УДК 663.251

DOI 10.30679/2219-5335-2021-1-67-375-384

**ВЛИЯНИЕ ЗЕРКАЛА ХЕРЕСНОЙ
ПЛЕНКИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ ПРИ ХЕРЕСОВАНИИ**

Червяк София Николаевна
канд. техн. наук,
научный сотрудник
лаборатории химии
и биохимии вина
e-mail: Sofi4@list.ru

*Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
«Всероссийский национальный
научно-исследовательский
институт виноградарства
и виноделия «Магарах» РАН»,
Ялта, Республика Крым, Россия*

Направление окислительно-восстановительных процессов при биологической выдержке виноматериалов обусловлено поглощением кислорода, поэтому его количество при производстве хереса имеет решающее значение для качества готового продукта. Целью данной работы являлось изучение изменения компонентного состава и физико-химических характеристик хересных виноматериалов в процессе биологической выдержки в зависимости от площади зарастания пленки. Исследования проводили на хересных виноматериалах из винограда сортов Алиготе, Ркацителли и Кокур белый. Регулирование активности хересных дрожжей осуществляли путем внесения в опытные образцы винной кислоты как ингибитора метаболизма в количестве 2,0 и 4,0 г/л. Показано, что наличие доступа кислорода воздуха на фоне биохимической трансформации метаболитов провоцирует протекание неферментативных окислительных процессов. В условиях полного зарастания

UDC 663.251

DOI 10.30679/2219-5335-2021-1-67-375-384

**INFLUENCE
OF THE SHERRY FILM
MIRROR OF REDOX PROCESSES
DURING WINE SHERRIZATION**

Cherviak Sofia Nikolaievna
Cand. Tech. Sci.
Research Associate
of Chemistry and Biochemistry
of Wine Laboratory
e-mail: Sofi4@list.ru

*Federal State Budget
Scientific Institute
«All-Russian National
Research Institute
of Viniculture and Winemaking
«Magarach» of RAS,
Yalta, Republic of Crimea, Russia*

The direction of redox processes during biological aging of wine material is caused by the oxygen uptake, that is why its amount in sherry production is of decisive importance for the quality of the finished product. The aim of this work was to study changes in the volume components and physic-chemical characteristics of sherry base wines during biological aging, depending on the area of film overgrowing. The research was carried out on sherry base wines of 'Aligote', 'Rkatsiteli' and 'Kokur Belyi' grape varieties. Regulation of sherry yeast activity was carried out by introducing of tartaric acid as a metabolism inhibitor in experimental samples in the amount of 2.0 and 4.0 g/l. It was shown that the access of air oxygen at a time of biochemical transformation of metabolites provoked the non-enzymatic oxidative processes. Under the conditions of complete sherry film overgrowing in the base wines during aging,

плёнки в хересных виноматериалах при выдержке происходит снижение значения ОВ- потенциала, оптической плотности D₄₂₀, массовой концентрации глицерина и всех форм фенольных веществ, а также значительное повышение массовой концентрации альдегидов, ацетона и диацетила. При формировании не сплошной плёнки прирост массовой концентрации альдегидов и их производных происходит в меньших количествах (в 1,4 и 2,6 раза соответственно), при этом повышается значение оптической плотности (на 6 и 40 %), ОВ-потенциала (на 6 и 17 %), уксусной кислоты. Также отмечается незначительное снижение концентрации глицерина, как источника питания хересных дрожжей, на 17 и 6 %, тогда как в контроле содержание компонента уменьшилось на 39 %. В условиях неполного зарастания плёнки на поверхности виноматериалов на фоне альдегидных тонов отмечаются лёгкие плодовые ноты, а также коричневые оттенки в цвете, что отрицательно сказывается на дегустационной оценке образцов.

