

**Ўзбекистон Республикаси Олий ва
ўрта махсус таълим Вазирлиги**

Тошкент кимё-технология институти

С.Х.Абдураззақова, Г.У.Рустамбекова

Шароб биокимёси

Тошкент-2001 й.

С.Х.Абдураззакова, Г.У.Рустамбекова

ШАРОБ БИОКИМЁСИ

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта-махсус таълим Вазирлиги томонидан Олий ўқув юр்தларининг “Қанд ва бижғиш маҳсулотлари технологияси” йўналиши мутахассисликлари учун дарслик сифатида тавсия этилган.

Тошкент-2001 й.

Олий ўқув юртларининг озиқ-овқат факултетларига мўлжалланган дастур асосида ёзилган ушбу дарсликда шароб биокимё фаннинг назарияси ва технологик жараёнларни биокимё асослари баён қилинган.

Ушбу фан авторнинг "Шароб биокимёси" фанини ўқитиш тажрибалари асосида ёзилган ва "Шароб биокимёси" соҳасидаги кейинги йилларда эришган ютуқлари қисқача ёритилган.

Китобдан шароб ишлаб чиқариш ихтисослигида ўқийдиган магистрлар, бакалавр ва аспирантлар ҳам фойдаланиши мумкин.

Тақризчи: б.ф.д., проф.Рахимов М.М. б.ф.н., доц.Хасанов Х.Т.

КИРИШ

Миллий иқтисодиёт соҳасида узумчилик ва шаробшунослик соҳаси самарадор соҳалардан бири ҳисобланади.

Қадим замонлардан буён (эрамиздан аввалги 11-минг йилликлар) Яқин Шарқ ва Ўрта Осиёда узум етиштиришган ва шароб тайёрлашган. Бу шаробни "Хома" яъни "сиқиб олинган" деб аташган.

Ўрта Осиё қитъа бўйича қадимдан шароб тайёрловчи минтақа ҳисобланади. Айниқса, Фарғона водийсида тайёрланган шароблар Хитой ва бошқа қўшни давлатларга экспорт қилинган. Шаробдан ажратиб олинган спирт эса "Ал-Кегол" деб юритилган. Бу араб тилида "энг ажойиб" деган маънони билдиради.

Шароб озиқ-овқат ва таъм берадиган маҳсулот бўлибгина қолмай, балки наркологик маҳсулот ҳам ҳисобланади. Шаробни нотўғри истеъмол қилиш инсон соғлигига катта таъсир этади. Машҳур энциклопедист Абу Али ибн Сино "Ал-Кегол" инсон мияси фаолиятига салбий таъсир этади, - деб башорат қилган. Олим ўзининг "Сийасат ал-бадан ва фадаил аш-шараб ва манафиуху ва мадарруху" (танани бошқариш, шаробнинг афзалликлари, унинг фойдаси ва зарарлилиги) деган махсус илмий асарини шунга бағишлади.

Ўрта Осиёдаги диний таълим-тарбия алкоголизм тарқалишига анча вақтгача тўсиқ бўлиб турган. Шаробни тақиқлаш тахминан 16-17 асрларда кучга кира бошлаган, кейинчалик бу тақиқлаш кучлироқ гиёҳванд моддаларнинг (носвой, кўкнори, наша ва бошқалар) тарқалишига олиб келган. Ўша давр тадқиқотчилари маълумотларига қараганда Ўрта Осиёда наша истеъмол қилиш хатто унинг Ватани бўлмиш Хиндистондан ҳам бир неча баробар юқори бўлган.

Ҳаётий тажрибалар шуни кўрсатиб турибдики, ичкибозлик муаммосини алкоголь ичимликларни ишлаб чиқариш ва истеъмол қилишни тақиқловчи чора-тадбирлар билан ҳал этиб бўлмайди. Демак, энг тўғри ва амалга ошириб бўладиган ягона йўл - захарловчи моддалар миқдори (сивуш мойлари ва бошқалар) иложи борица камроқ бўлган шароблар яратиш керак. Бу муаммони ҳал қилиш муайян диққатни талаб қилади. Бундан ташқари кенг омма орасида шаробни одам организмига қандай таъсир қилиши тўғрисида тушунтириш ишлари олиб бориш керак. Масалан, этанол, сивуш мойлари ва бошқа компонентларнинг таъсири қандай ва шаробнинг қандай компонентлари шифобахш таъсирга эга.

Ўзбекистон узумнинг истеъмол ва техник навларини етиштириш бўйича ноёб минтақадир. Шаробшуносликни қадимий минтақаси сифатида Ўзбекистон шароб ишлаб

чиқариш соҳасида тубдан ўзгартиришлар киритиши мумкин ва бу қадимий анъанавий ичимликнинг жаҳон бозоридаги тижорат самарадорлигини таъминлаши мумкин.

"Шароб ишлаб чиқаришнинг биокимёвий асослари", деярли янги фан. Шаробшунослик кўп асрлик тарихга эга бўлсада, узум ва шаробни кимёвий таркибини синчиклаб, муфассал ўрганиш фақатгина ўтган асрнинг иккинчи ярмида бошланган. Бижғиш жараёнлари ва шароб касалликларига, шароб етилишида кислороднинг ролига бағишланган биринчи муҳим тадқиқотлар Пастер (1866 й) томонидан ўтказилган эди. Кейинчалик шароб ишлаб чиқариш кимёси ва биокимёвий соҳасига турли мамлакат олимлари кўп хисса қўшган: Франция-Женева, Ж.Рибера-Район, Пейно, Дейбнер, Жолм; Италияда Гаролио, Тарантола; АҚШ да - Америк, Уэбб, Берг, Кепнер; Германияда - Хеннинг, Килхофер, Кох, Драверт ва бошқалар.

Совет олимлари шароб ишлаб чиқариш кимёси ва биокимёси соҳасига улкан хисса қўшганлар. Академиклар А.И.Опарин ва Н.М.Сисакян бошчилигида узумнинг етилиши ва шароб ишлаб чиқаришдаги биокимёвий жараёнларнинг қонуниятлари ўрганилган.

"Шароб ишлаб чиқариш биокимёси" фанига салмоқли хисса қўшган олимлардан А.М.Фролов-Багреев, М.А.Герасимов, Г.Г.Агабалянц, В.И.Нилов, А.К.Родопуло, С.В.Дурмишидзе, И.Ф.Саенко, Е.Н.Датунашвили, Г.Г.Волуйко, А.Д.Лашхи, А.А.Мержаниан, С.П.Авакянц ва бошқаларни айтиш мумкин.

Тадқиқотнинг янги йўналишлари - радиоактив изотоплар ёрдамида газ суюқлик хроматографияси, электрофарез, спектрофотометрия ривожланиши натижасида, узум ва шаробнинг кимёвий таркиби тўғрисидаги тасаввурларимиз анча кенгайди.

Ҳозир бу маҳсулотларда 400 дан ортиқ кимёвий бирикмалар топилган ва аниқланган.

Совет олимларини узумнинг таркибий қисмларини ўрганиш ва уларнинг шароб чиқариш жараёнида ўзгаришига бағишланган илмий ишлари турли хил шароблар ишлаб чиқаришни илмий асослашга рухсат берди.

Шундай қилиб "Шаробшунослик кимёси ва биокимёси" амалий фан бўлиб, амалий муаммоларни тўғри ҳал қилишга асос бўлади.

БИРИНЧИ БЎЛИМ

УЗУМНИНГ ВА ШАРОБНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ

1-БОБ. УЗУМ БОШЛАРИНИНГ СТРУКТУРАВИЙ ВА КИМЁВИЙ ТАРКИБИ

Узум бошларининг мажозий таркиби шароб ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга. Мўлжалланган сифатга эга бўлган шаробларни ҳосил қилиш учун узум бошларига тегишли ишлов ва қайта ишлов берилади. Масалан, нордон шароблар (шампан туридаги) ва шунга ўхшаш ичимлик олиш учун узум эзиш ускуналарида эзилади. Шарбатнинг оқим ва биринчи босим остида чиққан ҳажми йиғиб олинади. Қизил ва оқ тўйинган шаробларни олиш учун шароблар узум турпи устида бижғитилади. Бу ҳолда шароб турп таркибидаги бўёвчи ва ошловчи моддалар, ҳушбўй эфир мойларига тўйиниб етилади. Шундай қилиб, шарбат ва шароб таркиби ва сифатига узум бошидаги қаттиқ қисмлар (мевапоялар, пўсти, уруғи) катта таъсир кўрсатади.

Узум ғужуми (меваси) пўстлоқ, узум эти ва уруғдан иборат. Шароб миқдори ва узум бошидаги қаттиқ қисмларнинг нисбатига қараб узумнинг рентабеллигини аниқланади ва бу узум навларининг қайси бири техник навларга ва қайси бири истеъмол қилиш учун мўлжалланганлигига қараб ажратилади. Бир қатор ҳолатларда узум бошларининг таркибий қисмлари олинadиган шаробларнинг сифатига бевосита таъсир кўрсатади. Узум бошларининг вазнида узум этининг миқдорига қараб узумлар майбоп ёки озуқабоп навларига бўлинади. Егулик узум ғужумининг вазни энг катта майбоп узум ғужумининг вазнидан анча катта. Шундай қилиб, узумларнинг жисмий таркиби уларнинг ишлатиладиган соҳаларини белгилайди. Узум бошидаги ғужумлар ва мевапояларнинг ўзаро вазний нисбати турли навларда турлича бўлади ва шу нисбати турли узумнинг пишганлик даражаси, ўсиш шароитига ва экологик муҳитга боғлиқдир. Бу нисбат турлича бўлса ҳам ўрта ҳисобда бир бош узумнинг вазнидан 3,5% мевапоясига (1-8,5%), 96,5% ғужумлар вазни (91,5-97%), пўсти - 8% (3-10,8%). Бир ғужум узумнинг таркиби қуйидагилардан иборат ва турли навларда маълум ораликда ўзгариб туради:

Уруғ вазни - 3,6% (0,9-10,0%)

Эти - 88,4% (71,1-95,5%)

Пўсти - 4% (2,9-18,6%).

Узум қанча яхши пишган бўлса, шунча осон эзилади. Узум бошларидаги қаттиқ қисмларнинг таркиби:

Узум бошларининг каттиқ қисмларининг кимёвий таркиби шароб ишлаб чиқаришда анчагина аҳамиятга эга, чунки шарбат турпда бижғиши ва тиндирилиши даврларида мевапоя, уруғлар ва пўстларнинг кимёвий таркибини билиб қўйиш керак. Қуритилган мевапоялар таркибида 1% гача крахмал, 1,5-3% кислоталар, 7-10,5 % феноллик бирикмалар, 1,2-1,5% азотли бирикмалар, пектинли моддалар миқдори 6-7%, кул - 1,5-3% гача бўлади.

Узум уруғларининг таркиби қуйидагича: сув - 25-45%, углеводлар - клетчатка 34-36%, ёғлар - 13-20%, фенолли бирикмалар 4-6%, азотли бирикмалар - 4-6,5%, кул - 2-4%, ёғли кислотлар 1% гача. Ҳар 100 г уруғ таркибида хушбўй алдегидлар миқдори қуйидагича: ванилин - 1,32 мг, пирокатехин алдегиди - 1,32 мг, корицали алдегиди 0,02 мг. Энди узум ғужумларининг қуритилган пўстлоғи қандай таркибга эгалгини кўрамиз: клетчатка - 25% гача, азот моддалари - 1,5-2,5%, пектинлар 5-6%, қанд моддалари кам миқдорда, фенолли бирикмалар пўстлоқ таркибида 3-5% гача бўлади. Фенолли бирикмалар қизил узумлар пўстлоғида оқ узумдагидан қарийб 2 баробар кўпроқ. Антоциан каби қизил бўёвчи моддалр фақат қизил узумлар таркибида мавжуд. Кверцетол глюкозидлари - флавонлар ҳам оқ ҳам қизил узумлар таркибида бўлади. Хушбўй эфир ёғлари ҳам асосан узум ғужумларининг пўстлоғида бўлади.

Узум ғужуми устида упадек жойлашган моддалар номи пруйнлардир. Улар ғужумга майин тиниқликни бах этади. Ғужум устида ниҳоятда юпқа жойлашга мум қавати уни ташқи таъсирдан, намлик, турли микроорганизмлардан саклайди. Пруйн моддалари 2/3 қисми олеин кислотасидан, 1/3 қисми эса турли бирикмалар - спиртлар, эфирлар, алдегидлар, ёғли кислоталардан иборат. Ғужумнинг асосий ва аҳамиятли қисми ғужумни этидир (лаҳм миқдори). Яхши пишиб етилган узумларда умумий вазнидан 75-85% ни ташкил этади. У лаҳм бус-бутунлигича ўзини йирик-йирик ҳужайраларининг вакуол суюқлигидан иборат. Ҳужайра пардалари энг кўпи билан 0,5-1% миқдорини ташкил қилади. Шунинг учун амалда узум лаҳмини ва узум шарбати миқдори орасида фарқ ҳисобига олинмайди.

ШАРБАТ ВА ШАРОБНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ

Узум ғужумлари таркибида қанд моддалари - асосан фруктоза ва глюкоза, азот моддалари, фенолли бирикмалар, ферментлар, витаминлар, эфир мойлари, микроэлементлар ва бошқа инсон саломатлиги учун зарур бўлган моддалар мавжуд. Сўнги йилларда турли хил хроматографик, масс-спектрал, ядро-магнит резонанс каби текшириш усуллари тараққий этганлиги сабабли узум шарбатлари ва шаробларни таркиби кенг илмий равишда текширилган ва ўрганилган. Узум таркибига кирувчи моддалар 400 хилдан кўпроқ, шароб

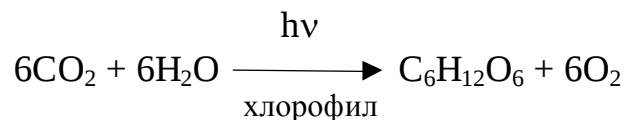
таркибида эса ундан ҳам кўпдир. Қуйида шу бирикмалар таркибини ва турли нав шароб ишлаб чиқаришда уларнинг таркиби қандай ўзгаришини кўриб чиқамиз.

УЗУМ УГЛЕВОДЛАРИ, УЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ЎЗГАРИШИ

Узумларнинг асосий таркибий қисми - углеводлардир. Узум ва шаробни сифатни белгиловчи асосий омил қандлар ва кислоталар миқдорини ўзаро нисбатидир. Бижғиш жараёнида қандли моддалар чуқур ўзгаришларга учрайди - улардан алкоголь бижғитишнинг асосий маҳсулоти - этанол ва CO_2 ҳосил бўлади. Шунингдек бижғиш жараёнларининг иккиламчи маҳсулотлари - шаробларнинг мазаси ва хушбўйлигин таъминловчи моддалар ҳам ҳосил бўлади.

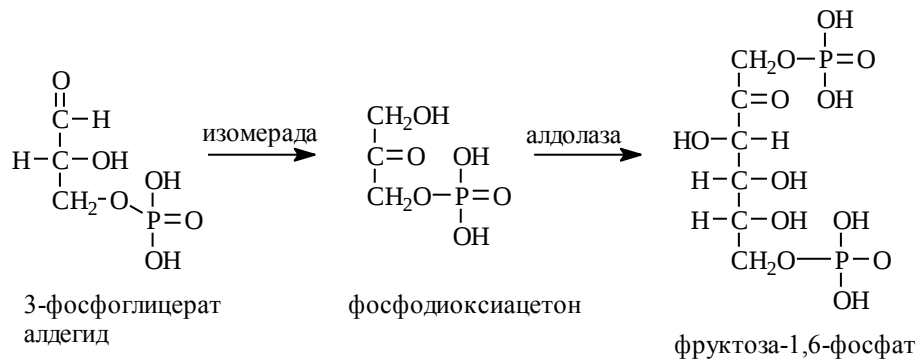
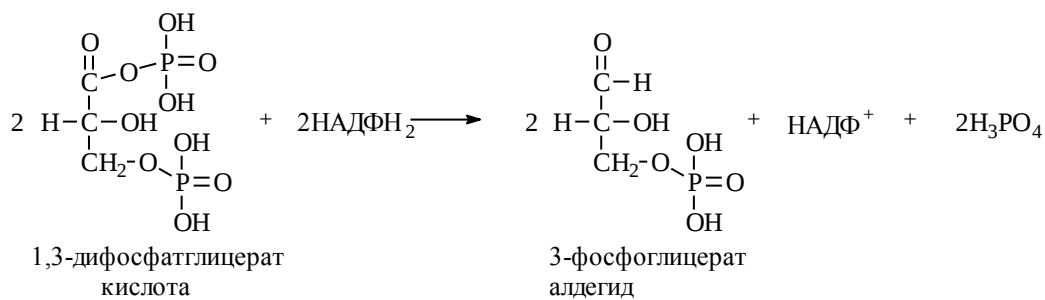
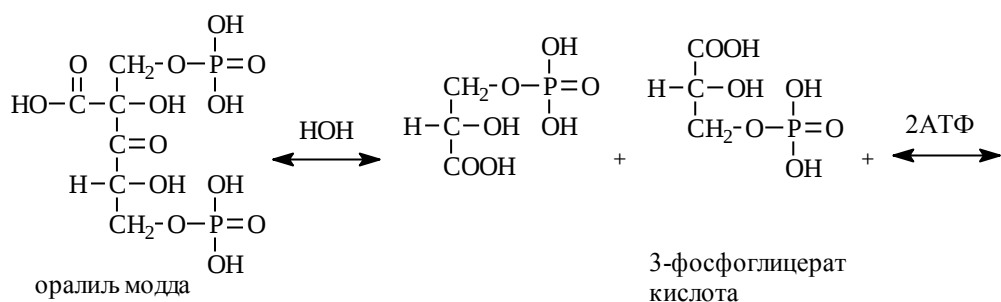
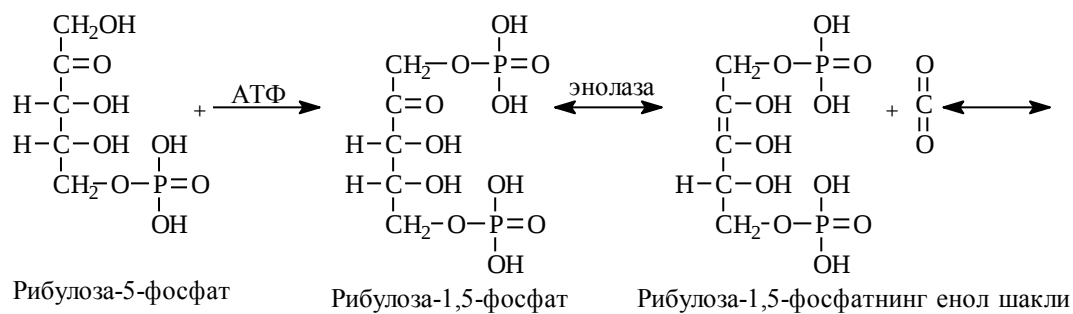
Фотосинтез

Табиатда углеродларнинг қайта айланиш ҳодисасини амалга оширувчи жараён - фотосинтездир. Фотосинтез реакциясининг умумий кўриниши қуйидагича бўлади:

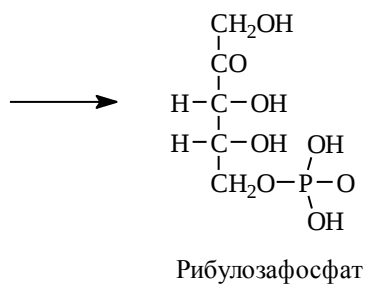


Албатта бу тенглама кўпгина оралиқ реакциялар боришини кўрсатмайди, у фақат бошланғич ва охириги маҳсулотлардан энг муҳимларини акс эттирган. Фотосинтез муҳим биологик жараён бўлиб, ер юзидаги ҳаётнинг асосини ташкил этади. Ҳаётий жараёнлар учун зарур энергиянинг ҳаммаси фотосинтез туфайли қуёшдан олинади.

Фотосинтез қобилятига эга бўлган организмларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири қуёш энергиясини кимёвий энергияга айлантириш. Кимёвий энергияга бой бўлган фосфат боғлар сифатида АТФ да тўпланади. Ёруғда борадиган фотосинтез реакцияларида ҳосил бўладиган "ўзлаштирувчи фактор" АТФ ва НадФ H_2 карбонат ангидриддан углеводлар ҳосил бўлишида иштирок этади. Қоронғида борадиган реакцияларда карбонат ангидрид углеводларгача қайтарилади. Лекин у ўта оксидланган модда бўлганлигидан углеводларгача қайтарилишида маълум миқдор энергия сарфлаши керак. Бу энергияни улар фотосинтезнинг ёруғлик реакцияларида ҳосил бўлган АТФ дан олади. 1962 йилда М.Калвин радиоактив углерод иштирокида олиб борган изланишлар натижасида кўриндики, CO_2 молекулалари рибулозодифосфат моддасига интилади ва боғланади:



изомераза → глюкоза → крахмал



Рибулоза - 1,5 дифосфатнинг енол шакли карбонат ангидридни бириктириши натижасида олти углеродли бекарор оралик модда ҳосил бўлади. Бу модда бир молекула

сувни бириктириши натижасида дарҳол парчаланеди ва иккита молекула фосфоглицерин кислотасини ҳосил қилади. Бу кислота сув таркибидаги водород таъсирида фосфоглицериналдегидгача (НадФН_2) қайтарилади. Алдегиднинг бир қисми изомерланиб, фосфодиоксиацетон ҳосил қилади, у ўз навбатида димерланиб фруктозодифосфатга айланади. Рибүлозадифосфатдан фосфоглицерин кислотаси ҳосил бўлиши "Калвин цикли" деб аталади. Фотосинтез таъсирида куррамизда органик моддалар ҳосил бўлади. Углеводлар асосан узум боғларида ҳосил бўлади, бир қисми яшил, ғўр меваларда ҳам ҳосил бўлади. Аммо углеводларнинг асосий қисми баргларда ҳосил бўлиб, кейин ғужумларга ўтади. Узум пишиб боришининг дастлабки пайтларида нишонланган C^{14} атомларининг асосий миқдори органик кислоталар таркибига киради. Пишиб етилиш даврига келиб, C^{14} нинг асосий миқдори углеводларга жойлашади. Бундан хулоса қилиш мумкинки, узум пишиб етилиш жараёнида органик кислоталар углеводларни ҳосил қилишда иштирок этадилар.

УЗУМДАГИ ҚАНДЛИ МОДДАЛАР ТАРКИБИ

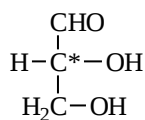
Узум меваларида турли углеводлар кўпдир. Уларнинг сони 81 гача етади. Улар қаторига моносахаридлар, олигосахаридлар, полисахаридлар киради. Молекуляр массаси ва хоссаларига кўра кўпқандли моддалар иккита гуруҳга бўлинади - олигосахаридлар - молекуласи гидролизланиб 2-10 гача яккақандли модда ҳосил қилувчилар. Полисахаридлар - сувда ёмон эрийдиган ёки эримайдиган юқори молекулали бирикмалар, аксарияти ширин таъмга эга эмас. Узум меваси таркибида пентозанлар, целлюлоза, пектин, камедилар ва декстранлар бор.

Узум шарбати таркибида моносахаридлар мавжуд: узумни қаттиқ қисмларида (мева пояларида, пўстида, уруғида) полисахаридлар кўп. Таркибида эрувчан қандар - глюкоза ва фруктоза кўп ҳосил бўлиш узум учун хосдир. Етилган майбоп узумларда моносахарид миқдори 17-28% гача бўлади.

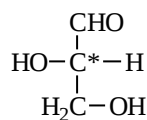
Моносахаридлар

Моносахаридлар - яккақандли моддалар - полиоксиалдегидлар ёки полиоксикетонлар қаторига мансуб моддалардир. Улар молекуласи таркибидаги углерод атомлари сонига қараб монозалар, тетрозалар, пентоза, гексоза ва функционал группасига қараб - алдоза, ва кетозаларга бўлинади.

Д ёки L шаклли моносахарид изомери эканлигини аниқлаш охирги ассимерик (C^x) углерод атомининг конфигурациясига боғлиқ. Масалан, глицерин алдегидда:

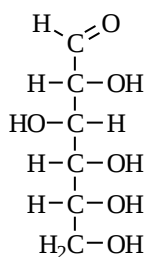


Д-изомер

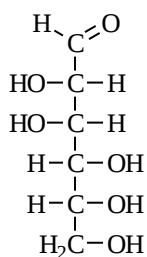


L-изомер

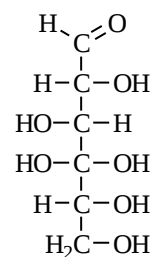
Д ёки L ҳарфлар билан белгиланиш моносахариднинг фазовий конфигурациясини кўрсатади. Нур синдириш қобиляти эса манфий (-) ёки мусбат (+) ишоралари билан белгиланади. Масалан, Д-глюкоза нурнинг қутбланиш текислигини ўнг томонга бурса, Д(+) глюкоза дейилади. Нур қутбланиш текислигини соат милага тескари, яъни чапга бурса, Д(-)фруктоза дейилади. Моносахарид молекулаларида гидроксил (ОН) ва водород (Н) группаларини охиргисидан ташқари асимметрик углерод атомига нисбатан жойлашганлигига қараб, стереоизомерлар қатори вужудга келади. Мисол учун - алдогексозаларда стереоизомерлар сони 16, айниқса кўп маълум бўлганлари Д-глюкоза, Д-манноза, Д-галактоза:



Д-глюкоза

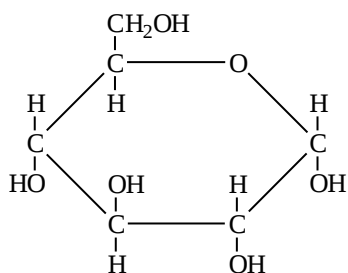
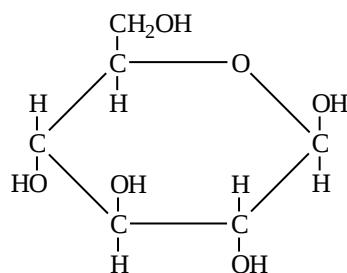


Д-манноза



Д-галактоза

Монозаларнинг циклик (ҳалқасимон) кўринишлари мавжудлиги алдегид группаси $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ билан бирор гидроксил (ОН) группаси ўзаро боғ ҳосил қилгани сабаблидир ва пировардида қандларнинг фазовий изомерлар сони яна бир жуфтга кўпаяди. Булар α ва β қандлар бўлиб, бошқа изомерлардан эрувчанлик, суюқланиш ҳарорати ва физик-кимёвий хоссалари билан фарқ қилади. Масалан, глюкозанинг циклик изомерларини кўриб чиқамиз:

 α -D-глюкопираноза β -D-глюкопираноза

Сувли эритмаларда бу изомерлар бир-бирига айланиб туради. Моносахаридлар эритмаси оптик активликка эга ва активлик қиймати изомерларнинг ўзаро айланиши мувозанатга келгунча ўзгариб туриши мумкин (мутаротацион ҳодиса). Моносахаридлар кристаллик моддалардир, сувда яхши эрийди, спиртларда кам эрийди, эфирларда эримайди. Моносахаридлар сувда яхши эригани учун кўпгина қийин эрийдиган моддалар улар билан бирикиб, ўсимликлар томирида ҳаракат қилиш хусусиятига эга бўлиб қоладилар. Баъзи ўсимлик учун заҳарли моддалар ҳам қандлар билан бирикканда заҳарлилик даражаси камаяди. Масалан, спиртлар қандлар билан бирикиб, алкилфруктозидларни ҳосил қилади.

Моносахаридларнинг муҳим хусусияти - глюкозид ҳосил қилишидир.

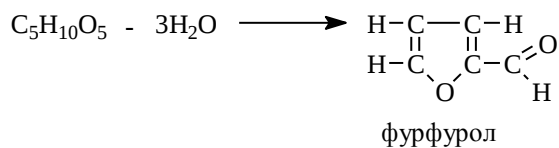
Моносахаридлар оксидланадилар. Кислотали муҳитда кучсиз оксидланиш натижасида алдозалар алдон кислоталаргача оксидланадилар. Чуқурроқ оксидланишда эса алдегид группаси ва бирламчи спирт группаси оксидланиб, икки негизли оксикислоталар ҳосил бўлади. Алдегид группасини ҳимоялаб туриб бирламчи спирт группасини ўзини оксидласа, урон кислоталар ҳосил бўлади.

Ишқорий муҳитда оксидланган моносахаридлар бир қатор осон оксидланувчи маҳсулотлар ҳосил қилиб парчаланади. Шу сабабли моносахаридлар ишқорий муҳитда яхши қайтарувчидир. Фелинг суюқлиги қайтарилганда мис оксиди ҳосил бўлади, аммиакли эритмада кумуш нитрат кумушгача қайтарилади. Моносахаридлар қайтарилганда тегишли кўп атомли спиртлар ҳосил бўлади. Кислоталар билан реакцияга киришиб, моносахаридлар мураккаб эфирларни ҳосил қилади. Қанд моддаларни фосфорли эфирлари модда алмашинувида иштирок этади. Табиатда моносахаридлар эркин ҳолда ҳам, полисахаридлар таркибида ҳам кенг тарқалган. Моносахаридлар асосан полисахаридларни гидролизлаб олинади.

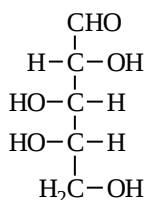
Пентозалар

Бу моддалар узумда ва шаробда кам миқдорда эркин ҳолда учрайди. Асосан гемицеллюлоза, пентозанлар, пектинлар гидролизи натижасида ҳосил бўладилар. Барча моносахаридларга хос реакцияларга киришади. Эфирлар, глюкозидлар ҳосил қиладилар, қайтарилганда тегишли беш атомли спиртлар ҳосил бўлади (арабит, ксилит). Глюкозалардан фарқли ўлароқ, пентозалар ачитқи таъсирида бижғимайди. Шароб таркибидаги пентозалар унинг таъмини белгилайди. Пентозаларга хос реакциялардан бири - кислотали муҳитда қиздириш натижасида фурфурол ҳосил қилишдир (суюлтирилган хлорид ёки сульфат кислота иштирокида).

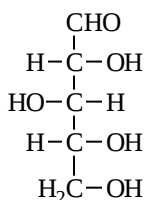
Фурфурол - қора бұғдой нонига хос ёқимли ҳидга эга бўлган суюқлик. Фурфурол ҳосил бўлиши фақат минерал кислоталар таъсирида эмас, балки органик кислоталар иштирокида ҳам ҳосил бўлади. Реакция секинроқ боради, холос:



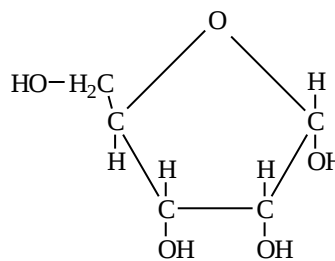
Шароб ва узумда топилган пентозаларнинг аксариятини L-арабиноза ва Д-ксилоза ташкил қилади. L-арабинозанинг миқдори оқ узум шарбатида 0,2-0,7 г/л, қизилда 0,4-1,4 г/л. Д-ксилозанинг миқдори шарбатда 0,03-0,10 г/л, шаробда 0,03-0,4 г/л. Шароблар таркибида оз миқдорда Д-дезоксирибоза ва Д-рибоза ҳам топилган. Улар нуклеин кислоталар ва биологик актив моддалар таркибига кирадилар, шароб ичига эса ачиткилардан ўтадилар:



L-арабиноза



Д-ксилоза

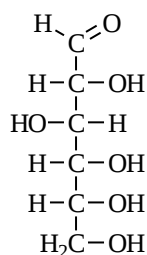


Д-рибоза

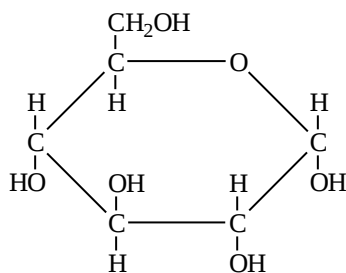
Қизил шароблар таркибида пентозанлар миқдори оқ шароблардан кўра икки бараварча кўп. Бундай миқдор узум бошларининг қаттиқ қисмлари таркибидаги пентозанларнинг гидролизи ҳисобига рўй беради. Пентозалар манбаи бўлиб хизмат қилувчи моддалар - узум пигментлари, глюкопротеидлар, аминокшарлар, эман идишлардир. Баъзан узумда ва шароб таркибида 0,05 г/л миқдорида рамноза учраб қолади.

Гексозалар

Узум таркибида гексозалардан асосан Д-глюкоза ва Д-фруктоза мавжуддир. Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, молекуляр массаси 180,16, $\rho=1,544 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{суюқ}}=146^\circ\text{C}$, кўпатомли алдегидоспирт бўлиб, қуйидагича тузилишга эга:



Д-глюкоза



глюкопираноза

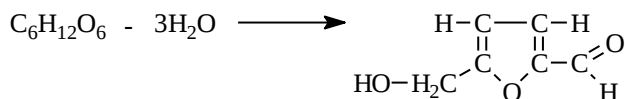
Д-глюкоза оқ кристаллик моддадир. Сувда яхши эрийди ва ўта тўйинган эритмалар ҳосил қилади. Спиртда ёмон эрийди (100 г спиртда 0,3 г, $t=15^{\circ}\text{C}$ да), эфирда эрмайди.

Глюкоза - узум қанди, узумдан ташқари меваларда, асалда учрайди. Барча сувли эритмаларда ҳам алдегид изомери, ҳам циклик ҳолда (фуран шаклли ва пираноз шаклли), яъни α ва β -Д-глюкоза кўринишида учрайди ва ноциклик шакллариининг миқдори умумийдан 1% ташкил қилади. Сувсиз α -Д-глюкозанинг суюқланиш температураси 146°C , β -Д-глюкозаники эса $148-150^{\circ}\text{C}$; α -Д-глюкоза сувда бирмунча камроқ эрийди, қутбланиш сатҳининг солиширма бурилиши $[\alpha]_D^{20}=110,1^{\circ}$; β -Д-глюкозаники эса $[\beta]_D^{20}=19,3^{\circ}$. Шундай қилиб, сувли эритмаларда иккала шакл ҳам мутаротацияга учрайди ва у иккала шакл орасида мувозанат қарор топгунча давом этади. Натижада бурилиш бурчаги $[\alpha]_D^{20}=52,3^{\circ}$ тенг бўлиб қолади. Майин шароитда оксидланган глюкоза глюконат кислотасини ҳосил қилади:



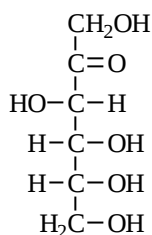
Кучлироқ оксидловчилар таъсирида икки негизли қанд кислотаси $-\text{COOH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$ ни ҳосил қилади.

Қайтарувчилар таъсирида Д-глюкоза олтиатомли спирт - Д-сорбит ҳосил қилади. Қиздириш натижасида Д-глюкоза сув йўқотиб, оксиметилфурфуролни ҳосил қилади:

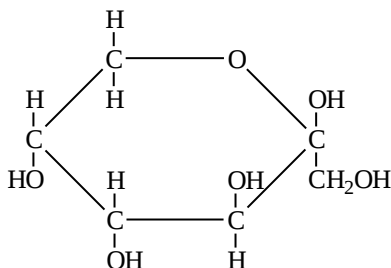
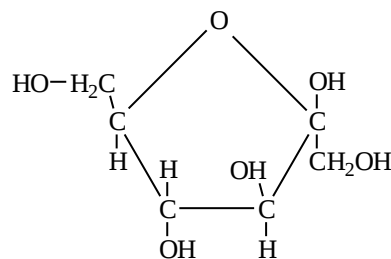


Д-глюкоза ачитқилар таъсирида яхши бижғийди.

Д-фруктоза (мева қанди) - молекуляр массаси 180,6, суюқланиш температураси $t=102^{\circ}\text{C}$, кетоспирт. Узумдан ташқари барча меваларда, асалда учрайди. Оқ кристаллик модда. Сувли эритмаларда ҳам оксошаклда бўлиб, ҳам α,β -фруктопираноза ва α,β -фруктофураноза шаклларда бўлади:



Д-фруктоза (оксошакл)

 β -D-фруктопираноза β -D-фруктофураноза

Эритма мутаротацион мувозанатга келганда, кутбланиш бурчагини ўзгариши $[\alpha]_D^{20} = 93^\circ$. Мутаротацион ўзгариш нисбатан кучсиз намоён бўлади. Сувда нисбатан яхши эрийди, нам ютувчан. Қайноқ спиртда ҳам нисбатан яхши эрийди, тоза абсолют спиртда кам эрийди. Д-фруктоза оксидланганда гликол кислотаси $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$, уч оксимой кислотаси – $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH}$ ни ҳосил қилади. Оксидланиш давом эттирилса, чумоли кислотаси, оксалат кислотаси, шароб кислотаси ҳосил бўлади. Қайтарилиш натижасида Д-фруктозадан Д-маннит ва Д-сорбитлар ҳосил бўлади, кучли кислоталар билан қиздирилганда эса оксиметилфурфурол ҳосил бўлади. Узумни пишиш пайтида Г/Ф= глюкоза/фруктоза нисбат 1 га яқин бўлади. Европа узуиларида бу нисбат 0,75-1,45 орасида бўлиши мумкин.

Майин (нордон) шароблар ишлаб чиқарилишида бу нисбат аҳамиятли эмас, чунки ҳамма қанд моддалар спиртга айланади. Ширин шароблар ишлаб чиқаришда нисбат Г/Ф<1 бўлган узумлар танлаб олинади. Етилиш даврининг ахирида бир кеча-кундузда узум ширадорлигини ортиши 0,5-1% ташкил қилади.

Ачиткиларнинг глюкоза ёки фруктозани бижғитиш қобиляти шарбатнинг ширадорлигига боғлиқ бўлади. Ширадорлик 17 дан 20% гача бўлса, иккала қандлар тенг бижғийди, 25-30% бўлса, фруктоза тезроқ бижғийди. Узум ғужумининг таркибий қисмларида ширадорлик ҳам турличадир, энг кўп шира ғужумининг марказида бўлади. Ўзи ажралган узум шарбати (оқим шарбат) ва биринча эзишдаги шарбатларнинг ширадорлиги босим остида чиққан шарбатларникидан анча ўткирроқдир (1,5-2% га).

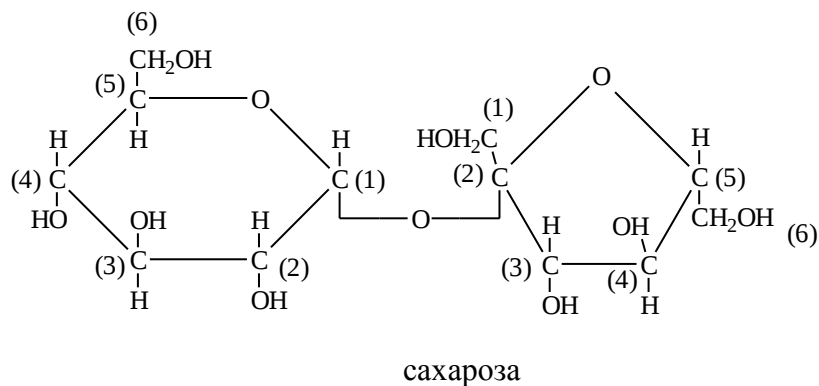
ПОЛИСАХАРИДЛАР

Биринчи тартибли полисахаридлар

Биринчи тартибли полисахаридлар, ёки олигосахаридлар - таркибида нисбатан камроқ моноза қолдиқларини тутувчи қандли моддалардир. Улар сувда яхши эрийди, тоза ҳолда

кристаллик тузилишга эга. Узум таркибида сахароза миқдори энг кўп ва 1,5-7% гача етади. Малтоза, мелибиоза ва рафинозалар миқдори анча камроқ.

Сахароза – $C_{12}H_{22}O_{11}$ - ўсимликларда кўп учрайди. Шакарқамиш, қанд лавлаги сахароза ишлаб чиқаришнинг асосий хом ашёсидир. Таркиб жиҳатдан сахароза дисахарид бўлиб, α -Д-глюкопираноза ва β -Д-фруктофуранозанинг гликозидгидроксиллари 1-2 боғ орқали боғланишларида бўш гликозидгидроксил группаси қолмаган ва шу сабабли сахароза мутаротацион хоссага эга эмас. Сахароза Фелинг суюқлигини қайтармайди, фенилгидразин билан гидразон ва азозонларни ҳосил қилмайди. Сувда жуда яхши эрийди – 20 °C да 100 г сувда 205 г шакар эрийди, 100 °C да эса 487 г. Абсолют спиртда жуда кам эрийди. Таркибида сув тутган спиртда бирмунча яхшироқ эрийди. Эфир ва хлороформда сахароза эримайди. Формуласи қуйидагича:



Сахароза сувда эриганда ҳажм камайиши - контракция рўй беради. Контракция миқдори (Ландолт бўйича) биринчи жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Сахароза миқдори, %	Контракция, мл/л эритма	Сахароза миқдори, %	Контракция, мл/л эритма
0	0,0	60	13,7
10	3,0	70	13,4
20	6,0	80	11,5
30	8,7	90	7,5
40	11,0	100	0,0
50	12,8		

Суюқланиш температурасидан юқоригача қиздирилса, (190-200 °C) сахароза дегидратацияланади ва турли полимер махсулотларни - карамел, гумин кислоталарни ва бошқа кам ўрганилган тўқ рангли моддаларни ҳосил қилади. Бу махсулотлар "колор" номи билан аталади ва коньяклар ишлаб чиқаришда ранг берувчи сифатида ишлатилади.

Дегидратация даражасига қараб, қуйидаги карамеллар ҳосил бўлади: 10,5% сув йўқотилса - карамелан; 14,0% сув йўқотилса - карамелен, 18% сув йўқотилса - карамелин. Карамелин хато иссиқ сувда ҳам ёмон эрийди, шу сабабли дегидратация карамелен ҳосил бўлиш босқичида тўхтатилади. Колерга гумин кислоталар ранг беради. Кислоталар билан қиздиришда, ёки β -фруктофуранозидаза (инвертаза) ферменти таъсирида сахароза гидролизланади ва тенг миқдорда фруктоза ва глюкоза ҳосил қилади. Фермент таъсиридаги гидролиз кислота таъсиридаги гидролиздан осонроқ ўтади.

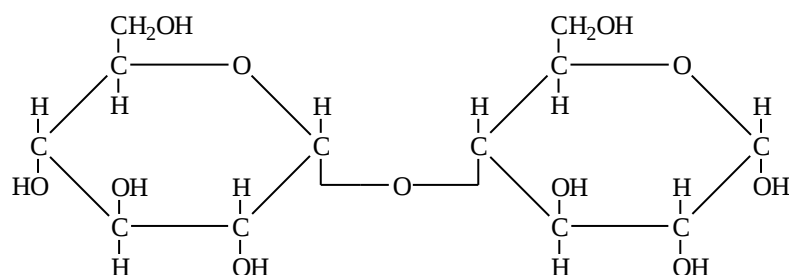
Узумларнинг навиға қараб, шарбатда сахароза миқдори турличадир.

Европа узумларида - 0,056-3,93%

Америка узумларида - 5% гача

Мичурин навларида - 7,2% гача ва унинг миқдори узум пишиб етилган сайин ортиб боради.

Малтоза - (солод қанди) - крахмалнинг амилаза таъсирида парчаланишида ҳосил бўлади. Малтоза 2 та молекула α -Д-глюкозанинг 1,4-гликозид боғ орқали бирикиши натижасида ҳосил бўлади.



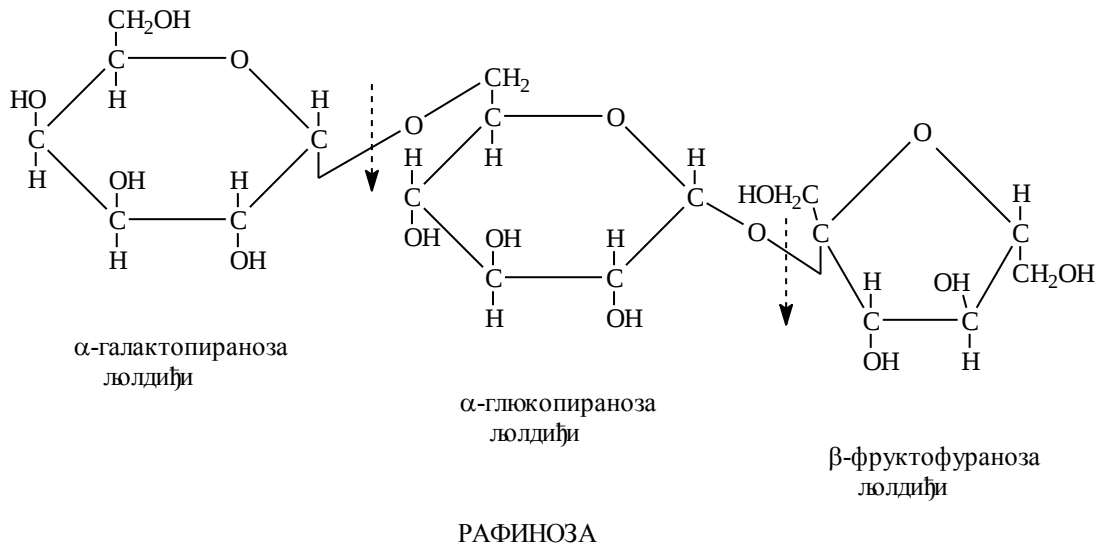
малтоза

Малтоза ачитқи таъсирида бижғийди, фелинг суюқлигини қайтаради. Кислотали ёки ферментатив гидролиз натижасида 2 молекула Д-глюкоза ҳосил қилади. Малтоза узум ва шаробда кам миқдорда топилган.

Мелибиоза - глюкоза ва галактозадан иборат.

Рафиноза таркибига киради. Ачитқилар бижғитади, фелинг суюқлигини қайтаради. Бу ҳам узум ва шаробда кам миқдорда бўлади.

Рафиноза - α -Д-галактоза, α -Д-глюкоза ва β -Д-фруктоза қолдиқларидан иборат полисахарид. Унинг молекуласида галактоза ва глюкоза 1,6 боғ орқали бириккан, худди молибиозадагидек, глюкоза билан фруктоза эса сахарозадагидек - 1,2 боғ орқали бириккан:



Ферментлар таъсирида гидролизланган рафиноза фруктоза ва мелибиозагача ёки галактоза ва сахарозагача парчаланadi. Кислоталар таъсирида монозаларгача парчаланadi. Рафиноза фелинг суюқлигини қайтармайди, ширин таъмга эга эмас, узумда кам миқдорда учрайди.

Иккинчи тартибли полисахаридлар

Иккинчи тартибли полисахаридлар таркибида бир нечта ўнликдан бир неча мингларча моносахарид қолдиқларидан иборат юқори молекуляр моддалардир. Узум ва уни қайта ишлангандаги махсулотларда пентозанлар, крахмал, гликоген, целлюлоза, пектин моддалари, камедилар, декстранлар топилган.

Пентозанлар – $(C_5H_8O_4)_n$ гемицеллюлаза таркибига киради. Минерал кислоталар таъсирида осон гидролизланиб пентозалар ҳосил қилади. Сувда коллоид эритма ҳосил қиладилар ва спирт таъсирида чўкмага тушадилар. Шароб таркибида асосан арабонлар учрайди. Бунинг сабаби шуки, арабонлар сувда яхши эрийди, ксиланлар эса ёмон эрийди ва пўстлоқлар таркибидан ажраб чиқиши анча қийинроқ.

Шарбат таркибида пентозанлар йўқ ҳисоб. Улар, асосан, мевапоялар пўстлоғида, уруғда, ғужум пўстлоғида 1-4,5% миқдорда учрайди.

Эзилган узум устида тиндирилганда ва шу ҳолда бижғитилганда пентозанлар шарбат ва шароб таркибига ўтадилар ва уларнинг миқдори 2-4 г/л га етади.

Шаробдаги пентозаларнинг зоҳирий манбаи сифатида глюкопротеидлар, пектинлар, полисахаридлар, узум пигментлари хизмат қиладилар. Шаробда пентозанлар гидролизга учраб, уни пентозалар билан бойтадилар.

