять у вино з винограду (вода, зв'язані кислоти, цукри, феноли, пектини, азотовмісні сполуки, мінеральні сполуки, клейкі речовини, ферменти, ароматичні сполуки, вітаміни).

2. Сполуки, що утворюються у процесі спиртового бродіння (етанол, вищі спирти, багатоатомні спирти, зв'язані та вільні кислоти, кетони, альдегіди, ефіри та двоокис вуглецю).

3. Сполуки, які додають до вина у процесі ферментації (двоокис сірки, компоненти спеціальних вин), та сполуки, що утворюються під час дозрівання вина у результаті інших, ніж спиртове бродіння, процесів (органічні кислоти — продукти яблучно-молочнокислого та оцтовокислого бродіння).

Виноградні вина є багатокомпонентними системами. До їхнього складу входять органічні кислоти, вуглеводи, спирти та багато інших сполук. Вміст інгредієнтів вина широко варіює залежно від різновиду й сорту винограду, кліматичних, геологічних, агротехнічних та інших умов. За якісним та кількісним вмістом компонентів вин можна судити про натуральність напоїв і правильність технології їх виробництва [5].



В останні роки у виноробстві постала велика проблема присутності на ринку збуту фальсифікованих вин. Не завжди вміст пляшки відповідає етикетці на ній. До того ж існує імовірність придбати не натуральне вино, а штучно зроблений напій. У цьому огляді стисло наведено дані про хімічний склад вина, охарактеризовано деякі його важливі компоненти та методи їх визначення, що традиційно застосовуються у виноробстві.

Хімічний склад виноградного сусла та вина і характеристика компонентів, що входять до їхнього складу

З погляду хімії, виноградне сусло — це, в основному, вода. 18–25% його маси становлять цукри, кількість яких змінюється залежно від сортів винограду та його зрілості. Від 0,3 до 1,5 % маси сусла становлять органічні кислоти: дві найголовніші — винна та яблучна і в невеликих кількостях — лимонна, щавлева, глюкуронова, глюконова тощо. Крім того, у виноградному суслі виявлено 20 амінокислот (у вільному стані й у складі білків), пігменти, таніни, ароматичні речовини, вітаміни, ферменти та мінеральні солі [4, 6].

Основним за кількісним вмістом компонентом вина також є вода біологічного походження, яка потрапляє до виноградних ягід із ґрунту разом із мінеральними речовинами. У воді розчинені й містяться у колоїдному або суспендованому стані понад 500 різноманітних органічних та мінеральних сполук. Їх можна розділити на дві групи: леткі речовини та екстрактивні речовини [6].

До летких речовин вина належать ті сполуки, що виокремлюються під час кип'ятіння та звітрюються при кімнатній температурі. Це етиловий спирт і так звані ароматичні речовини вина. Аромат вину надає складний комплекс сполук, до якого входять ефірні олії винограду та речовини, що виникають у процесі бродіння сусла і витримування вина. На сьогодні виділено понад 350 ароматичних компонентів, представлених спиртами, альдегідами, кетонами, леткими кислотами, вищими та терпеновими спиртами, фенолокислотами, складними ефірами [7].

Екстрактивні речовини вина містять нелеткі компоненти органічного й мінерального походження, а саме: вуглеводи, кислоти, фенольні, азотисті, мінеральні речовини та багатоатомні нелеткі спирти.

Баланс хімічного складу та співвідношення мінеральних і органічних речовин виноградного сусла та вина наведено у табл. 1, 2.

Найбільшою кількістю органічних речовин — переважно етанолу та вуглеводів — характеризуються десертні (спеціальні) вина. У столових (натуральних) винах значно більше води, ароматичних речовин, органічних кислот та інших дієтично корисних сполук. Столові вина, особливо червоні, містять набір біологічно активних речовин [6].

Розглянемо частину з них більш детально.

Спирти

Етанол є основним продуктом спиртового бродіння, який утворюють дріжджі під час зброджування цукрів. Фактичний вихід

Таблиця 1. **Співвідношення органічних і мінеральних компонентів сусла та вина, % від маси**

Речовина	Сусло	Столове вино		Десертне вино
		біле	червоне	
Вода	80,3	89,4	88,4	70,0
Мінеральні речовини	0,4	0,2	0,3	0,3
Органічні речовини	19,3	10,4	11,3	29,7
У тому числі етиловий спирт	Сліди	8,8	9,6	12,9

етанолу з 1 г цукру становить 0,58–0,6 мл, що залежить від стану та раси дріжджів. У столових винах спирту небагато, і він на 100% ендогенного походження. У десертних винах спирту набагато більше, причому 80–90% — екзогенного походження [6]. Етанол визначає токсичні й калоричні властивості вина та інших алкогольних напоїв. Тому встановлення рівня безпечного споживання алкогольних напоїв ґрунтується на оцінюванні кількості етанолу, що потрапляє з ними до організму [8].

Метанол під час виробництва вина утворюється спонтанно у процесі деметоксилювання пектинових речовин ферментом пектинестеразою, який входить до складу вихідної сировини [8]. Припустимий вміст метанолу у вині — 50 мг/л [6]. Токсична дія метанолу пов'язана з утворенням його метаболітів — формальдегіду та мурашиної кислоти. Вміст метанолу у винах значно нижчий за небезпечний рівень токсичності [8]. Проте інколи у винах, виготовлених із певних сортів винограду, може накопичуватись до 600 мг/л метанолу [6]. Саме тому необхідно перевіряти та контролювати його вміст у виноградних винах.

Аліфатичні одноатомні спирти — пропіловий, бутиловий, ізобутиловий, аміловий, ізоаміловий, гексиловий тощо — є продуктами метаболізму дріжджів. Вміст їх у білих винах становить 150–400 мг/л, у червоних — 300–600 мг/л. Суміш вищих (С3–С10) аліфатичних одноатомних спиртів та ефірів звичайно називають сивушними маслами. Ці речовини складають приблизно 1% від загального вмісту спирту [9]. Від наявності сивушних масел значною мірою залежить смак та букет червоних столових і міцних вин. Проте великі кількості сивушних масел, особливо ізобутанолу та ізопропанолу, негативно впливають на смакові якості білих сухих вин [6]. Ці спирти у великих кількостях можуть також справляти небажаний

Таблиця 2. **Хімічний склад сусла та вина, г/л**

Речовина	Сусло	Столове вино		Десертне вино
		біле	червоне	
Ароматичні речовини	0,15	1,0	1,2	0,6
Екстрактивні речовини	200	20,0	24,0	180
У тому числі:				
Вуглеводи (до 20 найменувань)	189	2,5	4,5	167
Цукри	185	1,5	2,5	160
Полісахариди	3,0	1,0	2,0	1,5
Органічні кислоти (35 найменувань)	7,5	7,0	6,0	5,0
Фенольні речовини (до 60 найменувань)	0,9	0,3	1,5	0,6
Азотисті речовини (до 45 найменувань)	0,5	0,2	0,3	0,4
Мінеральні речовини (до 20 найменувань)	4,0	1,5	2,5	3,5
Гліцерол та інші багатоатомні спирти	Нема	8,0	9,5	3,5
Етиловий спирт (% об.)	Сліди	11,0	12,0	16,0

вплив на організм людини [8, 9]. Встановлено, що кількість вищих аліфатичних спиртів у виноматеріалах залежить від кількості амінокислот у вихідному суслі. Так, вміст ізоамілового спирту визначається наявністю аланіну та проліну, а 2-бутанолу — концентрацією аланіну, лейцину та ізолейцину [7].