Ключевые слова: ХЕРЕС, ОВ-ПОТЕНЦИАЛ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ ВЫДЕРЖКА, НЕФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ, АЛЬДЕГИДЫ, АЦЕТОИН, ДИАЦЕТИЛ

there is a decrease in the value of redox potential, optical dense D₄₂₀, mass concentration of glycerin and all forms of phenolic substances, as well as a significant increase in the mass concentration of aldehydes, acetoin and diacetyl. When a discontinuous film overgrowing the increasing mass concentration of aldehydes and their derivatives is observed in smaller amounts (in 1.4 and 2.6 times, respectively), in this case the values of optical dense (by 6 and 40 %), redox potential (by 6 and 17 %), and acetic acid increase. There is also an insignificant decrease in the concentration of glycerin, as a source of nutrition for sherry yeast, by 17 and 6 %, while in the control the content of the component decreases by 39 %. Under the conditions of incomplete film overgrowing on the surface of the base wines, the light fruit notes are observed against the background of aldehyde tones, as well as brown shades in color negatively affecting the tasting evaluation of the samples.

Key words: SHERRY, REDOX POTENTIAL, BIOLOGICAL AGING, NON-ENZYMIC OXIDATION, ALDEHYDES, ACETOIN, DIACETYL

Введение. Херес – вино светло-соломенного цвета со специфическими особенностями букета и вкуса. Основополагающая роль в процессах хересования отводится дрожжам, которые в результате своего метаболизма обогащают виноматериал веществами, способствующими формированию характерных органолептических свойств напитка [1-4]. Хересные дрожжи в зависимости от особенностей расы, её физиологического состояния и физико-химического состава среды могут использовать в качестве источников питания различные компоненты: этанол,

глицерин, органические кислоты и аминокислоты, необходимые для синтеза клеточного материала и компонентов, обеспечивающих функционирование дрожжевой клетки [2, 5-9]. В то же время благодаря активному потреблению кислорода хересными дрожжами и образованию сплошной плёнки создается высоко восстановленная среда, которая предохраняет виноматериал от окисления [1, 3-7, 10].

Долгое время считалось, что вина типа херес относятся к категории окисленных вин, а интенсивное насыщение виноматериала кислородом воздуха в процессе хересования благоприятно воздействует на биологические процессы и способствует сокращению сроков выдержки [11]. Ускоренные методы хересования были направлены на интенсификацию метаболизма хересных дрожжей и базировались на соотношении площади поверхности плёнки и объёма виноматериала, а также на кислородных режимах.

Сокращение технологических циклов производства за счет внедрения непрерывных и поточно-непрерывных процессов повлекло за собой изменение условий превращения продуктов метаболизма дрожжей и привело к органолептическим отклонениям от классического хереса, производимого в Испании [12].

На важную роль ОВ-потенциала в процессе хересования обращали внимание многие ученые: при выдержке хересного виноматериала на дрожжевом осадке происходит постоянное обогащение среды продуктами автолиза и в результате этого обеспечивается максимальная глубина протекания восстановительной цепи ОВ-процессов [2, 3].

Приём перемещения виноматериала от молодого к более выдержанному с низким значением ОВ-потенциала способствует усилению синтеза альдегидов и приводит к более быстрому созреванию хереса. По мере образования пленки происходит значительное снижение редокс-потенциала ви-

номатериала с 400 до 250 мВ [13]. Отмечалось, что чем ниже ОВ-потенциал, тем лучше по качеству получается готовый продукт [13, 14].

Направление ОВ-процессов обусловлено поглощением кислорода, поэтому количество поступающего кислорода при производстве хереса имеет решающее значение для качества вина [2, 6, 7]. Повышение концентрации кислорода в виноматериале путём аэрации в процессе выдержки под хересной плёнкой приводит к частичному ингибированию алкогольдегидрогеназы, ответственной за продуцирование ацетальдегида [6].

Согласно исследованиям Lea Andrew G. H. et al., при медленном размножении дрожжей и формировании хересной плёнки, а также в условиях неполного её зарастания величина редокс-потенциала виноматериала достигает 420 мВ [15]. В результате сопряженного окисления фенольных соединений и этанола образуется ацетальдегид, что может создавать ложное представление о протекании процесса хересования по динамике его накопления. При этом отмечается появление плодовых тонов в аромате, которые не характерны для столового хереса [16, 17].