Крахмал – $(C_6H_{10}O_5)_n$ - узумнинг баргларида, мевапояларида, хом меваларида учрайди. Ўсимликдаги крахмал донсимон ҳолатда бўлиб, унинг таркибида минерал моддалар, мой кислоталар (палмитин ва стеарин кислоталар) мавжуд. Углеводли қисми физикавий ва кимёвий хоссалари фарқли бўлган иккита полисахарид - амилоза ва амилопектиндан иборат. Амилоза молекуласи таркибида ўрта ҳисода 1000-6000 глюкоза қолдиқларини тутган чизикли полимердир. Молекуляр массаси 50-600 минг га тенг). Глюкоза қолдиқлари ўзаро 1,4 ҳолатдаги гликозид боғлар орқали бириккан. Амилоза илик сувда яхши ва осон эрийди, йод билан кўк рангли комплекс ҳосил қилади. Амилаза эритмаси анча беқарор, биров тургандан сўнг тагига кристаллик чўкма тушади.

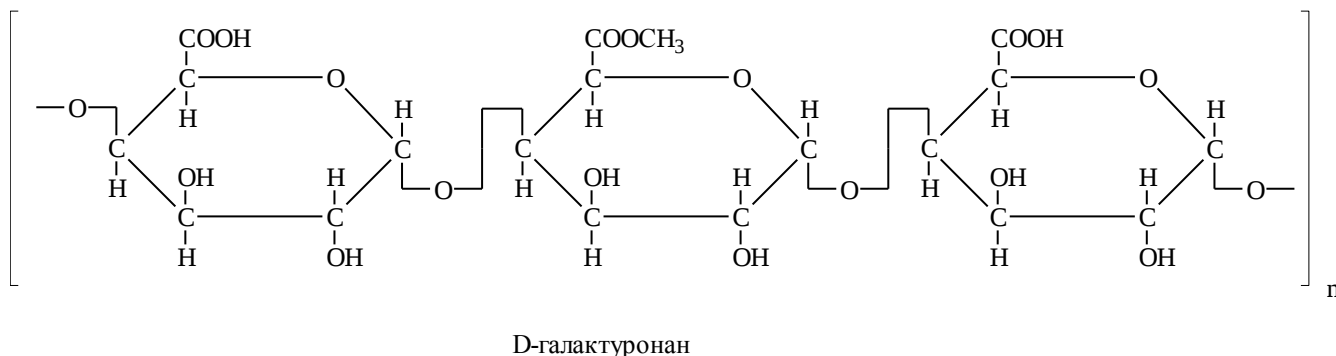
Амилопектин молекуласи тармоқланган полимердир. Таркибидаги глюкоза қолдиқлари ўзаро 1,4-1,6 ҳолатларда боғланган, молекуляр масаси 10^6 даражаси ҳисобида аниқланади. Эритмалари барқарор ва йод таъсирида кўк-бинафша ранга киради. Амилоза ва амилопектин миқдорларининг ўзаро нисбати турли ўсимликларда ҳар хил, ва кўпинча 10-20% амилоза ва 80-90% амилопектин мавжуд. Олма крахмали фақат амилазодан иборат. Кислоталар билан қайнатилганда крахмалдан α -Д-глюкоза ҳосил бўлади. Ферментлар таъсирида крахмал малтоза ва глюкозагача шираланиб боради.

Гликоген - ҳайвонот крахмали – $(C_6H_{10}O_5)_n$ одам, ҳайвон ва микроорганизмлар тўқимасида учрайди. Ачиткилар гликогенни зоҳирий озуқа сифатида хужайраларида сақлайди. Қуруқ ачиткилар таркибида 32% гача гликоген бор.

Шаробда гликоген манбаи сифатида шароб ачиткилари хизмат қилади. Тузилиши жиҳатидан гликоген амилопектинга ўхшаш. Молекуляр массаси бир неча миллионга тенг. Кислоталарда қайнатилганда α -Д-глюкоза ҳосил қилади. Иссиқ сувда товланувчи эритма ҳосил қилади.

Целлюлоза - $(C_6H_{10}O_5)_n$ - ўсимликлардаги хусусан тоқ тўқималарнинг асосий таркибий қисмидир. Целлюлоза молекуласи β -глюкозадан иборат чизикли тузилишга эга полимердир. 1400-10000 атофида глюкоза қолдиқлари ўзаро 1,4 боғ билан боғланган. Целлюлоза узун толаларни ҳосил қилади, улар электрон микроскопда яхши кўринади. Минерал кислоталарда узоқ қайнатилса, ёки ферментлар таъсирида целлюлоза β -Д-глюкозагача гидролизланади. Сувда эримайди, фақат бўкади. Молекуляр массаси аниқланмаган. Тахминлашимизча, целлюлоза бир неча гомологлар аралашмасидир.

Пектин моддалари. Булар углевод табиатли моддалардир. Таркибида қисман метоксиланган галактурон кислота қолдиқлари мавжуд. Улар ўзаро 1,4-гликозид боғ орқали бириккан:



Пектин моддалар таркибида Д-галактоуран кислотасидан ташқари Д-галактоза, Д-ксилоза, L-арабиноза ва бошқа қандли моддалар киради. Ҳозирги пайтгача пектин моддаларни алоҳида синфларга ажратиш усули яратилмаган.

Физик-кимёвий хоссалари бўйича улар бир қатор фракцияларга ажратилган: эрийдиган пектинлар – пектин; эримайдиган пектинлар - протопектин; пектин ва пекта кислоталари ва уларнинг тузлари - пектатлар. Эрийдиган пектин асосан тўқима шарбатларида бўлади, сув ёрдамида осонгина ажратиб олинади. Қуритилган ҳолда тозалик даражасига қараб оқ рангидан гунгурт-жигарранг кукунсимон моддадир. Бошқалардан (желе) ҳосил қилувчилардан фарқли ўлароқ, пектин ҳидсиз, мазасиз моддадир. Эрувчан пектин молекуласининг асоси - полигалактурон кислотасидир (галактуронан), қисман метилланган (30-80% га) Д-галактурон кислота қолдиқларидан ташкил топган. Ҳозирги даврда маълумки, галактуронан молекуласининг асосий занжири билан бир қаторда ёнаки – озми-кўпми пухта боғланган нейтрал қанд модда қолдиқлари мавжуд. Нейтрал қанд моддалар миқдори 10-12% ни ташкил этади. Пектин лиофил коллоидлар хусусиятига ва катта манфий зарядга эга моддадир.

Желатина ва агар-агардан фарқли, пектин золлари фақат шакар ва кислота ёки кўп валентли металллар иштирокида гелга айланади. Етарли даражада зич желе ҳосил қилиш учун 55% шакар, 1% пектин керак. Энг қулай рН 2,6-3,2 оралиғида. Кейинги давр тадқиқотлари шуни кўрсатдики, желе ҳосил қилиш қобилияти пектинни молекуляр массасига боғлиқ, лекин метоксилланиш даражасига боғлиқ эмас. Этерификация даражаси ва молекуляр масса пектинни эрувчанлигига таъсир қилади. Полимерланиш даражаси юқори бўлган сари кўп метоксилланган пектинни эрувчанлиги ошади. Пектин эритмалари катта қовушоқликка эга

ва пектин золларининг қовуқоқлик қиймати концентрация ортиши билан ниҳоятда нотекис ортиб боради. Пектин эритмалари товланиб туриш хусусиятига эга. Қизил узумдаги пектин моддалар миқдори оқ узумдагидан кўпроқ бўлади, шунинг учун шарбат эзилган узум турпида тиндирилса, пектин моддалар миқдори тобора ортиб боради. Таркибида пектин моддалари кўп бўлган шарбатлар ва шаробларни тиниклаштириш қийиндир. Шарбат миқдорини кўпайтириш ва пектин моддалар таъсирини камайитириш учун пектолитик ферментлар ишлатиш мумкин. Эзилган узумни CO_2 билан ишлов бериш натижасида узум ғужумидаги пектолитик ферментлар таъсирчанлилиги ўзгаради ва пектин моддалари шу ғужумдаги ферментлар томонидан гидролизланади. Қимматбаҳо ферментларни технологик жараёнда ишлатишдан кўра бу усул анча қулай, арзондир ва табиийдир.

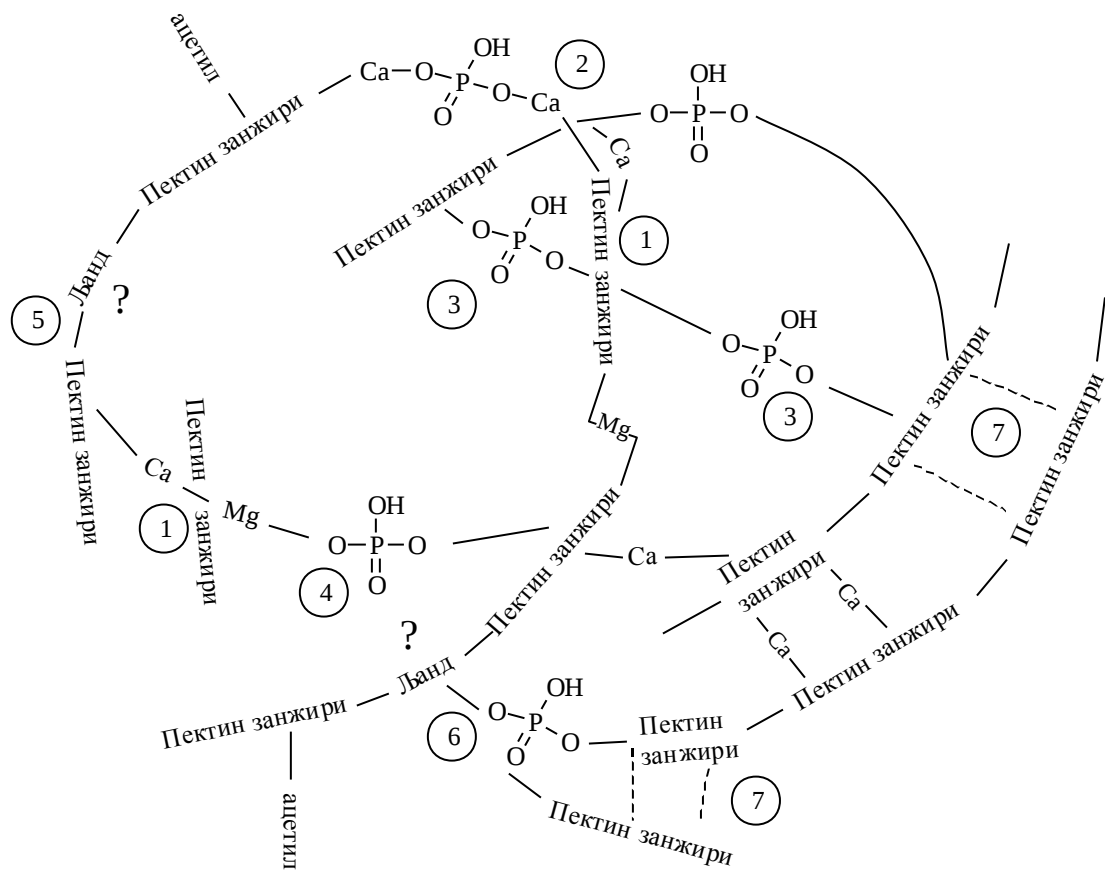
Спиртли бижғиш пайтида пектин моддалар миқдори 50-80% га камаяди, чунки пектин моддалар ачитки ферментлари таъсирида галактурон кислота ва метанолгача гидролизланади. Метанол миқдори дастлабкисига нисбатан 10-20 марта ошса ҳам, шароб таркибидаги умумий миқдори талаб қилинганидан - яъни 0,05% дан ошмайди. Сақланиш, тиндириш даврида пектин моддалар миқдори 0,5-0,07 г/л гача камаяди.

Пектинат кислотаси - таркиб жиҳатидан юқори молекулали қисман метил спирти билан этерификацияланган полигалактурон кислотасидир. Сувда кам эрийди. Уни таркибига 200 га яқин галактурон кислотаси қолдиқлари киради. Пектинат кислотасининг ишқорли тузлари сувда яхши эрийди. Пектат-кислота таркибида коллоид хоссаларга эга метоксил группалардан озод галактурон кислоталар борлиги аниқланган, шунингдек 100 га яқин галактурон кислота қолдиқлари бор. Ишқорли тузлари - пектатлар эрувчан, кўпвалентли металлларнинг тузлари эримади. Узумда ва шаробда пектин моддаларнинг барча намоёндалари бор. Шарбатдаги пектин моддаларнинг 50%-эрувчан пектин, 30% - пектинат кислотаси, 20% - пектат кислотасидир. Эрувчан пектин миқдори шарбатда - 0,5-2 г/л атрофида бўлади.

Протопектин - эримайдиган пектин хужайраларнинг бирламчи деворлари ва оралик чегара паррақлар таркибига киради. Улар целлюлоза микрофибриллари қуршаб оладилар ва ўзини букилувчанлиги сабабли хужайра деворларини чўзилувчанлигини таъминлайди. Пектин моддалари ўзида сув тутиш қобилияти туфайли ўсимлик тўқималарида сув алмашиш жараёни бир текисда боришини таъминлайди.

Протопектин структураси ҳам жуда тўлиқ ўрганилмаган, чунки уни ўзгартирмасдан ажратиш олиш мумкин бўлмаган.

Тахмин қилинишича, протопектин макромолекуласи галактурон кислотаси бошқа - целлюлоза, крахмал, арабан каби моддалар билан бирикиши натижасида ҳосил бўлган. Протопектин молекуласидаги карбоксил группалар хужайра қобикларидаги целлюлоза, оксил ва бошқа моддалар билан кўп валентли металллар - Ca, Mg орқали бириккан. 1-расмда протопектин ҳосил қиладиган турли боғланишга эга пектин занжирлар намунаси келтирилган (Хенглейн, 1960 й).



1-расм.

Протопектиндаги турлича пектин боғлари намунаси (Хенглейн, 1960 й).

- 1) 2 та пектин занжирининг карбоксил группалари билан боғланган металл иони.
- 2) металл иони пектин занжири ва фосфат кислота қолдиғи билан боғланган ва бу қолдиқ бошқа металл иони орқали битта пектин занжири билан боғланган (гетерокислотали пектин).
- 3) 2 та занжири ўзаро боғланиб, ОН-группа орқали фосфат кислота эфирини ҳосил қилади.
- 4) 2 ва 3 турдаги боғларни бир пайтда тутган занжир қисми.

5) кандсимон (арабаноza, арабан, галактоза) моддалар билан пектин тутувчи фрагмент (аралаш полимер).

6) 3 ва 5 турдаги боғларни тутган фрагмент.

7) пектин занжирларининг Ван-дер-Ваалс боғлари орқали бириккан фрагменти.

Суюлтирилган кислоталар ва ферментлар таъсирида гидролизланиш натижасида протопектин эрувчан пектинга айланади. Гидролиз ва экстракция усули билан пектинтутувчи чиқиндилардан пектин моддалари олинади.

Рустамбекова Г.У. берган маълумотларга кўра, узумни мевапоялари ва пўстлоғида 7-8% гача пектин моддалари бор, шу сабабли шароб ишлаб чиқаришдаги чиқиндилари пектин олиш учун салмоқли хом ашёдир. Тадқиқотлар натижасида аниқландики, узум пўстлоғи ва мевапоялари таркибидаги пектин юқори молекуляр модда бўлиб, молекуляр массаси 70000-90000 атрофида катталиққа эга. Шу сабабдан унинг желе ҳосил қилиш қобилияти ҳам катта. 1% гелнинг пишиқлиги (Сосновский асбобида ўлчанган) 74,8-88,9 кПа га тенг.

Қўлланиладиган экстрагент сифатига қараб, пектинларнинг метоксилланиш даражаси 25-65% қийматга эга. Узум пектин кучли комплекс ҳосил қилувчи ҳоссага эга (144-194,2 мг $Pb^{2+}/г$). Шу сабабдан, узум пектини металллар ва бошқа заҳарликлардан инсон организмини тозаловчи сифатида қўлланиши мумкин. Сўнги пайтларда пектинларни аҳамияти яхши яхналовчи сифатида фақат озиқ-овқат саноатида эмас, балки тиббиёт ва фармакалогияда ҳам тобора ортиб бормоқда. Инсон организмини радионуклидлардан, оғир металллардан, заҳарли моддалардан яхши тозалайди, қондаги қанд моддаларни ва холестерин миқдорини камайтиради.

Бутун Дунё Соғлиқни Сақлаш Муассаса маълумоти бўйича, шундай хоссаларга эга бўлгани учун бир кеча-кундузда ҳар бир киши 8-10 г пектин истеъмол қилиши керак. Экологик талофотга учраган жойларда, металл ишлаб чиқарувчи заводлар атрофида истеъмол қилинадиган пектин миқдори 12-20 г бўлиши зарур.

Камедилар - юқори молекуляр моддалар. Гексозалар, пентозалар, метилпентозалар қолдиқлари ва урон кислоталарнинг калцийли, магнийли ёки калийли тузларидан иборат. Улар сувда яхши эрийди, қовушқоқ, коллоид эритма ҳосил қилади, лекин елим ҳосил қилмайди, спирт қўшилса, чўкмага тушади. Баъзи тадқиқотчилар камедилар пектин моддалар қаторига мансуб деб ҳисоблайди, чунки ҳозирги даврда пектинларни камедилардан бир-биридан ажратувчи усуллар йўқ.

Шарбат таркибида камедилар миқдори 0,3-4 г/дм³ га тенг.

Бижғиш жараёни давомида камедилар миқдори дастлабкидан 10-50% га камаяди, чунки бу пайтда гидролитик парчаланиш рўй беради.

Декстранлар. Декстранлар - юкори молекуляр, ковушқоқ моддалардир. Глюкозанинг полимерида иборат, молекуляр массаси 1 млн дан ортиқ. Кейинги пайтларда декстранлар алоҳида аҳамият касб этади, чунки 70000-90000 массага эга бўлган фракциялари қон плазмаси ўрнига ишлатилиши мумкин. Декстранлар ҳимояловчи хоссаларга эга, улар пигментларни эрувчанлигини, коллоидларни турғунлигини оширади. Ботритис-Цинерея замбуруғи билан жароҳатланган узум таркибида декстранлар анча кўп. Шунинг учун бундай узум шарбатидан олинган шароб анча майин таъмга эга.

Узум ва шаробдаги полисахаридларни текшириш шуни кўрсатадики, улар таркиб жиҳатидан анча мураккаб - ҳам осон гидролизланадиган, ҳам қийин гидролизланадиган полисахаридлардан иборат. Шу билан бирга, ғужум пўстлоғидаги полисахаридлар таркибида "нордон" ва нейтрал полисахаридлар мавжуд. Бу полисахаридлар ўзаро турли даражада боғланган полигалактуронидлардан иборат: галактоарабан, арабано-галактан, галактоглюкоманнан, глюкан ва шу кабилардир. Шунингдек, бу полисахаридлар шаробдаги коллоидларни ташкил этувчи оксил ва полифеноллар билан ҳам боғланган.

УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Шаробларнинг органолептик сифатини шаклланишида углеводларнинг аҳамияти анча муҳим, чунки уларнинг ўзи ва улар ҳосил қилган маҳсулотлар шаробнинг мазаси, ранги, ҳиди ва турғунлигига таъсир қилади. Шароб тайёрлаш жараёнида қўлланиладиган усуллар ширин, яримширин, десерт мусалласларнинг табиий ширасини ва хушбўйлигини сақлашга қаратилган. Бу ўринда, қанд моддалардан фруктоза ширинлик даражаси сахаарозадан салкам икки баробар глюкозадан икки ярим марта ортиқ бўлгани учун алоҳида аҳамиятга эга.

Турли хил қанд моддаларнинг нисбий ширинлик даражаси ҳақидаги маълумотлар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал.

Қандли моддалар	Ширинлик даражаси	Қандли моддалар	Ширинлик даражаси
Сахароза	100	Ксилоза	40
Фруктоза	173	Малтоза	32
Сариқ шакар (инверт)	130	Рампоза	32
Глюкоза	74	Галактоза	32
Сорбит	48	Рефикоза	23

Сувли эритмаларда сезиладиган даражада ширин таъм берувчи энг кичик (чегаравий) концентрациялар фруктоза учун 1,3-1,5 г/л, глюкоза учун 4-4,6 г/л га тенг. Эритмага этил спирти қўшилса, ширин таъм сезиларлироқ бўлади, фенолли бирикмалар эса

сезилувчанликни камайтиради. Узум ширадорлиги етишмаган ҳолда шарбатларни ширинлаштиради. Бу усулнинг номи "Шаптализация" деб аталади. Бу усул Франция, Австрия, Германия, Швейцария каби мамлакатларда қўлланилади. Қўшиладиган шакар миқдори қонуний равишда чекланган. Баъзи мамлакатларда тайёр шаробларнинг нордонлигини камайтириш учун сахароза қўшишга рухсат берилган. Барча шароб ишлаб чиқарувчи мамлакатларда сахароза шампан шаробси, (резервуар ва экспедицион ликёрлар сифатида) ўйноқи ва хушбўй шароблар тайёрлашда ишлатилади. Коньякларни таъмини юмшатиш учун ҳам сахароза ишлатилади. Коньякларга ранг бериш учун тайёрланадиган "колёр" ҳам сахарозадан олинади.

Десертли шаробларда кўп миқдорда шира бўлиши спирт камлиги пайтида уларни биологик жиҳатдан турғунлигини оширади, чунки қандли моддалар консервантлик хусусиятига эга.

Шаробларнинг таъмига таъсир қилувчи моддалар ҳам анчагина - баъзи полисахаридлар, масалан, камедилар, декстранлар. Булар шаробда тиниқ коллоид эритма ҳосил қилади, шаробнинг тиниқлиги ўзгартирмайди ва таъмини юмшатади.

Шароб таъмининг тўлиқлигига, уни намоён бўлишлигига шароб ачитқиси ва ғужум ферментлари иштирокида полисахаридлар гидролизи натижасида ҳосил бўлган олигосахаридлар, пентозалар ва гексазалар таъсир қилади. Қанд моддалари бижғиш пайтида углеводлар анча мураккаб ўзгаришларга учрайди. Этил спирти билан бир қаторда бижғишнинг иккиламчи маҳсулотлари - шароб таъмини ва хушбўйлигини белгиловчи моддалар ҳосил бўлади. Шароб етилиши, эскириши ва иссиқлик билан қайта ишланишида содир бўладиган реакциялар унинг хушбўйлиги, таъми ва рангига анчагина таъсир этади. Бир қатор ҳолларда бу таъсир шаробнинг айрим хусусиятларини белгиловчи асосий омил бўлиб қолади (мандера, малака, портвейн).

Маҳсулотнинг барқарорлигига таъсир этувчи шарбат ва шароб таркибидаги коллоид ҳолдаги моддаларнинг асосий қисми полисахаридлардир.

Л.Н.Нечаев маълумотида кўра, шароб таркибида 3,6-9,7 г/л гача коллоидлар бор. Шарбатда эса анча кўпроқ. Н.М.Мекузла фикрича шароб коллоидлар таркибига протеинлар, фенолли бирикмалар ва моносакхаридлар киради ва бу моддаларнинг ҳаммаси шаробнинг сифатига, тиниқланишига ва барқарорлигига таъсир қилади. Камедилар ва декстранлар шаробларни тур- ғунлигини сақловчи коллоид деб ҳисобланган бир пайтда пектин моддалар ҳам шароб ичидаги заррачаларнинг чўкишига йўл қўймайди ва шаробнинг тинишини кечиктиради, деган маълумотлар бор.

Пектин моддаларнинг эритмалари товланади. Шу сабабдан, шароб ишлаб чиқаришда бирор усул (йўл) билан (кўпинча ферментлар таъсирида) пектин моддаларнинг ортиқча миқдоридан қутулишга ҳаракат қилинади.

2-БОБ. УЗУМ ВА ШАРОБ ТАРКИБИДАГИ КИСЛОТАЛАР

Узум ва шароб таркибида органик ва анорганик кислоталар мавжуд. Органик кислоталардан алифатик ва ароматик кислоталар учрайди. Улар ток занги ва узум меваларидаги модда алмашилишида катта аҳамиятга эга ва шунингдек шароб тайёрланиш жараёнининг барча босқичларида иштирок этади.

АНОРГАНИК КИСЛОТАЛАР

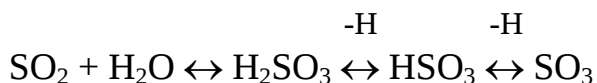
Анорганик кислоталардан асосан, карбонат кислота H_2CO_3 бор. Бу кислота алкоголь бижғишининг маҳсулотидир. Шаробнинг таъмига таъсир қилади. Нордон шаробларда 0,4-1,8 г/л CO_2 бор бўлади, оқ ўйноқи шаробларда 6 г/л, қизил шаробларда 9,6-10 г/л миқдорда бўлади. Ғўр шаробларга 1 г/л миқдорда сунъий равишда CO_2 киритиш уларнинг сифати ва барқарорлигини оширади.

Ортофосфат кислота – H_3PO_4 - узум таркибида кам миқдорда учрайди, бижғиш жараёнида ачитқилар учун озуқа манбаидир. Фосфат кислота тузларининг кўпайиши шаробларни хиралаштиради.

Сулфат кислота – H_2SO_4 - узум ва шаробда ўрта тузлар ҳолатида учрайди.

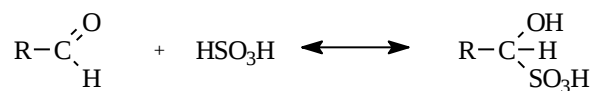
Сулфит кислота – H_2SO_3 – SO_2 газ ҳолида шарбат ва шароб таркибига 100-200 мг/л миқдорда киритилади.

Баъзи турдаги шароб ачитқилари 50 мг/л гача SO_2 ҳосил қилиши аниқланган. Сулфит ангидрид эритмада H_2SO_3 кўринишида бўлиб, диссоциланади:



Шароб ичидаги сулфит кислота эркин ёки боғланган ҳолда учрайди ва алдегидосулфит ёки кетосулфит кўринишида бўлади. SO_2 – ингибиторлик ва антисептик хусусиятларга эга. Антисептиклик хусусияти молекуляр кўринишидаги H_2SO_3 га ҳосдир ва унинг миқдори рН қийматига, температурага, SO_2 билан боғланувчи моддалар (алдегидлар, қандлар, антоцианлар, кетокислоталар ва урон кислоталар) миқдorigа боғлиқдир. Энг асосий моддалар қуйидагилардир:

Алдегидосулфит кислотаси:



Бу бирикмада 64 мг сулфит ангидрид 44 мг ацеталдегидни боғлайди.

Алдегидосульфит кислотасининг диссоциланиш константаси ниҳоятда кичик – $2,4 \cdot 10^{-6}$ бўлгани сабабли ацеталдегид мавжудлигида эркин сулфит кислота миқдори 1-3% ни ташкил этади. Нордон чегарада pH ўзгариши, температурани 20°C дан 37°C гача ортиши диссоциланиш константасига таъсир этмаганлиги жуда муҳим, чунки одам ошқозонида шароб ичганда алдегидосульфитларнинг парчаланиши SO_2 – нинг миқдорини сезиларли даражада ўзгартирмайди. Ацеталдегид ва сулфит кислотанинг ўзаро бирикиш тезлиги анча катта ва муҳитга боғлиқ.

SO_2 – нинг қанд моддалари билан ҳосилалари шарбат ва мусалласларга хосдир.

Қанд моддалардан арабиноза сулфит кислота билан энг мустаҳкам боғланади. Глюкоза сулфитли бирикмаси арабинозаникидан тахминан 10 марта заиф, фруктоза ва сахароза сулфит кислота билан мутлоқо бирикмайди.

Сулфит кислотанинг асосий миқдори шаробларда қандлар билан боғланган ҳолда бўлади. Ҳарорат оширилганда бу бирикмалар парчаланаяди. Одам ошқозонида 37°C да эркин сулфит кислота ҳосил бўлади. Лекин, миқдори анча кам бўлгани туфайли қаттиқ заҳарламайди. Сулфит ангидрид шаробдаги оксил, аминокислота, ранг берувчи моддалар билан ҳам боғланади. Бу реакция антоционларни SO_2 билан бирикиб рангсизланишидан осонгина билинади. Бу бирикмалар температура таъсирида осон парчаланаяди. Кўпчилик кетокислоталар шарбат ва шаробдаги SO_2 – ни боғлайди. Глюкоурон ва галактурон кислоталар миқдори шарбат ва шаробда 200-1000 мг/л гача етади ва SO_2 – ни асосий қисмини (20-80 мг/л – гача) боғлаб қўяди.

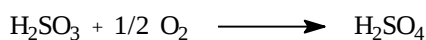
Сулфит кислотанинг хоссалари. Шароб ишлаб чиқаришда сулфит кислотанинг хоссалари алоҳида аҳамиятга эга.

Антисептик хоссалари: Аниқланишича, микробларга қарши таъсирни фақат диссоциланмаган сулфит кислота тўлиқ намоён қилади ва у актив сулфит кислота деб аталади. Ионларга ажралган ёки бошқа моддалар билан боғланган сулфит кислотанинг антимикроблик хусусияти ниҳоятда кам. Қуруқ сулфит ангидрид SO_2 ҳам микробларни зарарсизлантиради. Диссоциланмаган сулфит кислотанинг антимикроблик таъсири сорбин кислотаси ёки бензой кислотасидан тахминан 10 марта кўп. Муҳитнинг pH-и пасайиши билан диссоциланмаган H_2SO_3 миқдори ортиб боргани сабабли ўта нордон шарбат ва шаробларни сулфитлаш учун анча кам SO_2 сарф бўлади. Микробларни зарарсизлантириш моҳияти микроб гидрогеназаларини ингибиторлаштиради.

Айниқса, сут кислотасини ва сирка кислотасини ҳосил қилувчи бактериялар ва “ёввойи” ачитқилар SO_2 – га нисбатан чидамсиздир.

Аммо, баъзи ачитқилар (соф ачитқи) SO_2 – га нисбатан адаптацияланади, мисол учун, танлаб сараланган эллиптик ачитқилар SO_2 – дан ўлмайди.

Антиоксидловчилик хоссаси: Сулфит кислота оксидловчилик хусусиятига эга, натижада эриган кислород билан реакцияга киришиб, сульфат кислотагача оксидланади:



Сулфат кислота шаробнинг ОВ-потенциалини пасайтиради, О-дифенолоксидазанинг таъсирини йўқоттиради ва шу билан шаробни оксидланишидан сақлайди. Эриган кислородни асосан, SO_3 иони бириктириб олади, темир иштирокида бу реакция кескин тезлашади.

Сулфит кислотанинг бошқа хусусиятлари: Сулфит кислота яна бир қатор яхши хусусиятларга эгадир. Масалан, шароб ишлаб чиқариш жараёнида шарбатга сулфит кислота қўшилса, шарбат яхши тиниклашади, чунки кислота таъсирида манфий зарядланган коллоид заррачалар коагуляцияланиб чўкади, шунингдек кислота таъсирида шарбат нордонлиги ошади, узум ғужумининг пўстлоғидаги ранг берувчи моддалар эритмага чиқиши осонлашади. H_2SO_3 кислородни ўзлаштириб олиш хусусияти борлиги туфайли шароб таъмига салбий таъсир этувчи Fe^{3+} ионлари ҳосил бўлиши йўл қўймайди. Шаробларда темир “касси”^{*} ҳосил бўлишдан ҳимоя қилади. Аксинча, мис “касси” ҳосил бўлишига сабаб бўлади.

Сулфит кислотанинг яна муҳим хоссаларидан бири – уни алдегидлар билан боғланишидир, асосан, шаробга ўткирлик ва нордонлик бахш этувчи сирка алдегидидир. Натижада, шароб тозаланади ва ундаги мевасифат, гулсифат хушбўйлиги янада яққолроқ сезилади.

Шарбат ва шаробга ишлов бериш жараёнидаги тиндириш ва турли моддалар билан тозаланиш даврида сулфит кислота шарбатни ачиб қолишидан сақлайди. SO_2 – ни киритиш оқибатида шароб талайгина микроорганизмлардан ва ёввойи ачитқилардан тозаланади. Лекин, баъзи шаробчилар SO_2 киритишга қарши. Уларнинг фикрича, SO_2 – ишлатиш шаробнинг хушбўйлигини йўқотади. Бунга сабаб, SO_2 баъзи хушбўйлаштирувчи ёввойи ачитқи микроорганизмларни йўқотиб юборишидадир. Яна бир даъво шундаки, кўп миқдордаги SO_2 заҳарли таъсир кўрсатади. Шу сабабли SO_2 ни аскорбин кислота ёки антибиотиклар билан алмаштириш ҳаракатлари қилинган. SO_2 – нинг миқдорини камайтириб сорбин кислотаси, диэтилпиروкарбонат каби моддаларни SO_2 – миқдорини камайтирган

* «касси» – шаробда темир, мис ионлари иштирокида ҳосил бўлган чўкма.

ҳолда қўшиб ишлатиш самарали натижалар берди. Аскорбин кислотаси сулфит кислотада кўра кўпроқ қайтарувчилик хоссага эга бўлгани туфайли шаробдаги Fe^{3+} ни Fe^{2+} гача қайтаради ва шаробни оксидланиш-қайтарилиш потенциаллини анча пасайтиради.

Сулфит кислотада фарқли равишда аскорбин кислотаси кислород билан бевосита реакцияга киришиб, шаробнинг баъзи компонентларини тез оксидлаб юборадиган H_2O_2 – ни ҳосил қилади, шаробда нисбатан беқарор.

Аскорбин кислотасини SO_2 – билан бирга ишлатиш энг самаралидир. Агарда аскорбин кислота ўзи ишлатилса, шароблар оксидланган бўлиб чиқади. Шундай қилиб, сулфит кислота шароб ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади ва ниҳоятда катта аҳамиятга эга. SO_2 –дан бошқа яхшироқ ва безарар модда ҳали топилганича йўқ.

ОРГАНИК КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ МЕТАБОЛИЗМИ

Органик кислоталар ўсимлик дунёсида кенг тарқалган ва ўсимликларнинг модда алмашинувида муҳим аҳамияти бор. Узум ва шаробдаги органик кислоталар алифатик ҳамда ароматик кислоталар ҳолида бўлади. Ароматик кислоталар 3-бобда кўриб чиқилган.

Бир асосли тўйинган алифатик кислоталар (ёғ кислоталар) узумда ва шаробда борлиги аниқланган. Тўйинган ёғ кислоталарнинг қуйи молекуляр вакиллари сув буғи билан осон ҳайдалади, учувчан кислоталарни аниқлаш усули уларнинг ана шу хоссасига асосланган. Валериан кислотада бошлаб, молекуласида углерод атомлари сони $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ бўлган кейинги барча кислоталар суюлтирилган ҳолатда ачиган қўланса ҳидли бўлади. Узум ва шаробларда тўйинган кислоталар эркин ҳолатда ва эфирлар таркибида бўлади. Уларнинг баъзилари (капрон, каприл, каприн кислоталар) хушбўй энант эфирларини ҳосил қиладилар.

Шаробларда тўйинган ёғ кислоталардан энг кўп миқдорда сирка кислота топилган, у учувчан кислоталарнинг асосий компоненти ҳисобланади. Оқ нордон шаробларда учувчан кислоталарнинг миқдори 0,6-1,2 г/л, маркали шаробларда – 1,5 г/л, оддий қизил шаробларда ва мадерада 1,5-1,75 г/л гача бўлади.

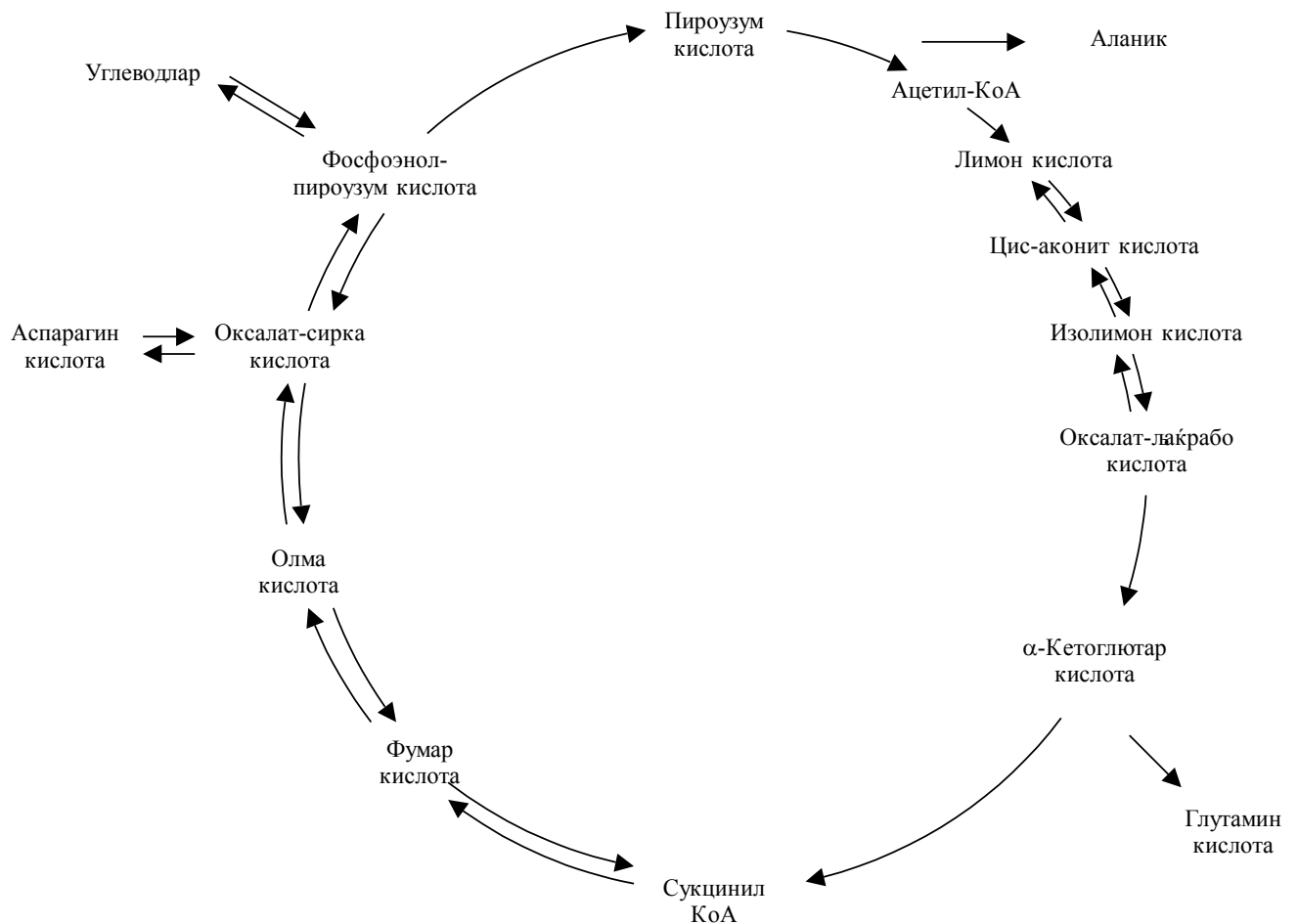
Шаробларнинг микробли касалланишида касаллик қўзғатувчига боғлиқ равишда қуйидаги кислоталар ҳосил бўлиши мумкин: сирка кислота (3,5 г/л гача), пропион кислота

(400 мг/л гача), мой кислота (50 мг/л гача). Узумда ва шаробда тўйинмаган ёғ кислоталар: олеин, линол ва линолен кислоталар энг кўп миқдорда топилган.

Алифатик кўп асосли кислоталар. Алифатик кўп асосли кислоталар молекуласида иккита ва ундан кўп карбоксил группалар бўлади. Шу муносабат билан улар ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилиши мумкин. Улар узумда анчагина миқдорда ва асосан шароб ҳамда олма кислоталар ҳолида бўлади. Узумда лимон кислота, қаҳрабо кислота, гликол, оксалат ва бошқа кислоталар анча кам миқдорда бўлади. Улар узум шарбати ва шаробда ҳосил қилган кислоталилик туфайли касаллик қўзғатувчи микроорганизмларнинг ривожланиши тўхтайди ва ачитқиларининг яшаши учун қулай шароит вужудга келади. Органик кислоталар шакарлар билан муайян нисбатларда бўлади ва шу сабабли шаробларнинг таъми ёқимли бўлади.

ОРГАНИК КИСЛОТАЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ЎЗГАРИШИ

Органик кислоталар ўсимликларнинг нафас олиш жараёнларида ҳосил бўлади ва шакарлар ҳамда аминокислоталарнинг чала оксидланиш маҳсулотлари ҳисобланади. Узум етилишида органик кислоталарнинг ҳосил бўлиш механизми кўпчилик тадқиқотчилар (А.К.Родопуло, Ж.Рибери-Гайон ва бошқалар) ўрганишган. Ди-, трикарбоксил кислоталар Кребс цикли бўйича синтезланади. Шу циклга асосан кислоталар ўзгаришининг умумий схемаси 2-расмда кўрсатилган.



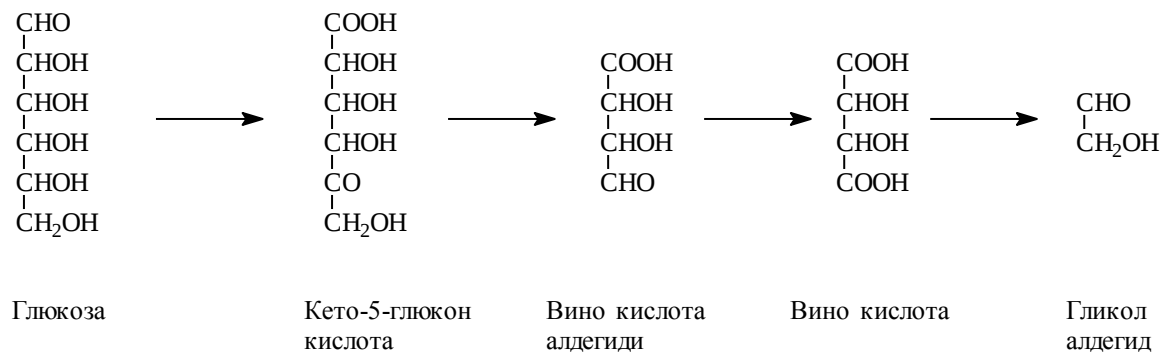
2-расм. Кислоталарнинг Кребс цикли бўйича ўзгариши.

Схемадан кўриниб турибдики, шакарлар-глюкоза парчаланганида ҳосил бўладиган пироузум кислота циклидаги асосий бирикма ҳисобланади. Унинг оксидланиб декарбоксилланишида ҳосил бўладиган фаол сирка кислота оксалат-сирка кислотанинг энол шакли билан конденсирланади. Натижада лимон кислота ҳосил бўлади, бу кислота цис-аконит кислота орқали изолимон кислотага айланади. Изолимон кислота оксидланиб оксалат-қаҳрабо кислотага, бу кислота эса декарбоксилланиш натижасида α-кетоглутар кислотага айланади.

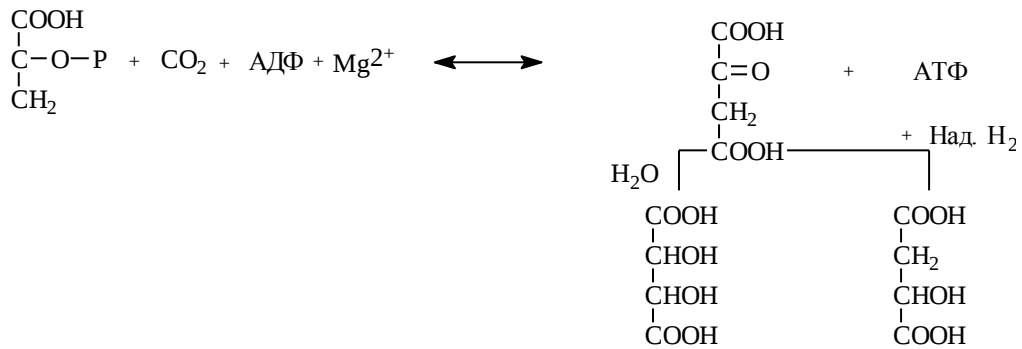
α-кетоглутар кислота қайта декарбоксилланганда қаҳрабо кислотага айланади, у эса осон оксидланиб, фумар кислотани ҳосил қилади. Фумар кислота гидратланади ва олма кислотага айланади. Олма кислота оксидланганида оксалат-сирка кислота ҳосил бўлади, бу кислота эса яна циклга кириши мумкин. Лекин шу билан цикл ёпилади. Пироузум кислотанинг битта молекуласи Кребс цикли бўйича оксидланганида 889,5 кЖ/молга тенг эркин энергия ажралиб чиқади. Ҳозирги вақтда узумда Кребс циклидаги деярли барча

кислоталар топилган; цис-аконит ва оксалат-қаҳрабо кислоталар, шунингдек барча ферментлар ва циклда иштирок этадиган коферментлар бундан мустаснодир. Кребс циклининг каталитик таъсири ёрдамида фақат углеводларнинг парчаланиш маҳсулотларигина эмас, балки липидлар ва оқсиллар ҳам оксидланади. Кребс циклидан кўриниб турибдики, оқсилларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган маҳсулотлар – аминокислоталар шу циклга киради. Бевосита аминланиши ёки қайта аминланиши натижасида кетокислоталардан (пироузум, оксалат-сирка, α -кетоглютар кислоталардан) бутун бир аминокислоталар қатори (аланин, аспарагин, глютамин кислоталар, гистидин, аргинин, тирозин, фенилаланин ва бошқалар) ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, айрим органик кислоталар ўзгарганида турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади, яъни углеводлар ва оқсил алмашинуви битта яхлит бўлиб бирлашиб кетади. Узумдаги вино кислотанинг биосинтезини кейинги йилларда Ж.Рибери-Гайон аниқлади. У нишонланган атомлар ёрдамида глюкозадан қуйидаги схема бўйича вино кислота ҳосил бўлишини кўрсатиб берди:



Схемадан кўриниб турибдики, кето-5-глюкон кислотанинг эфир боғланиши бор ва осон гидролизланиб, вино кислота ҳамда гликол алдегид ҳосил қилади. Узум етилиш даврининг бошланишида, шакарлар деярли бўлмаган пайтда вино кислота ва олма кислоталар бирламчи фотосинтез маҳсулотларидан, масалан, пироузум кислотанинг фосфоэнолидан қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлиши мумкин:

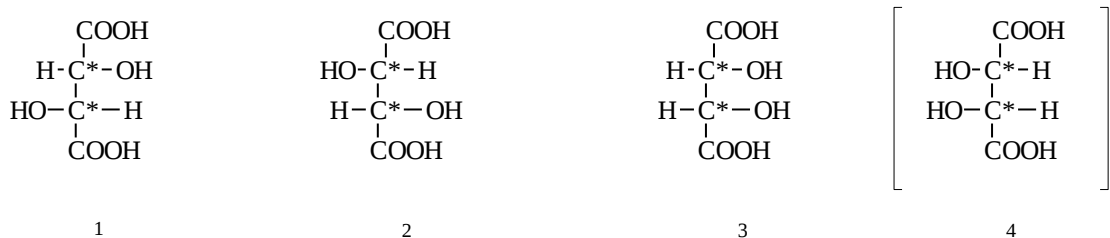


А.К.Родопуло маълумотларига кўра, узум етилиш жараёнида титрланадиган кислоталилик 34,8 г/л дан (20-августда) 6,55 г/л гача (5-октябрда) камаяди. Узум етилиш жараёнида унинг таркибида вино ва олма кислоталар энг кўп миқдорда, лимон, қаҳрабо, оксалат ва пирозум кислоталар жуда кам миқдорда бўлади. Узум етилиш жараёнида вино ва олма кислоталарнинг миқдори, айниқса олма кислотанинг миқдори анча камаяди. Равшанки, у нафас олишда вино кислотага қараганда кўпроқ сарфланади ва оксидланиб ўзгаришларда фаолроқ иштирок этади. Шу сабабли Шимолий районларда етиштириладиган узум таркибида жанубий районларда етиштириладиган узумлардагига қараганда олма кислота миқдори кўп бўлади. Қаҳрабо ва оксалат кислоталарнинг миқдори озгина камаяди. Узум етилиш жараёнида лимон кислотанинг миқдори кўпаяди. Айниқса, узумнинг мускат навларида лимон кислота миқдори кўпайиб, Ўзбекистон шароитида етилган узумда 2 г/л гача бўлади.