Аліфатичні дво- і триатомні спирти у винах на 90% представлені 2,3-бутиленгліколем і гліцеролом, які утворюються у процесі спиртового бродіння як природні вторинні продукти. Гліцерол позитивно впливає на смак столових вин, надаючи їм маслянистості, солодкості та м'якості [6, 10–12]. Вихід гліцеролу є постійним: від 6 до 12 г на 100 г етанолу, що утворюється у процесі бродіння. Тож підрахувавши очікувану кількість гліцеролу та зробивши аналіз його фактичної наявності, можна зробити висновок про натуральність походження вина. Кількість гліцеролу показує ступінь зброджування цукрів. Так, у столових винах його у 5–8 разів більше, ніж у десертних. У сухих винах вміст гліцеролу становить 7–8 г/л. 2,3-бутиленгліколь міститься у вині у незначних кількостях — 0,4–1,4 г/л [9].

Крім того, у винах є *аліфатичні ненасичені спирти* (0,5–8,0 мг/л), представлені терпеновими спиртами (гераніол, ліналіол, цитронелол тощо).

Ароматичні вищі спирти у невеликій кількості (сумарно до 200 мг/л) виявлено

у мускатних ігристих та столових напівсолодких винах. Це фенілетанол, тирозол, терпеновий спирт фарнезол, які мають аромати троянди, конвалії, квітів липи. Наявність їх у вині в незначній кількості є бажаною й доцільною. Під час витримування вина вищі спирти вступають в етерифікацію з леткими кислотами та утворюють складні ефіри, які надають вину приємних тонів зрілості букета [6, 13].

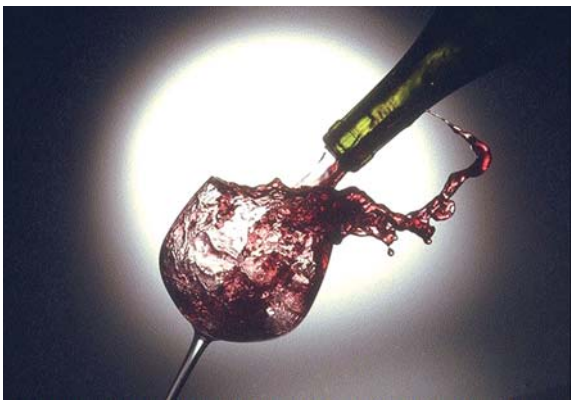
Альдегіди, ефіри та кетони

Альдегіди утворюються при окисненні спиртів. Загальна кількість альдегідів у вині становить 15–200 мг/л.

Вищі аліфатичні альдегіди на 90% за масою представлені ацетальдегідом. Зазвичай у процесі спиртового бродіння вихід ацетальдегіду — 100 мг/л [14]. Проте у винах типу хересу, які формуються шляхом дріжджового окиснення етилового спирту, вміст ацетальдегіду може сягати 600 мг/л і більше. Кількість ацетальдегіду зростає також під час старіння, аерації вин і дії сторонньої мікрофлори. У невеликих кількостях він надає відтінку старого, рівного вина і належить до основних факторів, що визначають смак вин типу марсали. Проте для більшості вин, особливо шампанського та столових, ацетальдегід є небажаним: він надає різкості аромату, а в разі переокиснення до оцтової кислоти — неприємного смаку. Через високу реакційну здатність альдегіди конденсуються з речовинами, що містять аміногрупу, з утворенням меланоїдів, відновлюються у відповідні спирти та взаємодіють з іншими продуктами бродіння [6].

Ароматичні альдегіди (ванілін) є продуктами гідролітичного розпаду лігніну — полімеру ароматичних спиртів, який міститься в оболонках клітин деревини [15]. Лігнін потрапляє у вино із дубових діжок під час витримування вин. Ароматичні альдегіди надають винам приємних плодових ароматів.

Альдегіди фуранового ряду (фурфурол, оксиметилфурфурол та метилфурфурол) накопичуються в кількості до 35 мг/л у десертних та лікерних винах із високоцукристого винограду. Під час хересування вин фурфурол та оксиметилфурфурол зникають [10]. Головним джерелом фуранових альдегідів, які надають винам специфічних «малажних» уварених тонів, є пентози та гексози винограду [6].



Кетони (ацетон, діацетил, 2-бутанон, 2-пентанон і бутиролактон) містяться у вині в невеликих кількостях — до 50 мг/л. Кетони хімічно малоактивні, але мають характерні запахи і таким чином впливають на органолептичні якості вина [8].

Складні ефіри утворюються у процесі бродіння сусла, автолізу дріжджів, що особливо характерно для шампанського, та під час витримування вина. Вміст етилових ефірів жирних кислот у вині зазвичай становить 50–200 мг/л, етилових ефірів оксикислот — 100–500 мг/л. За тривалого витримування у винах накопичуються переважно кислі ефіри винної, яблучної та бурштинової кислот. Максимальний вміст складних ефірів виявляється у хересі (до 1 г/л). Більшість ефірів має приємний фруктовий запах. Ефірам кислот з парним числом атомів вуглецю (С4, С6, С8) притаманний сильний фруктовий тон. Вони становлять основу так званого енантового ефіру. Встановлено, що енантовий ефір значно поліпшує, а ефіри оцтової, масляної та валеріанової кислот — погіршують органолептичні властивості вина [6, 8].

Вуглеводи

У столових винах містяться лише незброджувальні залишкові цукри та невелика кількість полісахаридів. У десертних винах присутній повний набір вуглеводів з переважанням фруктози та глюкози. Червоні вина та мадера збагачені пентозами, які утворюються у процесі гідролізу високомолекулярних пентозанів твердих частинок ягід винограду. Сахароза є лише в шампанських та ароматизованих винах.

Основні моносахариди винограду — глюкоза та фруктоза — майже повністю утилізуються дріжджовими клітинами під час приготування сухих вин. У столових винах міститься 0,2–1,0 г/л глюкози та 1,0–2,0 г/л фруктози. Окрім гексоз у винах містяться пентози (0,2 — 1,8 г/л) і полісахариди (0,2–2,8 г/л). Пектинові речовини виявляють у вині у слідових кількостях. Дані про концентрацію основних вуглеводів у суслі та вині наведено в табл. 3 [6].

Вуглеводи відіграють важливу роль у формуванні органолептичних якостей вина. Цукри пом'якшують смак столових вин та надають солодкого смаку міцним і десертним винам. Важливе

Таблиця 3. **Вміст вуглеводів у суслі та вині**

Вуглеводи, г/л	Сусло	Вино столове
Глюкоза	80–130	0,2–1,0
Фруктоза	70–120	1,0–2,0
Пентоза	0,2–1,6	0,2–1,8
Пектинові речовини	0,1–1,0	Сліди
Полісахариди	0,3–8,5	0,2–2,8

значення мають моносахариди у реакції меланоїдоутворення — при цьому поліпшуються аромат, смак та колір вин типу мадери, портвейну, марсали. Вуглеводи є джерелом утворення діоксиду вуглецю у виробництві ігристих вин. Полісахариди, які перебувають у колоїдному стані, впливають на стабільність вина [6].

Органічні кислоти

Частково надходять у вина з винограду і частково утворюються у процесі ферментації як інтермедіанти метаболізму дріжджів [9].

