

ТЕХНОЛОГІЯ БРОДІННЯ, БІОТЕХНОЛОГІЯ

О. М. Оробчук, А. Л. Бережнюк, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра технології органічних продуктів

oksana.m.orobchuk@lpnu.ua

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КРІПЛЕНОГО БІЛОГО ВИНА

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.082>

Описано речовини винограду, які формують характерний смако-ароматичний профіль білого кріпленого вина типу мадери. Для інтенсифікації екстрагування фенольних, нітрогенвмісних ароматичних речовин запропоновано використовувати ферментні препарати пектолітичної та целюлозолітичної дії *Vinozym FCE G* та Целовіридин Гх20. З метою глибокого окиснення ароматичних речовин матеріалу на стадії мадеризації запропоновано нагрівання виноматеріалу до 65 °С у камері із безперервним перекачуванням і дозуванням повітря.

Ключові слова: виноград; ферментний препарат; кріплене вино; мадера; технологія.

Вступ

Кріплене вино – алкогольний напій на основі натурального зброженого виноградного суслу з додаванням спирту до забезпечення показників вмісту алкоголю (17–20 % об.). Найпоширеніші типи міцних вин – мадера, марсала, портвейн і херес, які відрізняються характерними органолептичними показниками та технологією їх виготовлення. Визначальними факторами, під впливом яких формуються характерні типові властивості мадери, є концентрація фенольних й інших екстрактивних речовин, висока температура й кисень.

Утворення кольору, смаку, букета мадери пов'язані, передусім, із перетвореннями фенольних сполук. Головною складовою частиною дубильного комплексу винограду є катехінова група, в яку входять d-катехін, l-галокатехін, d-катехінгалат і продукти їхнього перетворення. Вміст фенольних речовин залежить від сорту винограду й ґрунтово-кліматичних умов його вирощування. Найвищим нагромадженням фенольних й екстрактивних речовин відрізняються сорти із найменшим співвідношенням між рідкою й твердою фазами (Серсіаль, Вердельо, Воскеат, Тербаш, Шабаш, Кокур, Клерет) [1].

Біохімічні перетворення винограду починаються із моменту надходження його на вироб-

ництво. Основним завданням у виробництві мадери є максимальне вилучення і перетворення (окиснення, ферментація) ароматичних, переважно фенольних речовин з грона винограду в сусло і надалі у виноматеріал, щоб досягти відповідного смаку і аромату [2, 3, 4]. Ключову роль в цих процесах відіграють ферменти.

Виноград за природою багатий на природні ферменти. Джерелом ферментів є бактерії, дріжджі та гриби поверхні грон. Однак багато природних ферментів інгібуються рівнем рН суслу та діоксидом сірки (SO₂), що робить їх неефективними для здійснення будь-яких істотних змін під час бродіння або в подальшому виготовленні вина [5, 6]. Основне завдання для виноробів на початковому етапі гребеневідділення і пресування ягід винограду полягає у зменшенні негативної дії нативних ферментів і забезпеченні максимального екстрагування фенольних, ароматичних і барвних речовин винограду для досягнення відповідних органолептичних і фізико-хімічних показників виноматеріалу. Одним зі шляхів вирішення цього завдання є додавання ферментних препаратів відповідної дії на певній технологічній стадії приготування виноматеріалу.

Енологічні ферменти – це група ферментів, які використовують для екстракції, посилення ароматів та блокування молочнокислого бро-

діння [7]. Пектинази, геміцелюлази та целюлази лізують клітини ягід винограду та сприяють вилученню ароматичних попередників та поліфенольних сполук [8].

Важливим технологічним етапом формування аромату і букета мадери є нагрівання виноматеріалів з доступом повітря у дубових бочках або дозування кисню в герметичні резервуари, заповнені виноматеріалом. М'яка пастеризація та окиснення зброженого та проспиртованого виноматеріалу киснем повітря виконуються у промислових масштабах двома способами – “естуфа” і “кантеіро” [9, 10]. Обидва процеси передбачають нагрівання виноматеріалу за допомогою штучного чи природного тепла і доступ кисню повітря. Тому перспективними є напрями удосконалення технології вина типу мадери на етапі мадеризації з метою зменшення витрат енергоресурсів з одночасним досягненням характерних органолептичних показників білого кріпленого вина типу мадери.