Органик кислоталар миқдорининг ўзгариши узум нави ва экологик шароитга боғлиқ бўлади. Техник етилиш пайтига келган узумда олма ва вино кислоталарнинг камайиш тезлигининг ўзгаришига қараб ушбу узум навининг қандай шаробга яроқлилигини аниқлаш мумкин.

Вино кислота

Ток новдаси ва узумларда D-вино кислота кўп бўлади ва озроқ миқдорда узум кислота ҳам бўлади. D-вино кислотани биринчи марта Шееле вино тошидан (тартратдан) ажратиб олган эди. Вино кислота молекуласида иккита асимметрик углерод атоми бўлади. Шу сабабли унинг тўртта оптик изомери бўлиши керак, лекин ҳақиқатда унинг иккита изомери бор, ҳолос. Бу иккита асимметрик углерод атомида бир хил группалар – Н, ОН, СООН борлиги туфайлидир. Шундай қилиб, вино кислотани тўртта шаклда олиш мумкин, улардан иккитаси оптик фаол бўлади.



Вино кислота изомерлари:

1-D-вино кислота, 2-L-вино кислота, 3-мезовино кислота

Кимёвий хоссалари жиҳатидан тўртала кислота ҳам бир хил, лекин бир-биридан физикавий хоссалари (суюқланиш температураси, эрувчанлиги ва х.к.) жиҳатидан фарқ қилади. Масалан, D- ва L-вино кислоталарнинг суюқланиш температураси 170⁰С, узум кислотаники 240-246⁰С, мезовино кислотаники 140⁰С, D- ва L-вино кислоталарнинг сувда эрувчанлиги узум кислотаникига қараганда кўп бўлади.

Табиатда D- ва L-вино кислоталар тенг миқдорларининг аралашмасидан иборат бирикма учрайди. Бу бирикма оптик фаол эмас ва узум кислота (рацемик вино кислота) дейилади. 3-формулада соат стрелкаси бўйича биринчи асимметрик углерод атомига нисбатан карбоксили ва гидроксидидаги водород атомининг жойлашуви кутбланиш текислигини ўнга буриши керак. Шу билан бир вақтда молекуланинг пастки қисми худди ўша сабабларга кўра кутбланиш текислигининг чапга бурилишига сабаб бўлади. Бунда чапга ва ўнга бурилиш бир-бирини йўқотади ва молекулада иккита асимметрик углерод атоми бўлишига қарамай, молекула оптик фаол бўлмайди. 3-формула мезавино кислотанинг формуласидир, уни оптик фаол моддаларга ажратиб бўлмайди, чунки унинг молекуласи фаол эмас. Мезавино кислота ўсимликларда учрамайди, у вино кислота изомерларидан ишкор билан бирга қайнатилганда ҳосил бўлади.

D-вино кислота – қаттиқ кристалл модда, йирик кристаллар ҳосил қилади. D-вино кислота пироэлектр хоссасига (қиздирилганда зарядли бўлиб қолади) ва пьезоэлектр хоссаларига эга (сиқилганда ёки кенгайтирилганда электр зарядли бўлиб қолади ва электр майдонида ўз ҳажмини ўзгартиради). Вино кислотанинг сегнет тузи дейиладиган калий-натрийли тузи (KNaC₄H₄O₆·4H₂O), айниқса, кучли пьезоэлектр хоссаларига эга бўлади. Бу хоссаларнинг муҳим аҳамияти бор ва вино кислотадан амалда фойдаланишга асос бўлади. Узум саноат миқёсида вино кислота олишнинг бирдан-бир манбаи ҳисобланади. Пишиб етилган узумда вино кислотанинг миқдори 0,2 билан 1% оралиғида бўлади. Вино кислота сувда ва спиртда анча яхши эрийди, эфирда яхши эрмайди. Вино кислота икки асосли

кислота бўлгани сабабли у ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилади. Калийли нордон тузи ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) сувда ва шаробда қийин эрийди, шу сабабли шаробдан анчагина миқдори чўкмага тушади. Вино кислотанинг калийли ўрта тузи ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), шунингдек, натрийли ўрта тузи сувда эрийди. Вино кислотанинг калийли нордон тузига ўювчи ишқор таъсир эттирилганда сегнет тузи ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ҳосил бўлади.

Калий битартрат ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) – молекуласида кристалланиш суви бўлмайди, салгина нордон таъмли бўлади. Вино кислотага нисбатан сувда анча кам эрийди: 0°C температурада 3 г/л, 20°C температурада 5-6 г/л, 100°C температурада 69-76 г/л эрийди.

Сувли спиртдаги эритмаларда эрувчанлиги анча кам, спиртнинг концентрацияси ортиши билан эрувчанлиги камаяди (3-жадвал).

3-жадвал

Температура, $^\circ\text{C}$	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нинг сувли спиртда эрувчанлиги (г/л) Спиртнинг концентрацияси, % ҳисобида				
	8	9	10	11	12
15	2,91	2,72	2,63	2,54	2,40
11	2,44	2,25	2,16	2,07	1,97
2	1,64	1,60	1,50	1,45	1,36
-2	1,50	1,44	1,39	1,33	1,28

pH камайганда нордон калий тартратнинг эрувчанлиги ортади. Калий тартрат билан вино кислота миқдорларининг нисбати муҳит pH ига боғлиқ. Масалан, pH=2,8 бўлганда вино кислотанинг 31% нордон калийли туз ҳолида, pH=3 бўлганда – 40,8%, pH=3,6 бўлганда – 60,7% бўлади. Шаробда вино кислотанинг деярли ярми калий битартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ҳолида бўлади.

Калий тартрат $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ сувда яхши эрийди – 20°C да 100 г сувда 155 г эрийди. Калций тартрат $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нинг сувдаги эрувчанлиги калий битартратникига қараганда анча кам. 25°C температурада 0,436 г/л, 100°C да 3 г/л эрийди.

Калций тартратнинг ундан кўпроқ миқдордаги калий битартрат билан аралашмаси одатда вино тоши дейилади. Шароб сақлаб қўйилганда калций тартрат тўрт молекула сув билан чўкмага тушади, температура пасайганида унинг эрувчанлиги калий битартратнинг эрувчанлигига қараганда камроқ даражада пасаяди. Шу сабабли амалда кўпинча ёзда калций тартратнинг чўкмага тушиши ($20\text{--}25^\circ\text{C}$ температурада) кузатилади. pH камайганда калций тартратнинг эрувчанлиги ортади. Калий-натрий тартрат $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнет тузи) сувда яхши эрийди, масалан 100 г сувда 20°C да 90 г, 100°C да – 300 г эрийди.

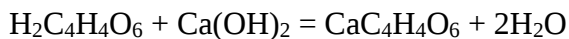
Вино кислота кўпчилик ўсимликлар таркибида, лекин оз миқдорда бўлади. Фақат узумда унинг миқдори саноатда фойдаланса бўладиган даражага етади. Вино кислотанинг саноатда синтез қилиш усули ҳали ишлаб чиқилмаган, ҳозирча ток ўсимлиги вино кислота олишнинг бирдан-бир манбаи ҳисобланади. Вино кислота олиш усули узум турпи экстракция қилинганда олинган, озгина кислота қўшилган эритмалардан вино кислотани чўктиришга асосланган. Вино кислотага оҳак сути $\text{Ca}(\text{OH})_2$ таъсир эттирилганда дастлаб эрувчан нордон туз $\text{CaH}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ ҳосил бўлади, сўнгра у ортиқча оҳак билан қийин эрийдиган оҳак тартрат ҳосил қилади. Вино тоши эритмасига оҳак сути таъсир эттирилганда вино кислотанинг фақат ярми оҳак тартрат ҳолида чўкмага тушади, иккинчи ярми эса эритмада $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ҳолида қолади:



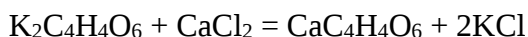
Вино кислотанинг ҳаммасини вино тоши эритмасидан тўлиқ чўкмага тушириш учун калций хлорид эритмасидан қўшиш керак:



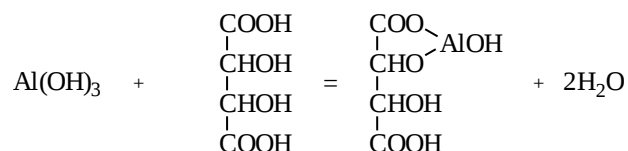
Тенгламадан кўриниб турибдики, бу реакцияда вино кислотанинг фақат ярми оҳакли тартрат ҳолида чўкмага тушади, иккинчи ярми эса эритмада эркин вино кислота ҳолида қолади ва яна оҳак сути қўшилганда тўлиқ чўкмага тушади.



Калий ва натрий ўрта тузларининг эритмалари оҳак сути таъсирида чўкмага тушмайди, лекин калций хлорид билан ишлов берилганида аммоний тузлари йўқлигида оҳакли тартрат чўкмага тушади:



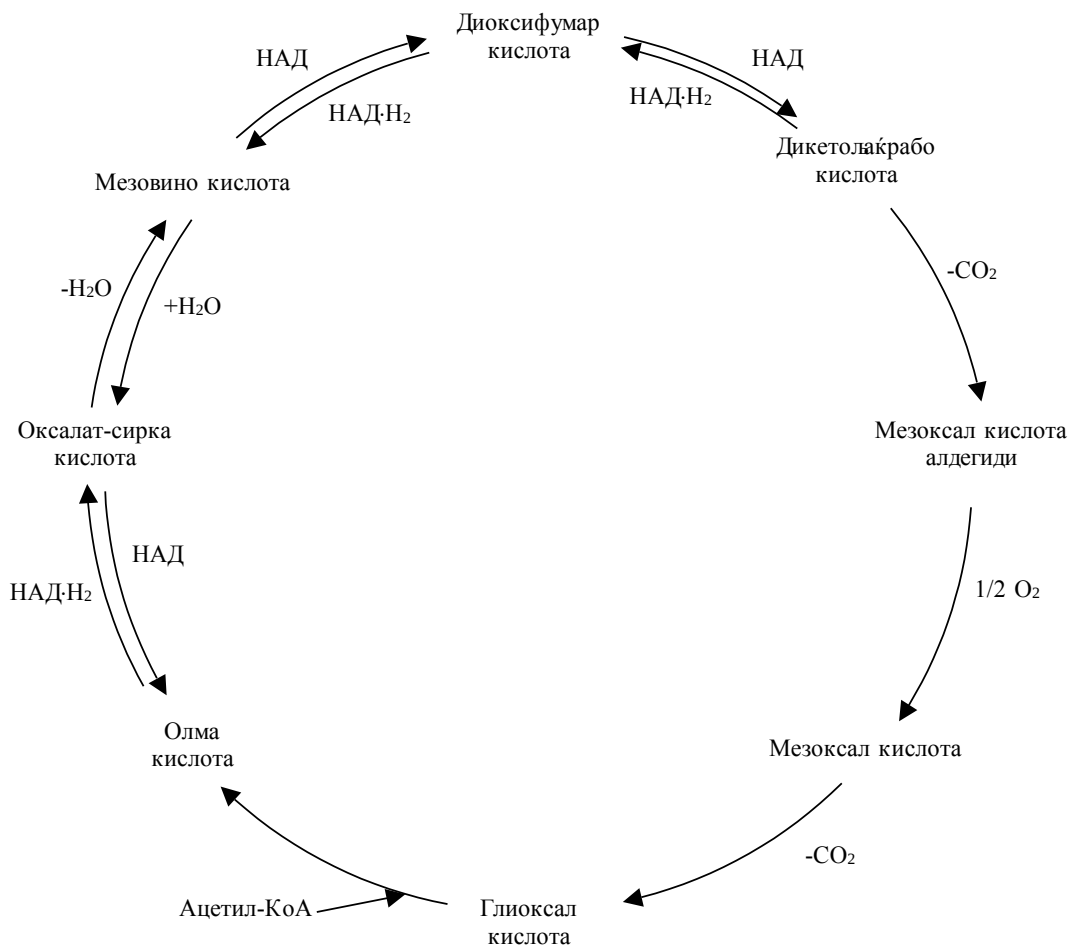
Вино кислота тузлари металлларнинг гидроксидлари билан реакцияга киришиб, эрувчан комплекс бирикмалар ҳосил қилади:



Уларнинг бу хоссаси жуда муҳимдир, чунки тартрат бирикмаларнинг эритмаларида ёки тузлари озгина миқдорда ҳам бўлганида оҳак сути таъсирида чўктиришда вино кислотанинг бир қисми оҳакли тартрат ҳолида чўкмага тушмайди, балки эритмада комплекс туз ҳолида қолади.

Темир тартратнинг комплекс тузи $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ сарғиш рангли бўлиб, совуқ сувда нисбатан яхши эримайди, қайноқ сувда яхшироқ эрийди. Оҳакли тартрат чўктирилганда у қисман чўкмага тушади ва кейин вино кислотани ифлослантиради. Шаробда темир

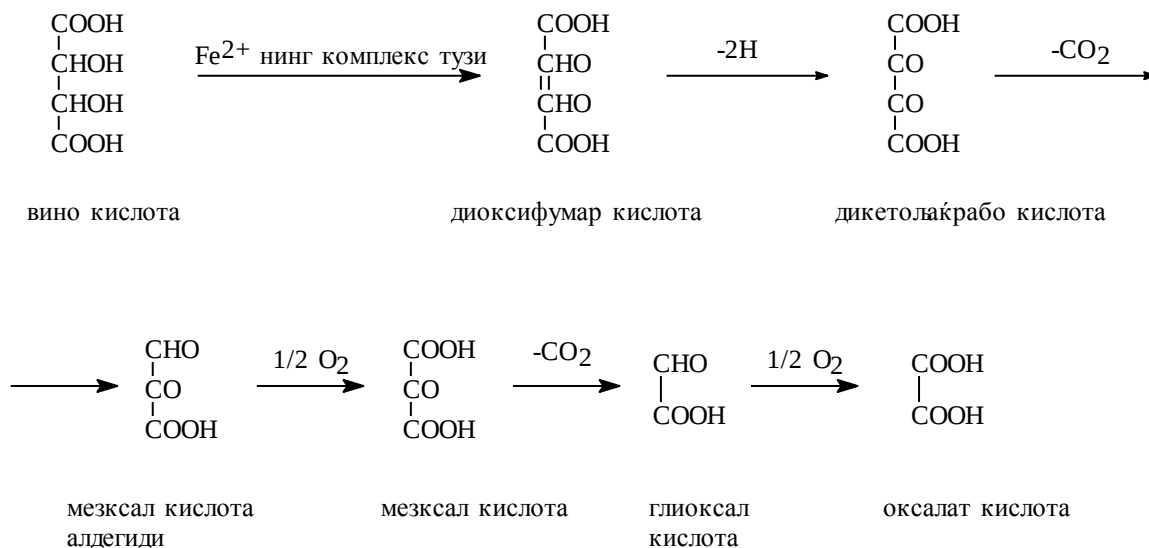
оксидлари анчагина миқдорда бўлганда вино кислота комплекс туз – темир тартрат ҳосил қилади, у шаробларда оз ёки кўп миқдорда доимо бўлади ва шаробларнинг етилишида оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида катализатор вазифасини бажаради. Вино кислота оксидланганда дастлабки маҳсулот диоксифумар кислота ҳосил бўлади. У қайтариш хоссасига эга бўлиб, шу туфайли шаробнинг етилишини тезлаштиради.



3-расм. Вино кислотанинг бошқа кислоталарга айланиши.

Диоксифумар кислота узумда вино кислотанинг ўзига хос дегидрогеназаси таъсирида дегидрогенланиши натижасида ҳам ҳосил бўлади. А.К.Родопулонинг тадқиқотлари узумда диоксифумар кислотанинг оксидазаси бўлишини кўрсатди, бу оксидаза кислотани оксидлаб, дикетоглақрабо кислотага айлантиради. Бу кислота эса декарбоксилланиб мезоксал кислотага айланади. Кейин мезоксал кислота оксидланиб декарбоксиллаиш йўли билан глиоксал кислотага айланади. Вино кислотанинг бу барча ўзгаришларини оксидланиш схема ёрдамида кўрсатиш мумкин. А.К.Родопуло маълумотларига қараганда шаробдаги комплекс туз – темир тартратнинг анчагина миқдори ҳосил бўлишида вино кислота келтирилган схема

бўйича оксидланади. Лекин ушбу ҳолда вино кислота анча чуқур оксидланиб, оксалат кислотага айланади. Бунга сабаб шуки, темир тартрат комплекс тузида темир $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ўзгаришга учрамайди, оксидланиш натижасида вино кислота $\leftrightarrow$ диоксифумар кислота босқичида тўхтамайди, балки вино кислотанинг оксидланиши оксалат кислота ҳосил бўлгунича давом этади. Бу эса шаробнинг кислоталилигини камайтириб, унинг оксидланишига олиб келади:

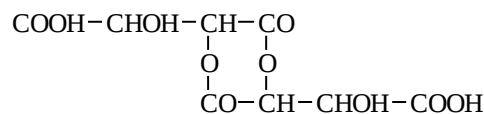


Шундай қилиб, А.К.Родопулонинг тадқиқотлари тўлиқ тасдиқланди.

Шампан шаробматериалларда вино кислота миқдорининг камайиш сабабларини ўрганишга доир бизнинг текширишларимизда цистернада сариқ рангли кристаллар пайдо бўлганлиги $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ комплекс туз вино кислотанинг ва виноматериаллар умумий кислоталилигининг 3,8 г/л гача камайганлиги аниқланди. ОВ-потенциал 360 mV га қадар кўпайди. Шароб жуда оксидланганлиги, шаробдаги Fe миқдори 40 мг/л га етганлиги аниқланди.

Кейинги тадқиқотларда олинган маълумотларга қараганда шаробдаги вино кислота тузларининг эрувчанлиги уларнинг сувли спиртдаги эрувчанлигидан фарқ қилади. Жумладан, бу ҳол калций тартрат учун исботланди, унинг шаробдаги эрувчанлиги 2-7 марта юқоридир. Бунга сабаб турли хил стабилловчи моддаларнинг, масалан аминокислоталарнинг, шаробда коллоид ҳолатда бўладиган моддаларнинг – “ҳимоя коллоидларининг”, мелаидинлар типидagi маҳсулотларининг, ўсимлик шираларининг, мезовино кислота ва метавино кислотанинг таъсир этишидир. Метавино кислота шаробчиликда тартрат тузларнинг чўкмага тушишини тўхтатиб қолувчи модда сифатида кенг қўламда ишлатилади. Метавино кислота D-вино кислотани 170°C температурада 4 соат

давомида киздириш йўли билан олинади. Метаино кислота алоҳида маҳсулот бўлмай, турли хил полимерлар аралашмасидан иборат, улардан асосийси қуйидагилардир:



Бу кислота 0,10-0,15 г/л миқдорда шаробларга таъсир эттирганда шаробда чўкмага тушишининг ва кристалл лойқалар ҳосил бўлишининг олдини олади.

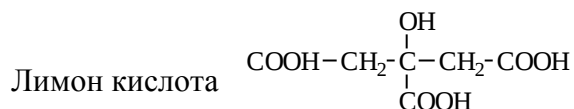
Метаино кислота қаттиқ модда бўлиб, анча гигроскопик ва сувда осон эрийди. Метаино кислотанинг кислоталилиги вино кислотаникидан тахминан ярмича кам бўлади. Бу кислота шароб таъмини ҳам, рангини ҳам ўзгартирмайди. Метаино кислотанинг таъсир этиш механизмига доир турли хил фикрлар бор. Метаино кислота вино тошининг микрокристаллари сиртига адсорбиланиб, уларнинг ўсишига қаршилик қилади, деб ҳисоблайдилар. Бошқа бир тахминга кўра метаино кислота эрувчан катионит сифатида қаралади. Умуман бу кислотанинг структураси ва таъсир этиш механизми ҳақида аниқ ишончли маълумотлар ҳозирча йўқ. У 20-23⁰С температурада 3 ойдан кейин гидролизланиши, 4-5⁰С температурада эса гидролиз 10 ойдан кейин бошланиши аниқланган. Таркибида 12 мг/л ва ундан кўп темир бўладиган шаробларга метаино кислота қўшилганда шароб лойқаланади.

Олма кислота (COOH-CHON-CH₂-COOH)

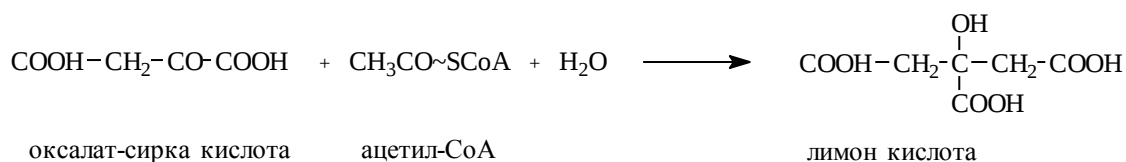
Олма кислота молекуласида асимметрик углерод атоми бўлади. L ва D-оптик стереоизомерлари ва рацемик формаларда учрайди. Табиатда L-олма кислота кўп тарқалган. Олма кислота узумдаги нафас олиш жараёнларида ва моддалар алмашинувида иштирок этади, ҳамда кўпчилик моддалар, шу жумладан углеводлар синтезида оралик маҳсулот ҳисобланади. Олма кислота гигроскопик, сувда яхши эрийди, спиртда ва айниқса диэтил эфирда яхши эримайди.

Олма кислота ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилади, улардан калцийли тузи CaH₄C₄O₅ қийин эрувчандир. Олма кислота L-формаси ҳолида узумнинг ўзида ва баргларида бўлади. Олма кислота хом узумларда айниқса кўп тўпланади - 1 кг узумда 13-15 г гача бўлади. Етилиш даврида узумдаги олма кислота миқдори 1 кг узумда 2-5 г гача камаяди (физиологик етилган вақтда). А.К.Родопуло маълумотларига кўра узум етилаётганида олма кислота маликдегидрогеназа ва НАД иштирокида дегидрогенланиб, оксалат-сирка кислотага айланади. Оксалат-сирка кислота декарбоксилланиб, пирозум кислотага айланади ва кейин

бу кислотада бошқа органик кислоталар ва углеводлар синтез қилишда фойдаланилади. Шаробчилик билан шуғулланиладиган шимолий районларда ўсадиган узум таркибида олма кислота жанубий районларда ўсадиган узумларга қараганда кўп бўлади. Бунга сабаб унинг анча юқори температураларда вино кислотага нисбатан тезроқ оксидланишидир. Олма кислота 5 г/л гача миқдорда бўлиши мумкин. Шу сабабли таркибида олма кислота кўп бўлган узум шарбати олма-сут кислотали бижғишга учратилади.



Уч асосли оксикислотадир. Тиниқ кристаллар ёки оқ кукун ҳолида бўлади, ҳидсиз, нордон таъмли, сувда яхши, спирт ва эфирда камроқ эрийди. Суюқланиш температураси 153⁰С (сувсиз). Узумда озроқ миқдорда (1 кг узумда 0,2-0,5 г) бўлади. Лимон кислота тирик организмлардаги модда алмашинувида трикарбоксил кислоталар циклига кирадиган муҳим оралик маҳсулотдир. Лимон кислотанинг биосинтези цитрат синтетаза ферменти таъсирида амалга ошади. Синтезда ацетил-СоА ва оксалат-сирка кислота иштирок этади ҳамда улар конденсатланганида лимон кислота ҳосил бўлади.



Бу лимон кислота ҳосил қилишнинг ягона йўлидир. Уни сахарозадан (шакар ишлаб чиқариш чиқиндиларидан) ишлаб чиқаришда махсус штаммлардан *Aspergillus niger* фойдаланилади.

Лимон кислота шаробларда 0,8-1,2 г/дм³ миқдорда топилган. Бижғитиш вақтида лимон кислота спиртли бижғишнинг иккиламчи маҳсулоти сифатида ҳосил бўлади. Шаробчиликда лимон кислотани титрланадиган кислоталиликни ошириш ва зарурий кондицияни таъминлаш, шунингдек, микробли лойқаланишга қарши барқарорлигини кучайтириш мақсадида кислоталилиги кам виноматериалларда (хом шаробга) қўшиш учун фойдаланишга рухсат этилган. Шу мақсадда лимон кислота 2 г/дм³ дан кўп бўлмаган миқдорларда қўшилади. Лимон кислота темирли касс ҳосил бўлишининг олдини олиш учун ҳам ишлатилади. Бу ҳолда унинг таъсири уч валентли темир ионлари билан барқарор эрувчан комплекс ҳосил қилишига асосланади. Лимон кислотада янада унумли ва самарали

фойдаланиш учун уни тоза ва тиниқлаштирилган, лимон кислотани осон парчалайдиган сут кислота бактерияларининг ривожланишидан муҳофаза қилинган виноматериалга қўшиш керак. Лимон кислота сут кислота бактериялари таъсирида парчаланганда учувчан кислоталар ҳосил бўлади.

Қаҳрабо кислота $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Бу икки асосли кислота. У сувда, шаробда ва спиртда яхши эрийди, диэтил эфирда яхши эримайди, бензолда, хлороформда умуман эримайди. 150°C га қадар қиздирилганда сувини йўқотиб, ангидридга айланади. Қаҳрабо кислота қаҳрабони ҳайдаш орқали олинган, шу сабабли қаҳрабо кислота дейилади. Оқ кристалл модда, кўпчилик ўсимликлар, айниқса, пишиб етилмаган меваларда бўлади. Қаҳрабо кислота узумда оз миқдорда 1 кг узумда 0,2 дан 0,5 г гача бўлади. Ёўр узумда кўп бўлади, узум етилишида унинг миқдори камаяди. Қаҳрабо кислота узумнинг етилиш жараёнида нафас олишида иштирок этса керак.

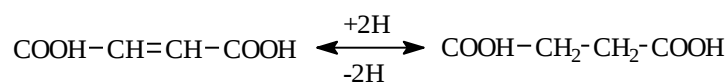
Қаҳрабо кислота икки молекула сирка кислотанинг дегидрогенланиши ва конденсатланишидан ҳосил бўлади. Ҳозирги вақтда сирка кислота коэнзим-А таъсирида активланиши аниқланган, бунда ҳосил бўлган ацетил-СоА аорганик фосфор, АДФ ва НАД иштирокида конденсирланиб, қаҳрабо кислотага айланиши мумкин. Реакция қуйидагича боради:



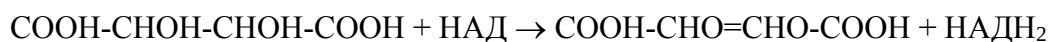
Қаҳрабо кислота глютамин ва α -кетоглютар кислоталарнинг оксидланиб дезаминланиши натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Қаҳрабо кислота жуда барқарор бирикма, у зар сувида ҳам оксидланмайди, лекин сукциндегидрогеназа таъсирида осон дегидрогенланиб, фумар кислота ҳосил қилади. Шаробда қаҳрабо кислота анчагина – 1,5 г/дм³ миқдорда бўлади. Унинг асосий миқдори шаробда спиртли бижғишнинг иккиламчи ва қўшимча маҳсулоти сифатида ҳосил бўлади. Қаҳрабо кислота Эрлих назариясига мувофиқ глютамин кислота дезаминланишида қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Қаҳрабо кислота шаробда нордон ва ўрта эфирлар ҳосил қилади, улар сукцинатлар дейилади.

Фумар кислота $\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

Кристалл модда, ғўр узумда оз миқдорда бўлади. Бу кислота олма кислотанинг дегидрогенланиши ва қаҳрабо кислотанинг дегидрогенланиши йўли билан ҳосил бўлади. Биринчи ҳолда фермент фумараза, иккинчи ҳолда эса сукциндегидрогеназа иштирок этади. Фумар кислота қаҳрабо кислота билан биргаликда оксидланиш-қайтарилиш системасини ҳосил қилади, бу система шаробларда редокспотенциални камайтиради:



Оксифумар кислота $\text{COOH}-\text{CHO}=\text{CHO}-\text{COOH}$. Бу кислота вино кислотадан дегидрогенлаш йўли билан ҳосил бўлади. Реакция НАД ҳамда вино кислотанинг дегидрогеназаси, шунингдек, икки валентли темир иштирокида боради:



Узумда диоксифумар кислотани биринчи марта А.К.Родопуло топган. Реакцияга киришиш хусусияти кучли бўлгани сабабли узум ва шаробда бу кислота ниҳоятда оз миқдорда (1 мг/л дан кам) топилган.

Оксалат кислота $\text{COOH}-\text{COOH}$

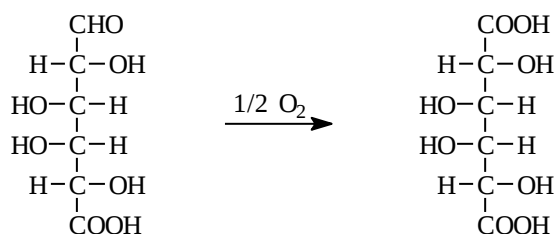
Рангсиз кристаллар ёки кукундан иборат. Икки молекула сув билан кристалланади, оксалат кислота қуруқ ҳавода сақланганида кристалланиш сувини йўқотади. 150-160°C температурада суюқланмай буғланади. Оксалат кислота сувда, спиртда, эфирда эрийди, бензол, хлороформда эримади.

Оксалат кислота ғўр узумнинг хужайра тўқималарида бўлади, у ўсимликларда углеводлар синтезида иштирок этмайди ва 0,15 г/л миқдорда кристаллар ҳолида тўпланади. Шаробларда оксалат кислота вино кислотанинг кучли оксидланишидан ҳосил бўлиши мумкин.

Шаробларда оксалат кислота натрийли, калийли ва калцийли ўрта ҳамда нордон тузлари ҳолида бўлади. Нордон этил эфир ҳолида ҳам оз миқдорларда бўлади.

Шилимшиқ кислота (Галактарон кислота $\text{COOH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$)

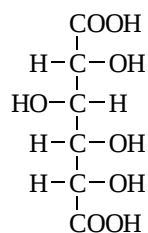
Галактарон кислотани оксидлаш йўли билан осон олиниши мумкин:



Кристалл модда, оптик фаол эмас, сувда қийин эрийди. Яхши етилган узум ва шаробда озроқ миқдорларда бўлади, Ботритис цинереа билан касалланган узумда унинг миқдори 0,5 г/л гача бўлади. Шаробда калций тузлари билан чўкмага тушадиган қийин эрийдиган туз ҳосил қилади.

Шакар кислота

Кристалл модда, сувда яхши эрийди, глюкоз кислотанинг оксидланишидан ҳосил бўлади. Узумда ва шаробда жуда оз миқдорда топилган. Шакар кислотанинг формуласи қуйидагича:



У узум шарбатида ва Ботритис цинереа билан касалланган узумдан тайёрланган шаробда анчагина миқдорда топилган.

Бир асосли оксикислоталар

Узум ва шаробда бир асосли оксикислоталар ҳам топилган. Бир асосли оксикислоталарнинг энг оддий вакиллари ёки қуюқ суюқликлар ёки қаттиқ моддалар ҳолида бўлади. Оксикислоталар карбоксил ва спирт группаларига хос бўлган барча реакцияларга киришади.

Алифатик бир асосли кислоталар узум ва шаробда гликол кислота, сут кислота, глицерин кислота ва глюкокон кислоталар ҳолида бўлади (4-жадвал).

4-жадвал

Бир асосли оксикислоталар	Формуласи	Оксикислоталар миқдори, г/л	
		Узумда (шарбатида)	шаробда
Гликол кислота	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$	асари	асари
Сут кислота	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	0,05 гача	0,5 дан 5 гача
Глицерин кислота	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	асари	асари
Глюкон кислота	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}(\text{OH}))_4\text{COOH}$	0,12 гача	0,12 гача

Гликол кислота $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$. Узумда ва шаробда гликол кислота жуда оз миқдорда бўлади. Оксидланганида глиоксал, оксалат ва чумоли кислоталарни ҳосил қилади. Гликол кислотанинг барча оксидланиш маҳсулотлари узумда ва шаробда топилган.

Сут кислота $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$. Сут кислота қиёмсимон тиниқ суюқлик бўлиб, сувда, спиртда, эфирда, глицеринда эрийди, бензин ва хлороформда эримайди. Молекуласида асимметрик углерод атоми бор, шу сабабли оптик фаол (D ва L) формаларда ва рацеат ҳолида мавжуд бўлади. Узум таркибида L-сут кислота 50 мг/дм³ миқдорда бўлади. У шароб спиртли бижғиш натижасида анаэроб бижғишда анчагина миқдорда ҳосил бўлиши мумкин. Алкоголли бижғишда сут кислота ҳосил бўлиш механизми аниқланган эмас. У пироузум кислотанинг қайтарилиши натижасида ҳосил бўлиши мумкин, деб тахмин қилинади. Сут кислотанинг асосий миқдори олма-сут кислотали бижғиш жараёнида, бактерияларнинг яшаш фаолияти натижасида ҳосил бўлади. Бу бактериялар икки асосли олма кислотани бир асосли сут кислотага айлантиради, бу билан титрланадиган кислоталиликни ҳамда шаробнинг рН ини камайтиради. Тоза оқ шароблар таркибида 0,5 дан 2,5 г/дм³ гача, қизил шаробларда 1 дан 5 г/дм³ гача сут кислота бўлади. Баъзи шаробларда сут кислотали бактерияларнинг фаолияти натижасида 12 г/дм³ гача сут кислота ҳосил бўлиши мумкин. Сут кислота миқдори кўп бўлганда шароб бузилади, унинг таъми тузланган қарам таъмига ўхшаб кетади.

Глицерин кислота $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ оптик фаол шаклларда мавжуд бўладиган қаттиқ модда. Узумда ва шаробда озроқ миқдорларда бўлади.

Глюкон кислота $\text{COOH}-(\text{COOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$. Табиатда D-глюкон кислота ҳолида учрайди. β-D-глюкозанинг ферментатив оксидланишидан ҳосил бўлади. Одатда бу кислота узумда 120 мг/л гача бўлади. Лекин Ботритис цинереа билан касалланган узумда 2 г/л гача топилган. Глюкон кислота кулранг моғор билан касалланган узумдан тайёрланган шаробда 10 г/л гача етади.

Узум ва шаробда кислоталар бу группасининг айрим вакиллари топилган. Молекуласида карбоксил ва алдегид ёки кетон группалар бўладиган алдегидо ва кетокислоталар, алдегид ёки кетонларнинг хоссаларига эга бўлади. Улар тузлар, эфирлар ҳосил қилади, бириктириб олиш реакцияларига киришади.

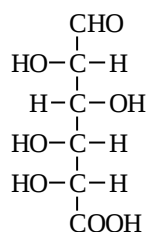
Алдегидокислоталар осон оксидланиб, дикарбоксил кислоталарга айланади. З.Н.Кишковский маълумотларига кўра узум ва шаробда топилган алдегидо ва кетокислоталар миқдори 5-жадвалда кўрсатилган.

5-жадвал.

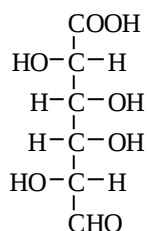
Алдегидо ва кетокислоталар	Формуласи	Алдегидо ва кетокислоталар миқдори, мг/л	
		узум шарбатида	шаробда
Глиоксал кислота	СОН-СООН	10	10
Глюкурон кислота	СОН-(СНОН) ₄ -СООН	10 гача	10 гача
Галактурон кислота	СОН-(СНОН) ₄ -СООН	10-500	100-1000
Пироузум кислота	СН ₃ СОСООН	15-40	15-70
α-кетоглутар кислота	СООН-(СН ₂) ₂ -СО-СООН	10-40	10-40
Мезоксал кислота	СООН-СО-СООН	асари	асари

Глиоксал кислота СОН-СООН қиёмсимон суюқлик ёки призмасимон кристаллар. Сувда яхши эрийди. Ғўр узумда сезиларли миқдорда (200 мг/л) бўлиши аниқланган. Пишиб етилган узумда унинг миқдори кўпи билан 10 мг/л бўлади. А.К.Родопуло маълумотларига кўра глиоксал кислота вино кислотанинг темир иштирокида кучли оксидланиши натижасида ёки диоксифумар кислотанинг оксалат кислотага айланишида ҳосил бўлади.

Глюкурон кислота. Етилган тоза узумда ундан тайёрланган шаробда бу кислота асаридан то 10 мг/л гача бўлади. Ботритис цинереа билан касалланган узум шарбатида ва шу узумдан тайёрланган шаробда 1,3 г/л гача глюкурон кислота бўлиши аниқланган. Кислота миқдорининг бундай кўпайиши гюкозанинг замбуруғ ферментлари таъсирида оксидланиши туфайлидир, деб ҳисобланади.



Галактурон кислота. Кристалл модда, узум ҳамда шаробдаги пектин моддалар таркибига киради. Пектин моддалар таркибига кирадиган галактурон кислотанинг метил эфирлари шаробда метил спиртнинг тўпланиш манбаи бўлиши мумкин. Бошқа урон кислоталар билан биргаликда ўсимликларнинг тўқималарида



галактозанинг оксидланишидан ҳосил бўлади. Узум шарбатида галактурон кислотанинг миқдори 10-500 мг/л, шаробда 100-1000 мг/л бўлади.

Пироузум кислота $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$. Моддалар алмашинувининг нормал маҳсулоти. Рангсиз суюқлик, сув, спирт ва эфир билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Узумда 40 мг/л гача, шаробларда 70 мг/л гача бўлади.

α -кетоглютар кислота $\text{COOH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Глютамин кислотадан, шунингдек, Кребс цикли орқали ҳосил бўлади. И.А.Егоров ва И.Борисова шампан шаробида 15-40 мг/л миқдорда α -кетоглютар кислота бўлишини аниқладилар. Н.Блуин ва Ж.Пейно маълумотларига кўра француз шаробларида унинг миқдори кенг чегарада (2-341 мг/л) ўзгариб туради.

Мезоксал кислота COOH-CO-COOH моддалар алмашинувининг нормал маҳсулоти. Узум ва шаробда унинг асари топилган. Вино кислота оксидланганида ҳосил бўлади.

ОРГАНИК КИСЛОТАЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Шароб актив кислоталилиги (рН) 2,5 дан 3,7 гача ўзгариб туради. У шароб таркибидаги этил спирти билан биргаликда шаробни бактериялар таъсирида бузилишидан сақлайди. Оксидланиш реакцияларининг тез ёки секин содир бўлишида шаробнинг кислоталилиги катта аҳамиятга эга. Шаробнинг муҳити каби кислотали муҳитда оксидланиш жараёнлари нейтрал-ишқорий муҳитдагига қараганда анча секин кетади. Кислотали муҳитда икки валентли темирнинг оксидланиб уч валентли темирга айланиши жуда суст боради, бу эса темир қассни вужудга келтирувчи темир танатлари ҳосил бўлишига тўсқинлик қилади. Кислоталиликнинг юқори бўлиши шаробга феррофосфатли лойқаланишларга қарши барқарорлик бахш этади. Титрланадиган кислоталилик қанча юқори ва шаробда темир ва фосфор қанча кам бўлса, у феррофосфатли лойқаланишга шунча барқарор бўлади. Шароб ишлаб чиқаришда узумнинг актив кислоталилигининг муҳим аҳамияти бор. рН нинг кичик (2,9-3,2) қийматларида оксидловчи ферментлар (о-дифенолоксидаза, пероксидаза ва аскорбат оксидаза) активлиги кам бўлади. Шу сабабли узумга ишлов беришда ва узум шарбати олишда оксидланиш жараёнлари сустроқ кетади, натижада шароб кам оксидланган бўлади.

М.А.Герасимов, В.З.Гваладзе, Н.М.Сисакян ва бошқаларнинг ишларида шу ҳол аниқландики, узум шарбати ва шаробда актив кислоталилик рН билан титрланадиган кислоталилик орасида боғлиқлик йўқ экан.

Шаробнинг актив кислоталилиги ва ишқорийлиги H^+ ва OH^- ионлар борлиги туфайлидир, шу сабабли биологик муҳитларда кислоталилик ва ишқорийлик pH воситасида, яъни водород ионлари концентрациясининг манфий логарифми билан белгиланади.

Кислотанинг кучи унинг диссоциланиш константасига қараб баҳоланади ва K ҳарфи билан белгиланади. Узум шарбати ва шаробдаги органик кислоталар диссоциланиш константасига қараб қуйидагича бўлади: вино кислота ($K=1,3 \cdot 10^{-3}$), лимон кислота ($K=8,4 \cdot 10^{-4}$), олма кислота ($K=3,95 \cdot 10^{-4}$), қаҳрабо кислота ($K=7,4 \cdot 10^{-5}$), сут кислота ($K=1,4 \cdot 10^{-4}$), сирка кислота ($K=1,8 \cdot 10^{-5}$). Бу маълумотлардан кўриниб турибдики, энг кучли кислоталар вино ва лимон кислоталардир.

Органик кислоталар шароб таъмини белгиловчи энг муҳим моддалардан биридир – улар шаробнинг кислоталилигини белгилайди. Баъзи органик кислоталарнинг ўзига хос таъми ва ҳиди бўлади. Масалан, лимон кислота шаробга янги тайёрланганлик, тозалик хусусиятларини беради, қаҳрабо кислотанинг эса ўзига хос шўр-аччиқ таъми бўлади. Шаробда олма кислота миқдори кўп бўлганда шароб ғўр узумдан тайёрланганга ўхшаш таъмли бўлади. Буферлик ҳосил қилишда K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ионлари кўпроқ иштирок этади. Шампан шаробларда кислотали уйғунлик шакар ва карбонат ангидрид миқдори билан тартибга солинади. Кислоталар эритмасига шакар қўшилганда нордон таъм камаяди, этил спирт шаробнинг нордон таъмини шакарга қараганда ҳам кўпроқ сусайтириб юборади. Этил спирт кислоталарнинг диссоциланишини камайтиради. Сифатли маҳсулот олиш учун узумни йиғиб олиш вақтини тўғри аниқлаш муҳимдир, бунда шакар билан кислоталилик миқдори технологик етилганликнинг асосий кўрсаткичлари ҳисобланади. Шакар миқдорининг 1 л даги граммларда ифодаланган умумий кислоталиликка нисбати глюкоацидиметрик кўрсаткич дейилади. Глюкоацидиметрик кўрсаткич узумнинг етилиш индекси ҳисобланади (Н.Н.Простосердов). Бу кўрсаткич турли типдаги шароблар олиш учун зарурий узум йиғиш вақтини белгилайди. Нордон шароблар тайёрлаш учун глюкоацидиметрик кўрсаткич 25 га, десерт шароблар тайёрлаш учун 35 га, шампан шароблари учун 20 га тенг бўлиши керак.

Вино ачитқилари гўё муҳитнинг кислоталилигини ростлаб туради. Кислоталилиги юқори бўлган шароб шарбатда олма кислотанинг миқдори кўп бўлса, улар шаробга “ғўр кислоталилик” дейиладиган ўткир таъм беради. Бижғиш жараёнида олма кислота миқдори камаяди (1,2 г/л га), паст кислоталиликда эса фақат 0,5 г/л га камаяди, ҳолос. Кислоталилиги камроқ бўлган узум шарбатида кислоталилиги юқори бўлган шарбатдагига қараганда сут кислота кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади. А.К.Родопуло шаробнинг таъми асосан вино кислотанинг олма кислотага нисбатига боғлиқ эканлигини кўрсатиб берди. Бу кислоталарнинг нисбати 2 ва ундан кам бўлса, шароб бир-бирига мос келмайдиган нордон

таъмли бўлади. Вино кислотанинг олма кислотага нисбати 3 ва ундан юқори бўлганда энг яхши таъмли шароб олинади. Ўзбекистон шароитида узумнинг техник етилиш вақтига келиб олма кислотанинг миқдори оксидланиш ҳисобига камаяди ва вино кислотанинг олма кислотага нисбати 3 га яқинлашади.

Агар шаробнинг кислоталилиги етарли бўлмаса шароб “таъмсиз” бўлиб қолади. Шаробда кислоталарнинг, айниқса, олма кислотанинг миқдори ортиб кетиши шаробни ўткир, нордон таъмли қилиб қўяди. Шаробчилик амалиётида шаробга озгина кислота қўшиш усули ҳам, шарбатлар ва шароблар кислоталилигини камайтириш усули ҳам қўлланилади. Бу жараёнлар турли мамлакатларда турлича амалга оширилади.

Учувчан кислоталар миқдорини ошиқ бўлса, сифатига ёмон таъсир этади. У шароблар таъмини ўткир қилиб юборади (штих) ва айниган шаробга ўхшатиб қўяди. Шу сабабли барча мамлакатларда шаробдаги учувчан кислоталар миқдорининг рухсат этиладиган чегара нормалари белгиланган. Уларнинг миқдорини шаробга бижғиётган шарбат қўшиш ёки херес ачитқилар пардаси остида сақлаш орқали камайтириш мумкин. Шаробларнинг кислоталилиги уларнинг барқарорлигига таъсир этади. Кислоталилиги анча юқори бўлган шаробларда темир касс, феррофосфатли ва коллоидли лойқаланишлар ҳосил бўлиш эҳтимоли кам бўлади.

Қизил шароблар рангининг ёрқинлиги антоцианлар миқдоригагина боғлиқ бўлиб қолмай, балки муҳит рН ига тесқари боғлиқликда бўлади. Шаробнинг рН қанча кам бўлса, унинг ранг ёрқинлиги шунча юқори бўлади. Шароб етилганда ва эскирганда антоцианларнинг ўзгариш жараёнлари бошланади. Шаробнинг рН ини пасайтириш орқали буёқларнинг ўзгаришини камайтириш мумкин ва уларнинг рангини барқарорлаштириш, уларнинг сақлаб қўйилганда жигарранг тусга кириши ва ранг ёрқинлигининг пасайишига тўсқинлик қилиш мумкин. Органик кислоталардан оксалат, лимон, олма ва вино кислоталар антоцианларнинг оксидланиш ва рангсизланиш жараёнларига ингибитор каби таъсир этади. Органик кислоталар темир ва барқарор комплексларни куршаб олиши ва антоцианларнинг оксидланиш катализаторлари сифатидаги таъсирини чеклаб қўйиши мумкин. Органик кислоталарнинг ўзигина эмас, балки уларнинг ўзгариш ва ўзаро таъсир этиш, масалан эфир ҳосил қилиш маҳсулотлари, органик кислоталарнинг ўзгариш маҳсулотлари ва вино кислота-нинг оксидланиши шаробнинг етилишида муҳим аҳамиятга эга бўлади.

3-БОБ. УЗУМ ВА ШАРОБ ТАРКИБИДАГИ ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИ

Фенол бирикмаларининг ҳосил бўлиши ўсимлик хужайрасининг ўзига хос хусусиятларидан биридир. Ток одам овқатига фенол бирикмаларини етказиб берадиган асосий мева-экинлардан бири ҳисобланади.

Шароблардаги фенол моддалари сифат ва миқдорий жиҳатдан ўрганиш шаробларнинг оксидланиш, қўнғир тусга кириш жараёнларини, шунингдек, шаробларга ишлов беришда ва уларни етилтиришда рангининг барқарорлигини сақлаш жараёнларини тушуниш ҳамда бошқариш учун зарур. Молекуласида битта, иккита ва ундан кўп гидроксил группали ароматик бензол ядроси бор моддалар фенол моддалар дейилади. Фенол моддаларнинг табиатда турли-туманлиги, улар тузилишининг мураккаблиги ва уларни ўсимликлардан ажратиш олишда ўзгарувчанлиги бу бирикмаларни ўрганишни қийинлаштиради.

Ҳозирги кунда мингдан ортиқ фенол бирикмалар маълум. Улар турли-туман бўлиб, ўсимликларда мономер, олигомер ва полимер бирикмалар ҳолида учрайди.

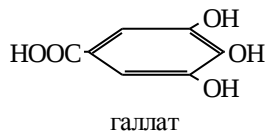
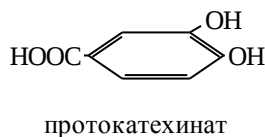
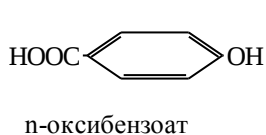
МОНОМЕР ФЕНОЛ БИРИКМАЛАР

Биогенетик принцип нуктаи назаридан фенол бирикмалар C_6-C_1 қатори бирикмалари, C_6-C_3 қатори бирикмалари ва $C_6-C_3-C_6$ қатори бирикмаларига бўлинади (Н.М.Запрометов). Бошқа фенол бирикмаларнинг кўпчилиги ана шу асосий структуралардан иккиламчи реакциялар (этерификациялаш, гликозиллаш, ациллаш, метиллаш, β -оксидланиш, декарбоксиллаш, оксидланиш конденсацияси) йўли билан ҳосил бўлади.