Активна кислотність вин звичайно варіює у межах 2,8–3,8 [6]. Органічні кислоти перебувають у винах переважно у зв'язаному або напівзв'язаному стані. Вони визначають бактерицидні, смакові та ароматичні властивості вина. Органічні кислоти захищають вино від бактеріальних захворювань. У кислому середовищі окисно-відновні процеси відбуваються повільніше, що гальмує дозрівання вина, але запобігає металоквасним і залізофосфатним помутнінням. Кислоти беруть участь у створенні букета вина, утворюючи зі спиртами складні ефіри.

З аліфатичних монокарбонових кислот у вині в найбільших кількостях містяться оцтова (300–1 500 мг/л), пропіонова (10–200 мг/л) та масляна (6–100 мг/л) кислоти [6].

З аліфатичних полікарбонових кислот присутні бурштинова (500–1500 мг/л) та щавлева (до 150 мг/л). Аліфатичні монокарбонові оксикислоти представлені в основному молочною (500–5 000 мг/л) і глюконовою (до 120 мг/л) кислотами. Серед аліфатичних полікарбонових оксикислот центральне місце належить винній (1 500–5 000 мг/л) і яблучній (10–5 000 мг/л). Інші кислоти (метиляблучна, лимонна) містяться у вині в незначних або слідових кількостях [6].

Альдегідо- і кетокислоти (гліоксилова, глюкуронова, галактуронова, піровиноградна та альфа-кетоглутарова) присутні у вині в кількості, меншій за 1 г/л [16].

Фенолкарбонові ароматичні кислоти (оксибензойна, протокатехінова, ванілінова, галова, саліцилова тощо) містяться у винах у незначній кількості, беруть участь в окисно-відновних процесах, впливають на смак та колір напою, підвищують стійкість під час зберігання завдяки антиоксидантній активності [17].

Дані про концентрацію основних органічних кислот у суслі та вині наведено у табл. 4 [6].

Контроль вмісту органічних кислот є актуальним на всіх етапах винного виробництва, адже кислотність — один із основних показників хімічного складу і смакових якостей вина. Наявність або відсутність органічних кислот у пробі, а також їх кількісний вміст і співвідношення дозволяють визначати справжність та якість напоїв, контролювати ферментативні процеси та проводити кореляцію зі смаком кінцевого продукту [18].

Недостатня кислотність робить смак вина простим, плоским, висока — призводить до різкого, грубого смаку. Встановлено, що кращі смакові відчуття викликають лимонна та винна, гірші — фумарова та яблучна кислоти. Вважається, що підвищений вміст яблучної кислоти у вині надає йому присмаку зелених ягід. Тому особливе практичне значення має перетворення молочнокислими бактеріями дикарбоксильної яблучної кислоти на монокарбоксильну молочну кислоту, яка має м'якший смак і робить вино більш гармонійним. Водночас велика кількість молочної кислоти також негативно впливає на смакові якості вина, особливо якщо бродіння відбувається у присутності гетеротрофних молочнокислих бактерій. У цьому разі утворюються ацетат, діацетил та інші речовини, що псують смак вина. Смак вина залежить головним чином від співвідношення винної та яблучної кислот. Якщо це співвідношення нижче 2, вино є негармонійним. Вино з кращим смаком та букетом утворюється за співвідношення винної і яблучної кислот вище 3 [9].

Важливо відзначити, що визначення концентрації оцтової кислоти дозволяє виявити фальсифікати вина, які є сумішшю виноградного соку, що не добродив, зі спиртом і цукром. У таких «винах»

Таблиця 4. **Вміст органічних кислот у суслі та вині**

Органічні кислоти, г/л	Сусло	Вино столове
Винна	2,0–7,0	1,5–5,0
Яблучна	2,0–15,0	До 5,0
Молочна	До 0,05	0,5–5,0
Бурштинова	0,1–0,3	0,5–1,5
Оцтова	До 0,05	0,3–1,5
Лимонна	0,2–0,5	До 0,8

оцтова кислота міститься в кількостях, характерних для виноградного сусла (до 0,05 г/л, тоді як у вині її вміст становить 0,3 — 1,5 г/л) [6]. Окрім того, вміст оцтової кислоти в натуральних винах лімітується, оскільки вона істотно впливає на органолептичні властивості вина та надає різкості його смаку [10, 16]. Підвищений вміст оцтової кислоти може свідчити про біохімічну природу недоліків вина.

Азотисті речовини

Вина містять мало азотистих сполук, вміст їх не перевищує 900 мг/л, а в середньому становить 200–400 мг/л. 70–80% усього азоту припадає на амінокислоти та поліпептиди, до 12% — на білки, майже 5% — на аміди глутамінової й аспарагінової кислот та аміни [6].

Амінокислоти вина мають у своєму складі амінокислоти як сусла, так і ті, що їх виділяють дріжджові клітини у процесі життєдіяльності та автолізу. Загальна кількість амінокислот у винах менша, ніж у вихідному суслі. Це пояснюється тим, що дріжджі під час алкогольного бродіння використовують амінокислоти для свого живлення. До основних амінокислот вин належать пролін, аспарагінова та глутамінова кислоти, треонін та гістидин (вони становлять 76–94% загальної кількості амінокислот вина) [7].

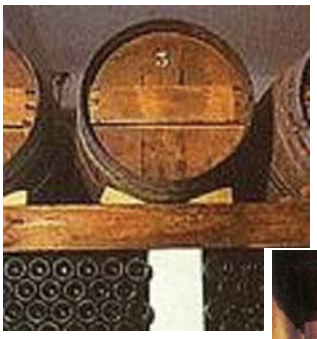
Азотовмісні речовини вина мають технологічне значення — вони є необхідним живильним середовищем для дріжджів і субстратом для синтезу альдегідів. Окрім того, продукти окиснювального дезамінування амінокислот — альдегіди жирного ряду — беруть участь у формуванні кольору, букету та смаку мадери і токайських вин [6]. Наприклад, у результаті перетворення амінокислоти фенілаланіну під час виробництва вина утворюються 2-фенілетанол та ацетатний ефір, що надають вину аромату троянди [13].

Надлишок азотистих речовин за певних умов спричинює помутніння вин та їх мікробіальне захворювання, а за наявності доступу до них кисню — переокиснення та мадеризацію [19].

Мінеральні сполуки

Вміст мінеральних речовин у винах істотно варіює залежно від сорту винограду, складу ґрунту, кліматичних умов тощо. Мінеральні речовини присутні у вині в органічній і неорганічній формах. Загальний вміст їх коливається у межах 1,5–3,5 г/л, що приблизно на 50% менше, ніж у винограді. Із катіонів у вині переважає K^+ (0,4–1,8 г/л), Ca^{2+}, Na^+ і Mg^{2+} (до 0,2 г/л кожен); із аніонів — SO_4^{2-} (до 1,0 г/л) та PO_4^{2-} (до 0,9 г/л); трапляється також Cl^- (до 0,2 г/л) [6].

Найбільш технологічно важливими катіонами металів є іони магнію, калію та кальцію через їхню здатність брати участь у формуванні помутнінь різної природи [7].



Іони калію, магнію, мангану, заліза та фосфору використовуються дріжджами як необхідні фактори росту клітин; іони заліза та міді беруть участь в окисно-відновних реакціях у ролі каталізаторів, спричинюючи металеві помутніння, небажані зміни букету та смаку, тому вміст їх у вині суворо обмежений: мідь — до 2 мг/л, залізо — до 10 мг/л.

До мінеральних речовин вина належать також мікроелементи: бор (5–80 мг/л), йод (до 1 мг/л), рубідій (0,2–2 мг/л), фтор (до 5 мг/л) тощо.