Мета дослідження

Удосконалення технології виробництва білого міцного виноградного вина типу мадери на етапі термічної обробки в процесі мадеризації; підбір ферментних препаратів для екстрагування з ягід та перетворення фенольних речовин винограду з метою формування характерного смаку й аромату мадери.

Матеріали та методи досліджень

Виноград сорту Серсіаль. Вміст цукрів – 20,60 г/100 см³, вміст гребенів – 4 % мас., титрована кислотність – не менше ніж 18 г/дм³, вміст фенольних речовин – 6 – 8 г/дм³; загальний вміст азоту – 0,3–0,6 г/дм³, рН – 3,5–4,0.

Ферментний препарат Vinoxym FCE G – це суміш пектиназ та геміцелюлаз із целюлазою та протеазою. Покращує колір, смак та аромат білих вин вищого сорту. Ключову ферментну активність забезпечує полігалактуроназа, яка гідролізує (1,4)-альфа-D-галактозидуронової зв'язки в пектині та інших галактуронах. Активність – 6700 од. акт (PGNU). Дозування – 2–4 г/100 кг сировини [11].

Ферментний препарат Целовіридин Гх20 – позаклітинний білок, що виділяється під час глибокого культивування гриба *Trichoderma*

viride. Це порошок світло-кремового кольору з активністю 1 000 од./г. До складу препарату входить комплекс целюлозолітичних ферментів, серед яких основні – карбогідрат целюлаза, бетаглюканаза, ксиланаза [12].

Результати досліджень та їх обговорення

Первинний аромат вина, який також називають сортовим ароматом, зумовлений складним набором сполук, які існують у вільних формах (леткі органічні сполуки (ЛОС), віддушки) [13]. Вони утворюються у результаті біосинтезу під час дозрівання винограду. Утворення сполук залежить від ґрунту, клімату, стану лози та стадії дозрівання. Терпени, С₁₃ норизопреноїди, метоксипіразини та леткі тіоли – це хімічні сполуки, пов'язані із сортовим ароматом, їх наявність асоціюється із фруктовими, квітковими та трав'янистими ароматами [14].

Терпени синтезуються в ягодах і зберігаються у шкірці. Вони утворюються в результаті перегрупування ациклічних сполук ферментами терпен-синтазами і циклазами [15]. Вміст терпенів, виявлених у винограді та вині, залежить від сорту винограду, зрілості ягід, географічного регіону та технології виноробства. Близько 50 терпенів (монотерпенів С₁₀ та сесквітерпенів С₁₅) виявлено у винограді та 30 – у винах [15]. Терпени можуть містити вуглеводневі ланцюги (наприклад, α-терпенін), спиртові групи (наприклад, ліналоол), альдегідні групи (наприклад, ліналол), кетогрупи (наприклад, геранілацетон) та складні ефіри (наприклад, геранілацетат). Найзапашніші терпени у винах – ліналоол (цитрусовий, квітковий, фруктовий, зелений; поріг чутливості (ПЧ) = 25 мкг/л [1]).

Передферментативний аромат, виражений у вигляді альдегідів та спиртів С₆, утворюється ферментативною дією під час технологічних операцій (подрібнення, перемішування, пресування, мацерації, очищення) до початку бродіння, а також під час нагрівання мезги. Сполуки С₆ утворюються з мембранних ліпідів за допомогою ферменту ліпоксигенази [3, 4]. Альдегіди С₆ перетворюються на гідропероксиди за допомогою активної ліпоксигенази. Згодом гідропероксид-ліаза та алкогольдегідрогеназа перетворюють альдегіди до відповідних спиртів, наприклад, 1-гексанолу, (Z)-3-гексенолу та (E)-2-

гексенолу [16]. Концентрація спиртів C_6 залежить від сорту винограду, стадії стиглості, оброблення до бродіння та температури, тривалості контакту з ферментами. У вищих за норму концентраціях сполуки C_6 надають небажаних органолептичних запахів (трав'яністі, зелені плоди та подрібнене листя) [1, 16]. За нормальних умов спиртів і альдегідів C_6 недостатньо для досягнення ПЧ, тому під час підготовки винограду і сусла використовують додаткові технологічні операції (ферментування, настоювання).