C_6-C_1 қаторидаги бирикмалар энг оддий фенол бирикмалар бўлиб, ароматик кислоталардан иборат. Бензой ва долчин кислоталар қаторига оид ароматик кислоталар шаробларда жуда оз миқдорларда (мг/л); қизил шаробларда 50-100, оқ шаробларда 1-5 мг/л гача бўлади. Узум ва шаробдаги кўпчилик ароматик кислоталар бензол ядросида гидроксил бўлиб, улар фенолокси-кислоталар ҳисобланади.

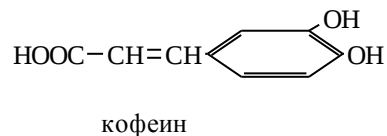
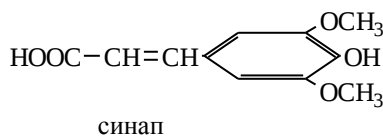
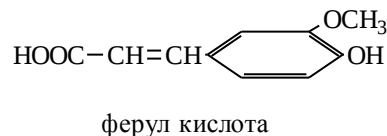
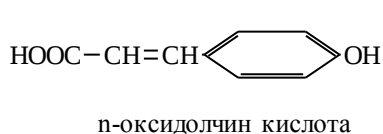
Фенол кислоталар қаттиқ кристалл моддалардир. Молекуласида битта фенол гидроксигрупуви бўлган фенол кислоталар сувда унча яхши эримайди. Гидроксил группалар сони ортиб бориши билан фенол кислоталарнинг эрувчанлиги кўпаяди. Фенол кислоталар кислоталар билан фенолларнинг кимёвий хоссаларини ўзида мужассамлаштирган бўлади. Фенол гидроксигрупуви ҳисобига улар кислоталар билан мураккаб эфирлар, спиртлар билан эса

оддий эфирлар ҳосил қилади. Феноллар сингари темир хлорид билан яшил рангли эритмалар ҳосил қилади. C₆-C₁ қатори бирикмаларга қуйидаги кислоталар киради:

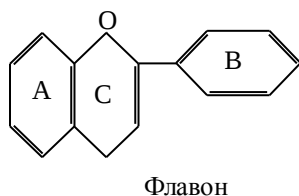


Оксибензой кислоталар узум ва шароб таркибида одатда боғланган шаклда бўлади ва гидролизда ажралиб чиқади.

C₆-C₃ қатори бирикмалари оксидолчин кислоталар ва кумаринлар группачаларига бўлинади. Бу кислоталар ҳам эркин ва боғланган ҳолда узум ҳамда шароб таркибида топишган:

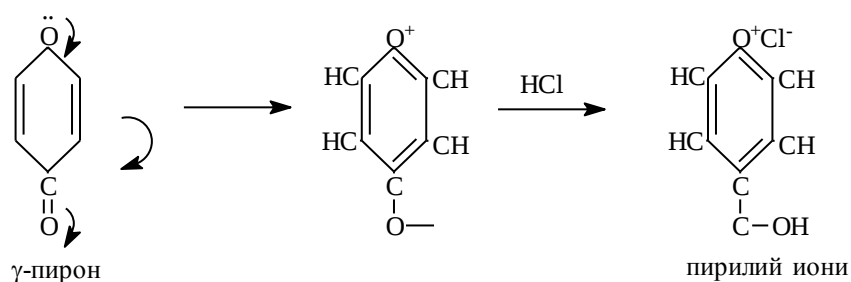


C₆-C₃-C₆ қатор бирикмалари айниқса турли-тумандир. Шу группага кирадиган фенол бирикмалар флавоноидлар дейилади. Флавоноидларни флавооннинг ҳосилалари сифатида қараш мумкин.



Флавоон грекчадан олинган сўз бўлиб, оч сариқ деган маънони англатади. Флавоон молекуласи иккита бензол ядроси (А ва В) билан битта гетероциклик кислородли радикал γ – пирон ҳалқасидан (С) таркиб топган.

Радикал γ-пирон эркин ҳолда олинмаган, унинг ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Ҳозирги тасаввурларга кўра γ-пирон молекуласида электрон зичлик қуйидагича тақсимланган:



Кислота кўшилганда унинг протони диполнинг манфий учига (кутбига) бирикади ва барча система мусбат зарядли пирилий ионига айланиб қолади. Қизил пигментлар – антоцианлар таркибидаги пирон ҳалқа (С) пирилий иони ҳисобланади. Флавоноларда – сарик пигментларда пирон ядроси (С) пирон радикали ҳисобланади.

Флавоноидларнинг табиатда кенг тарқалган ва турли-туманлигига сабаб гетероциклда асимметрик углерод атомларининг борлиги, А ва В ароматик ядроларнинг ҳар хил гидроксилланиши, метоксилланиши, гликозилланиши ва ацилланишидир.

Узум ва шароблардаги фенол бирикмаларни текшириш бошланганига ҳали кўп вақт бўлгани йўқ (Н.М.Сисакян ва б. 1948, С.В.Дурмишидзе 1955, Г.Г.Волуйко 1969). Бу олимларнинг тадқиқот натижалари ниҳоятда муҳим бирикмалар гуруҳининг таркиби ва хоссалари ҳақидаги тасаввурларни анча кенгайтирди. 6-жадвалда узум ва шаробдаги фенол бирикмаларнинг асосий группалари миқдори З.Н.Кишковский, И.М.Скурихин, 1976 маълумотлари асосида келтирилган.

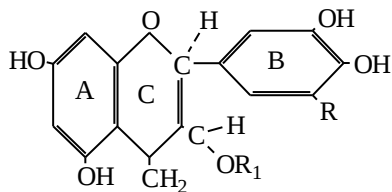
6-жадвал

Бирикмаларнинг номи	Оқ	Қизил	Оқ	Қизил
	узумдаги		шаробдаги	
	фенол бирикмаларнинг микдори, мг/л			
Катехинлар	500-2000	500-4000	200	500
Лейкоантоцианидинлар	20-100	20-1000	100	10-200
Антоцианлар	-	300-2000	-	500
Флавоноллар	10-40	100-200	5-10	5-10
Флавонолар	1-10	100-200	1-5	1-10
Танинлар ва бошқа флавоноидларнинг полимерланиш маҳсулотлари	50-300	50-1000	100-1500	1000-5000

Углерод фрагменти (С) нинг оксидланиши ва қайтарилишига қараб фенол бирикмаларнинг турли хил группачалари ҳосил бўлади; булар катехинлар, лейкоантоцианидинлар, антоцианлар, флавоноллар ва флавонолардир.

КАТЕХИНЛАР

Оксидланиш ёки қайтарилиш натижасида флавоноидларнинг бир группаси бошқа группасига айланиб туради. Катехинлар флавоноидларнинг энг кўп қайтарилган ҳосилалари ҳисобланади. Катехинлар, лейкоантоцианидинлар, флавононлар рангсиз моддалар бўлиб, оксидланиш ва қайтарилишга осон учрайди. Катехинларнинг кимёвий формуласи қуйидагича:



Катехин ($R=R_1=H$)

Галлокатехин ($R=OH$; $R_1=H$)

Катехингаллат ($R=H$; $R_1=галлоид$)

Галлокатехингаллат ($R=OH$; $R_1=галлоид$)

Катехин молекуласида иккита асимметрик углерод атоми бўлади (C_2 ва C_3). Шу сабабли катехинларнинг ҳар бирининг 4 изомери ва иккита рацемати бўлади. Катехиннинг қуйидаги изомерлари маълум: (+) – катехин, (-) – катехин, +(эпикатехин), (-) – эпикатехин, ($\pm$) катехин, ($\pm$)-эпикатехин.

Катехин рангсиз кристалл моддалар бўлиб, бошқа флавоноидлардан фарқли равишда улар глюкозидлар ҳосил қилмайди. Уларга ҳос бўлган хусусият гидроксил группанинг ацилланиши ва C_3 -атомида галл эфирлари ҳосил қилишдир.

Лейкоантоцианидинлар сингари катехинлар ҳам конденсирланган (туташ) қатордаги ошловчи моддалар ҳосил бўлиш манбаи ҳисобланади. Улар спиртда, ацетонда, эфирда яхши эрийди, лекин хлороформда, бензинда эримайди. Ана шу хусусиятларга асосланиб фенол моддаларни ўсимликлардан ажратиб олинадилар ва сувсиз хлороформ таъсир эттириб чўктирилади. Фенол моддалар темир хлорид билан яшил ранг, ванилин ва концентратланган хлорид кислота билан – қизил, темир сульфат ва сегнет тузи билан – кўк ранг ҳосил қилади.

Катехинлар қўрғошин ацетат таъсирида чўқади, лекин суялтирилган эритмаларда чарм кукуни ва желатина таъсирида амалда чўкмайди. Ошловчи моддалар умумий препаратининг молекуляр массаси узум пишиш даврининг бошланишида 450 дан 500 гача, физиологик етилган вақтида 500 дан катта бўлади. Бунда катехинлар оксидланиб, кейин конденсатланса керак. А.Л.Курсанов маълумотларига кўра катехинлар ферментатив ва аутооксидли оксидланишининг турли хил механизмлари бор. Аутооксидланишда (ўз-ўзидан оксидланишда) айниқса, галл кислотали катехинлардан анчагина карбонат ангидрид ажралаб чиқиши кузатилади. Катехинлар осон оксидланади, айниқса, О-дифенолоксидаза ва пероксидаза таъсирида тез оксидланади. Оксидланиш тезлиги ва катехинлар оксидланиш маҳсулотларининг тузилиши муҳит рН ига боғлиқ. Муҳитда рН 2 дан кам бўлса, катехинлар

оч рангли ва пирогалл ҳамда флороглюцин ядроли димерлар ҳосил қилади, рН 4 дан 8 гача бўлганда катехиннинг аутооксидланишида қизил рангли флавофенлар ҳосил бўлади, рН 8 дан юқори бўлганда катехинларнинг аутооксидланиши натижасида меланинлар ёки гуммин кислоталар типигаги бирикмалар ҳосил бўлади. Шаробнинг рН 2,7 дан 4,5 гача бўлиши ва ундан юқори бўлмаслиги сабабли шаробда меланинлар, флавофенлар топилмаган.

О-дифенолоксидаза таъсир эттирилганда биринчи навбатда о-гидрооксикатехинлар эмас, балки галлокатехинлар оксидланади. Катехинларнинг оксидланиш жараёнида пирон ҳалқа очилади, димерлар, полимерлар ҳосил бўлади. Адабиётда келтирилган маълумотларга кўра шаробдаги ошловчи моддаларнинг асосий миқдори молекуляр массаси юқори бўлган, оксил билан боғланган кучли полимерланган фенол бирикмалардан таркиб топади. Бу катехинлар ишқор таъсирида гидролизланишда ажралиб чиқади. Узумнинг етилиш жараёнида ишқорда эрийдиган катехинлар миқдори ортади. З.М.Кишковский маълумотларига кўра узум ва шаробда катехинлар таркиби 7-жадвалда келтирилган.

7-жадвал.

Катехинларнинг номи	Узумдаги	Шаробдаги
	Катехинлар миқдори, мг/л	
(+) – катехин	50-1000	200 гача
(-) – эпикатехин	30-500	100 гача
(-) – галлокатехин	250-2000	200 гача
(+) – эпикатехингаллат	40-500	150 гача

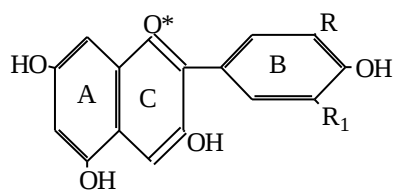
Адабиётда баъзан узум билан шароб рацемик катехинлар: (±)-катехин, (±)-галлокатехин ва бошқалар борлиги ҳақида маълумотлар учрайди. Лекин биологик йўл билан рацематлар ҳосил бўлиш эҳтимоллиги камроқ. Рацематлар оптик фаол шаклларнинг ажралиб чиқиш жараёнида ҳосил бўлса керак. Пишган узумдаги катехинлар орасида доимо (-)-галлокатехин кўп бўлади, у катехинлар йиғиндисининг 50%-ни ташкил этади. (+)-катехин ва (-) эпикатехин умумий катехинларнинг 15-20% гача, (+)-эпикатехингаллат 15% гача миқдорида топилган. Узум етилган сари катехинларнинг умумий миқдори ортиб боради ва пища бошлаганида максимал миқдорга етади. Кейинчалик узумнинг юмшоқ қисмида (этида) катехинларнинг миқдори камаёди, қаттиқ қисмларида – уруғ, мевапояларида ва пўстларида қисман кўпаяди. Лекин бу камайиш катехинларнинг ўсимликнинг бошқа органларига ўтиши билан боғлиқ эмас, чунки улар инерт метаболитлардир. Уруғларида ва пўстида катехинлар анча кўплиги, уруғларда (+)-катехин ҳамда (-) эпикатехин, пўстида эса (+)-катехин ва (-)-галлокатехин кўп бўлиши кўрсатиб ўтилган. С.В.Дурмишидзе ва бошқалар нишонланган

атомлар ёрдамида шуни кўрсатдиларки, узум етилиш даврида C^{14} (+) катехин метаболизм маҳсулотларига айланади. Бу маҳсулотлар органик кислоталарнинг асосий группалари, шунингдек, углеводлар ва аминокислоталарга қўшилади.

Янги тайёрланган шаробларда катехинлардан (+)-катехин 40% гача миқдорда бўлади. Шаробда (+)-катехиннинг кўп бўлиши унинг (-)-галлокатехинга қараганда оксидланиб ўзгариш жараёнларига анча барқарорлиги туфайлидир. Оқ ва қизил француз шаробларида 3-4 йил сақланганида, Рибери-Гайон маълумотларига қараганда, эркин катехинлар топилмаган. Катехинлар хусусан (-)-галлаткатехин ва (+)-катехин ҳамда катехинларнинг конденсатланиш маҳсулотлари Р-витамин таъсирига эга. С.В.Дурмишидзе, В.Н.Букин маълумотларига кўра таркибида 600 мг/л гача катехинлар ва уларнинг полимерланиш маҳсулотлари бўладиган шаробнинг Р-витиминли таъсири энг юқори бўлади.

АНТОЦИАНЛАР

Антоцианлар табиатда кенг тарқалган, улар ўсимликларнинг асосий бўёқ моддалари ҳисобланиб, баргларга, гулига, меваларига пуштидан тортиб, кора-гунафшагача турли-туман ранг ва тус беради. Антоцианларнинг тузилишини биринчи бўлиб немис олими Р.Вилштеттер (1913) ўрганган. Антоцианлар тузилишига кўра конденсирланган (туташ) система бўлиб, ароматик А ва В ядролар ҳамда пирилий ионидан ташкил топган. Ўсимлик хужайраларида антоцианлар глюкозидлар шаклида бўлади, деб тахмин қилинади. Адабиётда антоцианидинлар глюкозидлари антоцианлар номини сақлаб қолган, глюкозидлар эса шакарлардан ҳосил қилинган ном билан аталади. Масалан, глюкоза – глюкозид, рамноза – рамнозид дейилади ва ҳ.к. Уларнинг асосий аглюконлари қуйидагилардир:

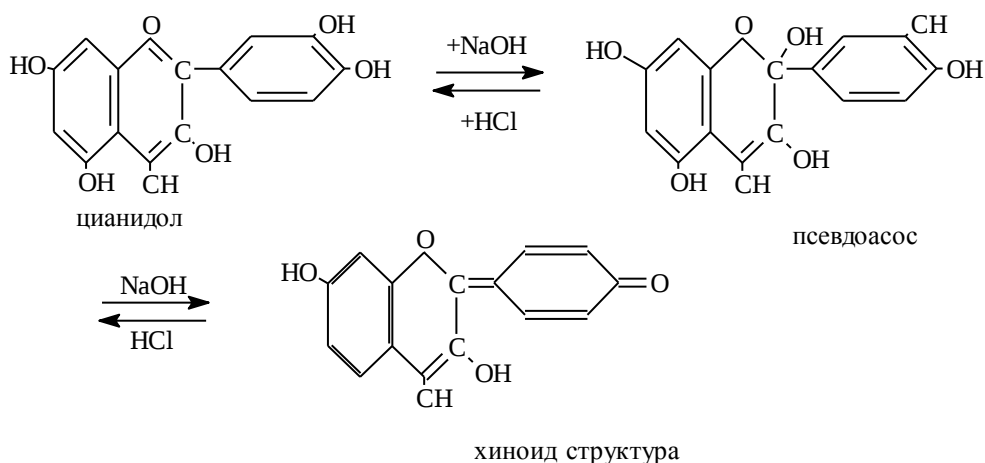


пеларонидин (пеларгонидол) $R=R_1=H$; цианидин (цианидол) $R=OH$; $R_1=H$; пеонидин (пеонидол) $R=H$; $R_1=OCH_3$; делфинидин (делфинидол) $R=R_1=OH$; петунидин (петунидол) $R=OH$, $R_1=OCH_3$; малвидин (малвидол) $R=R_1=OCH_3$.

Табиий антоцианларнинг кўп сонли эканлиги аглюконларнинг турли-туманлиги билан бирга шакар қолдиқларининг жуда хилма-хиллиги туфайлидир. Антоцианлар молекуласига кирадиган шакарлардан энг кўп учрайдигани глюкоза, камроқ арабиноза, рамноза, галактоза учрайди.

Ҳозирги вақтда антоцианидинлар ароматик кислоталар (п-оксидолчин кислота, п-оксибензой, п-кумар, кофе кислоталар), шунингдек, алифатик кислоталар (малон кислота) билан пухта бирикиши мумкинлиги аниқланган. Битта антоцианидиннинг ўзи бир неча ацилланган пигментлар ҳосил қилиши мумкин, улар бир-биридан боғланган кислотанинг табиати ёки унинг миқдори билан фарқ қилади. Антоцианлар рангининг хилма-хиллиги пирилий ионининг тўйинмаганлигига ва ўсимликларда ҳар хил ионлар билан турли ранга бўялган комплекслар ҳосил қилиш хусусиятига боғлиқ. Пирилий иони Мо билан гунафша, Fe билан қўқ, Ni ва Cu билан оқ ранг ҳосил қилади.

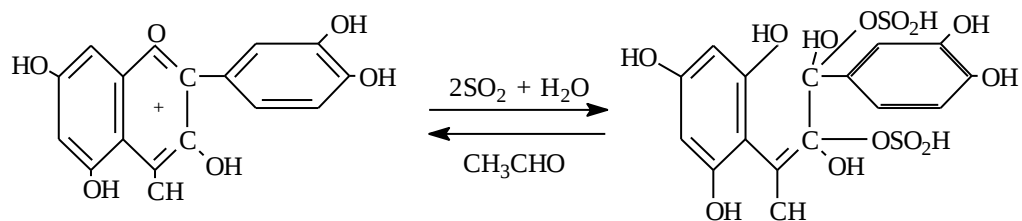
Антоцианлар рангига муҳитнинг pH-и таъсир этади. Бунга сабаб шуки, улар муҳитнинг pH-и қандай бўлишига қараб псевдоасослар ёки хиноид формалар ҳосил қиладилар:



Цианидол кислотали муҳитда қизил рангли бўлади, кучсиз кислотали муҳитда pH катталашиши билан ранг сусаяди, агар муҳитга озроқ кислота қўшилса глюкозидлар бўлганда қизил ранг яна пайдо бўлади. Ишқор яна қўшилганда нейтрал ёки ишқорий муҳитда эритманинг рангги ҳаворанг тусга айланади. Кучли ишқорий муҳитда яшил рангли фенолятлар ҳосил бўлади. Бу ҳодиса шаробчиликда муҳим аҳамиятга эга. Псевдоасослар ҳосил бўлиши қизил шаробларнинг pH ига боғлиқ равишда рангининг тўқлашишига сабаб бўлади.

Қизил шароблар сульфитланганида улар рангининг тўқлик даражаси камайиши маълум. Бунга сабаб шуки, антоцианлар псевдоасослар ҳосил қилиш хусусиятига эга. Бу қайтар ҳодисадир. Масалан, агар рангсизлантирилган шаробга сирка алдегид қўшилса, у яна рангли бўлиб қолади. Маълумки, сульфит кислота сирка алдегид билан боғланади ва алдегидсульфит кислотани ҳосил қилади.

П.Риборо-Гайон антоцианларда сулфит кислота таъсирида қуйдагича структура ўзгаришлари бўлишини кўрсатди:



Қизил навли узумларда антоцианидинлар моно ва диглюкозидлар ҳолида бўлади. Уларнинг умумий сони 17 гача етиши ва ундан кўп бўлиши мумкин.

Узум ва шаробнинг Европа навларида ва америка дурагайларида антоциан глюкозидларининг миқдори 8-жадвалда келтирилган.

8-жадвал.

Узум ва шаробнинг антоцианлари	Антоцианларнинг миқдори, мг/л			
	узумнинг европа навлари	шу узум навларидан олинган шаробларда	узумнинг дурагай ва америка навларида	шу навлар- дан олинган шаробларда
Цианидол моноглюкозид	10-400	100	1000	200
Цианидол диглюкозид	10-50	10	100	20
Пеонидол моноглюкозид	50-800	200	300	50
Пеонидол диглюкозид	0-20	5	500	100
Делфинидол моноглюкозид	50-400	100	1000	200
Делфинидол диглюкозид	0-20	-	600	100
Петунидол моноглюкозид	50-400	100	100-500	100
Петунидол диглюкозид	0-10	-	200 гача	50
Малвидол моноглюкозид	0-1000	200	300-1200	300
Малвидол диглюкозид	0-200	50	800 гача	200

Узумнинг европа навларида учрайдиган диглюкозидлар миқдори антоцианлар умумий миқдорининг 15% дан ошмайди. Диглюкозидлар моноглюкозидларга қараганда рангсизланишга қаршилик хоссаси анча кучли бўлади, лекин диглюкозидлар оксидланиш натижасида жигарранг тусга киришга анча мойилдир.

Таниннинг иштирок этиши антоцианларни ултрабинафша нурлар таъсирида парчаланишдан муҳофаза қилади. Г.Г.Волуйко Саперави узуми уруғи ва пўстидан олинган энотанин препаратининг қизил шаробларда ранг пайдо бўлиши ва унинг барқарорлигига таъсирини текширди. Олинган натижалар узумдаги танин ва унинг компонентлари янги

тайёрланган қизил шаробларда ранг пайдо бўлишида иштирок этади, деб ҳисоблашга асос бўлди. Рангнинг тўқлашувида, муаллифнинг фикрига қараганда танин копигмент ролини ўйнайди, яъни катехинлар ва лейкоантоцианлар антоцианидинлар билан шаробларнинг ярқираган ёқут рангини кучайтирувчи комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бу олинган натижалар қизил шароблар ишлаб чиқариш технологияси учун муҳим амалий аҳамиятга эга.

Узум етилиш даврида антоцианлар миқдори узлуксиз кўпайиб боради. Узумдаги антоцианлар миқдори фотосинтез энергиясига боғлиқ, шу сабабли ток баргларида ёруғлик нури тушиш интенсивлиги антоцианлар ҳосил бўлиш ва меваларга ранг кириш тезлигига таъсир этади. Антоцианларнинг таркиби узумнинг навига ва унинг қаерда ўстирилишига боғлиқ. Узумнинг баъзи навларида антоцианлар пўстида ҳам, юмшоқ этида ҳам тўпланади (рангдор навларда), кўпчилик навларида эса фақат пўстида бўлади. Узум пўстида антоцианлар миқдори узум яхши пишган вақтда навига қараб пўстнинг қуруқ массасига нисбатан 3% дан (кабернда) 6% гача (саперавида), этида 0 дан 500 мг/дм³ гача бўлади. Узумда антоцианларнинг технологик захираси уларнинг умумий миқдоридан 32% ни ташкил этади ва 600 мг/дм³ га тенг. Бижғиш жараёнида пўстлоқдан узумдаги антоцианларнинг 50% га яқин миқдори шаробга ўтади, пўстлоқ қиздирилганда эса 90% гача ўтади. Шаробларни етилтириш жараёнида антоцианларнинг миқдори камаяди. Шаробни етилтириш жараёнида антоцианлар жуда хилма-хил йўл билан бошқа моддаларга айланади. Антоцианларнинг оксидланиши улар ўзгаришининг асосий йўлидир. Бундай ўзгариш аутооксидланиш, ферментатив, микробиологик ва бошқа йўллар билан содир бўлиши мумкин.

Оксидланган маҳсулотлар осон полимерланади ва кўнғир рангли эримайдиган чўкмалар ҳосил қилади. Антоцианлар кўпинча алдегидлар билан конденсатланади. Шароб 2-3 йил сақлангандан кейин унда эркин антоцианлар деярли қолмайди. Сақлаб етилтириш жараёнида қизил шароблар рангида фенол моддалар конденсатланишининг жигарранг-қизил маҳсулотлари тобора кўпроқ иштирок этади.

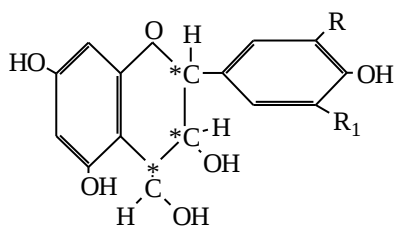
Бифлавоноидлар дейиладиган флавоноид табиатли моддаларнинг биологик таъсири (Р витаминли фаоллиги) илгаридан маълум (Сент-Дьёрди). Улар қон томирлари деворларининг резистентлигини оширади ва ҳайвон аъзоларида аскорбин кислота тўплаш хусусиятига эга. С.В.Дурмишидзе (1955) шароб катехинлари Р-витаминли фаолликка эга эканлигини кўрсатди. Бундай яққол ифодаланган фаоллик антоцианларда аниқланмади. Лекин Струа, Бокучава, Волуйко ва бошқаларнинг ишларида (1971) Сапарави навли узум пўстидан ажратиб олинган антоциан комплексининг тирик организмга биологик фаол таъсир этиши аниқланган. Қизил узум пўстининг антоциан комплексининг Р-витаминли фаоллиги юқори эканлиги кўрсатиб берилган. Қизил узум антоциани кучли бактерицид таъсирига эга

эканлиги ҳам аниқланган. Масалан, малвидиннинг Коли бактерияларига нисбатан бактерицид таъсири карбол кислотанинг таъсиридан 33 марта кучлироқдир. Антоцианларнинг бактерицид хоссалари борлиги сабабли қизил шароблардан баъзан ошқозан касалликлари терапиясида фойдаланилади. Янги тайёрланган қизил шаробларнинг бактерицид хоссаси айниқса кучли бўлади.

ЛЕЙКОАНТОЦИАНИДИНЛАР

Узумдаги бу флавоноидлар бошқа флавоноидларга караганда камроқ текширилган. Лейкоантоцианидинларни ўрганишга доир дастлабки тадқиқотларни 1914 йилда М.С.Цвет ўтказган эди. М.С.Цвет лейкоантоцианидинлар оксидланганида тегишли антоцианлар ҳосил бўлишини кўрсатиб берди.

Лейкоантоцианидинлар ўсимликларда кенг тарқалган. Уларнинг тузилиши қуйидагича бўлиши аниқланган:



Лейкоантоцианидинлар молекуласида учта асимметрик углерод атоми (C_2 , C_3 , C_4) бўлади ва уларнинг ҳар бирини саккизта изомер ҳамда тўртта рацематлар билан кўрсатиш мумкин.

Оптик фаол, қутбланган нур текислигини чапга буради.

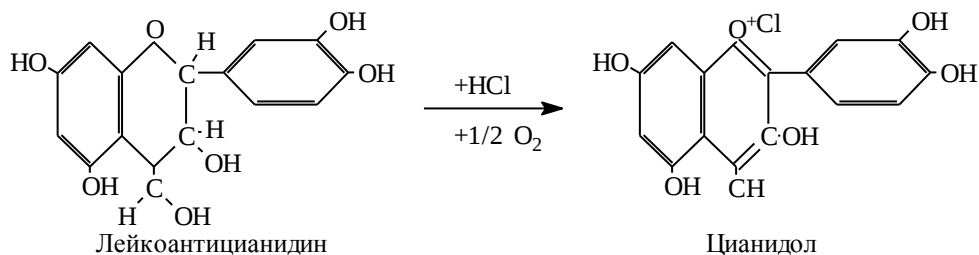
Лейкопеларгонидин (лейкопеларгонидол)

$R=R_1=H$

Лейкоцианидин (лейкоцианидол) $R=OH$, $R_1=H$

Лейкоделфинидин (лейкоделфинидол) $R=R_1=OH$

Лейкоантоцианидинлар аморф моддалар бўлиб, сувда, этанолда, ацетонда эрийди, катехинлардан диэтил эфирда эримаслиги билан фарқ қилади. Улар ҳам катехинлар сингари гликозилланмайди, галл эфирлар ҳам ҳосил қилмайди. Лейкоантоцианидинлар катехинларга нисбатан анча осон оксидланади. Лейкоантоцианидинларнинг асосий хоссаси кислород иштирокида минерал кислота таъсирида антоцианларга айланишидир, буни шундай кўрсатиш мумкин:



Лейкоантоцианидинлар чарм кукунига, шунингдек, нейлон кукунига осон адсорбиланади. Асослар таъсирида сариқ, концентрланган сульфат кислота таъсирида – қизил ранг ҳосил қилади. Кўрғошин тузлари таъсир эттирилганда чўкмага тушади.

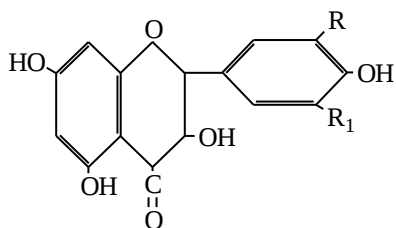
Узумнинг етилиш жараёнида лейкоантоцианидинлар, антоцианлар ва уларнинг глюкозидларининг микдори кўпаяди. Узумнинг етилиш даври бошланишида фенол моддалар аста-секин лейкоантоцианидинларга айлана бошлайди, сўнгра узум батамом пишганда лейкоантоцианидинлар бошқа фенол бирикмаларга айланади. Узумда ва шаробда лейкопеларгонидол ва лейкоделфинидол борлиги аниқланган. Улар пўстлокда ва уруғларида бўлади ҳамда олигомер ва полимер шаклларда иштирок этади. Одатда шаробда лейкоантоцианидинларнинг антоцианларга айланиши мумкин эмас, деб ҳисобланади. Лекин Г.Г.Волуйко, М.А.Бокучава ишларида янги тайёрланган нордон кизил шаробларда лейкоантоцианидинлар антоцианларга айланиши мумкинлиги кўрсатилган, бунда шаробларнинг ранги тўқлашади. Конденсирланган (туташ ҳалқали) лейкоантоцианидинларда бундай ўзгариш хусусияти йўқолади. Узумнинг таркибий қисмларида лейкоантоцианларнинг умумий микдорини аниқлашда М.А.Бокучава, Г.Г.Волуйко, З.М.Струа бу моддалар уруғда энг кўп, мевапояларда камроқ ва пўстида жуда кам бўлишини аниқладилар. Шиннининг бижғишида ва шароб ҳосил бўлишида лейкомолвидол ҳамда лейкопетунидол йўқолади. Бижғиш жараёнида лейкоантоцианидинларнинг 50 дан 91% гачаси полимерларниш натижасида ўзгаришга учрайди.

Ҳозирги вақтда оқ шаробларнинг оксидланиб, қўнғир тусга кириши лейкоантоцианидинларнинг оксидланиб конденсатланишига боғлиқ, деб ҳисоблайдилар. Оқ шаробларда конденсирланган лейкоантоцианидинлар миқдори 13,5-16 мг/л ни, кахетин усули билан тайёрланган шаробларда эса 54-96 мг/л ни ташкил этади. Шундай қилиб, оқ шаробларда лейкоантоцианидинлар қанча кўп бўлса, уларнинг оксидланиш ва қўнғир тусга киришга мойиллиги шунча кўп бўлади. Шу сабабли оқ шаробларга 2,5 г/л нейлон билан ишлов бериш тавсия этилади, бунда лейкоантоцианидинларнинг миқдори камаяди.

ФЛАВОНОЛЛАР

Флавоноллар сариқ пигментлар бўлиб, ўсимлик дунёсида кенг тарқалган. Тузилиш жиҳатидан флавонол молекуласи конденсирланган мураккаб система бўлиб, А ва В бензол ядролари ҳамда гетероциклик ядро – С дан, пирон радикалидан ташкил топган.

Флавонолнинг қуйидаги ҳосилалари маълум:



Кемпферол $R=R_1=H$

Кверцетин (кверцетол) $R=OH$; $R_1=H$

Мирицетин (мирицетол) $R=R_1=OH$

Флавонолар сариқ рангли бўлиб, ультрагунафша соҳасида – 250-270 нм ва 340-380 нм тўлқин узунликда иккита ёруғлик ютилиш максимумини ҳосил қилади. Флавонолар сувда яхши эримайди, спиртда яхши эрийди, темир хлорид билан яшил бўялиш ҳосил қилади. Табиатда асосан глюкозидлар ҳолида учрайди. Шакар қолдиғи углерод атомига C_3 ҳолатидагига, диглюкозидларда C_3 ва C_7 ҳолатдагиларга бирикади. Глюкозидларда шакарлардан глюкоза, рамноза ва рутиноза кўп учрайди. Фенил ядросининг гидроксиланиш ва метоксилланиш даражасига қараб, шунингдек, ацилланган ҳосилалар ҳосил бўлиши ҳисобига флавонолларнинг турли ҳосилалари вужудга келади. Узум ва шаробдаги флавоноллар миқдори 9-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўринади.

9-жадвал

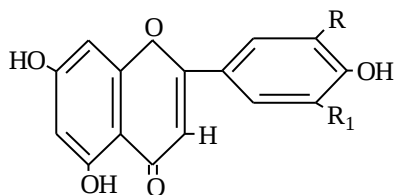
Флавоноллар	оқ	қизил	оқ	қизил
	узумдаги		шаробдаги	
	флавоноллар миқдори, мг/л			
Кемпферол, 3-моноглюкозид	0,5-2	1-20	-	1-5
Кверцетол-3-моноглюкозид	1-30	15-40	0,1-3	5-20
Мирицетол-3-моноглюкозид	-	5-15	-	1-10
Кверцетол-3 моноглюкуронозид	1-10	10-30	0,1-2	5-20

Флавоноллар узумда асосан глюкозидлар ҳолида учрайди, бундай ташқори улар катехинлар сифатида ацилланган ҳосилалар тарзида ҳам бўлиши мумкин. Риборо-Гайон қора узум пўстлоғидан тўртта флавоноллар глюкозидни ажратиб олди. Булар кемпферол – глюкозидлар умумий миқдоридан 5%, кверцетол – 50%, мирицетол – 15% ва кверцетол-моноглюкуронозид – 30%. Оқ узум пўстлоғида бу флавонол глюкозидлари камроқ

микдорда топилган. Европача технология бўйича тайёрланган оқ шаробларда флавоноллар топилмаган.

ФЛАВОНЛАР

Булар оч сариқ пигментлардир. Тузилиши қуйидагича:



Апигенин-(апигенол) $R=R_1=H$

Лютеолин (лютеонол) $R=H, R_1=OH$

Хризол $R=R_1=OH$.

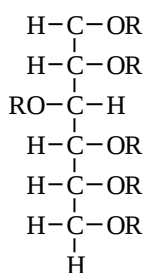
Флавонолар 240-270 нм ва 320-350 нм тўлқин узунлиқда иккита ютилиш максимумига эга бўлади.

Ўсимликларда аглюконлар ва глюкозидлар ҳолида учрайди, шакар қолдиқлари 7 ёки 5 ҳолатдаги

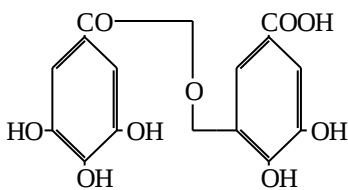
углерод атомига бириккан бўлади. Қўрғошин тузлари таъсирида чўктирилади. Сувда, спиртда ва суюлтирилган кислота ҳамда ишқорларда эрийди. Узумда глюкозидлар ҳолида хризол, апегинол ва лютеонол озроқ микдорларда топилган. Узум етилиш даврида ва шароб ишлаб чиқариш жараёнида флавоноларнинг бошқа бирикмаларга айланиши ҳақида маълумотлар йўқ.

ОЛИГОМЕР ВА ПОЛИМЕР ФЕНОЛ БИРИКМАЛАР

Олигомер фенол бирикмалар C_6-C_1 димерларни, дигалл кислота бирикмаларини, C_6-C_3 қатор бирикмаларини, оксидолчин спиртлар димерларини, флавоноид бирикмалар димерларини (масалан, лейкоантоцианидинлар ва катехинлар димерларини) ўз ичига олади. Катехинлар ва лейкоантоцианидинларнинг олигомер ҳосилалари проантоцианидинлар дейилади. Улар минерал кислоталар билан бирга қиздирилганда лейкоантоцианидин сингари рангли антоцианидоллар ҳосил қилади.



R-дигалл кислота радикали



Полимер фенол бирикмалар

Ўсимликларда ошловчи моддалар, лигнин, меланин каби ҳолида бўлади (М.Н.Запрометов). Ошловчи моддалар териларни ошлаб, кўнга айлантира оладиган фенол бирикмаларни бирлаштиради. Табiiй ошловчи моддаларнинг молекуляр массаси 1000-

5000 ни ташкил этади, унинг юқориги чегараси 20000 га тенг. Ошловчи моддалар икки гуруҳга бўлинади – гидролизланадиган ва гидролизланмайдиган (конденсирланган) ошловчи моддалар. Гидролизланадиган фенол моддалар фенолкарбон кислоталар билан шакарнинг полиэфирлари ҳисобланади ва улар суюлтирилган минерал кислоталар билан бирга қиздирилганда оддий моддаларга парчаланади.

Конденсирланган (туташ ҳалқали) ошловчи моддалар асосан катехинлар ва лейкоантоцианидинларнинг ҳосилаларидир. Уларнинг ҳосил бўлишида бошқа флавоноидлар анча кам иштирок этади (М.Н.Запрометов). Шаробдаги конденсирланган ошловчи моддалар гуруҳи шаробдан гелфилтрлаш йўли билан ажратиб олинган ва оксиллар, пектинлар ҳамда полисахаридлар билан бирикмалар ҳосил қила олади. Уларнинг молекуляр массаси 500-4000 ни ташкил этади. Демак, шаробчиликда қўлланиладиган шаробни ошловчи моддалар деган термин полимер фенол бирикмалар – конденсирланган катехинлар ва лейкоантоцианидинлар гуруҳига тегишлидир.

ТАНИНЛАР

П.Рибери-Гайон таърифига кўра узум ва шароб танинлари катехинлар ва лейкоантоцианидинларнинг 2 дан 10 тагача элементар молекулаларининг конденсатланишидан ҳосил бўладиган полимерлар аралашмасидан таркиб топган. Бу полимерлардан ҳар бири турлича хоссаларга эга, жумладан, уларнинг буриштирувчи таъми турлича бўлади. Шаробни сақлаш даврида танинларнинг тузилиши ўзгаради. Янги тайёрланган шароблардаги танинларнинг молекуляр массаси 500-800, узок сақланган шароблар танинларники 3000-4000 бўлади.

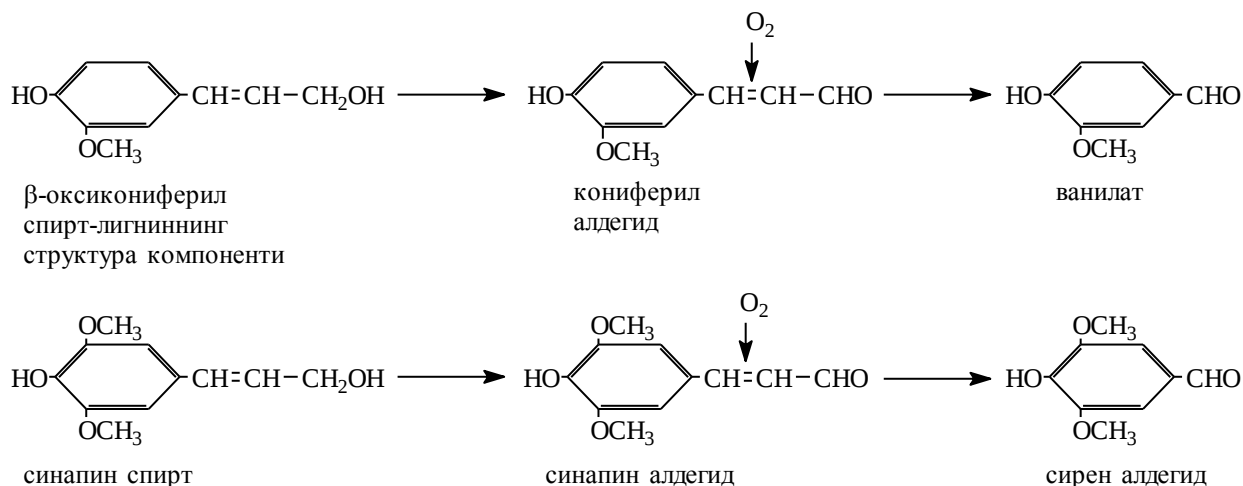
Танинлар қизил шаробларда ранг пайдо бўлиш жараёнида муҳим аҳамиятга эга; улар антоцианлардан фарқ қилиб, узумнинг қаттиқ қисмларига адсорбиаланмайди ва уларнинг миқдори шиннини мацерациялаш жараёнида ортиб боради. Ранги тиниқ бўлиши учун шаробга ишлов бериш жараёнида узум ва виноматериалдан антоцианлар ҳамда танинларни экстракцияларни ростлаб туриш зарур. Узум танини ачитқига ва шаробдаги бошқа баъзи микроорганизмларга ингибитор каби таъсир этади. Шаробнинг таъмини яхшилашда иштирок этади.

ЛИГНИН

Фенол хусусиятли мураккаб полимер, ўсимликларнинг хужайраларида бўлади. Ёғочга айланган ўсимлик хужайраларининг нақшин моддалари қаторига киради. Лигнин кимёвий жиҳатда хужайра деворларининг целлюлоза-пектин қобиғи билан боғланган ва асосан ўрта пластинкада тўпланган бўлади. Лигнин ўсимликларнинг таянч хужайраларини (ўсимлик танаси, поялари, кўп йиллик илдизларини) ҳосил қилади. турли йўл билан пайдо бўлган лигнинлар таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари жиҳатидан бир-биридан сезиларли даражада фарқ қилади. Игнабаргли дарахтлар, шу жумладан эман ва ток лигнини учун молекуласида кониферил ва синапин спиртлар бўлиши хосдир. Лигнин узумни пўстларда (5-10%), уруғларда (10-15%) топилган, узум пўстида лигнинсимон моддалар озрок миқдорда бўлиши аниқланган. Эман ёғочлари таркибида 17-30% лигнин бўлади, у коньяк спиртларининг етилишида муҳим аҳамиятга эга.

Шароб ва коньяк спиртлари эман ёғочидан ясалган бочкаларда узоқ вақт сақланганда лигнин, асосан, хужайралараро бўшлиқдан ажралиб чиқади ва у гидролизланиб, кониферил ҳамда синапин алдегидларни ҳосил қилади. Кейин эман бочка ғоваклари орқали ўтган ва коньякда эриган кислород таъсирида лигнин қўшбоғли жойидан оксидланиб, ванилин ҳамда сирен алдегид ҳосил қилади. Натижада коньяк спиртларида ванилнинг хушбўй ҳиди кучаяди.

Лигниннинг синапин спиртнинг β -оксикониферилли структура компонентларининг оксидланиш жараёнини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Коньяк спиртларида қанчалик узоқ вақт сақланганлигига қараб лигнин миқдори 0,1-0,8 г/дм³, ароматик алдегидлар 1-10 мг/дм³ бўлади. Шароблар эман бочкаларда сақланганда ҳам эман лигнини гидролизланади, лекин таркибида спирт камлиги сабабли гидролиз анча секин кетади. Шаробларга бочкаларда иссиқлик билан ишлов берилганда лигниннинг гидролизланиши кучаяди. Масалан, мадералашда 3 йилдан ортиқ сақланган шаробларда 1,6 дан 3,6 мг/дм³ гача ароматик алдегидлар топилган. “Қизил усул” да ёки узоқ вақт тиндириш

йўли билан тайёрланган узум шаробида шинниси ва уруғ қобиғидаги лигнин гидролизланиб, 2 мг/дм^3 гача ароматик алдегидлар ҳосил қилади. Узум етилиш даврида ҳужайра қобиклари ва ўрта пластинкаларда лигниннинг тўпланиш жараёни, кузги-қишки мавсумда, ҳужайраларнинг етилиш вақтида максимал лигнинланиш ток ўсимлигининг чиниқишига ва паст ҳамда юқори температураларга чидамлилигининг ортишига ёрдам беради, лигниннинг тузилиши кескин ўзгаради. Кузги-қишки мавсумда лигнин ҳужайра қобикларининг қаттиқ, мўрт ва синувчан бўлишига сабаб бўлади, шу туфайли ток ўсимлиги ноқулай шароитларга чидамли бўлади.

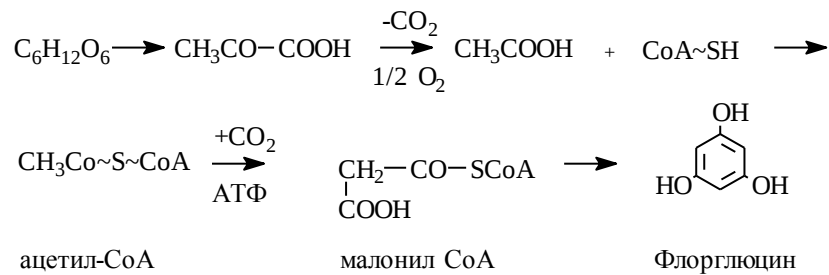
МЕЛАНИНЛАР

Булар жигарранг ва қора рангли пигментлардир. Микроб, ҳайвонот ва ўсимлик дунёсида кенг тарқалган. Юксак ўсимликларда, шу жумладан, токда меланин флавоноидларнинг ферментатив ёки эркин радикалли оксидланиши вақтида ҳосил бўлади. Шаробда меланин эриган ҳолатда оқсиллар ва углеводлар билан ҳосил қилган комплекслари кўринишида бўлади, нордон шароблар ва кучли шаробларнинг жигарранг маҳсулотларида ҳамда полимер чўкмаларида бўлади. Қизил шаробларда меланинлар оқ шароблардагига қараганда 2-4 марта кўп ҳосил бўлади. Аэрация, қиздириш, pH нинг ортиши ва флавоноидларнинг оқсиллар, углеводлар билан ҳосил қилган комплекслари ҳолида бўлиши шаробда меланинлар ҳосил бўлишига ёрдам беради. Меланинларнинг технологик аҳамияти шароблар рангининг оч тусдан тўқ жигарранг тусгача ўзгаришида, эрувчанлигининг пасайиши ва адсорбиланувчанлигининг ортишида ҳамда шаробда меланинлар ҳосил бўлишида шароблар коллоид барқарорлигининг камайишида кўринади.