Серед мінеральних речовин особливе місце посідають діоксид вуглецю та вугільна кислота. Перший є у будь-якому вині в кількості 0,1–4,0 г/л у розчиненому, дисоційованому, газоподібному та зв'язаному стані. Більша частина його розсіюється у повітрі, а менша — розчиняється у вині, утворюючи вугільну кислоту (до 5 г/л в ігристих винах). Наявність вуглекислоти у вині зумовлює гостроту смаку, а також ігристі та пінисті властивості ігристих вин. Надмірна кількість вуглекислоти запобігає окисненню вина, освіжає його смак [6].

Таблиця 5. **Вміст вітамінів групи В і біотину у виноградному суслі та вині**

Вітаміни	Сусло	Вино столове	
		біле	червоне
B_1 (тіамін), мк/л	240–550	0–50	1–100
B_2 (рибофлавін), мкг/л	200–1 000	100–1500	300–4 000
B_3 (пантотенова кислота), мк/л	140–495	180–340	300–400
B_5 (нікотинамід), мг/л	6–18	5–9	12–18
B_6 (піридоксин), мкг/л	90–500	100–360	190–360
B_8 (мезоінозит), мг/л	250–330	230–300	250–300
B_9 (фолієва кислота), мкг/л	1–2	До 5	До 5
H (біотин), мкг/л	5–9	До 4	До 6

Діоксид сірки надходить у вина з винограду, його також використовують як харчову домішку, що справляє антимікробний та антиоксидантний вплив [4, 6]. Окиснюючись, сірчиста кислота запобігає окисненню інших компонентів вина (ароматичних сполук, барвників); окрім того, вона блокує діяльність окиснювальних ферментів, пом'якшує природні окисно-відновні процеси у суслі та вині. Сульфітація дозами до 100 мг/л гарантує добре екстрагування ефірних олій та надійний захист їх від окиснення [6].

Біологічно активні речовини

До біологічно активних речовин вина належать ферменти, вітаміни та біофлавоноїди. Вони сприяють нормальному розвиткові дріжджів, а також є корисними для людини.

Ферменти вина представлені окремими ферментами виноградної ягоди та ферментними системами дріжджів, які під час автолізу дріжджових клітин переходять у вино. Це — оксидоредуктази (*о*-дифенолоксидаза, аскорбатоксидаза, пероксидаза, каталаза) та гідролази (інвертаза, полігалактуроназа, пектинестераза, протеїназа тощо). Значення ферментів дріжджів полягає у руйнуванні колоїдної системи сусла, звільненні й переході в сусло ефірних олій винограду та у проведенні спиртового бродіння з утворенням продуктів, які формують букет і смак вина [6, 9].

Вітаміни. Усі вітаміни, що присутні у вині, надходять з винограду. У процесі ферментації значна частина їх акумулюється дріжджами. Тому молоде вино істотно збіднене вітамінами. У міру витримування вина й автолізу дріжджових клітин вітаміни поступово вивільняються і знову надходять у вино.

Вино містить водорозчинні вітаміни групи В, вітамін Н та небагато аскорбінової кислоти. Найбільшу біологічну активність мають вітаміни групи В, вміст яких у суслі та вині може досягати 23 мг/л (табл. 5 [6]).

Вміст вітаміну С у молодому вині становить 6–12 мг/л, у витриманому — 2–3 мг/л, оскільки аскорбінова кислота витрачається на відновлення окиснених продуктів.

Найбільш збагачені вітамінами та ферментами молоді столові вина, усі ігристі вина й особливо шампанське пляшкового способу приготування. У червоних винах приблизно у 2 рази більше вітамінів, ніж у білих, оскільки тверді частинки ягід збагачують сусло вітамінами B_2, B_5 та B_6, а також біофлавоноїдами, які захищають від руйнування увесь комплекс вітамінів [6].

Фенольні сполуки. Згідно із сучасними теоріями, фенольні сполуки є основними об'єктами та ініціаторами окисно-відновних процесів, що відбуваються під час формування і дозрівання виноматеріалів [7].

Менша частина поліфенолів винограду представлена поліфенолами нефлавоноїдної природи — похідними оксикоричної та бензойної кислот та похідним стильбену ресвератролом. Поліфеноли нефлавоноїдної природи добре розчинні у виноградному соці, тому вони присутні у м'якоті виноградної ягоди.

Основна частина поліфенолів винограду міститься у шкірці ягід та в твердих структурних елементах грона і представлена флавоноїдами, серед яких переважають катехіни, лейкоантоціани, антоціани — група біологічно активних сполук, які містять у своєму складі фрагмент С6 — С3 — С6 і мають Р-вітамінну активність [20]. Багато біофлавоноїдів у молодих червоних винах (до 1 г/л), у столових кахетинських винах Грузії, у десертних винах типу кагору [6]. У столовому вині присутня така кількість фенольних речовин: лейкоантоціани — 0,01–0,5 г/л,

катехіни — 0,02–0,1 г/л, антоціани — 0,03–0,5 г/л, фенолокислоти — 0,1–0,3 г/л. У разі багаторічного витримування вин Р-вітамінна активність їх знижується внаслідок окиснення катехінів та антоціанів [6].

Продукти полімеризації катехінів і лейкоантоціанів прийнято називати танінами, які охоплюються більш широким поняттям «дубильні речовини». Вплив дубильних речовин на якість вина різноманітний. Для столових білих та червоних кахетинських вин, а також для виноматеріалів, що йдуть на приготування мадери, великий вміст дубильних речовин є необхідним. Так, концентрація танінів у білому кахетинському вині досягає 2,7 г/л [3]. Для шампанських вин кількість дубильних речовин має бути мінімальною, тому що їх надлишок надає цим винам терпкості [9].

Традиційні методи якісного та кількісного аналізу компонентів вина

Сьогодні існує ціла низка методів, за допомогою яких проводиться дослідження якісного та кількісного складу виноградних вин. До них належать газова та рідинна хроматографія, капілярний електрофорез, ферментативні, хімічні, колориметричні методи тощо.

Хроматографічні методи

Розділювальна хроматографія — метод аналізу сумішей, заснований на розділенні компонентів за рахунок різниці у параметрах розподілення їх між фазами під час переміщення через шар нерухомої фази потоком рухомої [21]. Завдяки різній спорідненості компонентів суміші до нерухомої та рухомої фаз досягається основна мета розділювальної хроматографії — розділення за певний проміжок часу суміші на окремі смуги (піки) компонентів у міру просування їх колонкою з рухомою фазою [22]. Якщо рухомою фазою виступає газ — це газова хроматографія, якщо рідина — рідинна.

Отримана у результаті проведення аналізу хроматограма складається з набору піків, за відносним часом утримання (між моментом внесення зразка і появою максимуму піка) та положенням яких можна ідентифікувати компоненти суміші, а за площею, висотою або іншим параметром піка — оцінити концентрацію цих компонентів у пробі [23]. Вимірювання площі піків на реальних хроматограмах може бути пов'язано зі значними витратами праці та часу або потребуватиме застосування спеціального устаткування. Окрім того, чисельне значення параметра піка визначається не тільки кількістю речовини, якій цей пік відповідає, але й умовами аналізу, за яких його одержано [21].