Целью настоящей работы являлось изучение изменения компонентного состава и физико-химических характеристик хересных виноматериалов в процессе биологической выдержки в зависимости от площади зарастания пленки.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являлись хересные виноматериалы из винограда сортов Алиготе, Ркацители и Кокур белый. Виноматериалы были приготовлены согласно следующей технологической схемы: дробление винограда с гребне-отделением → отделение сусла (не более 60 дал/т винограда) → сульфитация ($75 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_2$) → отстаивание → брожение → дображивание и осветление виноматериала → спиртование до 16,0 % об. → хересование плёночным

способом с использованием хересной расы дрожжей Херес 20 С/96 из Коллекции микроорганизмов виноделия «Магарах».

Регулирование активности хересных дрожжей осуществляли путем внесения в опытные образцы винной кислоты как ингибитора метаболизма в количестве 2,0 и 4,0 г/дм³ [18]. Контролем служил образец без внесения добавки. Массовая концентрация винной кислоты в контроле до хересования составляла 3,2 г/дм³.

Микробиологический контроль и наблюдение за состоянием дрожжей проводили раз в 2 недели. Продолжительность опыта составила 2 месяца после посева хересной плёнки. Зеркало плёнки к площади поверхности виноматериала оценивали визуально.

В виноматериалах определяли качественный состав и массовую концентрацию фенольных компонентов и органических кислот, ароматобразующих веществ, глицерина, оптические и потенциометрические характеристики [19, 20].

Обсуждение результатов. Результаты изучения физико-химического состава виноматериалов до и после хересования представлены в таблице. Повышение массовой концентрации винной кислоты привело к ингибированию активности хересных дрожжей и формированию меньшего зеркала плёнки на поверхности вина по сравнению с контролем [18]. При внесении винной кислоты в количестве 2 г/л площадь пленки составила 70 %, а при 4 г/дм³ – 30 %.

Анализ данных показал, что по мере уменьшения площади зарастания пленки наблюдается тенденция к снижению интенсивности накопления компонентов ароматобразующего комплекса: массовая концентрация альдегидов в процессе выдержки в опытных вариантах возросла в 8,3 и 4,6 раза, тогда как в контрольном образце – в 11,8 раза. Аналогичная

тенденция наблюдается в отношении производных ацетальдегида – диацетила и ацетоина: в контроле содержание компонентов увеличилось в 11 и 19,7 раза соответственно, в остальных образцах кратность прироста варьировала в диапазоне 3,5-5,1 и 4,5-8,3.

Влияние площади зарастания плёнки на значение физико-химических показателей виноматериалов*

Показатель	До хересования	После хересования		
		без подкисления (контроль)	+ 2 г винной кислоты	+ 4 г винной кислоты
$S_{\text{плёнки}}$	-	100 %	70 %	30 %
Eh, мВ	254	231	268	297
D ₄₂₀	0,096	0,083	0,102	0,134
<i>Массовая концентрация</i>				
альдегидов, мг/дм ³	53	625	438	243
глицерина, г/дм ³	6,8	4,9	5,8	6,4
уксусной кислоты, г/дм ³	0,3	0,1	0,3	0,5
диацетила, мг/дм ³	0,2	2,2	0,7	0,4
ацетоина, мг/дм ³	2,1	41,3	17,6	9,5
<i>Фенольных веществ, мг/дм³</i>	227	212	218	213
полимерных форм	13	0	17	36
процианидинов	7,5	3,1	7,4	8,9
ванилин-реагирующих форм	5,3	1,4	6,1	9,2
Дегустационная оценка, балл	7,7	8,3	8,2	8,1

* в таблице представлены средние значения по изучаемой выборке образцов

В то же время, несмотря на очевидные биохимические превращения, в хересных виноматериалах отмечается параллельное протекание окислительных процессов. Это выражается в повышении редокс-

потенциала опытных образцов ($S_{\text{плёнки}} = 70$ и 30%) на 6 и 17 % по сравнению с их исходным значением. Прирост значения оптической плотности D_{420} при этом составил 6 и 40 %. В контрольном образце ($S_{\text{плёнки}} = 100 \%$) в процессе выдержки наблюдается снижение этих показателей на 10 и 16 % соответственно.