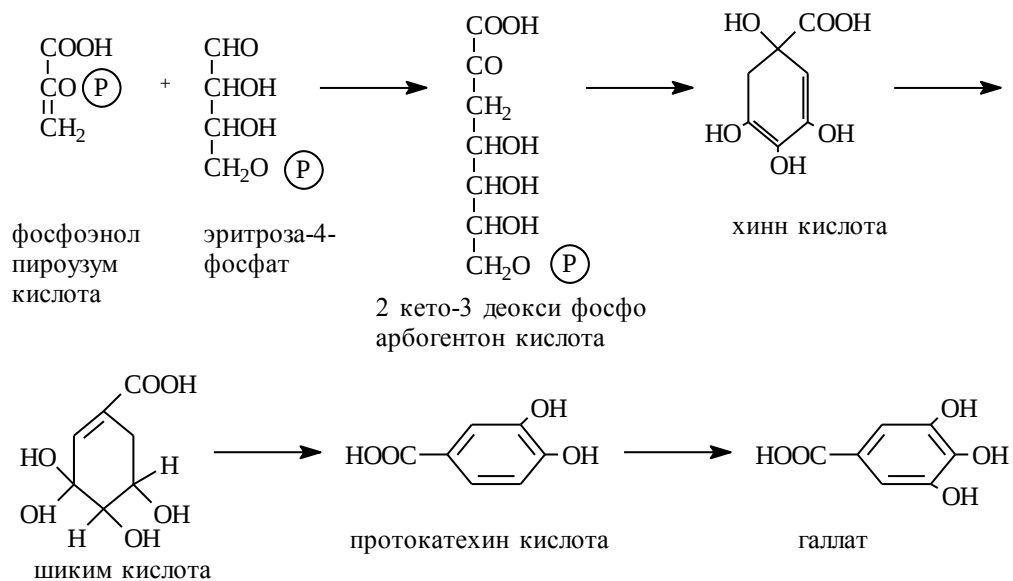
ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Ўсимликларда фенол бирикмаларнинг синтезланиш механизми анча илгаридан тадқиқотчиларнинг эътиборини жалб қилиб келган. Ўсимликларда фенол моддалар ва лигниннинг ҳосил бўлиш механизмини аниқлашга М.Н.Запрометов жуда катта ҳисса қўшди. У текширишнинг изотоп усули ёрдамида флорглюцин, пирокатехин ядролар шакарлардан турли йўллар билан: ацетат-малонат ва шикимат йўли билан ҳосил бўлишини кўрсатди. М.Н.Запрометов нишонланган бирикмалардан фойдаланиб, флоглюцин ва пирокатехин (ёки пирогалл) ядролар ҳар хил йўллар билан глюкоза, фруктоза ва сахарозадан ҳосил бўлишини кўрсатиб берди. Шакарларнинг гликолитик парчаланишида пируват синтезланади, у

оксидланиб декарбоксилланишида ацетат ҳосил қилади, бу модда ацетил-СоА кўринишида фаоллашади:



Ацетил СоА ацетилкарбоксилаза ва АТФ иштирокида CO_2 ни бириктириб олади ва малонил-СоА ҳосил қилади. Унинг конденсатланиши натижасида флороглоцин ядроси ҳосил бўлади. Углерод (C14) нишонланган турли хил бирикмалар билан ўтказилган тажрибалар флавоноидларнинг ароматик ядроси – А ацетат ёки малонат, ароматик ядроси - В эса шиким кислота бошланғич бирикмалар эканлигини кўрсатди:



Шиким кислота ҳосил бўлиши учун фосфоенолпироузум кислота бошланғич бирикма ҳисобланади, у эритрозо-4 фосфат билан конденсирланиб, фосфоарбогептон кислотани ҳосил қилади, сўнгра у фосфорсизланади ва циклланиб хинн ва шиким кислоталарга айланади. Бу кислоталардан бевосита протокатехин ва галл кислоталар – ядро-В ҳосил бўлади. Антоцианлар, лейкоантоцианидинлар ва флавоноллар ҳам пироуват ва шиким кислоталар орқали ҳосил бўлади. Гидроксилланиш ва метоксилланиш флавоноидлар синтезининг бошланишида амалга ошади. Гликозилланиш флавоноидлар синтезининг

охирги босқичларида содир бўлади. Бунда дастлаб моноглюкозидлар ва етилишнинг охирида диглюкозидлар ҳосил бўлади.

ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Фенол бирикмалар узум ва шаробнинг органолептик хоссалари пайдо бўлишида иштирок этади. Бу бирикмаларнинг ўзи ва уларнинг ўзгариш маҳсулотлари шаробнинг таъми, ранги ва тиниқлигига таъсир этади. Шаробда фенол моддалар микдорининг кўпайиши шаробнинг дағаллигини ва тахирлигини оширади, уларнинг етишмаслиги шаробни бўш, “суёқ” қилиб қўяди. Қизил шароблар рангида танинлар муҳим вазифани бажаради, танинларнинг бўлиши антоцианлар рангини кучайтиради.

Фенол бирикмалар шароб тайёрлашнинг барча босқичларида содир бўладиган жараёнларда фаол иштирок этади, жумладан оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида, азотли моддалар, алдегидлар билан реакцияларда қатнашади. Фенол бирикмаларнинг оксиллар билан ўзаро таъсирдан чўкмага тушадиган, эримайдиган танин-оксил комплекслари ҳосил бўлади. Фенол бирикмаларнинг бу хоссасидан шаробларни ишлов беришда фойдаланилади. Фенол бирикмаларининг металллар, фосфат кислота билан реакциялари ҳам шаробларнинг лойқаланишига – қора ва оқ чўкиндилар ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин.

Кахетин шароблари, мадера типигаги шароблар тайёрлашдаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида фенол бирикмалар муҳим аҳамиятга эга. Бу реакциялар Мадеранинг ўзига хос таъми ва хушбўй ҳиди ҳосил бўлишига ёрдам беради. Улар қизил шаробларда антиоксидантлар вазифасини бажаради ва қизил шаробларнинг ортиқча оксидланишига йўл қўймайди. Фенол бирикмалар биологик фаол моддалар бўлгани сабабли шаробларнинг парҳез хоссаларини оширади. Кучли шароблар ва коняклар айрим турларини етилтиришда фенол бирикмаларининг ва лигниннинг гидролизланиш ва оксидланиш маҳсулотларининг муҳим аҳамияти бор.

4-БОБ. АЗОТЛИ МОДДАЛАР

Узумнинг азотли моддалари оксиллар, ферментлар, витаминлар, аминокислоталар, нуклеин кислоталар, хлорофилл, фосфатидлар, глюкозидлар ва бошқа ҳаётий муҳим бирикмалар таркибига кириб, бу моддалар узумнинг барча органларида содир бўладиган физиологик-биологик жараёнларда муҳим аҳамиятга эга. Узумдаги азотли моддалар азотнинг органик ва минерал формаларидан таркиб топган. Органик формаларига оксиллар, аминокислоталар, пептидлар, аминлар, амидлар ва бошқа азотли моддалар киради. Азотнинг минерал формаларига асосан аммоний тузлари ва кам миқдорда нитратлар киради.

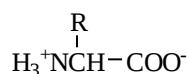
Узумда ва шаробда азотли моддаларнинг органик формалари кўп бўлади. Улардан асосийлари аминокислоталар ва полипептидлар ҳиссасига тўғри келади, булар умумий азотнинг 38 дан 78% гачасини ташкил этади, органик азотнинг қолган формалари 8-13% ни ташкил этади. Азотнинг минерал формалари ҳиссасига ҳаммаси бўлиб 5-15% тўғри келади.

АМИНОКИСЛОТАЛАР

Аминокислоталар кислота ва аминлар хоссаларига эга бўлган, яъни молекуласида бир вақтнинг ўзида карбоксил $-\text{COOH}$ ва амин $-\text{NH}_2$ группалар бўладиган органик бирикмалар синфидир. Аминогруппанинг карбоксил группага нисбатан қандай жойлашганлигига боғлиқ равишда α , β , γ ва бошқа аминокислоталар бўлади. Оксиллар таркибига кирадиган 20 та муҳим аминокислоталар умумий $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ формулага жавоб беради ва α -аминокислоталар қаторига киради.

Аминокислоталар – рангсиз, кристалл моддалар бўлиб, сувда эрийди, таъмсиз ёки аччиқ таъмли бўлади. Амфотер хоссаларга эга бўлганлиги сабабли аминокислоталар муҳит pH ига қараб кислота ва асослар хоссаларини намоён қилади.

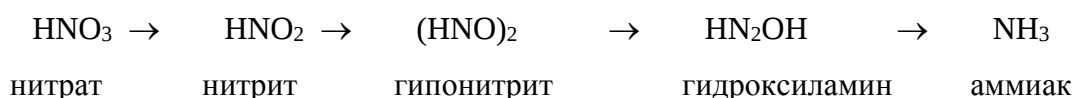
Сувдаги эритмаларда аминокислоталарнинг функционал группалари диссоциланади ва қуйидаги кўринишга келади:



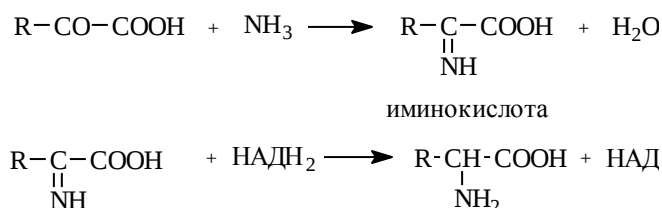
Шу ҳолдаги аминокислоталар биполяр ионлар дейилади.

Ўсимликлардан 80 тагача аминокислоталар топилган. Узумда ва уни қайта ишлаш маҳсулотларида 32 аминокислота, шу жумладан норвалин, пипеколин, оксипипеколин каби

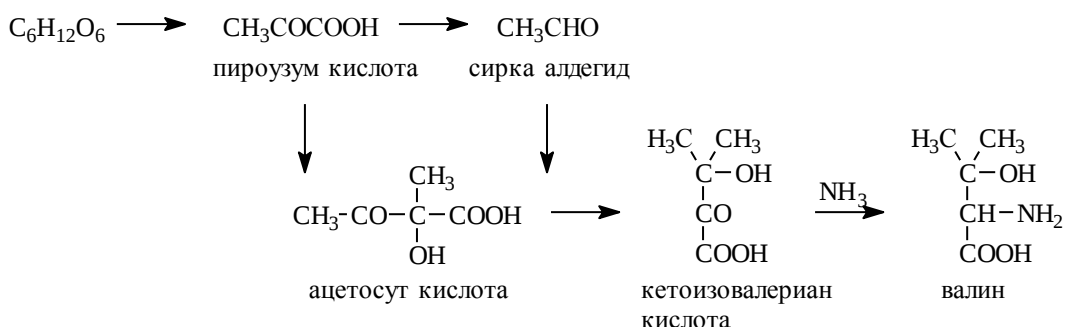
камдан-кам учрайдиган аминокислоталар борлиги аниқланган. Оксилмас табиатли аминокислоталар сони 150 тага етади. Ўсимликларда учрайдиган табиий аминокислоталар L-конфигурацион қаторга тегишлидир. Ток новдаси ва барча юксак ўсимликлар аминокислота ва оксилларни ўзлаштириш хусусиятига эга. А.Н.Бах фикрларига кўра нитратлар қуйидаги схема бўйича аммиакка қадар қайтарилади:



Махсус фермент таъсирида нитратларнинг ферментатив қайтарилиши натижасида ҳосил бўлган аммиак кетокислоталар билан реакцияга киришади. Аммиакнинг кетокислоталар билан ўзаро таъсир реакцияси икки босқичда боради. Дастлаб сув ва иминокислота ҳосил бўлади, сўнгра бу кислота никотинамидадениндинуклеотид (НАДН₂) воситасида қуйидаги схема бўйича қайтарилиб, аминокислотага айланади:



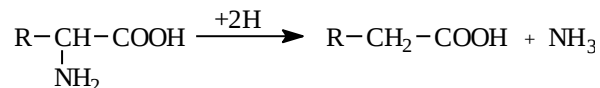
Аминокислоталар ҳосил бўлишининг асосий йўли углеводларнинг ферментатив ўзгариши орқали қуйидаги схема бўйича боради:



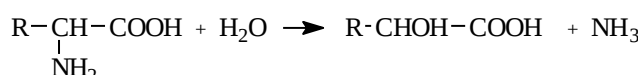
В.Л.Кретович ўсимлик организмда глютамин кислота билан кетокислоталар орасида қайта аминланиш реакциялари жадал боришини кўрсатиб берди.

Ўсимликларда аминокислоталар ҳосил бўлишининг бошқа йўллари ҳам бор. Бу бир хил кислотанинг қайта аминланиш йўли билан ферментатив ўзгариб, бошқа кислотага айланишидир. Аминокислоталар ҳосил бўлиши билан бир қаторда ўсимликларда тескари

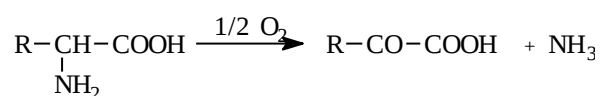
жараён – аминокислоталарнинг аминсизланиш жараёни ҳам бориши мумкин. Бу жараён қандай шароитда содир бўлишига қараб аминокислоталар кўп сонли бошқа азотсиз бирикмалар манбаи бўлиши мумкин. Масалан, аминокислоталар қайтарилиб аминсизланиши натижасида ёғ кислоталар ҳосил бўлади:



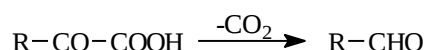
Аминокислоталарнинг гидролитик аминсизланиши натижасида оксикислоталар ҳосил бўлади:



Аминокислоталар оксидланиб аминсизланганида кетокислоталар ҳосил бўлади:



Кейин кетокислоталар декарбоксилланиши натижасида алдегид ҳосил бўлади:



Узумнинг турли хил навларида энг кўп тарқалган аминокислоталар пролин, глицин, аланин, лейцин, изолейцин, тирозин, фенил-аланин, аргинин, лизин, аспарагин кислота ва глютамин кислота ҳисобланади. Узум шарбатида З.Н.Кишковский маълумотларига кўра аминокислоталарнинг умумий миқдори 246-442 мг/дм³ атрофида бўлади, бу эса уларнинг бир бош узумдаги умумий миқдорининг 20% ни ташкил этади. Қолган аминокислоталар узум бандида (30%), уруғида (30%) ва пўстлоғида (20%) бўлади.

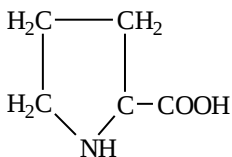
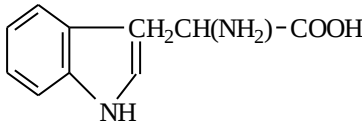
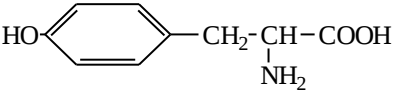
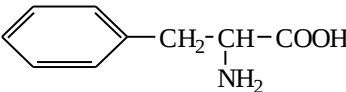
Узумдаги аминокислоталарнинг таркиби ва миқдори узум навига тупроқ-иқлим шароитларига, қандай ўғитлар солинганига, агротехникага ва бошқаларга боғлиқ бўлади. Узум шарбати ва шаробда аминокислоталарнинг миқдори узумни қайта ишлаш технологиясига, узум бошидаги қаттиқ қисмларга, қанча вақт тегиб туришига боғлиқ. Оқ шаробларда аминокислоталарнинг умумий миқдори шарбатдаги аминокислоталар миқдорининг 50-60% ни, қизил шаробларда 80-90% ни ташкил этади. Шароблар тайёрлаш технологик режимини ўзгартириб туриш билан улардаги аминокислоталар таркиби ва миқдорини ростлаб туриш мумкин.

З.Н.Кишковский маълумотларига кўра узум ва шароблардаги аминокислоталарнинг тахминий миқдори 10-жадвалда келтирилган.

10-жадвал.

Аминокислоталар	Формуласи	Аминокислоталар миқдори
-----------------	-----------	-------------------------

		узумда	шаробда
Ўғ қаторидаги нейтрал кислоталар			
Глицин	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	5-25	5-20
Аланин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	60-300	10-150
Серин	$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	20-500	5-150
Валин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-CH-COOH} \\ / \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	10-60	5-50
Треонин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	50-250	30-150
Изолейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH-CH-COOH} \\ / \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	20-80	5-50
Лейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ / \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	20-100	5-50
γ-аминомой кислота	$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	0-20	0-100
Дикарбоксил кислоталар			
Аспаргин кислота	$\begin{array}{c} \text{COOH-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	10-150	5-100
Глютамин кислота	$\begin{array}{c} \text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	100-500	30-300
Олтингугуртли кислоталар			
Метионин	$\text{H}_3\text{C-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH ₂	5-50	1-40
Цистеин	$\text{SH-CH}_2\text{-CH-COOH}$ NH ₂	5-50	1-40
Асосли кислоталар			
Аргинин	$(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C-NH}_2$ NH	100-800	5-130
Гистидин	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \qquad \\ \text{HN} \qquad \text{N} \\ \backslash \quad // \\ \text{CH} \end{array}$	10-80	5-50
Лизин	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH-COOH}$ NH ₂	5-60	5-50
Гетероциклик кислоталар			

Пролин		50-800	50-750
Триптофан		5-50	1-20 5-30
Ароматик кислоталар			
Тирозин		5-50	5-30
Фенилаланин		10-100	5-70

Жадвалдан кўриниб турибдики, шароб таркибидаги асосий аминокислоталар пролин, треонин, глютамин кислота, аргининдир. Бу тўртта аминокислота шаробдаги аминокислоталар умумий миқдорининг 65-85% ни ташкил этади. Узум ва шаробда 10-жадвалда кўрсатилганлардан ташқари озроқ миқдорларда оксилейцин, оксипролин, норвалин, пипекол кислота, оксипипекол кислота, цистин, орнитин ва бошқа аминокислоталар топилган. Шаробдаги аминокислоталар узум шарбатидаги аминокислоталар билан ачитқилар ажратиб чиқарган аминокислоталардан таркиб топган.

Шаробни сақлаб етилтиришда, шунингдек, технологик ишлов бериш жараёнида аминокислоталар миқдори камаяди. Шаробни ачитқилар билан сақлаб қўйишда уларнинг автолизи содир бўлади ва муҳитда аминокислоталар кўпаяди, шу сабабли бундай шаробларда аминокислоталар миқдори ортади. Аминокислоталар миқдори пептидлар ва оксилларнинг ачитқилардаги ферментлар таъсирида гидролизланиши натижасида кўпаяди. Виноматериалларга иссиқлик билан ишлов берилганда аминокислоталар миқдори анча камаяди. Аминокислоталар меланидин ҳосил бўлиш реакцияларига киришади, бу реакциялар натижалари шаробнинг таъми, ранги ва ҳидига таъсир этади. Спиртли бижғишнинг бошланғич босқичида ачитқилар аминокислоталарни истеъмол қилади, кейинги босқичларида уларнинг фаолияти ва автолиз ҳисобига муҳитга аминокислоталар ажралиб чиқади. Спиртли бижғиш давомида аминокислоталардан турли хил юқори спиртлар ҳосил бўлади. Аминокислоталар спиртлар билан реакцияга киришиб, мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Олма-сут кислотали бижғишда шаробларда аминокислоталарнинг таркиби ўзгаради. Масалан, аргинин миқдори сезиларли даражада камаяди, глютамин кислота, лейцин, изолейцин, валин, триптофан миқдори эса анчагина кўпаяди.

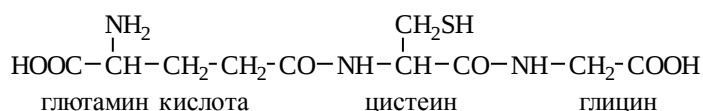
Аминокислоталардан баъзилари (серин, оксипролин, фенилаланин) узум шарбати ва шаробдаги оксиллар билан полисахаридлар ва фенол моддалар орасида боғланишни амалга оширади.

ПОЛИПЕПТИДЛАР

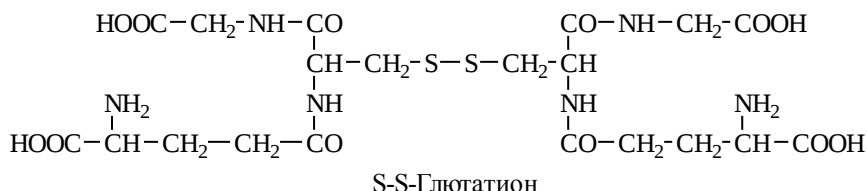
Бу бирикмаларнинг молекулалари иккита ёки ундан кўп аминокислоталар қолдиқларидан тузилган бўлиб, улар бир-бири билан пептид боғланишлар орқали бириккан бўлади. Иккита аминокислота қолдиғидан таркиб топган полипептидлар дипептидлар, учта аминокислота қолдиғидан таркиб топганлари – трипептидлар дейилади ва ҳ.к. молекуласидаги аминокислоталар қолдиқлари 6-10 дан кўп бўлган пептидлар полипептидлар дейилади. Қуйи полипептидлар хоссалари жиҳатидан аминокислоталарга, юқори полипептидлар – оксилларга яқин туради. Узум ва шаробда полипептидлар оксилларнинг ферментатив парчаланишидан ҳосил бўлади. Оксиллар чала гидролизланганида бир қатор оралик маҳсулотлар: албумозалар ҳосил бўлади. Улар оксиллардан коагуляцияга учрамаслиги, тузлар таъсирида тузланмаслиги билан фарқ қилади. оксиллар гидролизининг бошқа маҳсулоти пептонлардир. Улар қиздирилганда коагуляцияга учрамайди, оғир металллар таъсирида чўкмага тушмайди, сульфат кислота таъсир эттирилганда тўлиқ чўкмага тушади. Янада тўлиқ гидролизланганида пептидлар ҳосил бўлади. Кислота, ишқорлар ва пептидаза таъсирида полипептидлар аминокислоталарга қадар гидролизланади. Полипептидлар узум ва шаробдаги барча азотли бирикмаларнинг 1/3 қисмини ташкил этади. Спиртли бижғиш пайтида полипептидлар ва пептонларни ачитқилар ўзлаштириши мумкин, лекин улар аминокислоталарга қараганда камроқ ўзлаштириладиган азот манбаи ҳисобланади. Ачитқилар ривожланган сари ачитқиларнинг хужайралари ташқариги протеолитик ферментлари таъсирида полипептидлар миқдори камайиб боради.

Шаробни сақлаб етилтириш жараёнида полипептидлар ва пептонлар миқдори ачитқиларнинг автолизи туфайли кўпаяди. Шаробда пептонларнинг тўпланиши мақбул эмас, чунки бу шаробнинг оксилли лойқаланишга мойиллигини кучайтиради. Полипептидлар ва пептонлар биокимёвий ўзгаришларда муҳим аҳамиятга эга, бу ўзгаришлар натижасида айрим шаробларнинг ўзига хос хусусиятлари вужудга келади. Полипептидлар шароб мукамаллигига (экстрактивлигига) таъсир этади. Улар моддалар алмашинувида физиологик актив моддалар сифатида оралик маҳсулотлар тарзида иштирок этади. Мисол тариқасида глутатионни келтириш мумкин. У учта аминокислота: глицин, цистеин ва глютамин кислота қолдиқларидан таркиб топган. Глутатион ачитқилар таркибида анчагина миқдорда бўлади,

улар шу ачитқилардан шароб таркибига ўтади. Глютатионнинг моддалар алмашинувидаги муҳим аҳамияти шундан иборатки, у кучли қайтарувчи ҳисобланади ва жуда осон оксидланади. Бунда сулфогидрил группа (-SH) оксидланади, иккита глютатион молекуласи дисульфид боғланиш (-S-S-) билан бирикади ва оксидланган глютатион молекуласини ҳосил қилади. у оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида иштирок этади, шунингдек, кўпчилик ферментлар фаоллигига таъсир кўрсата олади.



Бу формула глютатионнинг қайтарилган шакли бўлиб, у оксидланган шаклда ҳам учрайди:

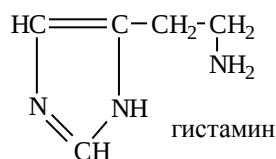


АМИДЛАР

Булар нейтрал органик бирикмалар бўлиб, аминокислоталарнинг ҳосилаларидир, уларда карбоксил группанинг гидроксили -OH ўрнини аминогруппа эгаллаган (R-CONH₂ типидagi бирикмалар). Ўсимликларда асосан глютамин ва аспарагин кислоталарнинг амидлари учрайди. Амидлар ўсимликларнинг аминокислота алмашинувида муҳим аҳамиятга эга. Узумда амидлар миқдори азотли моддалар умумий миқдорининг 3-5%, узум шарбатида 10% гача, шаробда 2% гача бўлади. Узум шарбатининг спиртли бижғиш жараёнида бижғитувчи ачитқилар аминокислоталар билан бирга амидларни ҳам истеъмол қилади. шаробни сақлаб етилтиришда эфирларнинг аммиак ва унинг ҳосилалари билан ўзаро таъсирлашиши ҳисобига амидлар тўпланади (аспарагин, глютамин). Шаробдаги амидлар орасида ацетамид CH₃CONH₂ – сирка кислота амидига алоҳида эътибор берилади. Ацетамид аминокислоталарнинг аминсизланиши натижасида ҳосил бўлади. Улар кичик концентрацияларда шаробнинг ўта оксидланганлик таъмини ва ҳидини ҳосил бўлишида иштирок этса, катта концентрацияларда сичқон ҳиди ҳосил бўлишига сабаб бўлади:

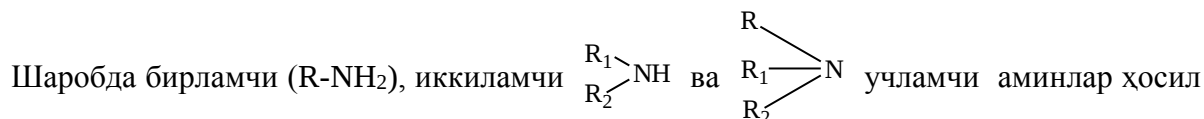
АМИНЛАР

Органик бирикмалар, аммиак ёки аммоний гидроксид ҳосилалари, битта ёки бир неча водород атомлари ўрнини органик радикаллар олишидан ҳосил бўлади. Аминлар узум ва шаробдаги азотли моддалар умумий миқдорининг 1-5% ни ташкил этади. Шаробда бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар ҳамда диаминларнинг камида 20-25 вакиллари бўлади, деб ҳисобланади. Улар орасида тирамин (3 мг/л), этиламин (3 мг/л гача), метиламин, н-пропиламин, диэтиламин, диметиламин ва бошқалар бор. Кейинги вақтларда шаробларда гистамин топилди:



Унинг миқдори 3 мг/л дан ошмайди, лекин баъзи шаробларда 30 мг/л гача етади. Қизил шаробларда гистамин кўпроқ топилган.

Шаробларда аминлар бижғишдан кейин ривожланадиган микрофлора таъсирида оксилнинг парчаланиш жараёнида аминокислоталардан ҳосил бўлади. Узум шарбатида гистамин топилмаган. Ачиткилар гистаминни синтез ҳам қила олмайди, парчаламайди ҳам. Шаробда биологик фаоллиги анча кучли бўлган гистамин аминокислотасининг декарбоксилланиши йўли билан ҳосил бўлади. Унинг шаробда ҳосил бўлиши сут кислота бактериялари ва чиритувчи бактериялар фаолияти билан боғлиқ.



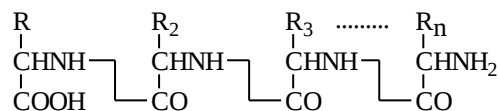
бўлиши аниқланган.

ОКСИЛ МОДДАЛАР

Оксил моддалар аминокислоталарнинг полимерлари ҳисобланадиган юқори молекуляр бирикмалардир. Кўпчилик оксиллар кристалл ҳолда олинган. Уларнинг молекуляр массаси бир неча мингдан бир неча миллионгача етади. Оксил моддалар протоплазманинг асосий массасини ташкил этади. Барча ферментлар оксиллардир. Оксиллар бир-биридан аминокислоталар таркиби билангина эмас, балки молекуласининг шакли билан ҳам фарқ қилиши рентгенография усули билан аниқланган. Ана шу белгисига кўра уларни

фибриал (ипсимон) ва глобуляр (шарсимон) оксилларга бўлиш мумкин. Глобуляр оксилларга ўсимликлар ва микроорганизмлар таркибида бўладиган кўпчилик оксиллар киради.

Оксилларнинг структура элементлари тахминан 20 α-аминокислоталардир. Улар шундай жойлашганки, битта аминокислотанинг карбоксил группаси иккинчи аминокислотанинг аминогруппасига пептид боғланиш (-CO-NH-) орқали бириккан бўлади.



Оксилнинг асосий полипептид занжирларида озроқ миқдорда пептидмас боғланишлар ҳам бўлиши мумкин. Буларга мураккаб эфирли, дисулфид ва водород боғланишлар киради. Боғланишлар характери, полипептид занжирнинг спираллашганлик даражаси ва унинг фазода жойлашиш усулига қараб оксил молекуласининг бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи структуралари бўлади.

Оксиллар молекуласини ташкил қиладиган бир ёки бир неча полипептид занжирдаги аминокислоталар қолдиғининг кетма-кет жойланиш тартиби оксилларнинг бирламчи структураси дейилади.

Оксилларнинг биологик хусусиятлари энг аввало, уларнинг бирламчи структурасига боғлиқ.

Водород боғлар туфайли ҳосил бўладиган полипептид занжирнинг спирал конфигурацияси оксилларнинг иккиламчи структураси дейилади. Спирал ўрамлари водород боғлар орқали бир-бирига тортилиб туради. Натижада пишиқ ва мустаҳкам структура ҳосил бўлади. Спирал тузилган полипептид занжирлар ҳар хил куч таъсирида фазода маълум шакл олишга ҳаракат қилади.

Оксиллар молекуласининг ҳажми шаклини, яъни конфигурациясини белгиловчи уч ўлчами (бўйи, эни, баландлиги) бундай структуралар оксилларнинг учламчи структураси дейилади.

Кўп оксиллар, молекуласи иккита ва ундан ортиқ алоҳида полипептид занжирларнинг ҳар хил боғлар ёрдамида ўзаро бирикишидан ҳосил бўлади. Оксиллар молекуласи тузилишидаги бу шакл тўртламчи структурасини ташкил этади. Оксилларнинг тўртламчи структураси муҳим функционал аҳамиятга эга. Агар улар молекуласини ташкил қиладиган майда бўлакчалар ўз вазиятини ўзгартирса, оксил функциясининг ўзгаришига ҳам сабаб бўлади.

Оксил эритмалари иситилганда, шунингдек, кислота ва ишқорлар, оғир металлларнинг ионлари, органик эритувчилар ва бошқалар таъсир эттирилганда оксил денатурацияга учрайди.

Денатурация натижасида оксил молекуласининг фазовий структурасини белгилайдиган турли хил боғлар, асосан водород ва дисулфит боғлар бузилади, шу сабабли оксилни табиий ҳолати ўзгаради.

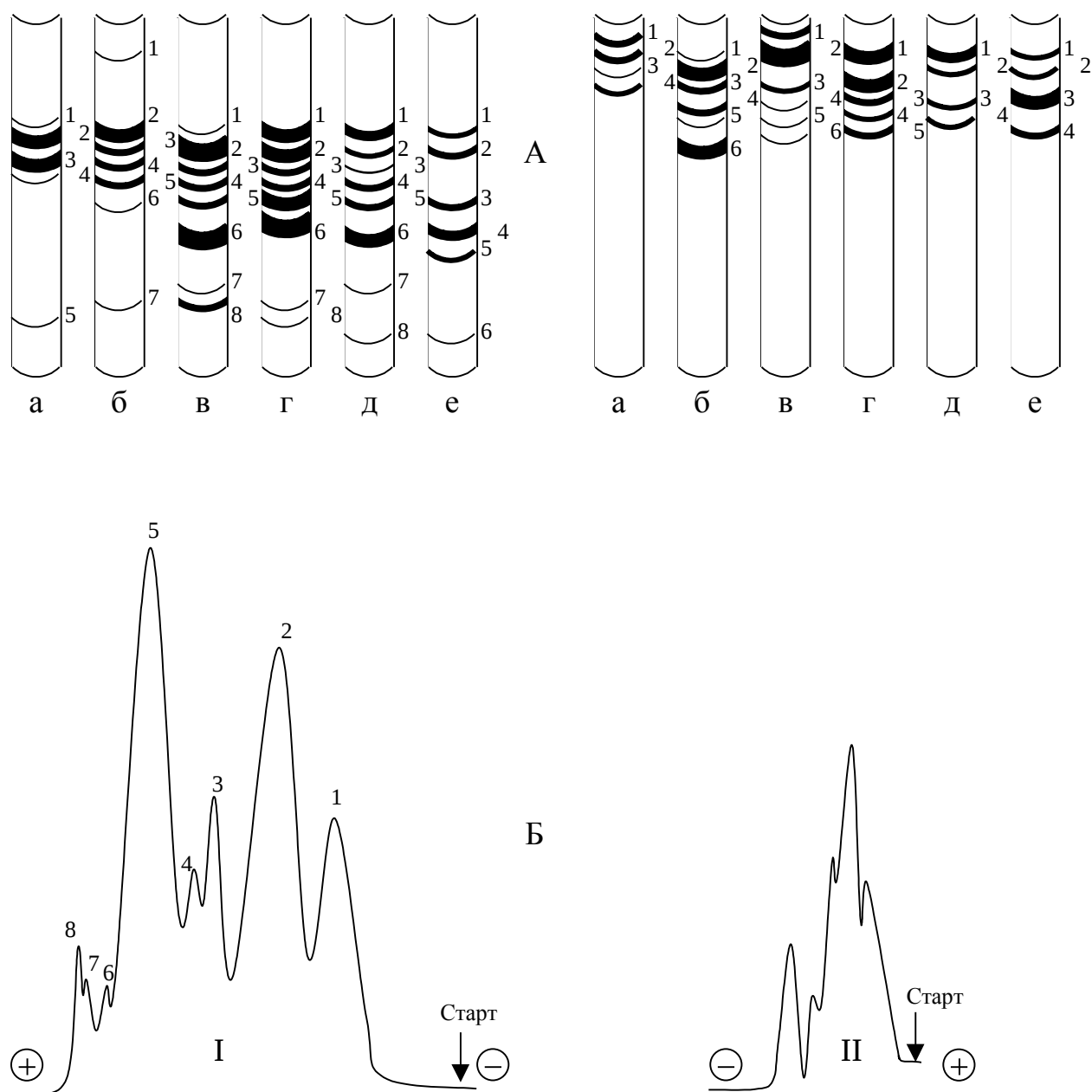
Денатурланган оксилларда ферментатив активлик йўқолади. Денатурация бошланишида қайтар хусусиятли бўлади, кейин қайтмас бўлиб қолади. Одатда денатурацияда оксил эрувчанлигининг камайиши, унинг ивиб қолиши ва чўкмага тушиши кузатилади. Бу жараён коагуляция деб аталади. Бунда оксил молекуласидаги ковалент боғланишлар узилмайди. Денатурация оксилнинг иккиламчи, учламчи ва тўртламчи структураларининг бузилишига олиб келади ва унинг биологик ҳамда физик-кимёвий хоссаларини ўзгартириб юборади. Денатурланган оксиллар бошқа моддалар билан реакцияга киришиш, шунингдек, сувда эриш хусусиятларини йўқотади. Оксилларнинг денатурланиш ҳодисаси озиқ-овқат саноатида, жумладан шаробчиликда муҳим аҳамиятга эга.

Шароб иситилганда оксиллар ивиб қолади ва шароб оксилли лойқаланишга барқарорлик касб этади. Оксиллар оксил чўктирувчилари, шунингдек, бентонит, танин, желатина таъсирида чўкмага туширилади. Аминокислоталар сингари оксиллар таркибида ҳам карбоксил ва аминогруппалар бўлади, шу сабабли улар амфотер хоссаларга эга. Шунга асосан электрофорезда оксил молекуласи ишқорий эритмада анодга, кислотали эритмада эса – катодга томон ҳаракатланади. Кислота ва ишқорий группаларнинг диссоциланиш даражаси бир хил бўладиган рН қиймати изоэлектрик нуқта дейилади. Узум шарбатида кўпчилик ҳолларда изоэлектрик нуқта кислотали муҳитда рН 2,8-4,2 да бўлади, бунда оксилнинг эрувчанлиги энг кам бўлиб, у жуда осон чўкмага тушади.

Оксиллар икки гурпуага бўлинади: протеинлар – оддий оксиллар ва протеидлар – мураккаб оксиллар. Протеинлар таркибига фақат аминокислоталар қолдиқлари киради. Улар қаторига албуминлар, глобулинлар, глютаминлар, проламинлар, глютеинлар, гистонлар киради. Протеидлар – протеинларнинг оксилмас табиатли бошқа моддалар билан ҳосил қилган мураккаб бирикмаларидир. Одатда оксилмас компонент простетик группа дейилади ва унинг кимёвий таркибига қараб протеидлар қуйидагича бўлади: гликопротеидлар (простетик группа таркибига углевод киради), липопротеидлар (липидлар простетик группа ҳисобланади), нулеопротеидлар (оксил нуклеин кислота билан боғланган). Узумдаги ва шаробдаги оксиллар асосан гликопротеидлардир, уларнинг кўпчилиги ферментатив активликка эга бўлади. Углевод фракцияси таркибига глюкоза, фруктоза, манноза, ксилоза, галактоза, рамноза ва фукоза киради. Кейинги вақтларда ўтказилган тадқиқотлар узум ҳамда шаробдаги оксиллар гетероген эканлигини кўрсатди. Дискэлектрофорез ва изоэлектрофокуслаш усуллари билан узум шарбати ва шаробдаги оксил моддаларнинг

электрофоретик таркиби намунанинг тозалик ва концентрланган даражасига боғлиқ равишда ўрганилди. Бир қанча тадқиқотчилар полиакриламид гелида буферларнинг ишқорий ва кислотали системасида текширишди ўтказиб, уларда ишқорий ва кислотали системасида текширишди, уларда ишқорий гелда (кислотали) анодга томон ҳаракатланадиган 7-13 ва ундан кўп оксил фракциялари, кислотали гелда (ишқорий) эса 3-6 ва ундан кўп катодга томон ҳаракатланадиган оксил фракциялари борлигини кўрсатиб бердилар. Бунда турли хил узум навларининг шарбатидаги оксил фракцияларининг сифат ва миқдорий таркиби турлича бўлиб чиқди. Бу айтилганлар З.Н.Кишковский маълумотлари асосида тузилган 4-расмда кўрсатилган.

Бир хил районнинг ўзида ўсадиган битта навли узумдан турли йилларда олинган шарбатларда оксил фракцияларининг миқдори бир хил бўлиши аниқланди. Бу фракцияларда нисбий электрофоретик ҳаракатчанлик ўзгармас бўлади, лекин таркибидаги оксил моддалар миқдори турличадир. Демак, электрофоретик оксил моддаларнинг миқдори турличадир.



4-расм. Ишқорий ($\text{pH}=8,9$) (I) ва кислотали ($\text{pH}=4,3$) (II) гелда оксил моддалар фракцияларининг электрофореграммалари ва денситограммалари.

А – электрофореграммалар: Ркацители (а), Шасла (б), Фетляск (в), Алиготе (г) узум навларининг шарбатлари; 2) шароблар: кувватли (д) ва спиртсиз (е);

Б – Алиготе навли узум шарбатидаги оксил фракцияларининг денситограммалари.

Демак, электрофоретик оксил фракцияларининг жойлашиш характери навлнинг ўзига хос хусусияти бўлиши мумкин; шу билан бирга узум ўсадиган жойнинг иқлим шароитлари фракциядаги оксил моддаларнинг миқдоригагина таъсир этади, ҳолос.

Узумнинг бир хил навидан нордон ва кувватли шароблар тайёрлаш жараёнида оксил фракцияларининг электрофоретик таркиби миқдор жиҳатдан ҳам, сифат жиҳатдан ҳам ўзгаради (4-расмга қаранг). Бошланғич узум шарбатида оксил моддалар шу шарбатдан

олинган шаробдагига қараганда кўп бўлади. Оксил фракциясининг миқдорий таркибидаги энг кўп ўзгаришлар қувватли шаробларда кузатилади.

Ишлов беришнинг турли хил технологик усуллари оксил электрофоретик фракцияларининг миқдорий таркибига турлича таъсир этади. Масалан, кизелгур орқали филтрлашда асосан ўртача молекуляр массали оксиллар камаяди. Тозаловчи моддалар бир хил оксил фракцияларига таъсир этади, лекин улар шаробни турли даражада тозалайди. Оксил фракцияларга танин, желатина энг яхши таъсир кўрсатади, полиакриламид асосан электрофоретик ҳаракатчанлиги кам бўлган оксил фракцияларига таъсир этади. Оксил моддаларнинг энг яхши сорбенти бентонит ҳисобланади. Бентонит юқори молекуляр оксилларни яхши адсорбилагани сабабли ундан фойдаланилганда ферментларнинг анчагина қисми, шу жумладан оксидазалар йўқолади. Шаробга нордон протеиназа билан ишлов берилганда биринчи навбатда юқори ва ўртача молекуляр массали оксил фракциялари гидролизланади. Биздаги маълумотларга қараганда стационар фазада икки босқичли бижғитиш шароитларида узум шарбати узоқ вақт бижғитилганда ачиткилар ферментлари шаробдаги оксилларни чуқур гидролизлайди.

Ачиткиларни протеиназасининг активлиги юқори бўлганда шаробда оксил 90% га камаяди ва қолган оксил 4-5 мг/л ни ташкил этади. Одатдаги даврий бижғитишда қолдик оксил 34 мг/л ни, яъни шарбатдаги оксилнинг 50% ни ташкил этади. Пастеризацияда, иссиқлик ва совуқ билан ишлов беришда шаробларда оксил фракциялари анчагина ўзгаради. Шаробларни узоқ вақт иситиш оксилларнинг электрофоретик фракцияларига энг кўп таъсир кўрсатади ва уларни деярли тўлиқ йўқотади.

Шаробларни 1 йил давомида сақлаш жараёнида барча фракцияларда оксиллар миқдори анчагина камаяди. Е.Н.Датунашвили маълумотларига кўра узум оксилларининг молекуляр массаси нисбатан юқори бўлмайди: 24000-47000 атрофида бўлади. Қуи молекуляр фракция, молекуляр массаси 10000 ва ундан кам бўлган оксилларни ҳам қўшиб ҳисоблаганда улар умумий миқдорининг тахминан 60-90% ни ташкил этади.

Узумни қайта ишлашда оксил моддаларнинг умумий миқдори фойдаланиладиган технологик усулларга боғлиқ равишда ўзгаради. Масалан, шарбатнинг пресслаб олинган фракцияларида ўзи оқиб тушган шарбатдагига қараганда оксиллар миқдори кўп бўлади.

Шарбат тиндириб қўйилганда оксил моддаларнинг бир қисми чўкмага тушади. Агар шарбат трупда тиндирилса, оксиллар узумнинг қаттиқ қисмларидан – пўсти, уруғларидан қисман экстракцияланиши мумкин. Шу билан бирга тескари жараён – узумнинг қаттиқ қисмларида оксилларнинг адсорбиланиши ҳам кузатилиши мумкин. Трупда иситилганда оксилларнинг иссиқлик таъсирида чўкмага тушиши натижасида шарбатдаги оксил азотининг

миқдори камаяди. Узум шарбати ва шаробдаги оксиллар 71-72⁰C температурада коагуляцияга учрайди. Узум шарбати трупда бижғитилганда узумдаги протеолитик ферментлар ва ачитқилар таъсирида оксилнинг парчаланишини ҳам эътиборга олиш керак.

Шаробларни сақлаб етилтиришда оксил моддаларнинг юқори молекуляр полифеноллар ва баъзи металллар (мис, темир) билан ўзаро таъсирлашиши натижасида оксил моддалар аста-секин чўкмага тушади. Шароб оксилларнинг ажралиб, чўкмага тушиш тезлигига рН қиймати таъсир этади.

Узумда оксил моддалар узум пишиб етилишининг охирларида пайдо бўлади, уларнинг миқдори узум тўлиқ пишганида максимумга этади. Узумдаги оксилларнинг умумий миқдори иқлим ва тупроқ шароитларига ҳамда агротехника усуллариغا боғлиқ. Шу сабабли турли районларда ўсадиган бир хил узум навларида оксил моддалар миқдори 3-4 марта кам ёки кўп бўлиши мумкин. Е.Н.Датунашвили маълумотларига кўра баъзи узум навларидан олинган шарбатдаги оксил моддаларнинг миқдори 11-жадвалда кўрсатилган.

11-жадвал.

Узум нави	Қримда ўсадиган узум шарбатидаги оксил моддалар миқдори, мг/л	
	Қримнинг жанубий қирғоғи	Тоғ этаги
Силванер	270	348
Кулжинский	76	162
Мцване	225	74
Траминер	40	130
Оқ мускат	197	175
Қора майский	175	40
Саперави	180	350

БОШҚА АЗОТЛИ МОДДАЛАР

Шаробларда бошқа азотли моддалар вакилларида аминашакарлар, жумладан глюкозоамин, галактозоамин, меланоидинлар, нуклеин кислоталар топилган. Аминашакарлар молекуласида углеводлардан ташқари битта ёки бир неча аминогруппалар (NH₂) бўладиган органик бирикмалардир. Улар барча ўсимликлар ва микроорганизмларда учрайди, оксиллар, липидлар, полисахаридлар, глюкозидлар ва бошқалар таркибига киради. Аминашакарлар сувда, кислоталарнинг эритмаларида эрийди. Узум таркибида ва шаробда аминашакарлардан глюкозоамин ва галактозоамин борлиги аниқланган. Шароблардаги

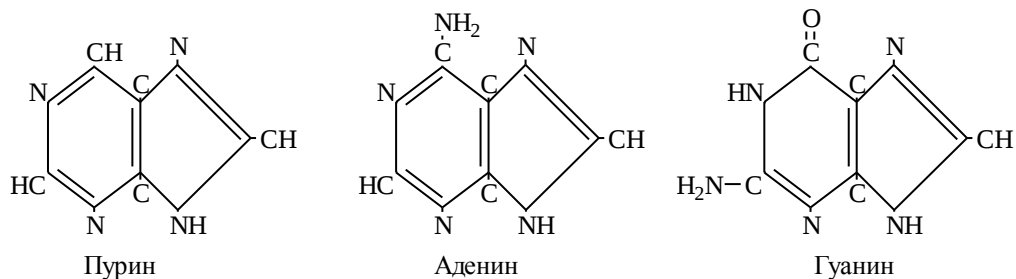
гексозоаминларда азот миқдори 8,7-23,2 мг/л, шаробнинг турига қараб меланоидинлар миқдори 5-75 мг/л бўлиши мумкин.

НУКЛЕОТИДЛАР

Таркибида пурин ва пиримидин асослари ҳамда фосфорли бирикмалар қолдиқлари бўладиган қуйи ва юқори молекуляр бирикмалар группасини нуклеотидлар деб аташ қабул қилинган. Биологик аҳамияти ниҳоятда муҳимлиги сабабли ҳозирги вақтда улар табиий бирикмаларнинг алоҳида синфи сифатида ажратилган.

Нуклеопротеидларнинг ўзига хос қисми нуктеин кислоталар бўлиб, улар молекуляр массаси жуда катта (6500000-13000000) бўлган, ишқор эритмасида эрийдиган ва улардан кислота таъсирида чўктириладиган органик кислоталардир; улар гидролизланганида парчаланиб, пурин ва пиримидин асослари, пентоза (рибоза ёки дезоксирибоза) шакари ҳамда фосфат кислота ҳосил қилади.

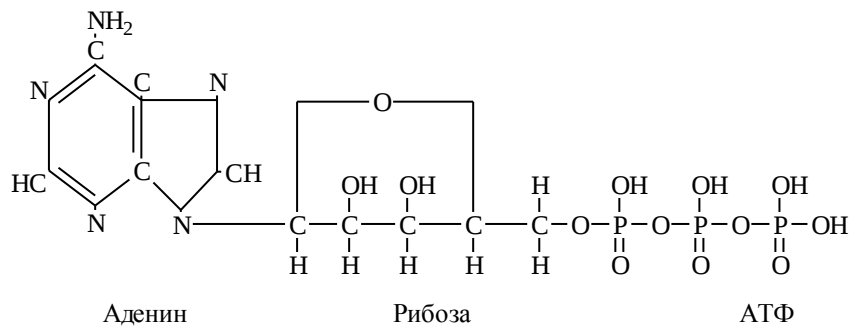
Нуклеин кислоталарнинг биологик роли шундан иборатки, уларда генетик ахборот кодланган бўлади. Тирик ҳужайрадаги барча оксиллар ва ферментлар синтези нуклеин кислоталарнинг бевосита иштирокида содир бўлади. Пурин асослари пуриннинг ҳосилаларидир. Улар орасида аденин (6-аминопурин) ва гуанин (2-амино-6-оксипурин) алоҳида аҳамиятга эгадир:



Нуклеотидларга тузилиши ва биологик таъсири жиҳатидан бир-биридан фарқ қиладиган икки қатор моддалар: нуклеин кислоталар (НК) ва нуклеотид коферментлар киради. Нуклеин кислоталар полимер бирикмалардир. Уларнинг таркибига қандай моносахарид киришига қараб рибонуклеин кислоталар (РНК) ва дезоксирибонуклеин кислоталар (ДНК) бўлади. Айрим-айрим нуклеотидлар бир-бири билан фосфат кислота қолдиқлари орқали бирикиб, узун занжир ҳосил қилади.