Газову хроматографію використовують зазвичай для аналізу летких сполук вина, зокрема етанолу [24–27], метанолу [28] та ароматичних речовин [13]. Серед переваг методу можна відзначити високу чутливість, що дозволяє визначати концентрації 10^{-8}–10^{-9} мг/мл, відносну експресність аналізу, який триває декілька десятків хвилин, інколи — до 1,5 год, високу точність аналізу (похибка ± 5%) [21], можливість одночасної ідентифікації та кількісного визначення декількох речовин [27].

Суттєвими недоліками цього методу (характерні й для рідинної хроматографії) є висока вартість обладнання та необхідність у спеціально навченому персоналі [27]. Окрім того, він часто потребує попередньої підготовки проби (наприклад, дистиляції) [28].

Високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) характеризується тим, що для збільшення роздільної здатності тут використовують дрібнозернисті однорідні сорбенти,

а елюент подають у колонку під тиском [23]. За допомогою цього методу проводять кількісне визначення у вині етанолу [29, 30], гліцеролу, органічних кислот [28, 30], антоціанів [28, 31, 32] та вуглеводів — глюкози, фруктози, сахарози [28, 30, 33]. Метод дозволяє проводити кількісне визначення вуглеводів з мінімальною концентрацією 0,12–0,4 г/л для фруктози та 0,18–0,6 г/л для глюкози [28]. За іншими даними, ліміт визначення вуглеводів у вині в разі застосування високоефективної рідинної хроматографії становить 0,5 г/л [33]. Варто зазначити, що в деяких винах міститься лише 0,2 г/л глюкози [6].

Перевагами методу високоефективної рідинної хроматографії є великий діапазон молекулярних мас речовин, з якими можна працювати. Поряд із цим м'якість умов ВЕРХ (майже всі розділення можна проводити при температурах, близьких до кімнатних, за відсутності контакту з повітрям) робить її особливо придатною для дослідження лабільних сполук, зокрема біологічно активних речовин. Ефективність розділення, яку забезпечує ВЕРХ, істотно перевершує досягнуту в газовій хроматографії [22]. Приблизний час проведення одного аналізу становить 50 хв [28].

Недоліком методу ВЕРХ є необхідність попередньої підготовки проби вина до аналізу. Така підготовка полягає у центрифугуванні, фільтруванні та екстрагуванні визначуваних компонентів [23, 28, 33].

Хроматографія виключення за розміром є варіантом рідинної хроматографії: молекули речовин розділяються за розміром через їхню різну здатність проникати у пори носія. Таким чином розділення компонентів суміші відбувається через розподіл молекул між розчинником, що міститься усередині пор сорбенту, та розчинником, що перебуває між його частинками [22].

Хроматографію виключення за розміром застосовують для кількісного аналізу органічних кислот у вині [34].

Недоліком цього методу є помітно менше, ніж в інших варіантах високоефективної рідинної хроматографії, число піків, які можуть бути повністю розділені на колонці заданої ефективності [22].

Тонкошарова хроматографія. За цим методом аналізу шар адсорбенту наносять не на колонки, а на скляні пластинки. Розділення компонентів суміші проводять у камері, в яку попередньо наливають розчинник. Для проведення кількісного аналізу розділених речовин застосовують декілька підходів — метод елюювання, радіографічний і фотографічний методи, визначення концентрації за площею хроматографічної зони тощо. Час проведення дослідження становить 30–90 хв [35]. Особливо доцільно використовувати цей метод для аналізів невеликої кількості матеріалу. За допомогою тонкошарової хроматографії можна аналізувати амінокислоти, цукри [35], антоціани [31], поліфеноли, фенокислоти та феноальдегіди вина [32].

Перевагою методу тонкошарової хроматографії є те, що він дешевий та простий для здійснення якісного аналізу і дозволяє одночасно досліджувати декілька проб вина. До недоліків методу належать висока трудомісткість та значна тривалість аналізу в разі кількісного визначення речовин [23].

Спектрофотометричні, колориметричні та флюорометричні методи

Багато компонентів вина, що слабо поглинають світло у видимій ділянці, після реакції з іншими речовинами дають забарвлені продукти, кількість яких однозначно пов'язана з концентрацією вихідної речовини. Таку кольорову реакцію використовують для ідентифікації цих компонентів [35].

Спектрофотометричними методами визначають у вині метанол, гліцерол, 2,3-бутиленгліколь, органічні кислоти (після виділення їх на іонообмінній колонці), вітамін С [28] та фенольні речовини [13, 15, 28, 32].

Метанол із розведеного дистильованого вина окиснюється до формальдегіду перманганатом натрію, підкисленим фосфорною кислотою. Кількість формальдегіду визначають за фіолетовим кольором, який формується у результаті реакції хромотропної кислоти (4,5-дигідрокси-2,7-нафталендисульфурна кислота, $C_{10}H_8O_8S_2 \cdot 2H_2O$) у сірковмісному середовищі. Інтенсивність кольору встановлюють спектрофотометрично при 575 нм.

Гліцерол та 2,3-бутиленгліколь після пропускання через іонообмінну колонку для фіксації цукрів, манітолу та сорбітолу окиснюються йодною кислотою до формальдегіду та етанолу відповідно. Продукт, що з'являється в результаті дії флороглюцинолу на формальдегід (утворився після окиснення гліцеролу), визначають колориметрично при 480 нм. Продукт, що виникає в результаті дії розчинів піперидину $C_5H_{11}N$ та натрійфериціаніду $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ на етанол (утворився після окиснення 2,3-бутиленгліколю), визначають колориметрично при 570 нм.

Винну кислоту виявляють колориметрично вимірюванням червоного кольору, що з'являється в результаті реакції з ванадієвою кислотою. Елюат також містить яблучну та молочні кислоти, які не заважають аналізу.

Молочна кислота окиснюється до ацетальдегіду та визначається колориметрично після реакції з нітропрусидом натрію та піперидином.

Яблучна кислота детектується колориметрично вимірюванням жовтого забарвлення, яке вона формує з хромотропною кислотою (4,5-дигідрокси-2,7-нафталендисульфурна кислота, $C_{10}H_8O_8S_2 \cdot 2H_2O$) у сірковмісному середовищі. Інтенсивність кольору визначають спектрофотометрично при 575 нм [28].

Для встановлення масової концентрації полімерних і мономерних форм *фенольних речовин* застосовують реакцію Фоліна та колориметричний метод детекції [13, 15, 28, 32]. У ході визначення всі фенольні компоненти проби вина окиснюються реактивом Фолін–Чокальтеу, що являє собою суміш фосфовольфрамової та фосфомолібденової кислот. Після окиснення фенолів реактив Фолін–Чокальтеу перетворюється на суміш блакитних оксидів вольфраму та молібдену. Блакитне забарвлення, що має максимальну абсорбцію при 750 нм, є пропорційним загальній кількості фенольних компонентів, присутніх у вині [28].

Аскорбінова кислота окиснюється йодом до дигідроаскорбінової, яка потім преципітується з використанням 2,4-динітрофенілгідразину з утворенням біс-(2,4-динітрофенілгідразону). Після розділення з використанням тонкошарової хроматографії і розчинення у середовищі з оцтовою кислотою компонент, що має червоне забарвлення, детектується спектрофотометрично при 500 нм.

Визначення аскорбінової кислоти у вині можна проводити і флюорометрично. Аскорбінова кислота перетворюється на дигідроаскорбінову, яка формує флуоресціюючу сполуку у реакції з ортофенілендіаміном. Як контроль виступає препарат з боратною кислотою, що запобігає визначенню флуоресценції. Пробу та контроль аналізують флюорометрично, після чого підраховують концентрацію дигідроаскорбінової кислоти [28].