Хересные дрожжи ассимилируют уксусную кислоту и глицерин в процессе метаболизма: количественные изменения данных компонентов можно использовать для оценки окислительно-восстановительных и биохимических процессов при хересовании [3, 12]. Массовая концентрация глицерина в процессе биологической выдержки снижалась: в образцах с внесением винной кислоты на 17 и 6 %, в контроле – на 39 %. Содержание уксусной кислоты в условиях формирования сплошной пленки уменьшается до следовых количеств, тогда как при доступе кислорода массовая концентрация компонента увеличивается в 1,7 раза.

Анализ компонентов фенольного комплекса показал, что при условии формирования 70 % пленки на поверхности виноматериала количественное содержание компонентов фенольного комплекса изменяется незначительно. С уменьшением площади хересной пленки наблюдается увеличение содержания всех форм фенольных веществ: полимеров, процианидинов, а также ванилин-реагирующих. Максимальный прирост отмечен для полимерных форм фенольных веществ, концентрация которых увеличилась в 3 раза. В контрольном варианте значение исследуемых показателей снижалось.

Органолептический анализ исследованных образцов после хересования показал, что в опытных образцах с образованием сплошной хересной плёнки появляются хлебные тона в букете и ореховые тона во вкусе. В условиях неполного зарастания плёнки на поверхности виноматериалов на фоне альдегидных тонов отмечаются лёгкие плодовые ноты, а также ко-

ричные оттенки в цвете. По мере уменьшения площади пленки дегустационная оценка хересованных виноматериалов снижается.

Выводы. Таким образом, хересная пленка играет решающую роль в формировании специфических органолептических свойств хереса. Наличие доступа кислорода на фоне биохимической трансформации метаболитов провоцирует протекание процессов окислительного характера. В условиях полного зарастания плёнки на поверхности хересных виноматериалов в процессе биологической выдержки происходит снижение ОВ-потенциала, оптической плотности D_{420} , массовой концентрации глицерина и всех форм фенольных веществ, а также значительное повышение массовой концентрации альдегидов, ацетоина и диацетила. При формировании несплошной плёнки прирост массовой концентрации альдегидов и их производных происходит в меньших количествах, при этом повышается значение оптической плотности, ОВ-потенциала, уксусной кислоты, а также снижается органолептическая оценка образцов.

Литература

1. Cortés M. B., Moreno J., Zea L., Moyano L., Medina M. Changes in aroma compounds of sherry wines during their biological aging carried out by *Saccharomyces cerevisiae* races bayanus and capensis // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46. pp. 2389–2394. DOI: 10.1021/jf970903k
2. Cordero-Bueso G., Ruiz-Muñoz M., González-Moreno M., Chirino S., Bernal-Grande M., Cantoral J. M. The Microbial Diversity of Sherry Wines // Fermentation. 2018. Vol. 4(19), 11 p. DOI:10.3390/fermentation4010019
3. Turcotte B., Liang X. B., Robert F., Soontorngun N. Transcriptional regulation of nonfermentable carbon utilization in budding yeast // FEMS Yeast Res. 2010. Vol. 10. pp. 2-13. DOI: 10.1111/j.1567-1364.2009.00555.x
4. Zea L., Moyano L., Moreno J., Cortes B., Medina M. // Food Chemistry. 2001. Vol. 75. pp. 79–84/ Discrimination of the aroma fraction of Sherry wines obtained by oxidative and biological ageing. DOI: 10.1016/s0308-8146(01)00190-x
5. Bakker J., Clarke R.J. Wine Flavour Chemistry. Blackwell Publishing Ltd, 2012. 418 p. DOI: 10.1111/j.1567-1364.2009.00555.x
6. Mauricio J.C., Valero E., Millán C., Ortega J.M. Changes in nitrogen compounds in must and wine during fermentation and biological aging by flor yeast // J. Agric. Food Chem. 2001. Vol. 49. pp. 3310–3315. DOI: 10.1021/jf010005v
7. Moreno-Arribas M.V., Polo M.C. Wine chemistry and biochemistry. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. pp. 81–101.