Нуклеотид коферментлар полимер хусусиятли моддалар эмаслиги билан нуклеин кислоталардан фарқ қилади. Нуклеин кислоталар билан нуклеотид коферментлардаги умумийлик уларнинг кимёвий тузилиши бир типдаги бирикмага – моонуклеотидларга асосланганлигидадир. Моонуклеотидларда битта пиримидин аёки пурин ядросига битта

моносахарид қолдиғи ва битта фосфат кислота қолдиғи тўғри келади. Аденозин билан фосфат кислотадан иборат моноклеотид аденозинмонофосфат кислота (АМФ) бўлиб, бу бирикма яна битта фосфат кислота молекуласини бириктириб олади ва аденозиндифосфат кислотага (АДФ) айланади. АДФ ҳам кейин битта фосфат кислота молекуласини бириктириб олади ва аденозинтрифосфат кислота (АТФ) ҳосил қилади:



Бу учала бирикма фосфат кислота қолдиқларини узатувчилар ҳисобланади, бу эса бир вақтнинг ўзида энергия узатилиши билан боғлиқ. Фосфат кислота алоҳида қолдиқларининг боғланиши катта энергия захирасига эга, бу энергия боғланишлар гидролитик узилганда ажралиб чиқади. Боғланишларнинг ўзи “макроэнергетик боғланишлар” дейилади ва уларнинг энергия захираси одатдаги мураккаб эфир боғланишларникидан анча кўп бўлади. Оддий мураккаб эфир боғланишларининг энергия захираси 2000-3000 кал га тенг, макроэнергетик боғланишларнинг энергия захираси эса 11000-16000 кал га етади. Макроэнергетик боғланишларда тўпланган энергия моддалар алмашинув жараёнларида зарур бўлади ва фосфат кислотанинг бир субстратдан бошқасига ўтиши энергия алмашинуви билан боради. Узумда нуклеин кислоталар, азотли асослар, нуклеозидлар, нуклеотидлар борлиги аниқланган. Мавжуд маълумотларга кўра узум бошлари баргларидаги ва узум уруғларидаги нуклеин кислоталарнинг асосин массаси РНК дан иборат бўлади. Уруғларда РНК миқдори 430 дан 2040 мг/кг гача, ДНК 75 дан 163 мг/кг гача бўлади. Шаробларда азотли асослар, нуклеозидлар ва нуклеотидлар борлиги аниқланган. Совинон навли узумдан тайёрланган шаробда нуклеин азотининг умумий миқдоридан 23,3 мг/л бўлиши аниқланган.

АЗОТЛИ МОДДАЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Азотли моддалар узум шаробларининг сифатига катта таъсир қилади. улар шаробнинг хушбўй ҳиди, таъми, ранги пайдо бўлишида иштирок этади, оқсилли лойқаланишини кўп жихатдан таъминлайди. Шаробдаги азотли моддалар таркибига узумдаги, шунингдек, ачитқилардаги азотли моддалар киради. Шаробларда умумий азотнинг миқдори шаробнинг

турига, уларни тайёрлашда фойдаланилган технологик усулларга кўп жиҳатдан боғлиқ бўлади. Шунинг учун битта бошланғич шарбатдан тайёрланган ҳар хил турдаги шаробларда азотли моддалар миқдори турлича бўлади. Узум пўстида ва унга тегиб турган эт қатламида, шунингдек, уруғларида азотли моддалар анчагина миқдорда бўлади. Узум қанча кўп прессланса, азотли моддалар шунча кўп ажралиб чиқади. Шу сабабли шарбатни трупда сақлаб қўйишда (қизил шароблар, кахетин, мускат шароблар ва бошқалар ишлаб чиқаришда) кўп миқдорда азотли моддалар шаробга ўтади. Шаробларда азотли моддаларнинг энг мақбул миқдори улар сифатининг муҳим кўрсаткичи ҳисобланади. Энг кўп аминланган шароблар энг кам маст қилувчи ҳисобланади. Узумнинг ва уни қайта ишлаш маҳсулотларининг озиқ-овқат, парҳез ва яхши таъмли бўлиши ундаги азотли моддалар миқдorigа боғлиқ.

Азотли моддалар ачитқилар, шунингдек, бактериялар учун (масалан, олма-сут кислотали бижғишда) зарурий озуқавий муҳит ҳисобланади. Шарбат бижғиганида азотли моддаларнинг анчагина қисми (30-50%) ачитқилар ҳужайралар томонидан ассимиляция қилинади. Шаробларнинг бутун бижғиш цикли ва кейинги ишлов беришларда температура ва аэрация шароитларига боғлиқ равишда азотли моддалар ўзгаради. Шаробга ачитқилар солиб сақлаб қўйилганда ундаги азотли моддалар миқдори, ачитқилар миқдори, уларга тегиб туриш вақти ва муҳит температурасига боғлиқ равишда кўпаяди. Шаробларнинг етилиш жараёнида азотли моддалар турли-туман ўзгаришларга учрайди (гидрлизланиш, аминсизланиш, карбоксилсизланиш, шакарлар, карбонилли бирикмалар, полифеноллар билан реакцияларга киришиш); бу жараёнлар ва шароблар иситилганда тезлашади. Аминокислотанинг оксидланиб аминсизланишида ва кейин карбоксилсизланишида алдегидлар ҳосил бўлади. Бу алдегидлар шароблар баъзи турларининг (Мадера, Токай) ҳосил бўлишида иштирок этади. Аминокислоталарнинг карбонилли бирикмалари ўзаро таъсири (карбониламин реакцияси) муҳим технологик аҳамиятга эга. Реакцияда полипептидлар ва оксиллар ҳам иштирок этиши мумкин. Бу реакция муҳитда содир бўлиши натижасида бошланғич аминокислота билан шакардан турли хил алдегидлар ва бошқа маҳсулотлар ҳосил бўлиб, улар шаробнинг ҳиди, таъми ва рангига таъсир этишини аниқланилди. Ҳозирги вақтда шаробнинг бижғиш, етилиш ва эскириш жараёнларида карбониламид реакциялари содир бўлиши мумкинлиги аниқланган. У шаробларга иссиқлик билан ишлов беришда айниқса жадал кетади. Бу реакция маҳсулотлари ҳар хил шароб турларининг сифатли бўлишига анча катта таъсир этади.

Полипептидлар узум ва шаробдаги азотли моддаларнинг анчагина қисмини ташкил этади. Афсуски, уларнинг технологик аҳамияти кам ўрганилган. Улар шаробдаги эркин аминокислота манбаидир, деб ҳисоблаш мумкин, чунки, шаробдаги табиий кислоталар ва

ферментлар таъсирида осон гидролизланади. Узум шарбати ва шароб полипептидлар узум ҳамда ачитқилар ферментлари таъсирида гидролизланиши мумкин. Гидролизланиш натижасида ҳосил бўладиган ди ва трипептидлар биологик активликка эга бўлиши, шунингдек, шаробнинг яхши таъмли бўлишида иштирок этиши мумкин. Пептидлар билан аминокислота бошқа бир қатор жараёнларда ҳам муҳим аҳамиятга эга бўлади. Масалан, шампан шароблари ишлаб чиқаришда карбонат ангидриднинг боғланган шакллари тўпланишига имкон берадиган сирт-актив моддалар ролини бажаради. Шаробларда амидлар ва уларнинг аҳамияти кам ўрганилган, адабиётда улар ҳақида узук-юлук маълумотлар бор, ҳолос. Тадқиқотчилар амидлар орасида ацетамидга алоҳида аҳамият бериб, шу модда туфайли шаробларда оксидланганлик таъми ва ҳиди ҳосил қилади ва катта миқдорда сичқон ҳидини келтиради, деб ҳисоблайдилар.

Шароблардаги оксил моддалар аввало уларнинг барқарорлигига таъсир кўрсатади. Шаробларга ишлов беришнинг барча турлари уларда азотли моддаларнинг, асосан оксилларнинг миқдорини камайтиришга йўналтирилган, бу эса уларнинг оксилли лойқаланишга қарши барқарорлигини кучайтиради. Баъзи ҳолларда қуйи молекуляр оксиллар кристалл лойқаланиш сабаби ҳисобланган вино кислота тузларининг чўкмага тушишини тўхтатиб қолиши мумкин. Узум ва шаробдаги оксил моддалар таркибига ферментлар ҳам киради, уларнинг технологик жараёнлардаги аҳамияти ниҳоятда каттадир.

5-БОБ. ВИТАМИНЛАР

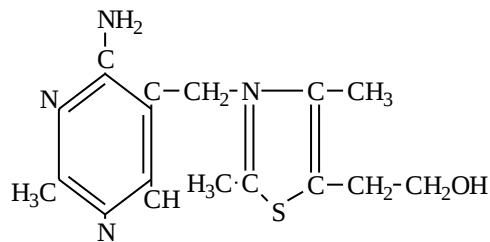
Витамин деган ном латинча Vita – ҳаёт сўзидан олинган. Улар одам ва бошқа организмларнинг озиқланиши учун зарурий, кимёвий табиати турли-туман бўлган куйи молекуляр органик моддалар группасидир. Витаминлар физиологик таъсири жиҳатидан энг актив моддалар бўлиб, ўзининг биокаталитик функцияларини, асосан, фермент системалар таркибида амалга оширади. Улар эрувчанлигига кўра икки катта гуруҳга – сувда эрийдиган витаминлар билан ёғда эрийдиган витаминларга бўлинади.

СУВДА ЭРИЙДИГАН ВИТАМИНЛАР

Узумда сувда эрийдиган витаминлардан В гуруҳдаги витаминлар, витамин Р, витамин С бўлади. Шаробдаги витаминлар манбаи узум ва ачитқилардир (12-жадвалга қ., З.Н.Кишковский, И.М.Скурихин, 1976).

ВИТАМИН В₁

Тиамин (витамин В₁) молекуласида пиримидин ва тиазол ҳалқалар бўлган мураккаб бирикмадир. Бу витамин препаратлари НСl ёки НВг тузлари ҳолида олинади. Витамин В₁ нинг структура формуласи қуйидагича:



Витамин В₁ аччиқ таъмли, сувда яхши эрийдиган кристалл модда. Кислотали муҳитда витамин В₁ қиздиришга ва қайнатишга чидамли бўлади, лекин нейтрал муҳитда, айниқса ишкорий муҳитда, шунингдек SO₂ таъсир эттирилганда жуда осон парчаланади.

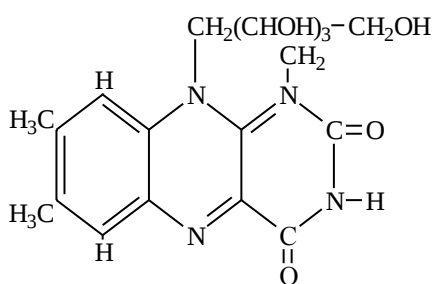
12-жадвал

Узум ва винодаги витаминлар	Ўлчов бирлиги	1 кг узумдаги шарбат миқдори	1 л узумдаги шарбат миқдори	1 л		Одам бир суткада истеъмол қиладиган эҳтиёжи
				Оқ	қизил	
				шаробда		
Тиамин	ммг	100-600	200-700	10-100	5-50	2000
Рибофлавин	ммг	20-100	50-300	30-400	10-150	2000-3000
Пантотен кислотаси	мг	0,3-1,4	0,5-1,5	0,2-1,3	0,4-1,5	10
Витамин В ₆	мг	0,2-1,0	0,3-1,8	0,1-1,0	0,2-0,7	2-3
Витамин РР	мг	0,3-4	0,3-5	0,1-1,5	0,2-2,0	20
Биотин	ммг	1,5-4,0	1,5-4,5	1,0-3,5	1,0-4,0	150-200
Мио-инозит	мг	200-650	200-700	150-600	100-400	500-1000
Витамин В ₁₂	ммг	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,03	0,01-0,15	2
п-аминобензой кислота	ммг	10-60	10-60	10-60	10-60	-
Фолацин	ммг	1-5	1-5	0,3-3	0,3-3	400
Холин	мг	20-40	20-40	15-30	15-30	250-600
Витамин С	мг	10-100	15-150	1-10	1-10	50-60
Витамин Р	мг	10-1000	10-1000	5-300	10-1000	25-30
Каротин	мг	100-600	100-700	1-10	1-10	1500

Одам бу витаминларни овқат билан бирга қабул қилади. Узум етилиш жараёнида витамин В₁ нинг миқдори 200-700 ммг гача кўпайиши, бижғиганидан ва шароб ҳосил бўлганидан кейин эса камайиши аниқланган. Бунга сабаб витамин В₁ нинг кўпчилик қисми ачитқилар ассимиляция қилишидир. Лекин шаробни ачитқилар билан сақлаб етилтиришда уларни автолизи содир бўлади ва шаробда тиамин кўпаяди. Биз ўтказган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, шарбат стационар фазада анаэроб шароитда бижғитилганда тиаминнинг, шунингдек, рибоксиннинг миқдори шаробда 2-3 марта кўпаяди. Бунда стационар фаза деганда ачитқиларнинг чекланган шароитда спирт миқдори кўп – 9-10% ва шарбатдаги шакар миқдори кам – 0,5-1,0% бўлганда ачитқиларнинг ўсиш фазаси тушунилади. Овқатимизда витамин В₁ нинг энг ишончли манбаи донли маҳсулотларнинг кепаклари ва муртакларидир.

ВИТАМИН В₂

Витамин В₂ (рибофлавин). Рибофлавин куйидагича тузилган:



Рибофлавинда азотли асос кўп атомли спирт Д-ритибол қолдиқлари билан боғланган, бу спирт Д-рибоза шакари қайтарилганида ҳосил бўлади. Тиамин сингари сувда эрийди. Табиатда рибофлавинни ўсимликлар ва кўпчилик микроорганизмлар, шу жумладан бижғиш пайтида ачитқилар синтез қилади.

Бижғитувчилар бу витаминнинг, айниқса бой манбаи ҳисобланади. Рибофлавин молекуласидаги қўшбоғ бор жойига водородни бириктириб, рангсиз лейкобирикмага айланиши мумкин, бу бирикма тегишли шароитда водородини беради ва қайтадан рибофлавинга айланади. Рибофлавиннинг фосфат кислота билан ҳосил қилган бирикмаси моддалар алмашинувида муҳим аҳамиятга эга бўлган кўпчилик ферментлар таркибига киради. Рибофловиннинг фосфат кислота билан бирикмаси флавинмононуклеотид дейилади. Флавинмононуклеотид – водород ташишда иштирок этадиган оксидлаш-қайтариш ферментларининг фаол группаси ҳисобланади. Бу фаол группа ўзига хос хусусиятли оксил билан бирикканидан кейингина каталитик хоссаларга, аэроб дегидрогеназа хоссаларига эга бўлади. Флавинли ферментлар простетик группасида флавинмононуклеотид – ФМН ёки флавинадениндинуклеотид ФАД бўлади; бу флавинмононуклеотиднинг аденил кислота молекуласи билан ҳосил қилган бирикмасидир. Флавион ферментларининг қайтарилган

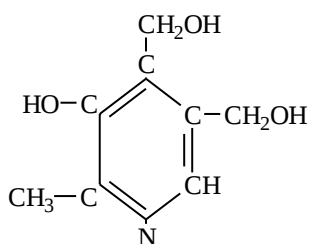
шакллари ўзининг водородини фақат ҳаво кислородигагина эмас, балки полифенолоксидаза ёки цитохром системаларга ҳам бериши мумкин.

Витамин В₂ нинг етишмаслиги тўқималарнинг нафас олиши пасайишига ва моддалар алмашинуви бузилишига олиб келиши мумкин. Бу витаминнинг ачитқилардаги миқдори (30-40 мкг/г) узумдаги миқдоридан (0,136-9,2 мкг/кг) анчагина кўп бўлади. Бижғиш жараёнида витамин В₂ нинг миқдори камаяди.

Е.Пейно ва С.Лафуркаднинг ишларида оқ Бордо шаробларида рибофлавиннинг миқдори 0,152 мг/л га, қизил шаробларда 0,362 мг/л га етиши аниқланган. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, озиқ-овқатимизда рибофлавиннинг энг муҳим манбаи сут ва кўкат сабзавотлардир.

ВИТАМИН В₆

Витамин В₆ молекуласи водород атомлари ўрнини метил, гидроксил ва иккита оксиметил группалар эгаллаган пиридин ҳалқасидан таркиб топган. Витамин В₆ нинг тузилиш формуласи куйидагича:



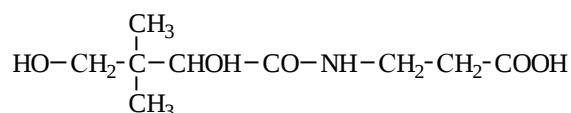
Вино бижғитувчилар учун у ўсиш омили ҳисобланади. Агар муҳитда пиридоксин бўлмаса глицерин ва қаҳрабо кислоталар синтези тўхташи мумкин. Қайта аминланиш реакцияларида, яъни аминокислоталар ва кетокислоталарнинг ўзгариш реакцияларида иштирок

этадиган пиридоксал ва пиридоксамин ҳам витамин В₆ қаторига киради. Пиридоксалфосфат аминокислоталарнинг декарбоксилаза коферменти сифатида аминокислоталарнинг декарбоксилланиб амин ва СО₂ ҳосил қилишида, шунингдек, аминогруппанинг аминокислотадан кетокислотага ўтишида иштирок этади. Бу реакцияларнинг ҳаммаси оксил моддалар метаболизмида муҳим аҳамиятга эгадир. Шу сабабли улар одам организмидаги моддалар алмашинувида ҳам муҳим рол ўйнайди. В₆ витамин етишмаслигида триптофан аминокислотасининг синтези ва алмашинувида чуқур ўзгаришлар содир бўлади. Бижғитувчилар, шоли кепаклари, буғдой муртаклари таркибида витамин В₆ энг кўплиги билан ажралиб туради. Е.Пейно ва С.Лафуркад илмий тадқиқотларида узум пишиб етилиш жараёнида витамин В₆ миқдори кўпайишини, тўлиқ пишгандан кейин эса бу витамин бир мунча камайишини кўрсатиб берди. Узум шарбатида 0,16 дан 0,53 мг/л гача витамин В₆ бўлади. Бижғиш жараёнида унинг миқдори камаяди, бижғишнинг охирида эса кўпаяди.

Муаллифлар В₆ миқдорининг бундай кўпайиши бижғитувчиларнинг автолизи натижасидир, деб ҳисоблайдилар.

ВИТАМИН В₃

Витамин В₃ – пантотен кислота. Бу витамин соф ҳолда оч сариқ тусли қовушоқ мойсимон суюқлик бўлиб, унинг тузилиши қуйидагича:

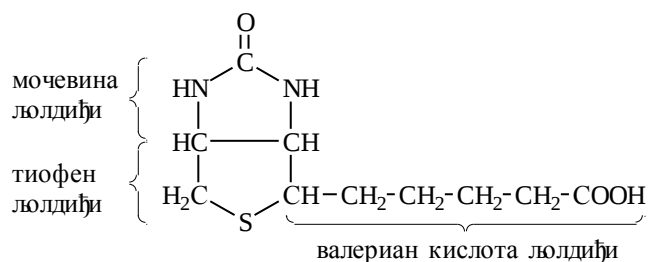


Пантотен кислотанинг синтезини яшил ўсимликлар ва баъзи микроорганизмлар, шу жумладан бижғиш жараёнида бижғитувчилар амалга оширади. Бу витамин ўсимлик хужайраларида ҳам, ҳайвонот хужайраларида ҳам анча кўп тарқалган. Бижғитувчилар, жигар ва тухум оксида, ўсимликлардан буғдойда бу витамин, айниқса, кўп бўлади.

Пантотен кислотанинг энг муҳим биокаталитик функцияси унинг кофермент А таркибида реакцияларда иштирок этишидир. Озиқ рационда бу витамин бўлмаганида ёки етишмаганида ўсиш секинлашади, тери зарарланади, асаб системасининг ва ошқозон-ичак йўлининг фаолияти бузилади. Н.И.Бурян ва Л.В.Тюрина нордон оқ шаробларда пантотен ва никотин кислоталарнинг, шунингдек, тиаминнинг миқдори технологияга боғлиқлигини кўрсатиб бердилар. Шароб ачитқилари билан бирга сақланганида, улардаги витаминлар миқдори кўпаяди, узоқ вақт сақланганда эса пантотен кислотанинг миқдори камаяди.

БИОТИН (ВИТАМИН Н)

Биотин қуйидагича тузилган:



Бу витамин бижғитувчилар ва бошқа микроорганизмларнинг муҳим ўсиш омилidir. Озиқ-овқат таркибида биотиннинг етишмаслиги терининг зарарланишига, соч тўкилишига ва тирноқлар зарарланишига сабаб

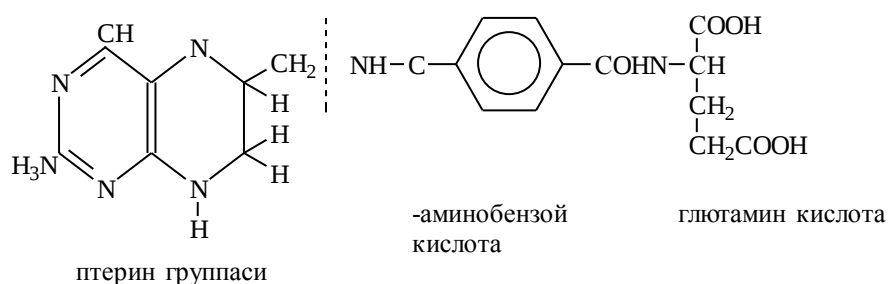
бўлади. Ҳайвон ва одамлар учун биотиннинг асосий манбаи ошқозон-ичак йўлининг микрофлораси бўлса керак, деб тахмин қилинади. Биотин ўсимликнинг гулчанги ва

уруғларида, шунингдек, ерости органлирида анчагина миқдорда бўлади. У аминокислоталарнинг ўзгаришида ва ёғ кислоталарнинг карбоксилланишида катализатор бўладиган ферментларнинг фаол группалари таркибига киради. Спиртли бижғишда биотин глицеринли-пироузумли бижғиш тезлигини камайтиради, деган маълумотлар бор.

ФОЛАЦИН (ФОЛ КИСЛОТА)

Фол кислотанинг физиологик таъсири шу кислота муҳим ўсиш омили бўлиб хизмат қиладиган турли хил ҳайвонот ва микроорганизмларда ўрганилган. Товуқ ва курка жўжалари овқатида фол кислотанинг етишмаслиги улар ўсишининг секинлашувига, камқонликка, маймунларда авитаминоз (қонда оқ қон таначаларининг етишмаслиги) касалликларига олиб келади. Фол кислота одамларда камқонликнинг баъзи оғир турларини даволашда яхши терапевтик таъсир кўрсатади.

Фол кислотанинг асосий манбалари – турли хил баргли сабзавотлар, жигар, бижғитувчилардир. Мева ва сабзавотлар орасида бу кислотага энг бойи ертутдир. Фол кислотанинг тузилиши:



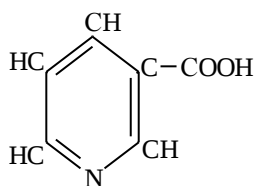
Фол кислота глюамин кислотанинг, пара-аминобензой кислотанинг ва аминоксиметилптериннинг қолдиқларидан таркиб топган. Ўсимлик ва ҳайвонот организми таркибидаги фол кислота молекуласида глютамин кислотанинг битта қолдиғи эмас, балки одатда таркибида глюамин кислотанинг учта ёки еттита қолдиғи бўладиган ҳосилалари ҳам бўлади.

Фол кислотанинг моддалар алмашинувидаги иштироки шундан иборатки, у қайтарилган шаклда нуклеин кислоталар синтезида ва трансоксиметилланиш реакциясида, битта углерод атоми бор группаларни ($-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_3$, CH_2OH) фаоллашуви ва ўтишида катализаторлик вазифасини бажарадиган қатор ферментларнинг коферменти ҳисобланади. Метил группалар кўпчилик биологик фаол бирикмалар, масалан метионин, тиамин, бетаин, холин ва бошқалар ҳосил бўлиши учун зарурдир.

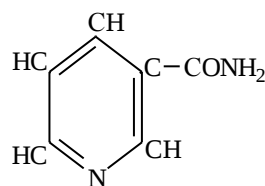
Узумда фол кислотани А.Н.Андреева ҳамда Букин 2,38 мг/кг миқдорда топганлар. Шаробда унинг миқдори 0,38 дан 0,5 мг/л гача, шампан шаробида эса 0,43 мг/л гача бўлади. Шароб бижғитувчилар билан бирга сақланган вақтда фол кислота миқдори кўпайса керак.

ВИТАМИН РР

Витамин РР (никотин кислота). Никотин кислота ва унинг амиди антипелларгик витамин ҳисобланади. Никотин кислота юқори температура ва кўпгина бошқа омиллар таъсирига чидамлидир. Организмда ўзининг амиди ҳолида бўлса керак. Никотин кислота ва унинг амидининг тузилиши қуйида кўрсатилган:



никотин кислота

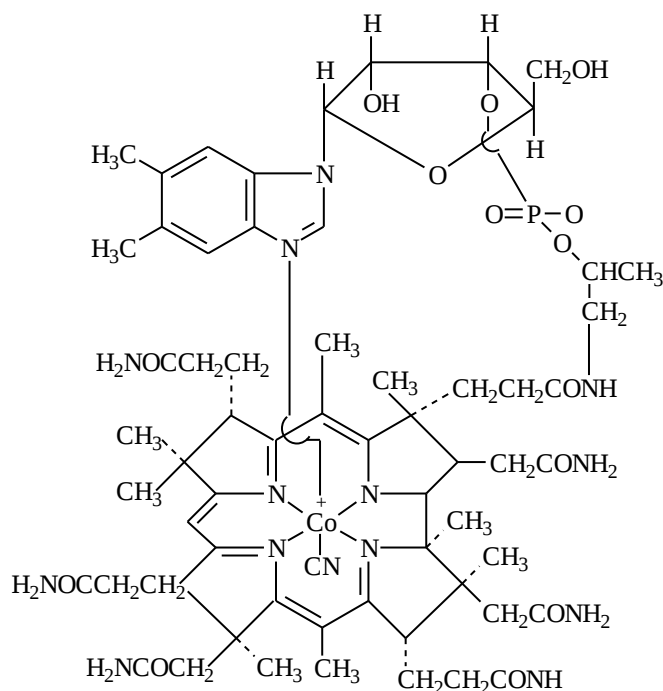


никотин кислота амиди

Никотин кислотанинг биокаталитик аҳамияти шундан иборатки, у амид ҳолида қатор анаэроб дегидрогеназалар (НАД) коферментлари таркибига киради, спиртли бижғиш жараёнида, шунингдек, нафас олиш ҳамда фотосинтез жараёнида муҳим рол ўйнайди. Е.М.Попова ҳамда М.Г.Пучкова ишларида шароблардаги никотин кислота миқдори 0,59 дан 0,90 мг/л гача бўлиши кўрсатилган. Бутилкали усулда тайёрланган шампан шаробида витамин РР нинг миқдори 1,27-1,48 мг/л бўлади. Бошқа маълумотларга кўра шароблар сақлаб қўйилганда витамин РР миқдори камаймайди. Масалан, 50 йиллик шаробларда витамин РР миқдори янги тайёрланган шароблардаги каби бўлиши аниқланган. Витамин РР организмда озроқ миқдорда триптофандан синтез бўлиши мумкин. Бижғитувчилар, кепак, буғдой муртаклари, ҳайвонларнинг жигар ва буйракларида никотин кислота айниқса кўп бўлади.

ВИТАМИН В₁₂

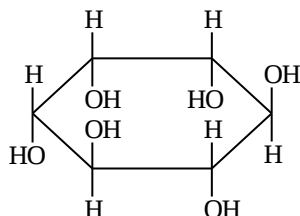
Витамин В₁₂ (антианемик). Витамин В₁₂ уч валентли кобалтнинг комплекс бирикмаси ҳисобланган моддалар группасини ўзида бирлаштиради. Бу моддалар группасининг энг муҳим вакили цианокобаламин бўлиб, витамин В₁₂ нинг формуласи қуйидагичадир:



Витамин В₁₂ ни баъзи микроорганизмлар синтез қилади. Улар бошқа витаминларга қараганда 100 ва 1000 марта кам миқдорларда биологик фаоллигини намоён қилади. Витамин В₁₂ азотли алмашинувда иштирок этади. У ўсимлик оксилларининг ўзлаштирилишини тезлаштиради. Адабиётдаги маълумотларга кўра витамин В₁₂ ни ўсимликлар синтез қилмайди, у метан ва пропион кислота бактерияларининг таъсирида ҳосил бўлади. Е.Пейно ва С.Лафуркард маълумотларига қараганда узумда 0,05 мкг/л витамин В₁₂ бўлади. Бу ҳол ток новдаси витамин В₁₂ синтез қилиши мумкинлигини билдиради. Бижғиш жараёнида витамин миқдори 0,05 дан 15 мкг/л гача кўпаяди. Демак, бижғитувчилар ҳам ўз фаолияти жараёнида витамин В₁₂ синтез қилиши мумкин.

МИО-ИНОЗИТ

Бу олти атомли циклик спирт бўлиб, тузилиши қуйидагича:

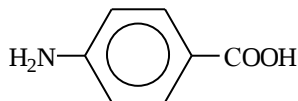


Мио-инизит ўсимлик ва ҳайвонлардан олинadиган маҳсулотларда кўп бўлади. Инозит изомерлари орасида мио-инозит биологик фаол ҳисобланади, у фақат кислотанинг олти молекуласи билан бирикиб, инозитфосфат кислота ҳосил қилади. Бу кислота калций-магнийли тузи ҳолида фитин дейилади. Моддалар алмашинув жараёнларида мио-инозитнинг

роли ҳали тўла-тўқис аниқланмаган. У фермент α -амилаза таркибига кириши кўрсатилган. Ачитқилар, шу жумладан шароб бижғитувчиларининг ўсиш омили ҳисобланади. Е.Пейно ва Лафуркард маълумотларига кўра узумнинг етилиш жараёнида мио-инозитнинг миқдори кўпаяди. Узум шарбати кахетин усулида бижғитилганда (трупда) мио-инозит миқдори 2 марта кўпаяди. Оқ шаробларда инозитнинг миқдори ўртача 497 мг/л ни, қизил шаробларда 590 мг/л ни ташкил этади. Олма-сут кислотали бижғишда инозит сут кислота бактериялари томонидан тўлиқ истеъмот қилинади.

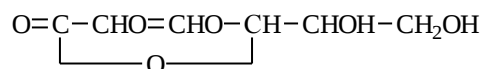
п-АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТА

п-Аминобензой кислота кўпчилик микроорганизмлар учун ўсиш омили ҳисобланади, фол кислота таркибига киради:

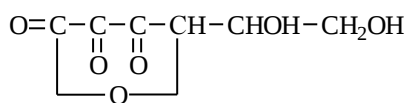


ВИТАМИН С

Аскорбин кислота ўсимлик тўқималарида ҳам, ҳайвон тўқималарида ҳам кенг тарқалган. Одам, маймун ва денгиз чўчкаси организми аскорбин кислота синтез қила олмайди, шу сабабли уни овқат билан бирга тайёр ҳолда олиши керак. Бошқа ҳайвонларда бу витаминни синтез қилиш хусусияти бор. Витамин С 2,3-диэнол-гулон кислотанинг лактонидир:



Ўсимликларда витамин С оксидланган шаклда ҳам қисман учраши мумкин. Бу дегидроаскорбин кислота бўлиб, унинг биологик таъсири аскорбин кислотаники каби бўлади ва қуйидагича тузилган:



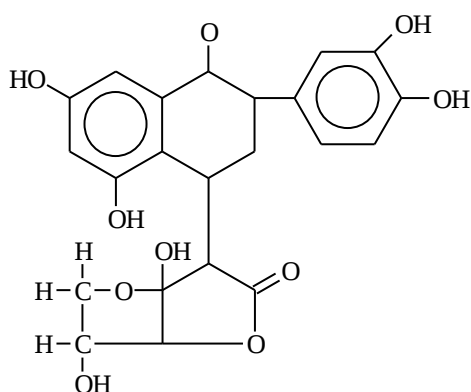
Аскорбин кислота табиатда L-формада бўлади. У ферментатив йўл билан ва ноферментатив йўл билан ҳам осон оксидланади. Аскорбин кислота металлнинг (Cu, Fe, Ag) ниҳоятда оз миқдори иштирокида, шунингдек, ишқорий муҳитда оксидланганида биологик фаол бўлмаган моддалар ҳосил қилади. Аскорбин кислота сувда яхши эрийди, унинг эритмалари кучли қайтарилиш хоссаларга эга бўлади. Аскорбин кислотанинг аҳамияти унинг тирик хужайрада содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида иштирок этиши билан белгиланади. Узумда аскорбин кислотанинг миқдори уни аниқлаш шароитларига боғлиқ. Агар у эзилган узумда аниқланаётган бўлса, аскорбин кислота оксидланиши туфайли унинг миқдори тез камайиб боради. Шарбатни бижғитишда дегидроаскорбин кислота қайтарилмайди. Янги тайёрланган шаробларда бу витаминнинг миқдори 5-10 мг/л ни, сақлаган шаробларда эса 2-3 мг/л ни ташкил этади.

Аскорбин кислота оксидланишнинг олдини олиш воситаси ҳисобланади. А.С.Вечер ва В.М.Лоза маълумотларига қараганда уни шаробга анаэроб шароитда кристалл шаклда киритиш яхши натижалар бериши керак. Витамин С бўлмаганида ёки етишмаганида цингга касаллиги авж олади. Наъматак ва қора смородина мевалари витамин С га жуда бой ҳисобланади.

ВИТАМИН Р (БИОФЛАВОНОИДЛАР)

Флавоноидларга бир-бири билан уч углеродли қисм (пирон радикали) орқали боғланган икки ароматик ядродан таркиб топган туташ ҳалқали ($C_6-C_3-C_6$) бирикмалар киради. Табиатда флавоноидларнинг одатда глюкозидлар кўринишидаги турли хил ҳосилалари учрайди. Флавоноидлар оксидланганида хинонлар ҳосил бўлади, улар реакцияга киришиш хусусияти кучли моддалар бўлиб, оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида иштирок этади. Биофлавоноидлардан рутин муҳим аҳамиятга эга, уни А.Л.Курсанов ва М.Н.Запрометов чой баргларида ажратиш олганлар. Кейинчалик рутин шаробдан ва коньяк спиртидан ҳам ажратиш олинган. Биофлавоноидлар капилляр мустаҳкамловчи фаолликка эга ва организмда витамин С нинг тўпланишига ёрдам беради. Биофлавоноидларнинг етишмаслиги С-авитаминоз ҳодисасини кучайтиради. З.Н.Кишковский ва И.И.Скурихин маълумотларига кўра витамин Р нинг капилляр мустаҳкамлаш таъсирига сабаб шуки, бу моддаларнинг антиоксидланиш таъсири бор ва адреналиннинг – капилляр томирлар тонусини ростлаб турадиган гормоннинг оксидланишини секинлаштиради.

С.Москале ва унинг ходимлари биофлавоноидлар аскорбин кислота билан комплекс ҳосил қилиши мумкин, деб ҳисоблайдилар:



Бу комплекс организмда аскорбин кислотанинг хужайраларга яхши сингишига ёрдам беради. Флавоноидлар аскорбонат оксидаза ҳосил бўлишини секинлаштириш билан аскорбин кислотани оксидланишдан сақлайди; ўз навбатида аскорбин кислота ҳам витамин Р ни оксидланиб активсизланишдан муҳофаза қилади. Ҳосил бўлган комплекс организмда аскорбин кислотанинг хужайраларга сингишига ёрдам берадиган витамин С₂ каби таъсир этади.

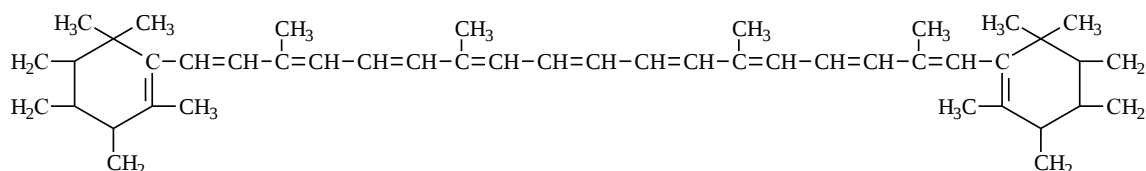
Қора смородина, узумнинг қизил навларида витамин Р энг кўп бўлади.

ЁҒДА ЭРИЙДИГАН ВИТАМИНЛАР

Ёғда эрийдиган витаминларга А, Д, К, Е группасидаги витаминлар киради. Узум таркибида оз миқдорда (0,7 мг/л гача) каротин топилган. Бижғиш пайтида уларнинг кўпчилик қисми парчаланади. Табиатда каротиннинг уч хил тури α , β , γ -каротин учрайди, улар витамин А нинг провитаминлари ҳисобланади.

β -КАРОТИН

β -каротин молекуласида иккита ҳалқа бўлиб, улар шундай жойлашганки, каротин молекуласини иккита тенг қисмга ажратиш мумкин, уларнинг ҳар бири витамин А ҳисобланади. β -каротин каротиназа таъсирида оксидланиб парчаланади. Каротиннинг тузилиши қуйидагича:



Каротин осонлик билан пероксидлар ҳосил қилади, уларда кислород молекуласи қўшбоғга бирикади ва сўнгра турли хил моддаларни осон оксидлаши мумкин. Каротин фотосинтез, ўсимликларнинг нафас олиш ва ўсиш жараёнларида муҳим аҳамиятга эга. Одам организмда тегишли ферментлар таъсирида каротин парчланиб, витамин А ни ҳосил

қилади. узумда ва шаробда Д, Е, К группасидаги витаминларнинг миқдори аниқланган эмас, шу сабабли уларнинг шаробчиликдаги аҳамияти ҳақида сўз юритиш қийин.

ВИТАМИНЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Витаминлар турли хил ферментли системаларнинг коферментлари бўлиб, шароб тайёрлашнинг ҳар хил босқичларида содир бўладиган биокимёвий жараёнларда муҳим вазифаларни бажаради. Улар шаробларнинг етилишида иштирок этади, жумладан никотинамид дегидрогеназалар билан ҳосил қилган системаларида кофермент НАД ва НАДФ ҳолида ўзининг биологик таъсирини кўрсатади ва углеводлар, оксиллар ҳамда ёғлар алмашинув жараёнларидаги 40 дан ортиқ биокимёвий реакцияларга катализаторлик қилади. Узум ва шаробдаги витаминлар миқдорини кўздан кечириб, узумдаги С, Р, инозит витаминларгина одамнинг витаминларга бўлган эҳтиёжини таъминлаши мумкин, деган хулоса чиқарса бўлади. Шаробларда Р витамин активликка эга бўлган моддалардан одам озиқланиш учун фойдаланса бўлади. Бунда молекуласида гидроксил группалар бўладиган катехинларнинг Р-витамин активлиги энг катта бўлади. Лекин Г.Г.Волуйко тадқиқотларида узум ва қизил шаробдаги антоцианларда ҳам Р-витамин фаоллиги борлиги аниқланди. Р-витамин фаоллик таркибида биологик фаол полифеноллар (1 г/дм^3 гача) комплекси янги тайёрланган қизил шаробларда энг юқори бўлар экан.

Шаробни сақлаб етилтиришда полифенолларнинг, айниқса, катехинларнинг оксидланиши натижасида Р-витамин фаоллиги камаяди. Оқ шаробларда лейкоантоцианидинлар ва флавоноллар Р-витамин фаолликка эга бўлади. Узумдаги сувда эрийдиган витаминларнинг миқдори узум навига, ўсиш жойига, тупроқ-иқлим шароитларига ва агротехника усулларига боғлиқ. Масалан, узумнинг қизил навларида витаминлар оқ навларидагига қараганда анча кўп бўлади. Узум етилиш даврида кўпчилик витаминларнинг миқдори кўпайиб боради, сўнгга эса камаяди. Узум шарбатини олишда витаминларнинг бир қисми йўқолади, узумнинг қаттиқ қисмларидан ажралиб чиқмайди ёки уларга адсорбиланади, бунда айрим витаминлар 50% гача йўқолади. Е.Н.Одинцова маълумотларига кўра узум шарбати бижғиш пайтида ачитқиларнинг витаминларга бўлган эҳтиёжини тўлиқ қаноатлантириши мумкин. Шароб ачитқилари бижғитиш вақтида витаминларни истеъмол қилиши мумкин ва уларнинг шарбатдаги миқдори кескин ўзгаради. Ачитқилар витаминлар синтез қилиш ҳам мумкин. Бу жараёнларнинг йўналиши кўпгина омилларга – муҳит таркибига, бижғитувчилар турига, уларнинг ривожланиш фазаларига боғлиқ.

Ушбу китоб муаллифлари олиб борган текширишларда шу нарса аниқландики, стационар ўсиш фазасида анаэроб шароитда бижғитувчиларнинг узоқ вақт бижғиши

уларнинг иккиламчи метаболизмини кучайтиради, бунда ачитқилар биологик фаол моддалар, ферментлар ва витаминларни синтез қилади. Жумладан, вақти-вақти билан бижғитишга қараганда ушбу ҳолда тиамин ва рибофлавин миқдори 2-3 марта кўпаяди. Одатда шаробдаги витаминлар миқдори шарбатдагига қараганда кам бўлади. Уларнинг миқдори шаробнинг турига қараб ўзгариши мумкин. Қизил шаробларда, одатда, витаминлар оқ шароблардагига қараганда кўп бўлади. Кучли ва десерт шаробларда нордон шаробдагига қараганда витаминлар анча кўп бўлади. Лекин шаробни бижғитилгандан кейин ачитқилар чўкмаси иштирокида тиндириш шаробда витаминлар миқдорининг кўпайишига олиб келади, бунда витаминлар ачитқиларнинг автолизи туфайли улардан шаробга ўтади. Шаробга ҳар хил моддалар билан (бентонит, танин ва бошқалар) ишлов бериш, витаминлар миқдорига анчагина таъсир этади. Масалан, бентонит рибофлавин, витамин РР, витамин В₆, биотин миқдорини 50-60% атрофида камайтиради. Шаробни сақлаб етилтиришда витаминлар миқдори камаяди. Мавжуд маълумотларга қараганда ниацин-никотин кислота энг бақарор витамин ҳисобланади. Эски шаробларда унинг миқдори янги тайёрланган шароблардаги каби бўлади.

6-БОБ. ФЕРМЕНТЛАР

ФЕРМЕНТЛАРНИНГ ХУСУСИЯТЛАРИ ВА ТУЗИЛИШИ

Ферментлар оксил табиатли, барча тирик хужайраларда таъсир кўрсатадиган биологик катализаторлардир. Тирик организмларда кечадиган барча биокимёвий реакциялар амалда ферментлар иштирокида боради. Инсон амалий фаолиятида нон ёпишда, ундирилган донлардан олинган ширалардан фойдаланишда, хом ашёни қайта ишлатишда ва озиқ-овқат тайёрлашда ҳар хил ферментатив жараёнлардан қадим замондан бери фойдаланиб келган. Аммо ферментатив жараёнлар фақат 18 асрдан илмий асосда ўрганила бошланди. К.С.Кирхгоф 1814 йилда унаётган арпа донидан ажратиб олган экстракт крахмални шакарга парчалаш хусусиятини биринчи бўлиб аниқлади. Кирхгофни бу кашфиёти ферментлар фанига асос бўлди. Ферментлар ўрганиш соҳасида эришган ютуқлар ачиткилар таъсирида бораётган бижғиш жараёнлари билан боғлиқ, немис олими Э.Бухнер 1897 йилда ачитқи хужайраларини қум билан эзиб 500 атмосфера босим остида, хужайра эритмасини олишга муваффақ бўлди. Бу эритма татрибида тирик хужайра бўлмаса ҳам у шакарларни бижғитиш хусусиятига эга эди. Шундай қилиб ачиткилар фермент эмас, балки таркибида ферментлар борлиги учун шакарни спиртгача бижғитиш аниқланди. Бухнерни бу ишлари ферментларни ажратиб олишда, тозалашда ферментлар фанига янги давр бошлаб берди.

Кейинчаликда ферментлар ҳақидаги таълимотнинг ривожланиши физика ва коллоид кимё фанлари эришган ютуқлари билан боғлиқ.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини катализловчи ферментларни 20 аср бошларида Совет олимлари О.Н.Бах ва В.И.Паладин ўргандилар ва биологик оксидланишга назарий асосларини яратдилар. Юқоридаги олимларнинг ишлари туфайли ферментлар ҳақидаги таълимот биохимия фанининг муҳим ва эг тез ривожланаётган бўлимларидан бири ҳисобланади. Ҳозиргача ажратиб олинган ферментларнинг сони 2000 дан зиёд.

Ферментлар оксилларга мансуб бўлиб, юқори молекуляр коллоид бирикмалардир. Ферментлар молекулаларининг массаси тулича бўлиб 10^4 дан 10^6 гача бўлади. Улар ниҳоятда самалари эканлиги билан ажралиб туради. Масалан, водород пероксид сув ва кислородгача парчаловчи катализа ферментининг таъсири шу реакцияни катализловчи темир ионларига нисбатан 10^8 - 10^{11} марта юқори.

Барча оксиллар сингари ферментлар ҳам ўзгарувчандир. Улар оксилларга хос бўлган барча хусусиятларга эга, яъни ферментлар ярим ўтказувчи мембраналардан ўта олмаслиги, денатурацияга учраши.

Ферментларни хос хусусиятидан бири улар муҳит рН нинг ўзгаришини сезувчанлигидир, яъни ҳар бир фермент муҳит рН нинг маълум қийматида максимал активликка эга бўлишидир. Бу қиймат рН оптимуми деб аталади.

Одатда температура кўтарилиши билан кимёвий реакцияларнинг, шу жумладан ферментатив реакцияларнинг тезлиги ҳам ортиб боради. Бироқ маълум температурада ферментлар қайтмас денатурацияга учрайди ва активлигини йўқотади. Шу сабабли ферментатив реакцияларнинг тезлиги температуранинг кўтарилиши билан аввал ортиб боради, кейин эса маълум температура оптимуми деб аталадиган нуктани ўтгандан сўнг кескин пасайиб кетади. Ҳар қайси фермент учун таъсири энг яхши билинадиган рН ва температуранинг муайян чегаралари бор.

Ферментларнинг активлиги температура ва рН дан ташқари, реакцияон муҳитда бир қатор моддалар ҳам таъсир кўрсатади. Реакцияон муҳитда баъзи бир ионларнинг ва анионларнинг иштирок этиши фермент-субстрат ҳосил бўлишини тезлаштиради. Бунинг натижасида ферментатив реакцияни активлиги ортади. Бундай моддалар активаторлар деб аталади. Ферментатив реакциянинг активлигини пасайтирувчи моддалар ингибиторлар дейилади.

Ферментатив реакцияларнинг активлигини пасайтириш икки хил конкурент (рақобатли) ва ноконкурент (рақобатсиз) йўл билан амалга оширилади. Пасайтирувчи модда-ингибитор тузилиши жиҳатдан субстрактга ўхшаш бўлгандагина рақобатли пасайтириш амалга оширилади. Демак, ингибитор фақат ферментнинг актив маркази учун субстрат билан рақобатлашади.

Рақобатсиз ингибитор ферментнинг актив марказига бирикмайди, шунинг учун пасайтириш даражаси субстрат концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Рақобатсиз ингибиторлар ферментатив реакциялар учун зарур бўлган актив группаларнинг субстрактга нисбатан тутган ўрнини бузилиши туфайли ва оксил молекуласини деформацияга учратиш йўли билан ферментатив активлигини пасайтиради.

Оксиллар сингари ферментлар ҳам оддий ёки мураккаб оксиллар бўлиши мумкин. Оддий оксиллардан, яъни фақат аминокислоталардан ташкил топган ферментлар, бир компонентли ферментлар деб аталади. Агар фермент мураккаб оксиллардан ташкил топган бўлса, яъни уларнинг таркибида аминокислоталардан ташқари бошқа бирикмалар ҳам бўлса, улар икки компонентли ферментлар деб аталади. Икки компонентли ферментларнинг оксил

қисми апофермент, оксил бўлмаган қисми кофермент. Одатда кофермент оксил қисмидан осон ажралади. Оксил қисмидан ажратиб бўлмайдиган кофермент простетик группа деб аталади. Икки компонентли ферментларда оксил қисми ва оксил бўлмаган қисми ҳам айрим ҳолда олинганда ферментатив активликка эга бўлмайди, улар фақат комплекс ҳолда активликка эга бўлади.