На етапі подрібнення винограду активуються ферменти монофенолмонооксигеназа та пероксидази, які істотно впливають на склад і показники якості сусла [5, 6]. Окиснення фенолів, яке прискорюється цими ферментами, веде до сумісного окиснення інших компонентів, що входять до хімічного складу сусла (наприклад, органічних кислот). Цей чинник відіграє важливу роль у формуванні органолептичної якості сусла, виноматеріалів і надалі вин [6].

Енологічні ферменти довели свою цінність у виноробстві, дають змогу одержати вино з посиленим сортовим ароматом, смаком та кольором. Багато корисних фенольних речовин, таких як кольорові пігменти, дубильні речовини, а також ароматичні сполуки містяться в епідермічних та підшкірних клітинних шарах шкірки винограду. Вибіркове вивільнення цих сполук ферментами мацерації та екстракції збільшує інтенсивність сортового аромату без введення небажаних компонентів. Ферменти, що вивільняють ароматичні речовини (зв'язані терпени) у білих винах, дають змогу посилити природні фруктові та квіткові аромати вина. Вони також зменшують тривалість освітлення після стадії бродіння. Глікозидази виділяють ароматичні сполуки, пов'язані із цукрами, і посилюють експресію сортових ароматів. Пектинази прискорюють деградацію пектинів і, отже, полегшують стадію пресування.

Екстракційні ферменти злегка перфорують клітинну стінку, щоб забезпечити м'яке виділення соку, дубильних речовин та антоціанів на початку періоду мацерації із винограду. Екстракційні ферменти зменшують тривалість мацерації, тоді як об'єм сусла істотно збільшується з меншою механічною силою.

Правильна та швидка депектинізація необхідна для досягнення низької в'язкості та формування флокула, необхідного для успішної флотації. Фільтраційні ферменти використовують для розкладання залишків розчинних колоїдів пектину та полісахаридів, щоб заощадити час, вино та матеріал під час фільтрації.

β -глюканаза, здатна гідролізувати глюкани, вироблені цвілью і наявні в клітинних стінках дріжджів, покращує фільтрування вин, отриманих із винограду, зараженого ботритисом, і прискорює лізис дріжджів під час старіння осаду [7].

На початкових стадіях виготовлення вина відбуваються процеси гідролітичного розщеплення. Водночас гідроліз деяких компонентів може проходити під дією органічних кислот самого винограду. Тому роль ферментів на цьому етапі також важлива. Так, завдяки присутності β -фруктофуранозидази після подрібнення винограду відбувається інверсія сахарози. Унаслідок дії пектолітичних ферментів спостерігається розпад протопектину, надалі й власне пектину, що істотно полегшує проведення операцій пресування та відстоювання. Одночасно невисока активність ферментів гідролітичної дії призводить до необхідності додаткового використання пектолітичних ферментних препаратів.

Ферментні препарати цього типу характеризуються загальною пектолітичною активністю, основні ферменти в їх складі – пектинестераза та полігалактуроноза, як додаткові використовують целюлази, протеїнази і геміцелюлази. Оптимальні умови роботи вищенаведених ферментних препаратів: температура 35–40°C та рН 3,5–4,0.

Використання ферментних препаратів, здатних гідролізувати високомолекулярні утворення винограду, становить практичний інтерес, оскільки полегшує дифузійні процеси і, як наслідок, прискорюється освітлення сусла, а надалі й пресування мезги.

Ферментні препарати пектолітичної дії (містять пектинестеразу і полігалактуронозу) вносять у мезгу для інтенсифікації процесів екстракції. Їх дія ґрунтується на розщепленні пектинів виноградного сусла до легкорозчинної моногалактуронової кислоти та інших розчинних сполук. Під час розщеплення пектину ферментами відбувається руйнування колоїдних систем,

які є причиною стійких помутнінь вин [17]. При цьому в'язкість знижується та підвищується швидкість процесу фільтрування.

У таблиці наведено переваги використання комбінованих ферментних препаратів пектолі-

тичної та целюлозолітичної дії Vinozym FCE G та Целовіридин Гх20 у кількості 0,02 % від маси мезги. Настоювання мезги без і за наявності ферментних препаратів здійснювали впродовж 24 год за температури 40 °С.