Хімічні методи визначення

Визначення вмісту етанолу та інших спиртів хімічними методами ґрунтується, в основному, на реакції окиснення з біхроматом калію, азотною кислотою або нітратом церію [22, 27]. У біхроматному методі етанол попередньо виділяють з аналізованого зразка дистиляцією, дифузією або продуванням повітрям. Етиловий спирт окиснюється залежно від умов реакції до ацетальдегіду, оцтової кислоти або вуглекислого газу і води, відновлюючи біхромат-аніони до катіонів Cr^{3+} і змінюючи забарвлення суміші від жовто-оранжевого до синьо-зеленого. Етанол при цьому визначають або фотометруванням розчину окисника, або відтитровуванням надлишку біхромату тіосульфатом натрію [27]. Межа детекції спиртів із застосуванням хімічних методів аналізу становить 20 мкг для біхроматного методу і 100 мкг для цитратного [22].

Хімічними методами також виявляють у вині органічні кислоти. Так, детекцію лимонної кислоти здійснюють після її екстрагування на аніонообмінній колонці. Для проведення кількісного аналізу її окиснюють до ацетону, який після виділення дистиляцією визначають йодометрично [28].

Кількісне визначення альдегідів, наявних у вині, проводять із застосуванням бісульфітного методу, який ґрунтується на високій реакційній здатності альдегідів сполучатися із сірчистою кислотою та її кислими солями [6].

Ферментативні методи аналізу

Ферментативний аналіз — це метод специфічного визначення речовин, заснований на використанні хімічних реакцій за участю ферментів. Методика проведення аналізу з використанням даного методу така. Усі компоненти штучної тест-системи — буфер, коферменти, активатори, допоміжні ферменти та зразок — змішують у фотометричній кюветі. Після вимірювання початкової екстинкції додають стартовий фермент, який ініціює реакцію. Наприкінці реакції проводять повторне вимірювання екстинкції тестової системи. Із різниці екстинкцій за рівнянням закону Ламберта–Бера розраховують концентрацію аналізованої сполуки. У більшості ферментативних методів прямому фотометричному вимірюванню доступне визначення концентрації допоміжних компонентів тестової системи — коферментів НАД/НАДН та НАДФ/НАДФН. Кількість окиснених або відновлених коферментів стехіометрично співвідноситься з кількістю компонента, що аналізується. Для контролю ферментативних реакцій застосовують стандартні лабораторні фотометри.

Загальна тривалість одного визначення є різною для різних речовин: від 10–25 хв у разі визначення етанолу, гліцеролу, оцтової та яблучної кислот до 30–45 хв, необхідних для аналізу молочної кислоти та глюкози [36].

Ферментативне визначення етанолу у вині можна здійснювати декількома шляхами — із застосуванням ферментів алкогольоксидази або алкогольдегідрогенази. У ході алкогольоксидазної реакції етанол спочатку окиснюється до ацетальдегіду та пероксиду водню:

$$\text{Етанол} + \text{Кисень} \xrightarrow{\text{алкогольоксидаза}} \text{Ацетальдегід} + \text{Пероксид водню}.$$

У результаті наступної реакції пероксиду водню з ABTS (2,2'-азинобіс-3-етилбензтіазолін-6-сульфоновою кислотою) утворюється кольоровий продукт, який детектується фотометрично (довжина хвилі 420 нм) [27]:

$$\text{ABTS-2H}_{\text{відн.}} + \text{Пероксид водню} \xrightarrow{\text{пероксидаза}} \text{ABTS}_{\text{окисн.}} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Застосовуючи даний метод, можна визначити до 0,001 г/л етанолу [36].

Недоліком цього методу визначення етанолу є його низька селективність [27].

Ферментативне визначення метанолу у вині проводять також із застосуванням алкогольоксидазної реакції, у результаті якої метанол окиснюється до ацетальдегіду та пероксиду водню. На другій стадії відбувається окиснення пероксидом водню *о*-діанізидину, і утворений продукт детектується спектрофотометрично (довжина хвилі 490 нм).

Цей метод визначення метанолу характеризується високою селективністю, проте має низьку чутливість. Інший ферментативний метод визначення метанолу, у якому на другій стадії утворений пероксид водню окиснює не *о*-діанізидин, а *n*-фенілендіамін (причому реакція каталізується продуктом першої реакції — ацетальдегідом), навпаки, має вищу чутливість та меншу селективність [37].

Ферментативне визначення глюкози та фруктози у вині відбувається на декількох стадіях. На першому етапі глюкоза та фруктоза фосфорилюються АТФ у ході ферментативної реакції, що каталізується гексокіназою, у результаті якої утворюється глюкозо-6-фосфат та фруктозо-6-фосфат відповідно:

$$\text{Глюкоза} + \text{АТФ} \xrightarrow{\text{гексокіназа}} \text{Глюкозо-6-фосфат} + \text{АДФ}$$

$$\text{Фруктоза} + \text{АТФ} \xrightarrow{\text{гексокіназа}} \text{Фруктозо-6-фосфат} + \text{АДФ}.$$

Утворений глюкозо-6-фосфат окиснюється до глюконат-6-фосфату нікотинамідаденіндинуклеотидфосфатом у присутності ферменту глюкозо-6-фосфат-дегідрогенази. Кількість відновленого НАДФН відповідає кількості Г6Ф і, відповідно, кількості глюкози, яка була присутня у пробі вина.

$$\text{Глюкозо-6-фосфат} + \text{НАДФ}^+ \xrightarrow{\text{глюкозо-6-фосфат-дегідрогеназа}} \text{Глюконат-6-фосфат} + \text{НАДФН} + \text{H}^+.$$

Відновлений НАДФ визначають спектрофотометрично при довжині хвилі 340 нм [28]. Ферментативним методом можна встановити концентрацію глюкози 0,002 г/л [35].

Визначаючи концентрацію фруктози, утворений у першій реакції фруктозо-6-фосфат переводять у глюкозо-6-фосфат завдяки активності фосфоглюкоізомерази:

$$\text{Фруктозо-6-фосфат} \xrightarrow{\text{фосфоглюкоізомераза}} \text{Глюкозо-6-фосфат}.$$

Глюкозо-6-фосфат знову взаємодіє з НАДФ, утворюючи глюконат-6-фосфат та відновлений НАДФ, який детектується спектрофотометрично, як і в попередньому випадку.

Ферментативне визначення гліцеролу у вині відбувається тристадійно. На першій стадії гліцерокіназа каталізує фосфорилювання гліцеролу до гліцерол-3-фосфату із використанням АТФ:

$$\text{Гліцерол} + \text{АТФ} \xrightarrow{\text{гліцерокіназа}} \text{Гліцерол-3-фосфат} + \text{АДФ}.$$

На другій стадії АДФ знову перетворюється на АТФ у реакції з фосфоенолпіруватом, яку каталізує піруваткіназа:

$$\text{АДФ} + \text{Фосфоенолпіруват} \xrightarrow{\text{піруваткіназа}} \text{АТФ} + \text{Піруват}.$$

Нарешті, на третій стадії утворений у другій реакції піруват перетворюється на лактат під дією ферменту лактатдегідрогенази за участю НАДН:

$$\text{Піруват} + \text{НАДН} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{лактатдегідрогеназа}} \text{НАД}^+ + \text{Лактат}.$$

Детекцію НАДН, кількість якого пропорційна концентрації гліцеролу у пробі вина, здійснюють при 334, 340 чи 365 нм [28].