Ферментлар иштирокида катализлайдиган реакциялар доираси бир мунча кенг бўлиб, улар тирик организмда кечадиган оксидланиш-қайтарилиш, гидролиз, синтез, группаларни кўчиши ва шунга ўхшаш бир қатор реакцияларни катализлайди.

Ферментлар специфик таъсир қилиш хусусиятига эга. Ҳар бир фермент одатда, фақат битта кимёвий реакцияни, ёки бир хил типдаги бир гуруҳ реакцияларни катализлайди. Анорганیک катализаторлар бундай хусусиятга эга эмас.

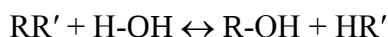
Улар ҳам оксиллар каби амфотер электролитлар бўлиб рН қийматининг ўзгариши натижасида уларнинг электр заряди ўзгаради.

Барча ферментлар 6 синфга бўлинади:

Оксидоредуктазалар (оксидлаш-қайтариш ферментлари). Бу синфга кирадиган ферментлар водород атоми билан электронларнинг кўчишига катализаторлик қилади (дегидрогеназалар, оксидазалар, пероксидазалар, каталазалар).

Трансферазалар (кўчиш ферментлари) бутун атомлар группаларининг – фосфат кислота қолдиқлари, моносахаридлар ва аминокислоталар қолдиқлари, аминлар, метил группаларнинг бир бирикмадан бошқасига ўтиш реакцияларига катализаторлик қилади.

Гидролазалар. Улар турли хил мураккаб органик бирикмаларнинг сув иштирокида анча аддийроқ бирикмаларга ажралиш реакцияларига катализаторлик қилади:



Лиазалар. Бу синфга оид ферментлар субстратдан бирор группаларнинг ногидролитик ажралиб, қўшбоғли бирикма ҳосил қилиш ёки қўшбоғ бор жойдан бирикиш реакцияларига катализаторлик қилади.

Изомеразалар. (изомерланиш ферментлари). Булар органик бирикмаларнинг изомерларга айланишига катализаторлик қилади.

Лигазалар (синтетазалар) икки молекуланинг бирикишига катализаторлик қилади, бунда АТФ да ёки энергияга бой бошқа нуклеозидтрифосфатларда пирофосфат боғланиш гидролизланади.

Ҳар бир асосий синф ўз навбатида бир неча кичик синфга бўлинади.

Хар қайси ферментнинг нукталар билан бир-биридан ажратилган 4 сондан иборат шифри бўлади.

Биринчи сон ферментлар асосий синфлардан қайси бирига тааллуқли эканлигини билдиради. Классификацияга мувофиқ ферментларнинг ҳаммаси 6 асосий синфга бўлинади.

Шифрдаги иккинчи сон кичик синфларни ифодалайди.

Шифрдаги учинчи сон кичик синфларнинг синфчаларини билдиради.

Шифрдаги тўртинчи сон синфчалардаги ферментларнинг тартиб номерини ифодалайди.

Шундай қилиб, шифр ферментнинг рўйхатдаги ўрнини аниқ ифодалайди.

Узумда ферментлар барча синфларининг вакиллари иштирок этади, шароб ачитқилар ферментлари борлиги етарлича ўрганилмаган. Шаробчилик технологияси ферментатив жараёнларга асосланган. Шарбат ва мезгининг ферментланиши, спиртли бижғиш, ўстириш бошқариладиган шароитда ачитқи ферментлардан фойдаланиш, эрувчан ва ҳаракатланмайдиган ферментлардан, ачитқилардан ва турли хил технологик жараёнларда мултоэнзим препаратлардан фойдаланиш ҳозирги биотехнологиянинг энг муҳим бўлимларидан бирини ташкил этади.

Ферментларнинг хужайрадаги биосинтези доимий содир бўлиб туради ва шундай бошқариб туриладики, хужайранинг нормал ўсишини таъминлаш учун қанча зарур бўлса, шунча фермент ҳосил бўлади. Барча ферментларни шартли равишда конститутив ва индуцирланган ферментлар ва уларнинг субстратлари хужайрада доимо бўлади. индуцирланган ферментлар четдан киритиладиган субстрат таъсирида ҳосил бўлади. реакциянинг охириги маҳсулотининг ортиқча қисми тегишли фермент ҳосил бўлишини тўхтатиб қўйиши мумкин (репрессия). Хужайрада ферментлар синтези фақат индукция ва репрессия ёки махсус активаторлар ва ингибиторлар воситасидагини эмас, балки ферментларни протоплазманинг турли структуралари билан боғлаш орқали ҳам бошқариб турилади. Масалан, ферментнинг оксиллар билан боғланиши ферментатив фаоллик йўқолишига сабаб бўлади. Аксинча, фермент эркин ажралиб чиққанда (боғланиш узилганда) унинг фаоллиги ортади.

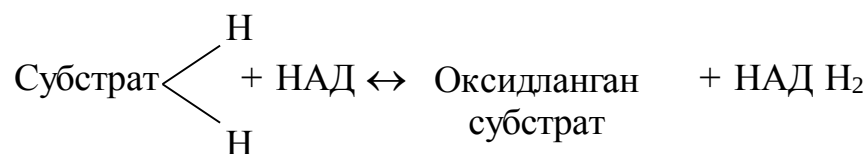
Баъзи моддалар ферментлар таъсирини тўхтатиб қўйиши мумкин. Булар оксилни чўктирувчи кўрғошин, симоб, волфрам тузлари, трихлорсирка кислота, танин, цианидлар, H_2S , SO_2 . Узум ва шаробнинг фермент системалари асосан Н.М.Сисакян, С.В.Дурмишидзу, А.К.Родопуло ва бошқалар томонидан ўрганилган. Узумда, шароб ва ачитқиларда ферментларнинг олти синфининг вакиллари бўлса ҳам, лекин узум, шароб ва ачитқилардаги энг кўп ўрганилганлари биринчи синф ферментлари – оксидоредуктазалар ва

учинчи синф ферментлари – гидролазалардир. Бу ферментлар узумга ишлов беришда, спиртли бижғитишда ва шаробнинг етилишидаги асосий биокимёвий жараёнларда катализатор вазифасини бажаради.

ОКСИДОРЕДУКТАЗАЛАР

Оксидоредуктазаларни 3 асосий гуруҳга ажратиш мумкин: анаэроб дегидрогеназалар, кислородни активлаштирадиган оксидоредуктазалар ва пероксидазалар.

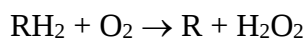
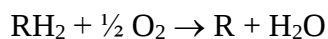
Анаэроб дегидрогеназалар. Бу ферментлар кислород билан бевосита реакцияга кириша олмайди, водороди ёки электронини бошқа активаторларга беради:



Бу гуруҳдаги ферментлардан кўпчилигининг НАД ёки НАДФ коферментлари бўлади. Анаэроб дегидрогеназаларга сут кислота, олма кислота, изолимон кислота ва бошқа бирикмаларни дегидрогенлайдиган ферментлар киради.

Кислородни активлаштирадиган ферментлар. Молекуляр кислородни активлаштира оладиган ферментларни икки гуруҳга: электронларни трансфераза қиладиган (кўчирадиган) оксидоредуктазалар билан оксигеназаларга ажратиш мумкин.

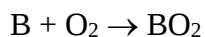
а) Электронларни трансфераза қиладиган (ўтказадиган) оксидоредуктазалар (оксидазалар ва аэроб дегидрогеназалар) молекуляр кислороднинг сув ёки водород пероксидга қадар қайтарилишига катализаторлик қиладди. бу реакцияни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



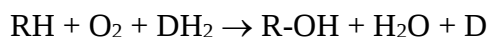
б) Оксигеназалар. Кислородни активлаштирадиган ферментларнинг бу гуруҳини ўз навбатида яна икки гуруҳга: диоксигеназа ва монооксигеназаларга ажратиш мумкин.

Диоксигеназалар (трансферазалар) молекуляр кислороднинг активланиш ва кислороднинг иккала атомининг оксидланувчи субстратга бевосита киритиш реакцияларига катализаторлик қиладди.

Темир ва бошқа металл бу ферментларнинг актив маркази ҳисобланади:

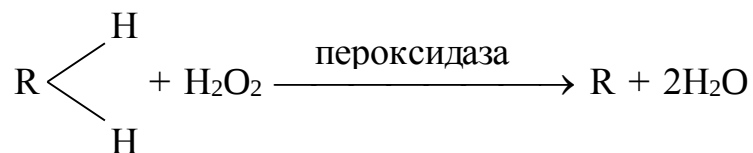


Монооксигеназалар (аралаш функцияли гидроксидазалар, оксидазалар) молекуляр кислородни активлаштиради ва бир атом кислороднигина киритади. Кислороднинг иккинчи атоми қайтарилиб, икки электронли донорлар ҳисобига сувга айланади. Бу реакцияни қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Субстратга битта водород атомининг киритилиши, одатда, янги гидроксил группа (ОН) ҳосил бўлишига олиб келади. НАД Н₂, ортодифеноллар, аскорбин кислота водороднинг донорлари бўлиши мумкин.

Пероксидаза. Бу ҳар хил органик бирикмаларнинг водород пероксид ёрдамида оксидланишига катализаторлик қилувчи ферментдир. Бу фермент айниқса ўсимликлар таркибида кўп учрайди. У субстратдан олинган водород атомларини водород пероксидга ўтказди:

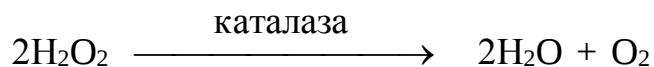


Баъзан водород пероксидни парчалаб, атом ҳолидаги актив кислород ажратади:



Бу реакцияда кислород эркин ҳолда ажралиб чиқмайди, у бошқа бирикмаларни, асосан фенолларни оксидлаш учун сарфланади.

Каталаза. Водород пероксиднинг сув ва молекуляр кислородга ажралишига катализаторлик қилувчи фермент:

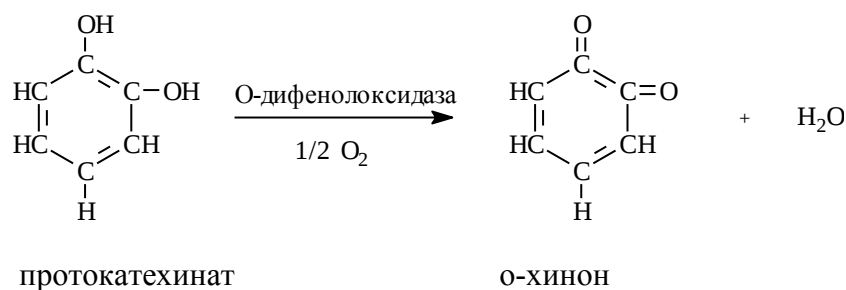


Каталаза тирик организмлар таркибидаги энг асосий фермент ҳисобланади. Унинг физиологик роли ҳозирча тўлиқ аниқланган эмас. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида

ҳосил бўладиган водород пероксид тирик организмлар учун заҳарли ҳисобланади. Бу модда каталаза ферменти иштирокида парчаланганида зарарсизланади. Ундан ташқари, каталаза ферменти фотосинтез жараёнида ҳам иштирок этса керак, чунки яшил ўсимликларда унинг активлиги бирмунча юқори бўлади.

О-ДИФИНОЛОКСИДОЗА

Узумдаги аэроб дегидрогеназалардан энг активи о-дифенолоксидаза бўлиб, уни биринчи марта узумдан С.М.Дурмишидзе ва А.К.Родопуло ажратиб олганлар. Бу фермент оксилдан иборат бўлиб, простатик группасида 0,2 дан 0,3% гача мис бўлади. Текширишлар шуни кўрсатдики, о-дифенолоксидазанинг асосий таъсири бир валентли Cu^+ атомини икки валентли Cu^{2+} атомигача қайтар оксидлашдан иборат. О-дифенолоксидазанинг оксидлаш таъсири орто-дифенолларни дегидрогенлаш йўли билан орто-хиноид формалар ҳосил қилишдадир. Бу фермент фақат катехинларнигина эмас, балки молекуласида 1-2 ва 1-3 оксигруппа (ОН) бўладиган бошқа фенол бирикмаларнинг, катехиннинг, пергалолнинг, шунингдек, ароматик аминокислоталардаги NH_2 группанинг ва аминларнинг оксидланишига ҳам катализаторлик қилиши мумкин. Бу реакциянинг схемасини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

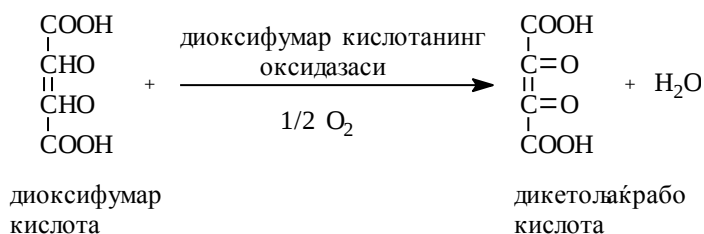


О-дифенолоксидаза икки хил функцияли фермент ҳисобланади. У монофенолларнинг ортогидроксилланишини ва орто-дифенолларнинг оксидланишини тезлаштиради. С.В.Дурмишидзе ва унинг ходимлари полиакриламид гелида диск-электрофорез усули билан о-дифенолаксидазанинг изофермент таркибини текширди. Улар бу фермент ток новдасининг барча органларида турли хил изоферментлар ҳолида бўлишини кўрсатиб бердилар. Уларнинг энг активлари пўстлоқда ва этида бўлади. Е.Н.Датунашвили маълумотларига қараганда узум етила бошлаганда о-дифенилоксидаза этида кўпроқ, пишиб етилиш даврида эса – пўстлоғида кўпроқ бўлади. А.К.Родопуло маълумотларига кўра ўзи оқиб келадиган шарбатда о-дифенолоксидаза активлиги прессда сиқиб олинадиган шарбатдагига қараганда 1,5-2 марта кам бўлар экан. Шарбатни сулфитлаш о-дифенолоксидазанинг активлигини анча

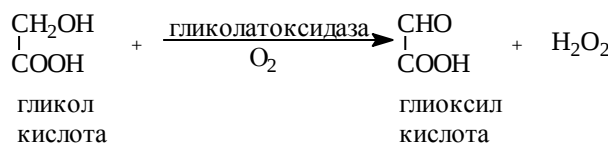
камайтиради, чунки 100-150 мг/л миқдордаги SO_2 бу фермент таъсирини сусайтиради. А.К.Родопуло узумда о-дифенолоксидаза системаси билан бир қаторда диоксифумар кислотанинг оксидазаси, аскорбинат оксидаза ва бошқалар ҳам охириги “аэроб” дегидрогеназа сифатида борлигини аниқлади, лекин улар камроқ активлик билан таъсир этади.

ДИОКСИФУМАР КИСЛОТАНИНГ ОКСИДАЗАСИ

Диоксифумар кислота биологик оксидланишда муҳим рол ўйнайди, чунки унинг молекуласида иккита иккиламчи оксигруппа бўлади, улар қайтар оксидланиши ва қайтарилиши мумкин. Шу сабабли диоксифумар кислота водород ташувчи вазифасини бажариши мумкин. Диоксифумар кислотанинг оксидазаси диоксифумар кислотани оксидлаб, дикетоаҳрабо кислотага айлантиради:



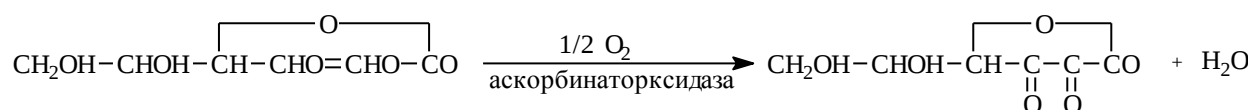
А.К.Родопуло янги узилган узумдан диоксифумар кислотанинг оксидазасини ажратиб олди. Диоксифумар кислота сувдаги эритмаларда беқарор ва фермент иштирокида кислородни 2 марта кўп ютади, осон оксидланади. Узумда гликолатоксидаза ҳам топилган, у гликол кислотанинг глиоксил кислотага айланишида ҳамда водород пероксид ажралиб чиқишида катализатор сифатида таъсир этади:



Узумда бошқа осидоредуктазалардан пероксидазалар, каталазалар топилган, улар баъзи аэроб дегидрогеназалар, масалан, гликолатоксидазалар таъсиридан ҳосил бўладиган водород пероксидни парчалайди. Узумда аэроб дегидрогеназалардан Кребс циклидаги ферментлар ва бошқалар учрайди.

АСКОРБИНАТОКСИДАЗА

Бу фермент ўсимликларда кўп тарқалган, мис протеинлар қаторига киради. Ўсимликларда аскорбин кислотанинг ферментатив оксидланиши анча батафсил ўрганилган. Ҳозирги вақтда ўзига хос хусусиятли аскорбинатоксидаза ва ундан ташқари, аскорбин кислотанинг оксидланишига катализаторлик қиладиган бошқа ферментатив ва ноферментатив системалар мавжудлиги аниқланган. Ферментатив оксидланишда аскорбин кислота аскорбинатоксидаза иштирокида қайтар оксидланиб дегидроаскорбин кислотага айланади ва сув ажралиб чиқади:



Аскорбин кислота икки атом водородини бериб, осонликча дегидрогенланади. Иккиламчи оксидланишда полифеноллар оксидланганида пайдо бўладиган моддалар ҳисобига о-дифенолоксидаза таъсирида хинонлар ҳосил бўлади ва улар аскорбин кислотанинг дегидрогенланишида катализаторлик қилади. Шу сабабли аскорбин кислота фақат аскорбинатоксидаза таъсирида эмас, балки асосан хинонлар таъсирида оксидланади (13-жадвал). А.К.Родопуло маълумотларига мувофиқ 13-жадвалда аскорбин кислотанинг аскорбинатоксидаза ва хинонлар таъсирида оксидланиши кўрсатилган. Жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, узум шарбатидан ацетон таъсирида чўктирилган фермент кислородни ютмайди, лекин унга аскорбин кислота қўшилганида ютилган кислород миқдори 90 минут давомида 57,6 мкл ни ташкил этади. Фермент+пирокатехин кислородни янада кўпроқ ютади, чунки чўктирилган фермент таркибида аскорбинатоксидазадан ташқари о-дифенолоксидаза ҳам бўлади. Шу системага аскорбин кислота қўшилганида кислороднинг ютилиши 3 марта кўпаяди, яъни бу ҳолда аскорбин кислота аскорбинатоксидаза ва хинонлар таъсирида оксидланади.

Узум шарбати 90 минут давомида 45,6 мкл гача кислород ютади, унга аскорбин кислота қўшилганда ютилган кислород миқдори бир неча баравар кўпаяди. Эзилган узум кислородни узум шарбатига қараганда ҳам кўпроқ ютади, чунки унинг таркибида феноллар кўп бўлади. Унга аскорбин кислота қўшилганда кислороднинг ютилиши тахминан 1,5 марта кўпаяди. Шу системага пирокатехин қўшилганида ютилган кислород миқдори 3 марта ортади, бу ҳолда ҳам аскорбин кислотанинг аскорбинатоксидаза ва хинонлар таъсирида оксидланиши тасдиқланади. Эзилган узум+пирокатехин+аскорбин кислота системасида ютилган кислород миқдорининг анча кўпайишига сабаб шуки, аскорбин кислота хинонларни

қайтариб, полифенолларга айлантиради, шунинг учун улар қайта оксидланганида ютилган кислород миқдори кўпаяди.

13-жадвал.

Аралашманинг таркиби	15 минут	30 минут	60 минут	90 минут
	да ютилган кислород миқдори, мкл			
Ацетон таъсирида чўктирилган фермент	0,5	0,8	1,02	1,5
Фермент+аскорбин кислота	20,9	48,2	50,0	57,6
Фермент+пирокатехин+аскорбин кислота	324	656	997,8	-
Узум шарбати	15,8	24,0	38,5	45,6
Узум шарбати+аскорбин кислота	95,7	185,5	240,0	320,8
Эзилган узум+аскорбин кислота	150,5	250,3	325,6	435,7
Эзилган узум+пирокатехин+аскорбин кислота	355,6	625,8	950,9	1250,8

Шундай қилиб, А.К.Родопулонинг тадқиқотлари аскорбин кислотанинг оз миқдоригина аскорбинатоксидаза ферменти таъсирида оксидланишини, унинг асосий миқдори ферментатив система о-дифенолоксидаза + полифенол + хинон таъсирида оксидланишини кўрсатди. Аскорбин кислотани бу системалардан ташқари яна иккита система: пероксидаза системаси ва цитохром оксидаза системаси ҳам оксидлаши мумкин.

30 мг/л SO_2 ҳисобидан сулфитланган шаробни сақлаб етилтиришда унинг таркибидаги аскорбин кислота миқдори шаробда сулфит кислота йўқолгунга қадар сақланиб туради. Шароб узоқ вақт сақланганида аскорбин кислота тўлиқ оксидланади, лекин унинг анаэроб шароитларда ўзгариш маҳсулотлари, масалан, фурфурол каби шаробнинг сифатини анча яхшилайдди. Кислород келиб турганида оксидланиш жараёнларини кучайтиради, шаробнинг сифатини ёмонлаштирадиган водород пероксиднинг тўпланишига ёрдам беради. Шаробда глутатион анчагина миқорда бўлганида дегидроаскорбин кислота+глутатион системасининг мувазанати қайтарилиш томонга силжиган бўлади. Демак, дегидроаскорбин кислотанинг аскорбин кислотага қайтарилиш тезлиги унинг оксидланиш тезлигидан анча катта бўлади. сут кислота, вино кислота ва гликол кислота уларнинг дегидрогеназалари иштирокида қайтарилиши ва дегидроаскорбин кислота аскорбин кислотагача айланиши мумкин, лекин бу жараёнлар глутатиондагига қараганда анча сустректади.

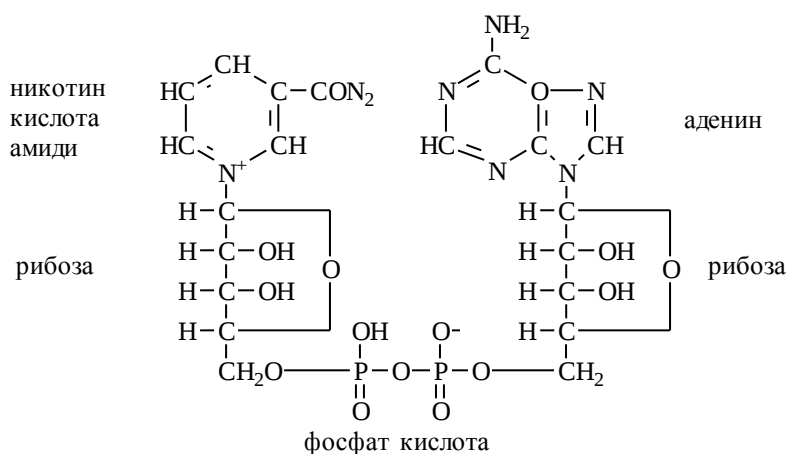
ДЕГИДРОГЕНАЗАНИНГ КОФЕРМЕНТЛАРИ

Жуда яхши тозаланган ферментларнинг олиниши уларнинг кўпчилиги икки компонентли эканлигини ва оксил билан простетик группадан таркиб топганлигини аниқлашга имкон берди. Улар қатор витаминларнинг ҳосилалари бўлиб, коэнзимлар деб аталади.

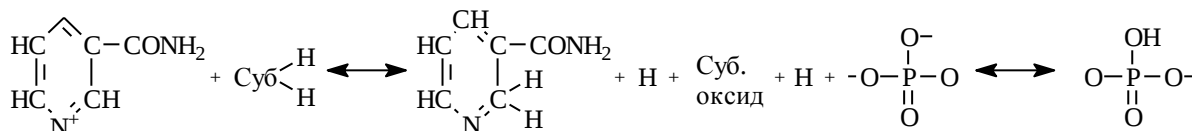
Тирик хужайрадаги муҳим метаболизм жараёнларини тезлаштирадиган кўпчилик дегидрогеназалар таркибида коэнзимлар – НАД (никотинамид-адениндинуклеотид) ва НАДФ (никотинамидадениндинуклеотид фосфат) бўлади. уларда асосий таъсир этувчи оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этадиган никотинамид ҳалқасидир. Кофермент тузилишини анализ қилиш иккита функционал группани ажратишга имкон берди: улардан биринчиси оксил, яъни фермент билан субстрат боғланишни амалга оширади, иккинчиси кофермент каталитик активликка эга бўлади.

Анаэроб дегидрогеназалар масалан, фосфоглицерин алдегиддан водородни тортиб олади. Бунда алдегид оксидланиб, кислотага айланади, НАД эса НАДН₂ гача қайтарилади, бу модда оксил-фермент билан бирикканида кучли қайтарувчилик хоссасига эга бўлади. масалан, у ўзининг водородини спиртли бижғишдаги ёки ўсимликларнинг анаэроб нафас олишидаги оралиқ маҳсулот бўлган ацеталдегидга бериши мумкин. Бунда ацеталдегид қайтарилиб, этил спиртга айланади.

Коэнзим НАД таркибига никотин кислотанинг амиди, аденин икки молекула фосфат кислота ва икки молекула рибоза киради:



Кодегидрогеназа икки атом водороднинг бирикиш ва кейин уларни тортиб олиш жараёнларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



ГИДРОЛАЗАЛАР

Булар мураккаб органик бирикмаларнинг гидролитик парчаланишида катализатор бўладиган ферментлар гуруҳидир. Гидролизланиш реакциясининг турига қараб гидролазалар бир неча кичик синфларга бўлинади. Энг кўп ўрганилган кичик синфлар: 3.1-мураккаб-эфир боғланишларга таъсир этади, буларга турли хил эстеразалар киради; 3.2-гликозил бирикмаларга таъсир этади, уларга полигалактураназа, β-глюкозидаза, β-фруктофуранозидага киради; 3.4-пептид боғланишларга таъсир этади, буларга протеолитик ферментлар киради.

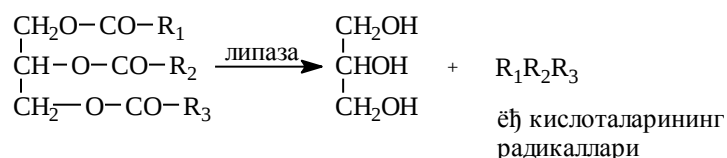
Гидролазалар ўсимлик, ҳайвонот ва микроорганизмлар хужайраларида кўп тарқалган, чунки улар оксиллар, углеводлар, липидлар, нуклеин кислоталар ва бошқа биологик муҳим бирикмаларга таъсир этадилар. Кимёвий табиатига кўра кўпчилик гидролазалар оддий оксиллардир. Уларда сулфогидрил группалар (-SH) актив марказлар ҳисобланади, бу группалар полипептид занжирида муайян ҳолатни эгаллайди. Гидролазаларнинг ҳеч бирида кофактор йўқ, шу сабабли гидролиз жараёни осон кетади.

Гидролазалар муайян группанинг субстратдан гидролитик ажралишидагина эмас, балки шу группанинг мос акцептор молекулаларга ўтишида ҳам катализаторлик қилади. Гидролазалар ўсимлик хужайраларининг лизосомаларида ва ачиткилар хужайраларининг лизосомага ўхшаш структураларида жойлашган бўлади. Хужайра девори билан цитоплазматик мембрана орасида жойлашган гидролазалар экстрацеллюляр эффект намоён қилади. узумда кўпгина гидролазалар: β-фруктофуранозидаза, β-глюкозидага, эстераза, протеолитик ҳамда пектолитик ферментлар ва бошқалар топилган, уларнинг таъсири шарбат труп билан бирга сақланганда кучаяди. Шароб ачиткилари бижғиётган муҳитга комплекс гидролитик ферментлар ажратиб чиқаради, улар овқат ҳазм қилиш функцияларини бажаради ва шарбатдаги биополимерларни парчалаб, осон ўзлаштириладиган қуйи молекуляр моддаларга айлантиради.

ЛИПАЗА

Липаза – глицерин билан ёғ кислоталар эфирларининг гидролазаси (3.1.1.3). Липаза сувдаги эритма – липид фазалар ажралиш чегарасида глицерин билан ёғ кислоталар эримайдиган эфирлардаги мураккаб эфир боғланишларини узиш хусусиятига эга. Гомоген

эритмада шу боғланишларнинг гидролизини тезлаштира оладиган ферментларни эстеразалар қаторига киритиш қабул қилинган:



И.З.Звягинцева кўп сонли ачитқилар култураларини ўрганиб, улар орасида катта экзо-эндолипаза активлигига эга бўлган штаммлар учрашини аниқлади. Ачитқилар экзолипазаларининг активлиги ўсишнинг экспоненциал фазасида энг кўп намаён бўлади ва хужайралар қариган сари камаяди. Ачитқилар организмларида липазаларни тўпланишини ўрганиш унинг хужайра деворлари функцияси билан боғлиқлигини кўрсатди. Унинг цитоплазматик мембрана билан боғланиши бор ва мембраналарнинг сингдирувчанлигини бошқаришда иштирок этади, деб ҳисоблайдилар. Ушбу китоб муаллифларининг спиртли бижғиш динамикасида шароб ачитқилар липазаларини ўрганишга доир тадқиқотларида шароб ачитқилари экзолипазаларининг муҳитдаги энг кўп активлиги 1-2 суткада, яъни экспоненциал ўсиш фазасида намоён бўлиши кўрсатиб берилди. Ўсиш секинлашган сари липазанинг активлиги камаяди, ачитқилар хужайраларида ва муҳитда липидлар миқдори кўпаяди. Юпқа қатламдаги хроматограмма ачиётган муҳитда липидлар миқдорини ва таркибини муҳим ўзгаришларга учрашини кўрсатди. Липоиз жараёнида моно- ва диглицеридлар, ёғ кислоталар миқдори кўпайиб, триглицеридлар камаяди. Ачитқиларнинг ўсиши секинлашиши билан экзолипазанинг активлиги пасаяди, шу билан бир вақтда липидларни муҳитдаги миқдори кўпаяди. Ачитқиларнинг тирик хужайралари экзолипидлар ва экзолипазалар ажратиб чиқариши уларнинг ўзига ҳос хусусиятларидан эканлиги аниқланган (М.В.Залашко, Г.А.Пидопличко).

ЭСТЕРАЗА

Эстераза карбон кислоталар эфирларининг гидролазаси (3.1.1.1). Кўпчилик гидролитик ферментлар, хусусан инвертаза, эстераза, фосфатаза асосан ачитқилар хужайрасининг периплазмасида ва қобиғида тўпланади. Адабиётда эстеразанинг периплазматик жойлашуви гистокимёвий анализ билан тасдиқлангани ҳақида қўшимча маълумотлар бор. Эстераза кислота билан спиртлардан мураккаб эфирлар ҳосил бўлиш реакциясида катализаторлик қилади:



Бунда R ва R' – органик радикаллар. Бу реакция қайтардир. Мувозанат ҳолати кислота билан спиртнинг миқдориға боғлиқ. Этерификация чегарасига етиш тезлигига температура ва катализаторлар таъсир этади. Шаробда этерификация асосан шароб ачитқилари эстеразалари таъсирида амалга ошади, улар ачитқилар хужайрасининг ичида ҳам, хужайрадан ташқарида ҳам бўлади. K.Nordstom пива ачитқилари хужайраларида бўладиган эстеразалар эфирлар ҳосил қилишини кўрсатиб берди. Муаллиф маълумотларига қараганда ачитқилар муҳитга қўшилган тўйинмаган кислоталарни қийинроқ, тўйинган кислоталарни эса осон боғлаб, эфирларга айлантиради. Эстераза активлигини аниқлашга доир ўтказган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, эстеразанинг активлиги ачитқилар ўсишининг стационар фазасида намоён бўлади ва муҳитга тўйинган кислоталар – капрон, каприн, каприл кислоталар қўшилганда муҳитда эстераза активлиги кучаяди. Бунда ачитқилар уларнинг яшаш фаолияти учун захарли бўлган тўйинган кислоталарни эстераза ферменти билан боғласа керак.

Биз этил спирт ачитқиларининг хужайрадан ташқаридаги эстеразаси иштирокида сирка, лимон, сут, қаҳрабо кислоталар билан эфир ҳосил қилиш реакцияларини ўргандик. Бунда молекуляр массаси катта бўлган карбон кислоталарнинг эфирлари шаробда энг кучли активлик натоён қилиши аниқланди. Демак, шаробда юқорироқ температурада қайнайдиган эфирлар ҳосил бўлишида шароб ачитқилари эстеразаси муҳим рол ўйнайди.

И.Д.Белоусова маълумотларига кўра ачитқилар эстеразаси кислотали муҳитда pH 2-3 да ва 30-37°C температурада фаол бўлар экан. Муаллиф шаробчилик шароитлари ачитқилар эстеразаси таъсири учун энг қулайдир, деб ҳисоблайди.

β-ФРУКТОФУРАНОЗИДАЗА

β-фруктофуранозидаза (β-фф) (3.2.1.26) инвертаза бўлиб, сахарозага парчаланишини катализлайди. Микроорганизмлар ва юқори ўсимликларда муҳим углевод алмашинув ферментларидан бири ҳисобланади. Ачитқилардаги ферментлардан ҳеч қайсиси фермент инвертаза каби мукамал ўрганилмаган. Бунга сабаб шуки, 1860 йилда Бертелло томонидан ачитқилар экстрактидан ажратиб олинган инвертаза дастлабки энзимлардан бири бўлиб, энзимологияга доир муҳим тадқиқотлар ана шу энзимда ўтказилган.

β -фф 100 йилдан кўпроқ вақтдан бери ўрганиб келинади, лекин бу фермент ҳозиргача кристалл ҳолда олинмаган, бунга тузилишининг гетерогенлиги ва мураккаблиги сабаб бўлса керак. Кейинги вақтларда инвертазани хужайрада локаллаштиришга, гетерогенлиги ва таъсир механизмини, шунингдек, хужайрадан ташқарида β -фф ҳосил бўлишини тартибга солишни ўрганишга доир илмий тадқиқотлар кенг ривожланмакда. Ачитқилар хужайрасида ферментнинг икки хил шакли бўлиши аниқланган. Улардан бири молекуласида углевод қисми бўлмайдиган енгил, хужайра ички шаклидир. Маълумотларига қараганда хужайра ички инвертазаси цитоплазмада эрийдиган фермент бўлиб, у мембранага ёки бирор корпускуляр фракцияга маҳкам бирикмаган. Хужайрадан ташқи ёки инвертазанинг оғир шаклини тозалаш ва идентификация қилиш натижасида шу нарса аниқландики, инвертазанинг бу шакли таркибида 50% га яқин полиманнан ва 3% глюкозоамин бўладиган гликопротеид бўлиб, у ачитқи хужайрасининг сиртида жойлашган. Инвертазанинг иккала шаклини ўрганиш уларда кўпгина умумий хоссалар борлигини, сахароза ва рафиноза гидролизланишида рН нинг оптимал қиймати ҳамда Михаэлис константаларининг қийматлари инвертазанинг иккала шакли учун бир хил эканлигини кўрсатди. Инвертаза иккала шаклининг аммоний сульфат таъсирида чўкишида ва ион алмашинув хроматографияси давомида хусусиятларида фарқ бўлишига катта молекулали оксилни куршаб турадиган маннан тутамлари сабаб бўлади. ачитқилар инвертазаси гетерогенлиги сабабли адабиётда бу ферментнинг молекуляр массаси ҳақида бир-бирига анча зид келадиган маълумотлар бор (3.500; 270000). Инвертазанинг бу иккала шаклидаги аминокислоталар таркибида бир-бирига боғлиқ бўлмаган, катализаторлик хоссалари ниҳоятда ўхшаш икки хил биосинтетик инвертазалар бор, деган тахминни айтишга асос бўлди. Адабиётдаги маълумотларга қараганда ачитқилардаги экзоферментлар, жумладан инвертаза цитоплазматик мембранада синтезланади ва тескари пиноцитоз таъсирида периплазмага ёки хужайра деворига сиқиб чиқарилади.

Гидролитик ферментлар таъсир механизми жиҳатидан кўчириш ферментларига яқин туради, бу ҳолда гидролизни субстрат молекуласининг бир қисмини сувнинг гидроксил группасига кўчиши сифатида қараш мумкин. Микроб инвертазасининг таъсир этиш механизмини аниқлашга кўпгина тадқиқотчиларнинг ишлари бағишланган. Ачитқилар ва моғор замбуруғлари инвертазаларининг препаратлари сахарозани гидролизлаш билан бирга қатор трансфруктозил синтезларни амалга ошира оладилар. Инкубацион муҳитда ди, три ва тетрасахаридлардан таркиб топган камида 8 хил олисахаридлар топилган. А.И.Опарин ва М.М.Бардинская сахароза спиртли муҳитда инвертаза иштирокида гидролизланганида этилфруктозид ҳосил бўлишини кўрсатдилар. А.И.Опарин ва унинг ходимлари кейинги

ишларида юкори ўсимликлар: картошкагул, қайин, смородина инвертазалари таъсир эттирилганда алкилфруктозидлар ҳосил бўлишини кўрсатиб бердилар.

Шундай қилиб, инвертазанинг кўп функционалиги 50-йиллардаёқ аниқланган эди. А.И.Опарин маълумотларига кўра инвертазанинг схематик таъсирини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

1. Сахароза + фермент $\rightarrow$ глюкоза + фруктозофермент

2. Фруктозофермент +

Углеводлар $\rightarrow$ олигосахаридлар
Спиртлар $\rightarrow$ алкилфруктозидлар + фермент
Сув $\rightarrow$ фруктоза

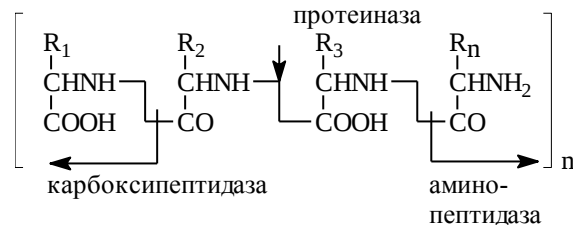
С.Х.Абдураззоқова ходимлари билан биргаликда ачитқилар инвертазасининг трансфераза функцияларидан заҳарли ва аччиқ сивухали спиртларни алкил-фруктозидларга ўтказишда фойдаланиш мумкинлигини биринчи бўлиб кўрсатиб бердилар. Ҳозирги вақтда инвертазани иммобилизацияланган (қўзғолмас) ҳолда амалда самарали фойдаланиш мумкинлиги кўрсатиб бердилар. Мирзарахметова Д.Т. иммобилизацияланган ва натив инвертазанинг гидролитик ҳамда трансфераза функциялари кинетик жиҳатдан ўргандилар. Биотехнологиянинг оптимал параметрлари ишлаб чиқилган бўлиб, улар конъяк спирти таркибида бўладиган изоамил спиртнинг 87% ни йўқотишга имкон берди.

Д.А.Сапрыкина узумнинг қаттиқ қисмларидаги инвертаза активлигини ўрганишда узум мевапояларида инвертазанинг активлиги энг юкори бўлишини кўрсатди. β -фф ферментнинг амалий аҳамияти ундан озиқ-овқат саноатида, жумладан шаробчиликда фойдаланиш билангина чекланиб қолмайди. Ачитқилар β -фф фермент иштирокида трансфруктозил реакцияларни кўздан кечириш биотехнологиянинг имкониятлари ниҳоятда кенг эканлигидан далолат беради ва келажакда тиббиётда фойдаланилиши ҳам мумкин бўлган қимматли олигосахаридлар, алкилфруктозилдарни биокимёвий препарат ҳолида олиш имкониятларини яратади.

ПРОТЕОЛИТИК ФЕРМЕНТЛАР

Гидролазалар синфига кирадиган протеолитик ферментлар оқсил ва пептидлардаги пептид боғланишларнинг гидролитик парчаланиш реакцияларига катализатолик қиладилар. Протеолитик ферментлар пептидазалар билан протеиназаларга бўлинади (экзо- ва эндо-пептидгидролазалар). Пептидазалар ўзига хос таъсирга боғлиқ равишда аминопептидазалар билан карбоксипептидазаларга бўлинади, улар пептид занжир учларидаги амин ва

карбоксилдан аминокислоталарнинг ажралишига катализаторлик қилиб, пептидларга таъсир этади. Пептид гидролизалар субстратларга таъсирининг рН и молекуляр массасига (10000-60000) мувофиқ равишда 8,0 ва 5,0 бўлади. Ачитқилар пептидазаларининг биологик роли ачитқиларнинг ўсишини тўхтатадиган бактериал пептидларни парчалаш ва хужайраичи оксилнинг гидролизланиш маҳсулотларини парчалашдан иборат:



Протеиназа (пептид-пептидгидролаза) пептид занжирининг ички боғланишларига таъсир этади. Эндопептидгидролазалар пептид занжирининг марказий қисмига таъсир этиб, оксил молекуласининг бир неча бўлакчаларга парчалайди.

Актив марказнинг тузилишига боғлиқ равишда протеиназалар серин протеидлар, тиол протеидлар, нордон ва металлпротеидлар бўлади. узумда протеолитик ферментлар пластидаларда, митохондрияларда бўлади. эрувчан фракциянинг активлиги умумий протеолитик активликнинг 68% ни ташкил этади. Изоэлектрик нуқтали рН 4,2, 4,6, 7,0 да бу жуда кўп молекуляр шакллари борлигини кўрсатади.

Пишган узумларда ферментлар активлигининг энг юқори бўлиши кузатилади; узум навига, ҳосил йилига, ток қайси районда ўстирилганига қараб улар орасида фарқ бўлиши аниқланган. Протеиназалар молекуляр массасига (54000 ва 32000) кўра оксил субстратларига таъсир этадиган рН нинг оптимал қийматига (рН 2-3 ва рН 9,0) кўра бир-биридан фарқланади.

Микроорганизмлар, жумладан вино ачитқилари нордон, нейтрал ва ишқорий протеиназалар ҳосил қилади. Ичкихужайра протеолизининг мавжудлиги хужайрадаги нуқсонли, балласт оксилларни гидролизга учрашига, пептид боғланишнинг ўзига хос гидролизи йўли билан уларни модификациялашга, шунингдек, ростлаб туриш функцияларини амалга оширишга имкон беради. Бундан ташқари, ўзига хос оксил молекулалари – зимогенларни активлаштиришга имконият яратади.

Ўсимлик ва ҳайвонларда бўладиган протеолитик ферментлардан фарқли равишда микроблардаги нордон протеиназалар, одатда, хужайрадан ташқариги ферментлар ҳисобланади ва ўзига хос кенг субстрат хусусиятни намоён қилади. хужайрадан ташқи протеиназаларнинг очик-ойдин билиниб турадиган физиологик функцияси – хужайрани оксил парчаланишининг қуйи молекуляр маҳсулотлари билан таъминлашдир. Микроорганизмлар протеиназаларнинг кўпчилигини муҳитга чиқаришига, пептидазалар эса

ички хужайравий эканлигига сабаб бўлса керак. Хужайрада ташқи протеиназалар оптик хоссаларни ҳам намоён қилади. С.П.Авакянц ва И.Д.Белаусова биринчи бўлиб шаробдан хужайрадан экзопротеолитик ферментларни ажратиб олдилар. Муаллифларнинг маълумотларига кўра протеиназалар ва пептидазаларнинг таъсир этиш оптимал шароитлари бир-биридан фарқ қилади. протеиназалар 37⁰С температура ва рН 5,6 да энг актив бўлади, термобарқарор, 50⁰С да фермент юқори активлигини сақлаб қолади.

Пептидазалар термолабил бўлади, 50⁰С да активсизланади, лекин рН нинг ўзгаришлари уларга камроқ таъсир этади, активлиги рН 4,5-6,9 да ҳам сақланиб қолади. Шаробда протеиназанинг активлиги пептидазанинг активлигидан кучлироқ бўлади. Бизнинг илмий тадқиқотларимизда шу нарса аниқландики, вино ачитқиларнинг пептид-гидролазалари стационар ўсиш фазасида ҳосил бўлади, чекланган ўсиш шароитларида уларнинг активлиги 3-4 марта кўпаяди. Лекин чекланган ўсиш шароитида муҳитда ферментлар активлигининг ортишини кўпчилик олимлар заифлашган ва автолизга учраган ачитқилар хужайраларининг муҳитга ферментлар чиқариши билан тушунтиришга ҳаракат қиладилар.

ПЕКТОЛИТИК ФЕРМЕНТЛАР

Пектинли моддаларнинг парчаланиш реакцияларига катализаторлик қиладиган ферментлар. Ҳозирги вақтда пектолитик ферментларнинг гидролазалар ва лиазалар синфларига тааллуқли 8 вакили бир-бирига таққослаб ўрганилган.

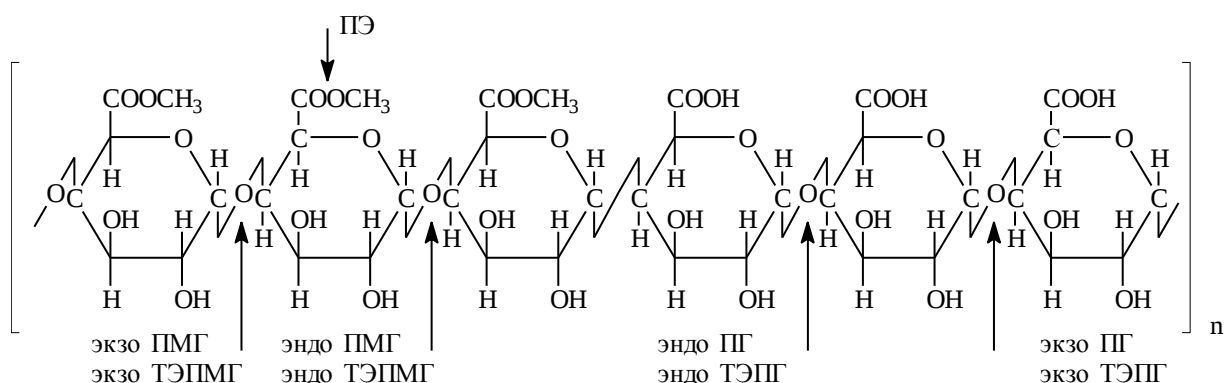
Протопектиназа (ПП) эримайдиган протопектинга таъсир этиб, эрувчан пектин – метоксилланган полигалактурон кислота, шунингдек, арабан, галактан ҳосил қилади.

Пектизэстераза (ПЭ) – бу фермент эрувчан пектинда мураккаб эфир боғланишни гидролизлайди ва метил спирт ҳамда галактурон кислота ҳосил қилади.

Полигалактуроноза 1,4-Д-галакуронид боғланишларнинг ферменттатив узилишини амалга оширади; бу жараён гидролитик йўл билан, шунингдек, лиазаларнинг углерод-кислородли таъсирида трансэлиминация йўли билан амалга ошиши мумкин, лиазаларнинг ўзи эса пектин молекуласини гидролитик парчалайди. Кўпчилик ҳолларда битта ферментнинг ўзи эмас, балки ферментлар гуруҳи полигалактуроноза активлигига эга бўлиши аниқланган; ферментлар гуруҳининг таъсири пектинли моддаларнинг; эрувчан пектинни (метоксилланган полигалактурон кислотани) парчалайдиган полиметилгалактуроноза (ПМГ) нинг ва полигалактурон (пектин) кислотани парчалайдиган полигалактуронозанинг (ПГ) метоксилланиш даражасига боғлиқ.

ПМГ ва ПГ ўз навбатида эндо ва экзоферментларга бўлинади. Эндоферментлар метилгалактурон ва полигалактурон кислоталарнинг 1,4-боғланишини тартибланмаган механизм бўйича парчаланишида катализаторлик қилади, бунда анча майда структуралар ҳосил бўлади. экзоферментлар занжирнинг учларидаги қисмларига таъсир этади, занжир учларидаги тартибланган гидролизни амалга оширади, бунда галактурон кислота ҳосил бўлади. Пектат-трансэлиминазалар лиаза гуруҳига тааллуқли бўлиб пектин молекуласини ногидролитик йўл билан парчалайди.