8. Гержикова В.Г., Червяк С.Н. Биохимические превращения при биологической выдержке хересных виноматериалов // Виноградарство и виноделие, 2015. Т. 45. С. 92-94.
9. Legras J.-L., Moreno-Garcia J., Zara S., Zara G., Garcia-Martinez T., Mauricio J.C., Mannazzu I., Coi A.L., Zeidan M.B., Dequin S., Moreno J., Budroni M. Flor yeast: new perspectives beyond wine aging // *Frontiers in Microbiology*. 2016. Vol. 7. Article 503, pp.1-11. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00503
10. Baron R., Mayen M., Merida J., Medina M. Changes in phenolic compounds and browning during biological aging of Sherry-type wine // *J. Agric. Food Chem.* 1997. Vol. 45. pp. 1682–1685. DOI:10.1021/jf960808w
11. Валуйко Г.Г., Шольц Е.П., Трошин Л.П. Методические рекомендации по технологической оценке сортов винограда для виноделия. Ялта: ВНИИВиВ «Магарач», 1983. 72 с.
12. Червяк С.Н. Совершенствование технологии хересных виноматериалов для производства хереса столового сухого: дис. ... канд. техн. наук : 05.18.05 / Червяк Софья Николаевна. Ялта, 2014. 208 с.
13. Козуб И.Г., Авербух Б.Я. Новое в производстве хереса. Кишинёв: «Картя Молдовеняскэ», 1980. 235 с.
14. Garcia-Maiquez E. Les levures de voile dans l'élaboration des vins de Xérès // *Proceedings of Application a l'oenologie des progress récents en microbiologie et en fermentation Commission des Communautés européennes Programme COMET*. Paris, 1988. pp. 341–351.
15. Lea Andrew G. H., Piggott J.R. Fermented beverage production // *Springer Science+Business Media New York*, 2003. pp. 166–177. DOI 10.1007/978-1-4615-0187-9
16. Zea L., Serratos M.P., Mérida J., Moyano L. Acetaldehyde as key compound for the authenticity of sherry wines: a study covering 5 decades. // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2015. Vol.14. pp. 681-693. DOI: 10.1111/1541-4337.12159
17. Hua Li, Anque Guo, Hua Wang. Mechanisms of oxidative browning of wine // *Food Chemistry*. 2008. Vol. 108. pp. 1–13 DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.10.065
18. Гержикова В.Г., Червяк С.Н., Иванова Е.В. Роль винной кислоты в формировании качества хересных виноматериалов // *Магарач. Виноградарство и виноделие*. 2015. № 1. С. 29-30.
19. Методы технхимического контроля в виноделии / Под ред. В.Г. Гержиковой. Симферополь: Таврида, 2009. 303 с.
20. Аникина Н.С., Виноградов Б.А. Ароматический комплекс виноградных виноматериалов и вин как критериев их подлинности // *Виноградарство и виноделие*, 2015. Т. 45. С. 95-97.

References

1. Cortés M. B., Moreno J., Zea L., Moyano L., Medina M. Changes in aroma compounds of sherry wines during their biological aging carried out by *Saccharomyces cerevisiae* races bayanus and capensis // *J. Agric. Food Chem.* 1998. Vol. 46. pp. 2389–2394. DOI: 10.1021/jf970903k
2. Cordero-Bueso G., Ruiz-Muñoz M., González-Moreno M., Chirino S., Bernal-Grande M., Cantoral J. M. The Microbial Diversity of Sherry Wines // *Fermentation*. 2018. Vol. 4(19), 11 p. DOI:10.3390/fermentation4010019
3. Turcotte B., Liang X. B., Robert F., Soontorngun N. Transcriptional regulation of nonfermentable carbon utilization in budding yeast // *FEMS Yeast Res.* 2010. Vol. 10. pp. 2-13. DOI: 10.1111/j.1567-1364.2009.00555.x