Основні показники виноградного сусла після стадії мацерації

Ферментний препарат	Vinozym FCE G		Целовіридин Гх20	
	Настоювання 24 год	Настоювання 24 год + ФП	Настоювання 24 год	Настоювання 24 год + ФП
Вихід сусла, дал/т	54	57	54	56
Масова концентрація фенольних речовин, мг/дм ³	269	611	269	584

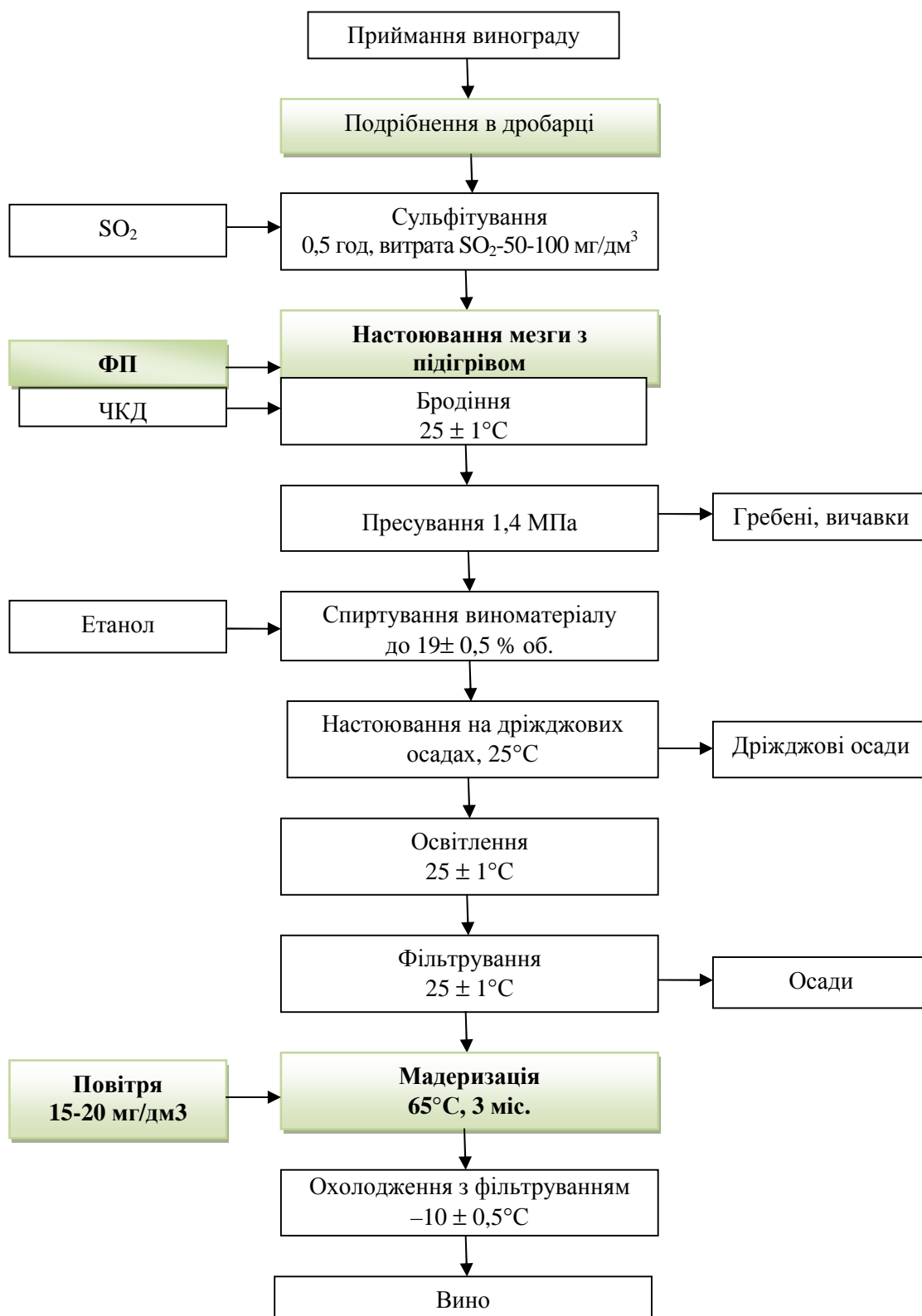
Додавання ферментних препаратів пектолітичної та целюлозолітичної дії приводить до накопичення достатньої кількості фенольних, азотистих, ароматичних речовин, збільшує вихід сусла та, відповідно, виноматеріалу, пришвидшує подальший процес ферментації, покращує перехід хімічних речовин з мезги і збільшує вихід сусла на 3,5–4 %. Внаслідок зниження в'язкості сусла прискорюється стадія освітлення сусла та зменшується кількість осаду гущі. Завдяки передферментативній дії ферментів подальше зброджування виноградного сусла відбувається спокійно, без сильного піновиділення.