Використовуючи ферментативний метод аналізу, можна визначати концентрації гліцеролу на рівні 0,001 г/л [36].

Ферментативне визначення молочної кислоти у вині. Молочна кислота (лактат) окиснюється нікотинамідаденіндинуклеотидом до пірувату в реакції, що каталізується лактатдегідрогеназою. У присутності глутамату піруват перетворюється на аланін у реакції, що каталізується глутаматпіруваттрансаміназою:

$$\text{Лактат} + \text{НАД}^+ \xrightarrow{\text{лактатдегідрогеназа}} \text{Піруват} + \text{НАДН} + \text{H}^+$$

$$\text{Піруват} + \text{Глутамат} \xrightarrow{\text{глутаматпіруваттрансаміназа}} \text{Аланін} + \alpha\text{-Кетоглутарат}.$$

Кількість НАДН, що утворюється у реакції, вимірюють спектрофотометрично при 340 нм.

Ферментативне визначення лимонної кислоти у вині. Цитрат перетворюється на щавлево-оцтову та оцтову кислоти у реакції, що каталізується цитратліазою:

$$\text{Лимонна кислота} \xrightarrow{\text{цитратліаза}} \text{Оксалоацетат} + \text{Ацетат}$$

$$\text{Оксалоацетат} + \text{НАДН} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{малатдегідрогеназа}} \text{Малат} + \text{НАД}^+$$

$$\text{Ацетат} + \text{НАДН} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{лактатдегідрогеназа}} \text{Лактат} + \text{НАД}^+.$$

У присутності малатдегідрогенази та піруватдегідрогенази щавлево-оцтова кислота та її декарбоксильоване похідне, піровиноградна кислота, перетворюються на яблучну й молочну кислоти у присутності НАДН. Кількість НАДН, окисненого до НАД^+, пропорційна кількості лимонної кислоти, вимірюється при 340 нм [28].

Застосовуючи цей метод, можна визначити до 0,002 г/л лимонної кислоти [36].

Інші методи аналізу компонентів вина

Капілярний електрофорез — метод розділення, заснований на різниці електрофоретичної рухливості заряджених частинок у водних та неводних буферних електролітах, які містяться у капілярах.

Здійснюючи аналіз методом капілярного електрофорезу, пробу невеликого об'єму вводять у кварцевий капіляр, заповнений електролітом. До капіляра прикладають напругу від −25 до +25 кВ. Під дією електричного поля компоненти проби починають рухатись по капіляру з різною швидкістю, яка залежить від їхньої структури, заряду та молекулярної маси, і, відповідно, у різний час досягають детектора. Основними методами детекції в разі застосування капілярного електрофорезу є фотометричне в УФ-видимій ділянці спектра (пряме та непряме) та флюорометричне (пряме та непряме) визначення. У результаті проведеного електрофоретичного аналізу отримують електрофореграму з певною послідовністю піків досліджуваних речовин. При цьому якісною характеристикою речовини є час її міграції, а кількісною — висота або площа піка, пропорційна концентрації сполуки у досліджуваній речовині. За методом капілярного електрофорезу спочатку аналізують стандартні розчини з відомими концентраціями речовин і для кожного компонента будують градуювальну залежність відгуку детектора від концентрації речовини, після чого аналізують пробу невідомої сполуки та за градуювальним графіком знаходять концентрацію речовин, що досліджуються [18].

Найчастіше метод капілярного електрофорезу застосовують для визначення у вині вмісту органічних кислот [13, 18, 32]. Для

розділення органічних кислот (щавлевої, мурашиної, винної, яблучної, бурштинової, лимонної, оцтової, молочної, пропіонової, масляної) у вині використовують варіант капілярного зонного електрофорезу з негативною полярністю напруги. Детектування ведуть непрямим способом в УФ-ділянці спектра при 254 нм. В основі розділення кислот лежить міграція їхніх аніонних форм під дією електричного поля внаслідок різної електрофоретичної рухливості. Першими мігруватимуть невеликі та швидкі неорганічні аніони (хлорид, сульфат, нітрат), потім усі, починаючи зі щавлевої, аніони органічних кислот, що визначаються. Діапазони вимірюваних концентрацій у середньому становлять 0,5–200 мг/л [18]. Слід зазначити, що за необхідності визначення у винах фумарової кислоти потрібна додаткова оптимізація умов розділення, оскільки у звичайних умовах фумарова кислота мігрує разом із винною кислотою. У разі визначення аскорбінової та бензойної кислот у вині методом капілярного електрофорезу використовують пряму детекцію, оскільки ці компоненти вина мають у ділянці 254 нм смуги поглинання того чи іншого ступеня інтенсивності.

За допомогою методу капілярного електрофорезу визначають також якісний та кількісний склад у вині неорганічних катіонів та аніонів [18], амінокислот [13, 18], барвників, ароматичних альдегідів і вітамінів, попередньо здійснивши їх екстрагування, фільтрування та центрифугування [18].

Безперечними перевагами цього методу є: можливість одночасного визначення декількох сполук, висока ефективність розділення, малий об'єм аналізованої проби та буферів (не більше 1–2 мл на день), проста та недорога апаратура, експресність і низька собівартість одиничного аналізу. До недоліків методу належать його невисока концентраційна чутливість і вимога до аналізованих сполук розчинятись у воді та в розбавлених водно-органічних сумішах [18].

Для кількісного визначення органічних кислот вина застосовують також гравіметричний метод. Таким чином може бути детектована винна кислота після переведення її у форму кальцієвої солі [28].

Класичні методи визначення етанолу полягають у попередній відгонці спирту з наступним денситометричним або рефрактометричним аналізом дистиляту. Наявність інших летких сполук, які відганяються разом зі спиртом, заважає аналізові. Недоліком його є невисока специфічність, значні витрати часу та незручність у разі виконання серійних аналізів [27, 28].

Визначення масової концентрації антоціанів у вині може здійснюватись за показниками оптичної густини після стабілізації забарвлення виноматеріалу [32].

Отже, основними недоліками традиційних методів аналізу винопродуктів є висока вартість обладнання, велика трудомісткість та значна тривалість аналізу, а також необхідність попередньої підготовки проб до аналізу. Окрім того, таке обладнання досить важко увести безпосередньо в технологічний процес. Тим часом контроль та оптимізація біотехнологічних процесів під час виробництва вина в харчовій промисловості потребують швидкої та достовірної інформації щодо концентрації субстратів і продуктів реакції. Різні речовини, що їх одержують у процесі ферментації, потрібно аналізувати одночасно, постійно і бажано в режимі реального часу. До того ж, завжди необхідні недорогі прилади для контролю якості отриманих продуктів.

Альтернативою традиційним методам можуть бути біосенсори — нові прилади аналітичної біотехнології. Проте, щоб зайняти нішу в цій галузі, такі прилади мають бути недорогими та надійними, а методи аналізу — швидкими, простими у використанні, дешевими і, що вкрай важливо, рентабельними.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні системи для медико-екологічних та промислово-технічних потреб».