4. Zea L., Moyano L., Moreno J., Cortes B., Medina M. // Food Chemistry. 2001. Vol. 75. pp. 79–84/ Discrimination of the aroma fraction of Sherry wines obtained by oxidative and biological ageing. DOI: 10.1016/s0308-8146(01)00190-x
5. Bakker J., Clarke R.J. Wine Flavour Chemistry. Blackwell Publishing Ltd, 2012. 418 r. DOI: 10.1111/j.1567-1364.2009.00555.x
6. Mauricio J.C., Valero E., Millán C., Ortega J.M. Changes in nitrogen compounds in must and wine during fermentation and biological aging by flor yeast // J. Agric. Food Chem. 2001. Vol. 49. pp. 3310–3315. DOI: 10.1021/jf010005v
7. Moreno-Arribas M.V., Polo M.C. Wine chemistry and biochemistry. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. pp. 81–101.
8. Gerzhikova V.G., Chervyak S.N. Biohimicheskie prevrashcheniya pri biologicheskoy vyderzhke heresnyh vinomaterialov // Vinogradarstvo i vinodelie, 2015. T. 45. S. 92-94.
9. Legras J.-L., Moreno-Garcia J., Zara S., Zara G., Garcia-Martinez T., Mauricio J.C., Mannazzu I., Coi A.L., Zeidan M.B., Dequin S., Moreno J., Budroni M. Flor yeast: new perspectives beyond wine aging // Frontiers in Microbiology. 2016. Vol. 7. Article 503, pp.1-11. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00503
10. Baron R., Mayen M., Merida J., Medina M. Changes in phenolic compounds and browning during biological aging of Sherry-type wine // J. Agric. Food Chem. 1997. Vol. 45. pp. 1682–1685. DOI:10.1021/jf960808w
11. Valujko G.G., Shol'c E.P., Troshin L.P. Metodicheskie rekomendacii po tekhnologicheskoy ocenke sortov vinograda dlya vinodeliya. Yalta: VNIIViV «Magarach», 1983. 72 s.
12. Chervyak S.N. Sovershenstvovanie tekhnologii heresnyh vinomaterialov dlya proizvodstva heresa stolovogo suhogo: dis. ... kand. tekhn. nauk : 05.18.05 / Chervyak Sofiya Nikolaevna. Yalta, 2014. 208 s.
13. Kozub I.G., Averbuh B.Ya. Novoe v proizvodstve heresa. Kishinyov: «Kartya Moldovenyaske», 1980. 235 s.
14. Garcia-Maiquez E. Les levures de voile dans l'élaboration des vins de Xérès // Proceedings of Application a l'oenologie des progress récents en microbiologie et en fermentation Commission des Communautés européennes Programme COMET. Paris, 1988. rr. 341–351.
15. Lea Andrew G. H., Piggott J.R. Fermented beverage production // Springer Science+Business Media New York, 2003. rr. 166–177. DOI 10.1007/978-1-4615-0187-9
16. Zea L., Serratosa M.P., Mérida J., Moyano L. Acetaldehyde as key compound for the authenticity of sherry wines: a study covering 5 decades. // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2015. Vol.14. rr. 681-693. DOI: 10.1111/1541-4337.12159
17. Hua Li, Anque Guo, Hua Wang. Mechanisms of oxidative browning of wine // Food Chemistry. 2008. Vol. 108. pp. 1–13 DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.10.065
18. Gerzhikova V.G., Chervyak S.N., Ivanova E.V. Rol' vinnoj kisloty v formirovanii kachestva heresnyh vinomaterialov // Magarach. Vinogradarstvo i vinodelie. 2015. № 1. S. 29-30.
19. Metody tekhnohimicheskogo kontrolya v vinodelii / Pod red. V.G. Gerzhikovej. Simferopol': Tavrida, 2009. 303 s.
20. Anikina N.S., Vinogradov B.A. Aromaticheskij kompleks vinogradnyh vinomaterialov i vin kak kriteriev ih podlinnosti // Vinogradarstvo i vinodelie, 2015. T. 45. S. 95-97.