Важливим етапом у формуванні смако-ароматичного профілю вина є процес мадеризації, який є практично завершальним і найтривалішим у технології одержання кріплених вин типу мадери. М'яку пастеризацію та окиснення зброженого та проспиритованого виноматеріалу киснем повітря виконують у промислових масштабах двома способами – “естуфа” і “кантеіро”. Перший передбачає витримання виноматеріалу у великих контейнерах, з неіржавіючої сталі, з внутрішньою трубною системою. У трубах циркулює гаряча вода і поступово нагріває вино протягом декількох днів до температури від 45 до 50 °С. Цю температуру підтримують близько трьох місяців, а далі вино переносять в дубові бочки на тривалий час, не доливаючи до верху,

щоб відбувались глибокі процеси окиснення. Недоліком мадеризації “естуфа” є складність технологічної реалізації, утворення великої кількості карамельних речовин та неможливість контролювати процеси окиснення. Технологія “кантеіро” передбачає природне сонячне нагрівання бочок з молодим кріпленим вином на дахах чи сонячних майданчиках. Вина, оброблені методом “кантеіро”, не містять великої кількості карамелі, а, скоріше, мають свіжий фруктовий смак. Труднощі полягають у тому, що для виробництва вин за технологією кантеіро потрібно набагато більше часу і сприятливі природні умови (від п'яти років).

Враховуючи викладене вище, пропонуємо вдосконалити технологію мадеризації нагріванням виноматеріалу до 65 °С в камері та постійним його перекачуванням і дозуванням повітря впродовж 90 днів. Щоденна доза поданого повітря 15,0–20,0 мг/дм³. Безперервний і рівномірний контакт виноматеріалу із киснем повітря дає змогу інтенсифікувати процеси окиснення фенольних, нітрогенвмісних ароматичних сполук на стадії мадеризації, зменшити витрати енергоресурсів на виробництво білого кріпленого вина типу мадери.

Блок-схему удосконаленої технології виробництва білого кріпленого вина типу мадери подано на рис. 1.



Блок-схема удосконаленої технології виробництва білого кріпленого вина типу мадери

Висновки

На основі аналізу складу винограду та ферментних препаратів пектолітичної та целюлолітичної дії обґрунтовано їх використання на

стадії мацерації мезги. Удосконалення технології із внесенням ферментних препаратів Vinozym FCE G та Целовіридин Гх20 (кількість ФП – 0,02 %, настоювання упродовж 24 год, 40 °С)

дасть змогу підвищити вихід суслу до 4 %, зменшити тривалість стадії освітлення, пресування та зняття з осадів. Наступний етап формування смако-ароматичного профілю вина – стадія мадеризації виноматеріалу. Запропоновано удосконалити технологію нагрівання виноматеріалу до 65 °C у камері із перекачуванням і дозуванням 15,0–20,0 мг/дм³ повітря впродовж 90 днів, що дає змогу інтенсифікувати глибокі процеси окиснення фенольних, нітрогенвмісних ароматичних сполук та знизити витрати енергоресурсів.