ЛІТЕРАТУРА

1. *ГОСТ 7208-93.* Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Общие технические условия: Сб. ГОСТов. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.
2. *Разуваев В. С.* Винный корень // Виноград. Вино. — 2001. — № 6; 2002. — № 1, 2, 4.
3. *Мгалоблишвили К.И.* Грузинские виноградные вина // Химия и жизнь. — 1969. — №1. — С. 52–63.
4. *Эмерин М. А.* Я бы назвал это химической симфонией // Химия и жизнь. — 1965. — №2. — С. 60–65.
5. *Родопуло А. К.* Основы биохимии виноделия. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. — 240 с.
6. *Шольц Е. П., Пономарев В. Ф.* Технология переработки винограда. — М.: Агропромиздат, 1990. — 447 с.
7. *Гугучкин А. А., Агеева Н. М., Гугучкина Т. И.* Качественная характеристика вин из новых перспективных сортов винограда // Виноделие и виноградарство. — 2001. — № 3. — С. 12–15.
8. *Нужный В. П.* Токсикологическая характеристика этилового спирта, алкогольных напитков и содержащихся в них примесей // Вопр. наркологии. — 1995. — № 3. — С. 65–74.
9. *Родопуло А. К.* Биохимия виноделия. — М.: Пищевая промышленность, 1971. — 428 с.
10. *Козуб Г., Авербух Б.* Новое в производстве хереса. — Кишинёв: Картя молдовеняскэ, 1980.
11. *Compagnone D., Esti M., Messia M. C. et al.* Development of a biosensor for monitoring of glycerol during alcoholic fermentation // Biosensors Bioelectron. — 1998. — V. 13. — P. 875–880.
12. *Kiba N., Azuma N., Furusawa M.* Chemiluminometric method for the determination of glycerol in wine by flow-injection analysis with co-immobilized glycerol dehydrogenase/NADH oxidase // Talanta. — 1996. — V. 43. — P. 1761–1766.
13. *Гугучкина Т. И., Шелудько О. Н., Якуба Ю. Ф. и др.* Особенности биохимического состава вина из технических красных сортов винограда нового поколения: Сб. «Новации и эффективность производственных процессов в виноградарстве и виноделии». — Т. II. — Краснодар: Виноделие, 2005. — С. 69–75.
14. *Риберо-Гайон Ж., Пейно Э.* Виноделие. — М: Пищевая промышленность, 1971. — 416 с.
15. *Погожева А. В.* Пищевые волокна в лечебно-профилактическом питании // Вопр. питания. — 1998. — №1. — С. 39–42.
16. *Селиверстова И. В., Иванова Л. А., Иванов А.А.* Использование данных анализа органических кислот в виноградных винах при проведении идентификации // Партнеры и конкуренты. — 2003. — №5.
17. *Кишковский З. Н., Скурихин И. М.* Химия вина. — М.: Агропромиздат, 1988. — 273 с.
18. *Комарова Н. В., Каменцев Я. С.* Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Каппель». — СПб: Веда, 2006. — 212 с.
19. *Валуйко Г. Г.* Технология виноградных вин. — Симферополь: Таврида, 2001. — 624 с.
20. *Авидзба А. М., Иванченко В. И., Загоруйко В. А., Огай Ю. А.* Перспективы разработки новых биологически активных продуктов питания на основе винограда: Матер. междунар. науч.-практ. конференции. — Симферополь: Сонат, 2001. — С. 6–7.
21. *Винарский В. А.* Хроматография: Курс лекций в двух частях — Часть 1. Газовая хроматография. — Минск: БГУ, 2002. — 192 с.
22. *Стыскин Е. Л.,Ициксон Л. Б., Брауде Е. В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. — М: Химия, 1986. — 288 с.
23. *Хефтман Э.* Хроматография. Практическое приложение метода. — М.: Мир, 1986. — 336 с.
24. *Caputi A., Mooney D. P.* Gas-chromatographic determination of alcohol in wine — a collaborative study // J. Assoc. Anal. Chem. — 1983. — V. 66, N 3. — P. 1152–1157.
25. *Macchia T., Mancinelli R., Gentili S. et al.* Ethanol in biological fluids: headspace GC measurement // J. Anal. Toxicol. — 1995. — V. 19, N 4. — P. 241–246.
26. *Liden H., Vijayakumar A.R., Gorton L., Marko-Varga G.* Rapid Alcohol Determination in Plasma and Urine by Column Liquid Chromatography with Biosensor Detection // J. Pharm. Biomed. Anal. — 1998. — V. 17, N 6–7. — P. 1111–1128.
27. *Гончар М. В.* Традиційні та ферментативні методи визначення алкоголю в біологічних рідинах (огляд літератури) // Лабораторна діагностика. — 1999. — №1. — С. 45–49.
28. *Office* International de la vigne et du vin (OIV), recueil des methods internationles d'analyse des vine et des mouts. — Paris: OIV, 2006. — 321 p.
29. *Pellegrino S., Bruno F. S., Petrarulo M.* Liquid-chromatographic determination of ethylalcohol in body fluids // J. Chromatogr. B. — 1999. — V. 729, N 1. — 2. — P. 103–110.
30. *Calull M., Marce R.M., Borrull F.* Determination of carboxylic acids, sugars, glycerol and ethanol in wine and grape must by ion-exchange high-performance liquid chromatography with refractive index detection // J. Chromatogr. — 1992. — V. 590, N 2. — P. 215–222.

31. *Сластья Е.А., Жилякова Т.А., Аристова Н.И. и др.* Новый експресс-метод полуколичественного определения содержания мальвидин-3,5-дигликозида в винограде и вине // Вісник Харків. нац. ун-ту. — 2005. — № 669. Хімія. Вип. 13 (36). — С. 119–124.
32. *Чаплыгин А.В.* Совершенствование технологии производства красных виноградных вин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Краснодар, 2007. — 24 с.
33. *Методика* выполнения измерений массовой концентрации углеводов в напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свидетельство № 21-03 от 04.07.2003). — М: ВНИИМС. — 2003. — С. 1–8.
34. *Селиверстова И.В., Иванов А.А., Иванова Л.А.* Определение органических кислот в вине методом жидкостной ионоэксклюзионной хроматографии // Виноделие и виноградарство. — 2001. — № 4. — С. 9–11.
35. *Уильямс Б., Уилсон К.* Методы практической биохимии. — М.: Мир, 1978. — 268 с.
36. *Колеснов А.Ю.* Ферментативный анализ качества продуктов питания // Вопр. питания. — 1997. — №3. — С. 21–25.
37. *Мизгунова У.М., Тескер А.Е., Краснослободцева Е.А., Долманова И.Ф.* Ферментативное определение примесей метанола в водно-этанольных растворах с применением алкогольоксидазы // Вестн. Моск. ун-та. — Серия 2: Химия. –1998. — Т. 39, №6. — С. 378–382.

ВИНОГРАДНЫЕ ВИНА. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Т. Б. Горюшкина[1,2], С. В. Дзядевич[1]

[1] Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев
[2] Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

E-mail: dzyad@yahoo.com

В обзоре приведена классификация вин и входящих в их состав компонентов, подробно охарактеризованы химический состав сусла и вина, описаны традиционные методы их качественного и количественного анализа с указаним недостатков и преимуществ каждого из методов.

Ключевые слова: вино, сусло, химический состав, традиционные методы анализа.

GRAPE WINES. CHEMICAL COMPOSITION AND METHODS DETERMINATION

T. B. Goriushkina [1,2], S. V. Dzyadevych[1]

[1] Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences, Kyiv
[2] National Taras Shevchenko University of Kyiv

E-mail: dzyad@yahoo.com

Classification of wines and their components were presented, chemical compositions of must and wine were characterized in detail, and traditional methods for their quantitative and qualitative analysis with their advantages and disadvantages were described.

Key words: wine, must, chemical composition, traditional methods of analysis.