References

1. Perestrelo, R., Silva, C., Gonçalves, C., Castillo. M. (2020). An approach of the Madeira Wine Chemistry. *Beverages*, 6, 12. DOI: 10.3390/beverages6010012.
2. Perestrelo, R., Silva, C., Câmara, J. S. (2019). Madeira wine volatile profile. A platform to establish madeira wine aroma descriptors. *Molecules*, 24, 3028–3045. DOI: 10.3390/molecules24173028.
3. Mestres, M., Busto, O., Guasch, J., Guasch, G. (2000). Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *J. Chromatogr. A*, 881, 569–581. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00220-x.
4. Lopez, R., Aznar, M., Cacho, J., Ferreira, V. (2002). Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 966, 167–177. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00696-9.
5. Bylko, M. V. (2000). *Rozrobotka tekhnolohycheskykh pryemov formyrovanyia sortovoho aromata pry proyzvodstve stolovykh vynomateryalov*: dys. kand. tekhn. nauk. Natsionalnyi instytut vynuhradiv i vyna Maharach, Yalta. (in Ukrainian).
6. Nykulyshyn, I. Ie., Dziniak, B. O., Pikh, Z. H., Orobchuk, O. M., Kichura, D. B. (2019). *Biokhimiia brodylnykh vyrobnytstv*. Lviv, vydavnytstvo T. Soroky (in Ukrainian).
7. Gusmer Fermentation Center (2021). Enological Enzymes for Winemaking <https://www.gusmerwine.com/catalog/enological-enzymes>.
8. Enartis ENZIMI. (2019). Why use enzymes in enology? https://www.enartis.com/wp-content/uploads/2019/10/Enartis_ENZIMI_flyer_EN_SA.pdf.
9. Valuiko, H. H., Domaretskyi, V. A., Zahoruiko, V. O. (2003). *Tekhnolohyia vyna*. Kyiv, Tsentr navchalnoi literatury (in Ukrainian).
10. Kushkhova R. B. (2014). *Udoskonalennia tekhnolohii mitsnykh marochnykh vyn typu madera*. (Dys. kand. tekhn. nauk). Natsionalnyi instytut vynuhradiv i vyna Maharach, Yalta (in Ukrainian).
11. Novozymes A/S. (2017). Vinozym® FCE G. https://lamothe-abiet.com/wp-content/uploads/FT/EN/FT_EN_VINOZYM_FCE.pdf.
12. Novakovska V. Iu. (2020). *Vplyv multyenzymnoi kompozytsii tseliulozolytychnykh ta amilolitychnykh fermentiv na zasvoiennia vuhlevodiv v orhanizmi svynei*: dys. kand. tekhn. nauk. Instytut kormiv ta silskoho hospodarstva Podillia NAAN, Vinnytsia [in Ukrainian].
13. Pardo-García, A. I., De La Hoz, K. S., Zalacain, A., Alonso, G. L., Salinas, M. R. (2014). Effect of vine foliar treatments on the varietal aroma of Monastrell wines. *Food Chem.*, 163, 258–266. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.04.100.
14. Mendes-Pinto, M. M. (2009). Carotenoid breakdown products the-norisoprenoids-in wine aroma. *Arch. Biochem. Biophys.*, 483, 236–245. DOI: 10.1016/j.abb.2009.01.008.
15. Baron, M., Prusova, B., Tomaskova, L., Kumsta, M., Sochor, J. (2017). Terpene content of wine from the aromatic grape variety “Irsai Oliver” (*Vitis vinifera* L.) depends on maceration time. *Open Life Sci.*, 12, 42–50. DOI: 10.1515/biol-2017-0005.
16. Mozzon, M., Savini, S., Boselli, E., Thorngate, J.H. (2016). The herbaceous character of wines. *Ital. J. Food Sci.*, 28, 190–207.
17. Čapounová, D., Drdák, M. (2002). Comparison of Commercial Pectin Enzyme Preparation Applicable in Wine Technology. *Czech. J. Food Sci.*, 20 (4), 131–134.

O. M. Orobchuk, A. L. Berezniuk, R. O. Subtelnyi, B. O. Dzinyak

Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Products Technology
oksana.m.orobchuk@lpnu.ua

IMPROVEMENT OF THE FORTIFIED WHITE WINE TECHNOLOGY

The substances of grapes that form the characteristic taste and aroma profile of white fortified wine of Madeira type were described. The use of enzyme preparations of pectolytic and cellulolytic action Vinozym FCE G and Celoviridine Gx20 to intensify the extraction of phenolic, nitrogen-containing aromatic substances was proposed. In order to deeply oxidize the aromatic substances of the material at the stage of modernization, heating the wine material to 65 °C in a chamber with continuous pumping and dosing of air was proposed.

Key words: grape; enzyme preparation; fortified wine; madeira; technology.