Пектат-транс-элиминазалар субстратнинг тузилишига боғлиқ равишда ТЭПМГ (полиметилгалактурон кислотанинг транс-элиминазаси) билан ТЭПГ га (полигалактурон кислотанинг транс-элиминазаси) бўлинади. Бу ферментларнинг таъсири расмда кўрсатилган.



Узум пишишига яқин янада активлашадиган протопектиназанинг таъсири кучаяди натижада эримайдиган пектин эрийдиган полигалактурон кислотага айланади. Пектинэстераза ҳам узум пишганида активлашади, чунки бу вақтда узумда метанол ва пектат кислота тўпланади. Узум пиши ўтиб кетганида ва микробиологик бузилганида метанол миқдори 100 мг/л гача ва ундан кўп ортади.

Узумда полигалактуроноза ва элиминазанинг активлиги ачитқилардагига қараганда кам бўлади.

Узум шарбати трупда сақланганида пектолитик ферментлар комплекси таъсирида пектин моддалар молекуляр массасининг камайиши натижасида шарбатнинг қовушоқлиги камаяди. 150-200 мг/л миқдордаги сульфит кислота пектолитик ферментларнинг активлигини камайтирмайди. Узумдаги фенол моддалар пектолитик ферментларга зарарли таъсир этади, шунинг учун қизил рангли узумлар шарбатида уларнинг активлиги оқ навли узумлар шарбатидагига қараганда камроқ бўлади. Шу сабабли қизил шаробларда пектин моддаларнинг қолдиқ миқдори оқ шароблардагига қараганда доимо кўп бўлади. Шарбатни яхши тозалаш ва унумини ошириш учун шаробчиликда узум трупига саноатда ишлаб чиқарилган пектолитик препаратлар билан ишлов берилади. Лекин фермент препаратлар

таркибида пектолитик ферментлар билан бир қаторда номакбул оксидаза ферментлари ҳам бўлади, улар шаробни оксидлайди.

Пектолитик ферментлар 35-45⁰С оралиғида энг самарали таъсир этади. Труп ёки шарбат мўътадил температурага қадар иситилганда узумдаги ферментларнинг активлиги ортади. Шарбат бижғишда узумдаги пектолитик ферментлар активсизланади, лекин пектиннинг анча тўлиқ гидролизланишига сабаб бўладиган ачитқилар пектолитик ферментларининг активлиги кўпайишидир.

ФЕРМЕНТЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Узумдаги ва вино ачитқиларидаги ферментлар шароб тайёрлашда содир бўладиган жараёнларга кучли таъсир кўрсатади. Шароб ҳосил бўлиш – бижғиш даврида бу таъсир айниқса кучли намоён бўлади. узумдаги оксидлаш ферментларининг – о-дифенолоксидаза ва пероксидазанинг таъсири узумни эзиб майдалаш давридаёқ кузатилади. Ҳар хил шароблар тайёрлашда технолог бу жараёнларни бошқариши мумкин; масалар, нордон оқ шароблар ишлаб чиқаришда оксидлаш ферментларининг фаолиятини тўхтатиб қўйиши ёки, аксинча, кахетин шароблари ишлаб чиқаришда уларнинг фаолиятини кучайтириши мумкин. Ботритис цинезеа замбуруғи билан касалланган узумда оксидлаш ферментларининг активлиги катта бўлади, бу шаробларнинг қўнғир тусга киришига (оксид касси) сабаб бўлади. бу ҳолда оксидлаш ферментларини активсизлантириш учун шарбатни сулфитлаш, бентонит билан ишлов бериш, пастерлаш усуллари қўлланилади.

Спиртли ачиш вақтида содир бўладиган ферментатив жараёнларнинг технологик аҳамияти катта. Ачитқиларнинг фермент системалари таъсирида иккиламчи қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу маҳсулотлар шаробнинг таъми ва ҳидига кучли таъсир этади.

В.В.Юркевичнинг тўғри таъкидлашича, кейинги вақтларга қадар ачитқилар ферментлари билан шаробни бойитишнинг ягона йўли ачитқилар хужайраларини автолизлашдир, деб ҳисоблар эдилар. Бунда спиртли бижғиш давомида тирик хужайраларнинг ферментатив активлигини бошқариш мумкинлиги ҳисобга олинмас эди. Ачитқилар ферментлари уларнинг иккиламчи метаболитлари ҳисобланади ва улар ривожланишининг анча кейинги босқичларида (стационар ўсиш фазасида) ҳосил бўлади. Улар хужайра ичида ҳам, ташқарисида ҳам ўз функцияларини амалга оширади. Иккиламчи метаболизм қимматли маҳсулотларининг жумладан, ферментларнинг секреция қонуниятларини билган ҳолда бу жараённи онгли равишда бошқариш ва ачитқиларни экзоферментларининг “ўта синтезини” амалга ошириш мумкин. Биз ўтказган тадқиқотлар натижаларига кўра ачитқиларнинг стационар фазасида чекланган шароитда шарбатни узок

вақт узлуксиз бижғитиш муҳиtidaги экзоферментлар активлигини вақти-вақти билан бижғитишдагига қараганда 3-4 марта оширар экан. Келажакда шароб ишлаб чиқариш технологиясини биокаталитик асосда такомиллаштиришнинг бутун моҳияти, бизнинг фикримизча, ачитқилар метаболизмини ана шундай назарий ва амалий жиҳатда асосланган ҳолда бошқаришда иборат.

7-БОБ. СПИРТЛАР, ЭФИРЛАР ВА АЛДЕГИДЛАР.

СПИРТЛАР

Узумда ва шаробда алифатик, шунингдек, ароматик спиртлар бўлади. Узум билан шаробдаги алифатик спиртлар таркибида бир атомли ва кўп атомли спиртлар бор.

БИР АТОМЛИ АЛИФАТИК СПИРТЛАР

Узум ҳамда шаробда топилган бир атомли алифатик спиртларнинг кўпчилик қисми тўйинган бирикмалар, камроқ қисми – тўйинмаган бирикмалар, шу жумладан терпен спиртлар қаторига киради. Молекуласидаги углерод атомлари сони C_9 гача бўлган бир атомли бирламчи спиртлар одатдаги шароитда суюқликлар, C_{10} ва ундан юқорилари эса қаттиқ моддалардир.

Бир атомли спиртларнинг вакиллари – метил ва этил спиртлар – сувда яхши эрийди. Молекуляр массаси катталашishi билан спиртларнинг сувда эрувчанлиги камаяди ва C_{10} дан бошлаб улар сувда деярли эримайди буғ билан бирга осон ҳайдалади. Спиртлар кислотали муҳитда органик ва минерал кислоталар билан осонликча эфирлар, алдегидлар билан эса ацеталлар ҳосил қилади. Спиртлар оксидланганида алдегидлар ҳосил бўлади. Узум ва шаробдаги бир атомли тўйинган алифатик спиртларнинг миқдорига доир маълумотлар келтирилган (қ.14-жадвал).

Метил спирт (метанол, ёғоч спирти) CH_3OH . Рнғсиз суюқлик. Тоза ҳолда ҳиди этил спирт ҳидига ўхшайди, кўпчилик органик эритувчиларда яхши эрийди. У шароб, асосан, пектинли моддаланинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади. Шу сабабли қизил шаробларда метанол оқ шароблардагига қараганда кўп бўлади.

Этил спирт (этанол, вино спирти) C_2H_5OH . Ўзига ҳос салгина ҳиди бор ва куйдирувчи таъми бор, рангсиз суюқлик. У сувда яхши эрийди. У сув билан аралаштирилганда олинган эритманинг ҳажми камаяди ва иссиқлик чиқади. Спирт билан сувни аралаштирганда ҳажмнинг камайиш ҳодисаси контракция деб аталади. 100 л этил спирт 100 л сув билан аралаштирилганда контракция 7,2 л ни ташкил этади. Аралашмадаги спиртнинг концентрацияси 51,88% бўлади. Контракция ҳодисаси шароб ишлаб чиқаришда муҳим аҳамиятга эга ва шаробларга спирт қўшишда, вино ва коньякларнинг купажларини тузишда уни албатта ҳисобга олиш зарур.

Этил спирт перманганат, калий бихромат ва бошқа оксидловчилар таъсирида осон оксидланади, бу ҳодисадан уни миқдорий аниқлашда фойдаланилади. Кислороднинг спиртда

эрувчанлиги сувда эрувчанлигига қараганда бир неча марта кўп бўлади, бунга сабаб эмулсия ҳосил бўлишидир. Спирт ва унинг кучли эритмалари осон алангаланadi. Сувсиз спиртнинг алангалаш температураси 12°C ; қуввати 80% ли спирт 19°C температурада, 55% ли спирт – 23°C да ва 40% ли спирт – $26,3^{\circ}\text{C}$ да алангаланadi. Спирт буғларининг ҳаво билан аралашмаси ёнувчан ва портловчи бўлади. Ҳаводаги спиртнинг концентрацияси 3,28% бўлганда аралашма портлайди. Этил спиртнинг ҳаводаги концентрацияси 0,25 мг/л бўлганда унинг ҳиди сезилади.

Сахаромицес ачитқилар кўшиб бижғитилганда назарий жиҳатдан 1г шакардан 0,479 мл сувсиз спирт ҳосил бўлиши керак. Лекин амалда 0,60 мл га яқин спирт чиқади. Унинг миқдори шарбатнинг шакарлилик даражасига, бижғиш муддатига ва ачитқи турига боғлиқ. Шароб сақлаб қўйилганда оксидланиши ва этерификацияланиши, шунингдек, технологик ишлов бериш жараёнида 0,2% га қадар камаяди. Херес ва мадера ишлаб чиқаришда спирт исрофлари 1% га қадар бўлиши мумкин.

БОШҚА БИР АТОМЛИ АЛИФАТИК СПИРТЛАР

Молекуласидаги углерод атомлари сони иккитадан кўп бўлган алифатик спиртлар одатда юқори спиртлар дейилади. Уларга пропил, бутил, амил, гексил, гептил ва бошқа спиртлар ҳамда уларнинг изомерлари киради.

Юқори спиртлар сувда кам, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Улар кислотали муҳитда салицил алдегид ёки диметиламинобензоалдегид таъсирида қизил ранг ҳосил қилади. Бу реакциядан уларни миқдорий аниқлаш учун фойдаланилади. Юқори спиртлар хушбўй ҳидли бўлади. Масалан, изопропил ва н-пропил спиртлар кўп суюлтирилганда улардан хушбўй гул ҳиди келади. Ҳар қандай суюлтиришда қоладиган сивуха спиртнинг қўланса таъми н-бутил ва изоамил спиртлар эритмаларида ҳам бўлади. Суюлтирилган н-амил, н-гексил ва н-гептил спиртлардан энант эфирлар ҳидини эслатувчи мева ҳиди келади. Таркибида н-октил, н-нонил ва н-децил спиртлар бўладиган эритмаларда ўзига хос гул ҳиди пайдо бўлади.

Узумда юқори спиртлар миқдори 10-30 мг/л бўлади. Уларнинг асосий миқдори шаробларда бижғиш пайтида ҳосил бўлади ва оқ шаробларда 150-400 мг/л га, қизил шаробларда 300-600 мг/л га етади. Шароб сақлаб қўйилганда ва ишлов берилганда улардаги юқори спиртлар миқдори оксидланиши ва этерификацияланиши ҳисобига камаяди. Агар

шаробни биринчи сузиш бироз кечикадиган бўлса, у ҳолда шаробдаги юқори спиртлар миқдори сезиларли даражада кўпайиши мумкин.

Узум билан шаробда тўйинмаган алифатик спиртлар, асосан, терпен спиртлар ҳолида бўлади (терпенлар бобига қ.). терпен спиртларнинг ҳаммаси узумдаги эфир мойлар таркибига киради, улар осон оксидланади ва полимерланади. Узум ва шаробда бир атоми тўйинган алифатик спиртларнинг миқдори 14-жадвалда кўрсатилган.

14-жадвал.

Бир атоми тўйинган алифатик спиртлар	Формула	Тахминий миқдори, мг/л		
		Узумда	Шаробда	Сезилувчан концентрацияси, мг/л
Метил	CH_3OH	1-10	Оқ шаробда 20-100	1000
Этил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	10-500	Қизил шаробда 80-350	1500
Изопропил	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	0,1-1	0,3-3	200
н-Пропил	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	0,1-1	5-50	100-500
Изобутил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{OH}$	0,1-1	20-100	100-200
н-Бутил	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,1-1	2-10	50-100
Изоамил	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,1-1	100-150	30-100
н-Амил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,1-1	2-20	50-100
н-Гексил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	1-20	0,5-10	5-20
н-Гептил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	0,2-2	0,3-3	2-10
н-Октил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	0,1-1	0,2-2	1-5
Спиртлар $\text{C}_9\text{-C}_{20}$		0,1-1	0,1-1	1-5

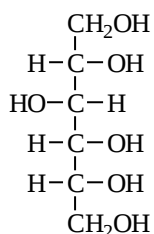
*Шаробларда этанолнинг миқдори шаробнинг турига қараб 9 дан 20% гача бўлади.

15-жадвал

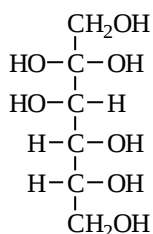
Кўп атоми алифатик спиртлар	Миқдори, мг/л	
	Узумда	Шаробда
2,3-Бутиленгликол	1-10	300-150
Глицерин	0,1-1	400-1500
Сорбит	50-100	50-100
Маннит	10 гача	10 гача
Инозит	200-700	10-700

АЛИФАТИК КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР

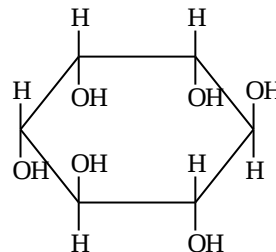
Узум билан шаробларда икки атомли спиртлардан 2,3-бутиленгликол $\text{CH}_3\text{CHOH-CHOH-CH}_3$, уч атомли спиртлардан глицерин $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$, олти атомли спиртлардан сорбит, маннит ва инозит топилган:



Сорбит



Маннит



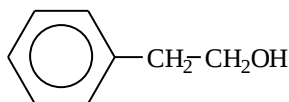
Инозит

Кўп атомли спиртларнинг ҳиди бўлмайди, ширин таъмли бўлади. Глицерин шароб таъмига таъсир этиб, унга ширинлик ва майинлик бахш этади. Узумда 2,3-бутиленгликолнинг миқдори кўп эмас, Ботритис цинереа билан касалланган узумда 100-500 мг/л бўлади. Шаробла глицерин ва 2,3-бутиленгликолнинг асосий миқдори шакардан бижғиш вақтида ҳосил бўлади. Сульфитланган шарбатдан олинган шаробларда глицерин ва 2,3-бутиленгликол миқори кўп бўлади. Сорбитнинг миқдори 50-100 мг/л, мевалардан (олмадан) тайёрланган шаробларда 10 г/л гача бўлади. Шаробларда микроорганизмлар таъсири остида маннитли бижғиш натижасида кўп мидорларда (20 г/л гача) маннит ҳосил бўлади.

Узумда ва шарбда инозит миқдори 10 дан 700 мг/л гача бўлади. Қатор микроорганизмларнинг фаолияти натижасида шаробларда миоинозит батамом йўқолиб кетиши мумкин. Инозит фосфат кислота билан инозитфосфат кислота ҳосил қилади, у калций-магнийли тузи ҳолида фитин дейилади. Кейинги вақтларда фитиндан шароблар ва коньяк спиртларидан мис ҳамда темирни йўқотиш учун фойдаланилади. Узум уруғларида 0,35% гача фитин бўлади. Узум ва шаробда кўп атомли алифатик спиртларнинг миқдори 15-жадвалда кўрсатилган.

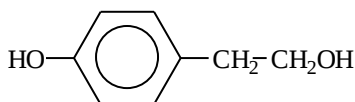
АРОМАТИК СПИРТЛАР

Ароматик спиртлар узумда оз миқдорда, шаробларда қисман кўпроқ учрайди. Ароматик спиртларнинг асосий вакили фенил-этил спиртидир:

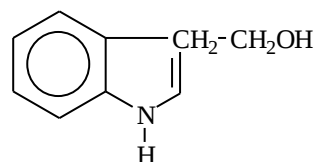


фенилэтанол

Асал ҳиди келади, атиргулнинг эфир мойи таркибига киради. Бижғиш жараёнида Эрлих схемаси бўйича фенилаланиндан фенилэтил спирт синтез бўлади. Бу спирт бошқача йўллар билан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Шаробларда фенил-этанол миқдори 5-150 мг/л гача кўпайиши мумкин. Сезилувчан концентрацияси 10-80 мг/л. шу сабабли кўпроқ миқдорларда у шаробнинг хушбўйлигига таъсир этади. Шаробларда кам миқдорда тиразол ва триптофол спиртлар борлиги аниқланган.



тиразол



триптофол

Улар ҳам бижғиш пайтида тирозин билан триптофандин Эрлих схемаси бўйича аминсизланиши натижасида ҳосил бўлса керак.

СПИРТЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ

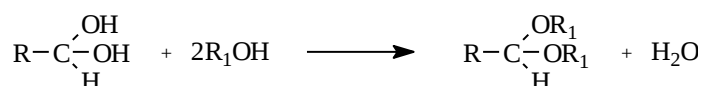
Спиртлар шаробларнинг таъми ва ҳидига таъсир этади. Этанол шаробларда ҳид пайдо бўлишида бевосита эмас, балки билвосита ҳам иштирок этади. Этанолнинг концентрацияси ортганида кўпчилик учувчан ва учувчан бўлмаган моддаларнинг дастлабки концентрациялари кўпаяди. Юқори спиртлар шаробларда хушбўй ҳид ҳосил бўлишида иштирок этади. Юқори спиртлардан изопропил, изобутил ва изоамил спиртлар шаробларнинг хушбўйлигига таъсир этадиган миқдорларда бўлади. Улар орасида энг заҳарли қўланса ҳидлиси изоамил спирtdир. Афсуски, ҳозирча уларни коньяк ва шаробларда камайтириш йўллари топилмаган. Д.Мирзарахметова ва С.Абдураззоқованинг кейинги ишларида сивуха спиртларни иммобилизацияланган β-фф ферментнинг трансфераза функциялари ҳисобига трансформациялаш имконияти кўрсатиб берилди. Бундай ишлов

берилганда сивуха спиртлар алкилфруктозидлар, биологик фаол моддалар ҳолида боғланади, ишлов бериш заҳарли ва қўланса ҳидли изоамил спиртнинг коньяклардаги миқдорининг 87% ни боғлашга имкон беради.

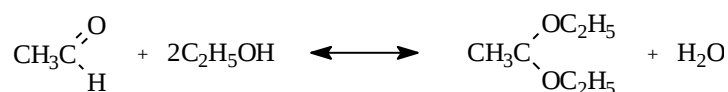
ОДДИЙ ВА МУРАККАБ ЭФИРЛАР

ОДДИЙ ЭФИРЛАР БИОСИНТЕЗИ

Одатда оддий эфирлар ацеталлар дейилади. Улар алдегидларнинг спиртлар билан ҳосил қилган гидратларининг конденсацияланиши натижасида ҳосил бўлади. Алдегидлар сувли муҳитда осонлик билан алдегидларнинг гидратларига айланади:



Ацеталлар ҳосил бўлиш реакциясида ферментлар иштирок этиш-этимаслиги ҳозирча номаълум. Ацеталлар минерал кислоталар иштирокида рН 2-4 да ҳосил бўлади. Массалар таъсири қонунига мувофиқ шаробларда ацеталлар ҳосил бўлишига таъсир этувчи асосий омил спиртлар ва алдегидларнинг концентрациясидир. Шунга мувофиқ равишда спирт миқдори 10-12% бўлган нордон шаробларда ацеталлар миқдори эркин алдегидлар миқдорининг 1% дан ошмайди.



Ацеталлар ишқорлар таъсирига чидамли, лекин улар кислотали муҳитда осонлик билан алдегид ва спиртга ажралади. Баъзи тадқиқотчилар шаробларда ацеталлар бўлмайди, деб ҳисоблайдилар. Шунга қарамай кўпчилик энологлар нордон шаробларда 50 мг/л гача, Хересда 500-600 мг/л ацеталлар бўлишни аниқлаганлар. В.М.Нилов ва бошқалар ацеталлар комплекс бирикмалар бўлиб, улар шаробларни сақлаш ва уларга иссиқлик билан ишлов бериш вақтида ҳосил бўлади. Ацеталлар алдегидларнинг полифеноллар ёки молекуласида спирт группаси бор бошқа моддалар билан ўзаро таъсиридан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Ацеталлар этил спиртнинг концентрацияси юқори бўлган коньякларда анчагина миқдорда

пайдо бўлади. Хересда этил изоамил ацетал, этиламилацетал, изоамилфенилацетал ва бошқалар топилган. Бу ҳол херес таркибида алдегидлар миқдори кўплигидан далолат беради, шу сабабли Хересда ферментатив йўл билан ҳақиқий ацеталлар ҳосил бўлиши мумкин. Таркибида 10-100 мг/л миқдорда ацеталлар бўлиши шаробга хушбўй ҳидини беради.

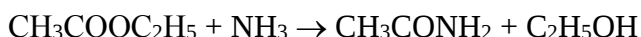
МУРАККАБ ЭФИРЛАРНИНГ БИОСИНТЕЗИ

Мураккб эфирлар, асосан бижғиш жараёнида, ачитқи хужайраларидаги эстераза таъсирида содир бўладиган биологик этерификация натижасида ҳосил бўлади. Улар шаробларни сақлаш жараёнида кимёвий этерификация йўли билан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. М.Бертлонинг фикрига кўра кислоталар билан спиртлар орасидаги этерификация жуда секин ва чекланган даражада содир бўлади. Этерификация тезлиги реакцияга киришаётган кислота билан спиртнинг хоссаларига ҳамда уларнинг миқдорига боғлиқ. Шароб сақлаб қўйилганда этерификация билан бир қаторда деэтерификация, шунингдек, қайта этерификацияланиш реакциялари ҳам содир бўлиши аниқланган. Мураккаб эфирлар кислотали муҳитда кўп миқдордаги бошқа спирт иштирокида қиздирилганда қайта этерификацияланади. Деэтерификация реакциясида сув муҳим рол ўйнайди:



Деэтерификация реакцияси ҳам жуда секин кетади ва температурага боғлиқ, бунда этилацетатнинг фақат бир қисми сирка кислота билан этанолга ажралади.

Эфирлар аммиак ва унинг ҳосилалари таъсирида анча осонлик билан амидлар ҳосил қила олади (аммонолиз реакцияси). Бу ҳолда аммонолиз мураккаб эфирларга аммиак таъсир эттирилганда хона температурасида ҳам содир бўлиши мумкин. Шаробда аммиак аминокислоталарнинг деаминланишида ҳосил бўлади. Этилацетатга аммиак таъсир эттирилганда ацетамид ҳосил бўлади:



Ацетамид кам миқдорларда шаробда ўта оксидлангандагига ўхшаш тон, юқори концентрацияларда эса шаробларда сичқон ҳидини ҳосил бўлишида иштирок этади, деб тахмин қилинади. Шаробларда эфирлар миқдори узумдагига қараганда бир неча марта кўп

бўлади. Кўп асосли кислоталар ўрта эфирлар ҳам, нордон эфирлар ҳам ҳосил қилиши мумкин. Шаробда анчагина миқдорда оксикислоталарнинг этил эфирлари, масалан этиллактат, диэтилсукцинат, диэтилтартрат, диэтилмалат (100-500 мг/л) ва озроқ миқдорда вино, қаҳрабо ва олма кислоталарнинг нордон эфирлари ҳосил бўлади. Шаробларни сақлаб етилтиришда асосан юқорида кўрсатилган нордон эфирлар тўпланади; улар янги тайёрланган шаробларда 10-50 мг/л, 10 йилдан кўп сақланганларида 100-300 мг/л гача бўлади. Шаробларда юқори молекуляр ёғ кислоталарнинг (C_3 дан C_{20} гача) этил эфирлари сезиларли миқдорда ҳосил бўлади. Бу эфирлар «энант эфирлар» нинг асосий таркибий қисми ҳисобланади. Энант эфирлар таркибида ёғ кислоталарнинг (капрон кислота, каприл кислота, каприн кислота) эфирлари кўп бўлади. Улар, одатда, анча ўткир хушбўй гул ҳидли бўлади ва шаробнинг ҳиди яхши бўлишига таъсир этади.

Шароблар таркибида бўладиган қуйи спиртлар эфир ҳосил бўлиш жараёнида албатта иштирок этадилар, лекин бу эфирларнинг миқдори этил эфирлар миқдорига қараганда анча кам бўлади. Бизнинг тадқиқотларимиз натижаларига мувофиқ бижғиш жараёнида ва шаробни сақлаб етилтиришда этерификация ачитқиларнинг хужайрадан ташқи эстераза фермент таъсирида содир бўлади. Ачитқи эстеразасини кинетик текшириш қуйидагиларни кўрсатди: тажрибада олинган маълумотларга қараганда ачитқилар эстеразаси учун энг қулай температура 40°C экан. Синтез тезлиги билан фермент миқдори орасида чизикли боғланиш бор, шаробда катта молекуляр массали карбон кислоталар эфирларининг гидролазалари энг юқори активликка эга бўлади. Демак, юқори температурада қайнайдиган эфирлар ҳосил бўлишида ачитқилар эстеразаси муҳим рол ўйнайди. С.П.Авакян ходимлари билан бирга ўтказган тадқиқотларда ҳам шаробларни сақлаб етилтиришда ачитқилар билан, асосан, юқори температурада қайнайдиган эфирлар ҳосил бўлиши, бунда ачитқи эстеразаси катализатор вазифасини бажариши кўрсатиб берилган эди. Бижғиётган муҳитга тўйинган ёғ кислоталар қўшилганда мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши кўпаяди, тўйинмаган ёғ кислоталар қўшилганда эса – камаяди. Бу ҳолга сабаб тўйинган кислоталарнинг ачитқилар физиологияси учун заҳарли эканлигида ва шу сабабли уларни эфирлар ҳолида боғлаш зарурияти туғилганлигида бўлса керак. Шундай қилиб, ачитқилар муҳитга қўшилган тўйинган кислоталарни осонлик билан ва тўйинмаган кислоталарни қийинлик билан эфирлар ҳолида боғлайди. Бу А.К.Родопуло ва унинг ходимларининг ишларида ҳам тасдиқланган, улар этиллинолиат шаробларга кунгабоқар ҳидини беришини (бу шампан шаробларида жуда муҳим) аниқладилар. Уларнинг маълумотларига қараганда бундай ҳид шампан шароб ачитқилар билан 3 йил сақлангандан (классик усулда) кейингина пайдо бўлди.

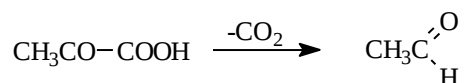
А.К.Родопуло ва унинг ходимлари ГСХ эфирларини текшириб, алифатик терпенлар эфирларидан гул ҳиди келишини кўрсатдилар. Улардан энг катта аҳамиятга эга бўлганлари сирка кислота эфирларидир (линалиацетат, геранилацетат, терпенилацетат). Бу эфирлар мускат шаробларида топилган. Чумоли кислота ва сирка кислотанинг ароматк спиртлар билан ҳосил қилган муракаб эфирлари хушбўй гул-мева ҳидига эга бўлади. Юқори спиртларнинг эфирлари, шунингдек, мой кислота, валериан, капрон, каприл ва каприн кислоталар билан (булар қўланса ҳидли кислоталардир) ҳосил қилган муракаб эфирлари этерификацияланиш натижасида сақлаб этилтирилган шароблардан ўзига ҳос мева-гул ҳид келади. Бижғиш жараёнида ҳосил бўладиган этилацетатдан оддий мева ҳиди келади.

Шундай қилиб, шаробнинг мураккаб ҳид ва таъмли бўлиши этерификация реакцияси туфайлидир. Бу реакция натижасида учувчан кислоталарнинг, ачитқилар метаболизми натижасида ҳосил бўладиган сивуха спиртлар ва алдегидларнинг органолептик хоссалари бўшашади ҳамда трансформацияланади.

КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАР

КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАРНИНГ БИОСИНТЕЗИ ВА МЕТАБОЛИЗМИ

Карбонил бирикмалар қаторига алдегидлар, кетонлар, дикетонлар ва оксикетонлар киради. Алдегид ва кетонлар углеводлар ҳамда аминокислоталардан ҳосил бўлади. Алдегидлар ҳосил бўлишида дастлаб кетокислоталар ҳосил бўлади, сўнгра улар декарбоксилланиб алдегидга айланади:

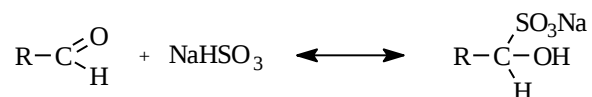


Алдегидлар ва кетонларнинг биосинтези юқори спиртлар ва аминокислоталар синтез бўлиш йўлидан боради. Спиртлар ферментатив йўл билан ҳам, ноферментатив йўл билан ҳам оксидланганда алдегидлар ҳосил бўлади. Спиртларнинг оксидланишида иштирок этадиган ферментлар кофермент НАД ни талаб этувчи алкоголь-дегидрогеназа ҳисобланади.

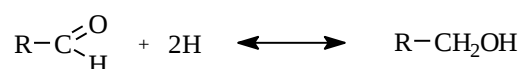
АЛДЕГИД ВА КЕТОНЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Узум ва шарбдаги алдегидлар ёғ қатори, фуран қатори ва ароматик қатор бирикмаларидир. Энг оддий алдегидларга формалдегид киради, у одатдаги шароитда газдир, сирка алдегид осон буғланадиган суюқлик. Ёғ қатори алдегидларининг кейинги вакиллари ҳам суюқликлардир. Палмитик, стеарин ва бошқа кислоталарнинг юқори алдегидлари қаттиқ моддалардир.

Алдегидларнинг қайнаш температураси тегишли спиртларнинг қайнаш температураларидан паст бўлади, уларнинг зичлиги 1 дан кичик. Қуйи алдегидлар сув билан яхши аралашади, юқори алдегидлар сувда эримайди. Алдегидларнинг ҳаммаси спирт ва эфирда яхши эрийди. Улар кимёвий хоссаларига кўра реакцияга энг шиддатли киришадиган бирикмалар гуруҳларидан биридир ва жуда кўп реакцияларга киришади масалан, улар жуда осон оксидланиб, карбонил кислоталар ҳосил қилади. Алдегидларнинг энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг сульфит кислота ва унинг нордон тузлари билан бирикиш реакциясидир:

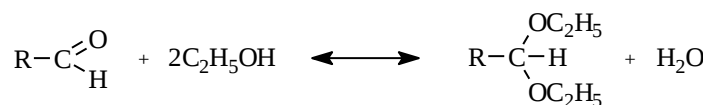


Бу реакция қайтар бўлиб, бисульфит мўл миқдорда бўлганда алдегидни боғлаб, алдегид-бисульфит бирикмага айлантиради. Алдегидлар водородни бириктириб олганда бирламчи спиртларга айланади:



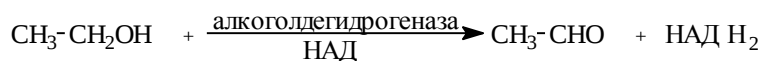
Бижғиш пайтида бу реакция гидрогеназа таъсирида содир бўлади.

Алдегидлар спиртлар билан реакцияга киришганида осонликча ацеталлар ҳосил қилади:



Фенол моддалар билан конденсатланиш реакциясига киришади. Соф ҳолда алдегидлардан мева ҳидига ўхшаш ўткир ҳид келади. Суюлтирилганда ҳиднинг ўткирлиги

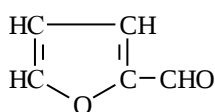
камаяди. Изовалериан, энант алдегидлар хиди энг ўткир бўлади. Бу алдегидларнинг сезилувчан концентрацияси 0,1 мг/л га тенг. Узумнинг баъзи навларида қуйидаги алдегидлар топилган: н-гексанал, цис ва транс гексенал, булар ўткир мева ҳидлидир. Узумда алифатик алдегидларнинг миқдори 1-6 мг/л га етади. Бижғиш жараёнида алифатик алдегидлар ва кетонларнинг миқдори анчагина кўпаяди. Алдегидларнинг кўпчилик қисми қайтарилиб этанол ҳосил қилади, оз қисмигина иккиламчи бижғиш маҳсулотларига айланади. Бижғиш цикли тугамаган шаробларда (десерт, қувватли, ширин шаробларда) алдегидлар миқдори анча юқори бўлади. Бунга сабаб шуки, спиртли бижғиш жараёнида дастлабки кунларда ва айниқса шиддатли бижғиётган пайтда сирка алдегининг миқдори сезиларли даражада кўпаяди ва тахминан шу пайтда спиртли бижғишни тўхтатиб қўядилар. Мадера ва херос типидagi қувватли шаробларда алдегидлар айниқса кўп бўлади. Херес виноларда уларнинг миқдори 600 мг/л га етади. Бунда херес ачиткилари аэроб шароитда ўстирилади. Улар алкогольдегидрогеназа ва НАД иштирокида этанолни дегидрогенлаб, сирка алдегидг айлантиради:



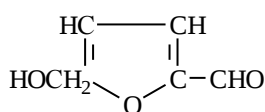
Эман бочкаларда мадера узоқ вақт сақланганда доимо янги алдегидлар ҳосил бўлиб туради. Масалан, спиртлар оксидланганида ва аминокислоталарнинг оксидланиб аминсизланиш ва декарбоксилланиш жараёнларида алдегидлар ҳосил бўлади. Алдегидлар шаробни ҳайдаб, коньяк спирти олиш жараёнида айниқса кўп ҳосил бўлади. Бу ҳолда уларнинг миқори 10-30% га кўпаяди.

ФУРАН ҚАТОРИ АЛДЕГИДЛАРИ

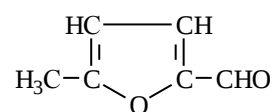
Узум ва шаробларда фуран қатори алдегидлари (фурфурол, метилфурфурол, оксиметилфурфурол) учрайди:



фурфурол



оксиметилфурфурол



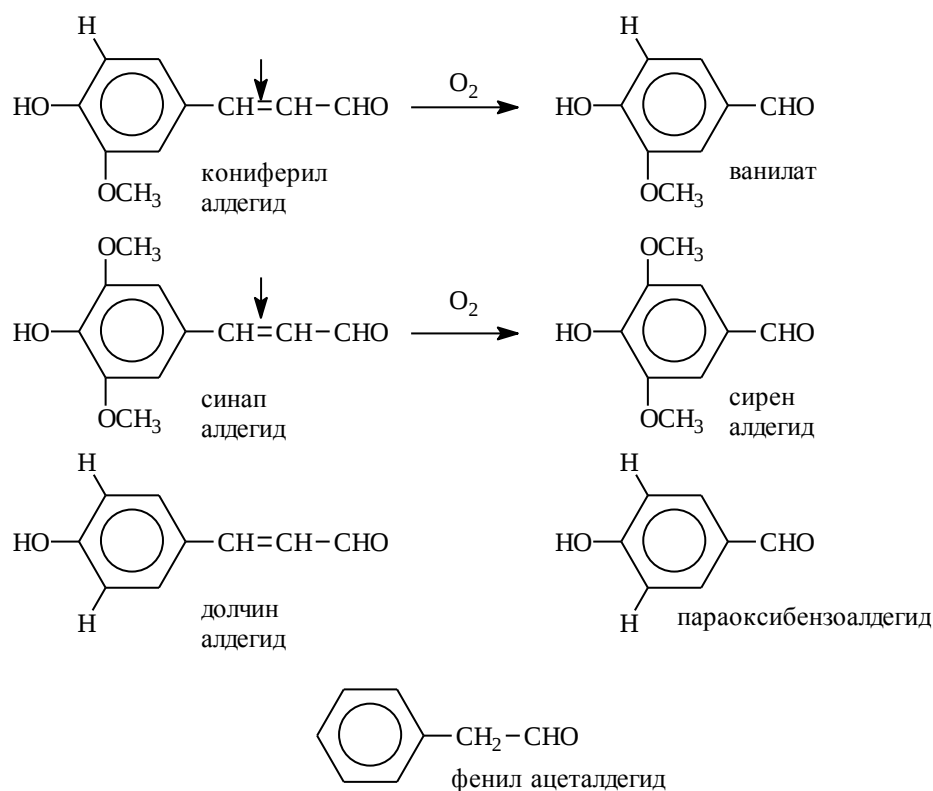
метилфурфурол

И.М.Скурихиннинг тадқиқотлари фуран алдегидлар 10 мг/л гача миқдорда бўлганида улар шаробларнинг таъми ва ҳидига таъсир этмаслигини кўрсатди. Десерт ва кучли шаробларда, шунингдек, иссиқлик билан ишлов берилган виноматериалларда фуран алдегидлар миқдори 50 мг/л ва ундан кўп бўлиши мумкин. Бундай миқдорда улар шаробларнинг таъми ва ҳидига таъсир этади. Шаробларни сақлаб етилтиришда ва уларга иссиқлик билан ишлов берилганда фуран алдегидлар ҳосил бўлиш манбаи пентоза ва гексозалар ҳисобланади, улар мелаидин ҳосил қилиш реакцияси ва шакарларнинг дегидратланиши натижасида 50 мг/л гача фуран алдегидлар ҳосил қилади. Токай шаробларида ўзига хос хушбўй ҳид ҳосил бўлишида молекуласидаги углерод атомлари сони C_3-C_5 бўлган алифатик алдегидлар муҳим аҳамият касб этади.

АРОМАТИК АЛДЕГИДЛАР

Ароматик алдегидларда мева ҳиди анча ўткир бўлиб, унинг хусусияти ва интенсивлиги алдегиднинг тузилишига боғлиқ бўлади. Энг учувчан алдегидлардан ванилин ва долчин алдегид бўлиб, уларнинг ҳиди 0,01 мг/л концентрацияда ҳам билинади.

Узум этида ароматик алдегидлар миқдори кўп эмас, уруғларида кўп бўлади. Уруғларда осон гидролизланадиган лигнин бўлиб, у экстракциялаш вақтида ванилин типидagi ароматик алдегидлар, кониферил алдегид ҳосил қилади. Осон гидролизланадиган лигнин узум мевапояларида ҳам бўлади. Шу сабабли қизил усулда ёки шарбатни труп билан узоқ вақт тиндириш орқали олинган шаробларда ароматик алдегидлар – лигниннинг гидролитик парчаланиш маҳсулотлари пайдо бўлади:

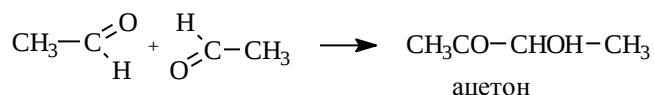


Шароб, коняк эман бочкаларда узок вақт сақланганда ҳам шунга ўхшаш ароматик алдегидлар ҳосил бўлади. Эман ёғочидаги лигнин гидролитик парчаланиб, сўнгра оксидланиши шароб ва конякларни юқорида кўрсатилган ароматик алдегидлар билан бойитишга имкон беради. Бунда шаробларда 3 мг/л гача, кўп йил сақланган конякларда 6-9 мг/л гача, француз коняклариди 9-12 мг/л гача ароматик алдегидлар тўпланади.

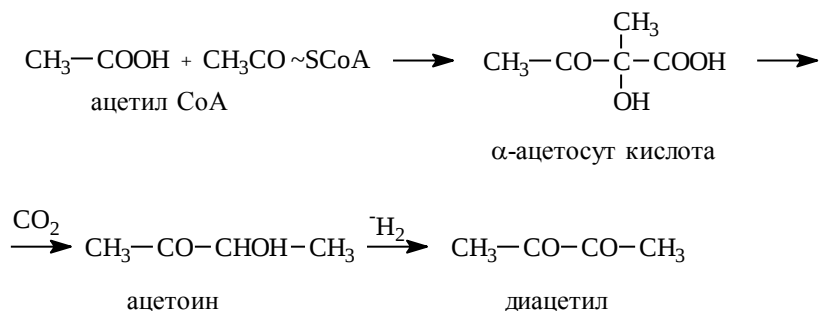
Алдегидлар билан бир қаторда кетокислоталар ҳам бижғиш ҳамда шаробни сақлаб етилтириш жараёнида содир бўладиган биокимёвий реакцияларнинг йўналишини кўп жиҳатдан белгилайди. Улар аминокислоталар таъсирида аминланиш ва қайта аминланиш реакцияларида, шунингдек, юқори спиртлар, алдегидлар ва аминокислоталар биосинтезида иштирок этади. Ачиткиларнинг ҳар хил турлари турли хил миқдорда кетокислоталар ҳосил қилиши аниқланган.

Кетокислоталар, жумладан пирозум кислота ҳосил бўлишига рН ҳам таъсир этади. рН 4-5 ва ундан юқори бўлганда кетокислоталар миқдори рН 2-3 бўлгандагидан кўп бўлиб, 340 мг/л га етади.

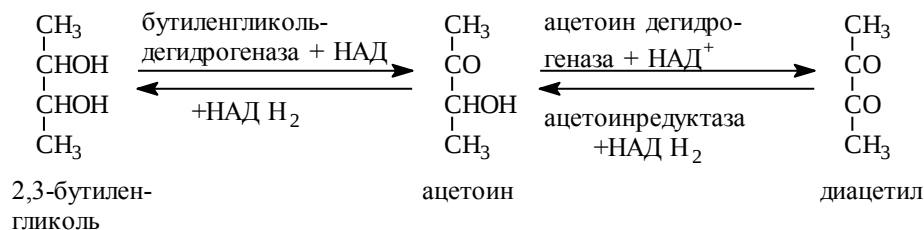
Кетонлардан узум ва шаробда диацетил, ацетоин, ацетон, α ва β ионон энг кўп учрайди. Сирка кислотанинг икки молекуласи конденсатланишидан ацетоин ҳосил бўлишини Нейберг кўрсатиб ўтган эди:



Бошқа тадқиқотчилар ачиткилар ва сут кислота бактериялари пирозум кислотанинг икки молекуласини конденсациялаш йўли билан α -ацетосут кислота орқали (у декарбоксилланиб ацетоинга айланади) тўрт углеродли бирикмалар ҳосил қилади, деб ҳисоблайдилар. Диацетил синтезининг бошқа йўли ҳам бор, бунда ачиткилар НАД⁺ иштирокида бир молекула пирозум кислотани ацетил-СоА га айлантиради. Сўнгра ацетил-СоА пирозум кислотанинг бошқа молекуласини конденсациялайди ва ацетосут кислота ҳосил қилади, бу кислота кейин қуйидаги схема бўйича декарбоксилланиб, ацетоинга айланади:



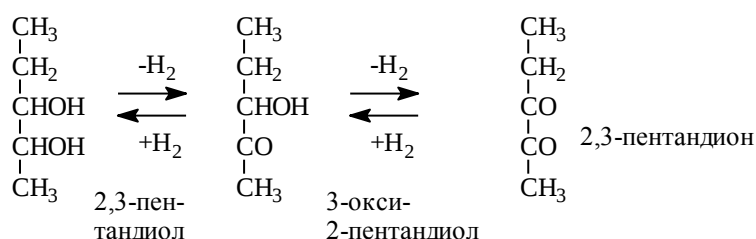
Бу бирикмалар ацетоин шаробларда оксидланиш-қайтарилиш системасини ҳосил қилади:



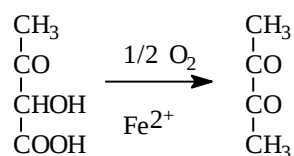
Бу системада таъсир этадиган ферментларнинг активлигига қараб реакцияда у ёки бу маҳсулотлар кўпроқ ҳосил бўлади. Агар шаробда қайтарилиш жараёнилари кучлироқ бўлса, у ҳолда 2,3-бутиленгликол тўпланди. Аксинча, аэроб шароитларда оксидланиш жараёнлари кучаяди ва шаробда сирка алдегид, диацетил ҳамда этилацетат миқдори кўпаяди, бу эса шаробнинг сифати ёмонлашишига олиб келади.

Оқ шаробларда диацетил концентрацияси 1 мг/л гача, қизил шаробларда 1,8 мг/л гача бўлганда шаробдан ачиган ҳид келади, концентрация 2 мг/л дан ортганида қўланса таъмли бўлиб қолади. Шу сабабли нордон виноматериалларни бижғигандан кейин аэрацияга учратиш тавсия этилмайди. Оксидланган шампан виноматериалларни биологик йўл билан кислородсизлантириш, шундай кейингина улардан шампан шароби тайёрлаш керак. Бунда фаол ачитқилар диацетилни тез қайтариб, ацетоинга айлантиради, натижада шаробнинг сифати яхшиланади.

Шаробларда бешта углерод атомли шунга ўхшаш бирикмалар борлигини А.К.Родопуло ва унинг ходимлари топганлар.



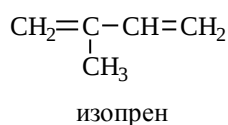
Вино ачитқилари спиртли бижғиш жараёнида 2,3-пентандионни қайтариш ва анчагина миқдода 2,3-пентандиол ҳосил қилиш хусусиятига эга. Олинган маълумотлар шаробларда 5 углерод атомли бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилиш системаси мавжудлигидан далолат беради. Шаробларда органолептик хоссалар пайдо бўлишида кетонларнинг роли етарлича ўрганилмаган. Улар ацетоиндан диацетил ҳосил бўлишида салбий таъсир этиши мумкин, деб тахмин қилиш керак. Бу оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига шаробда темир катализаторлик қилиши мумкин:



8-БОБ. ЭФИР МОЙЛАРИ ВА ЛИПИДЛАР

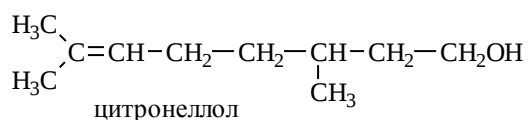
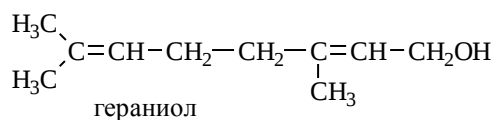
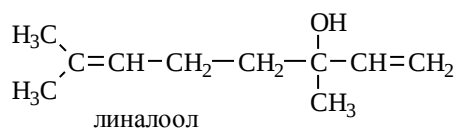
Эфир мойлари учувчан органик бирикмаларнинг, асосан терпенлар билан уларнинг кислородли ҳосилаларининг кўп компонентли аралашмаларидир. Эфир мойлари ўсимлик дунёсида кенг тарқалган. Уларни ўсимликлар синтез қилади ва ўсимликларда эркин ҳолда

ёки гликозидлар ҳолида бўлиб, уларнинг ҳидига сабаб бўлади. Ўсимликларнинг алоҳида хужайраларида, безчаларида, гулларида ва бошқа органларида тўпланади. Ўсимликлардаги эфир мойлари муайян ҳидга эга, шу сабабли бу ҳид ҳар бир ўсимлик турининг ўзига хос бўлади. Бу мойлар рангсиз ёки бирор рангли ҳаракатчан мойсимон учувчан суюқликлар бўлиб, сувда эримайди, спиртда ва органик эритувчиларда яхши эрийди. Эфир мойлари сув буғи билан ҳайдаш ёки суюқлантирилган карбонат ангидрид гази билан ва бошқа органик эритувчилар билан ҳайдаш орқали ажртиб олинади. Эфир мойларининг энг муҳим таркибий қисми терпенлар ва уларнинг кислородли ҳосилаларидир. Терпенлар тузилишининг асосида изопрен – C_5H_8 молекуласи бўлади:



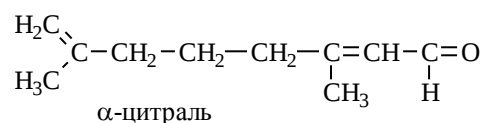
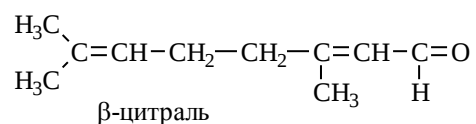
Барча терпенлар алифатик ва циклик терпенларга бўлинади, циклик терпенлар молекуласида битта, иккита ёки учта цикл бўлиши мумкин. Терпенлар молекуласидаги углерод атомларининг сонига қараб монотерпенлар – $C_{10}H_{16}$, сесквитерпенлар – $C_{15}H_{24}$, дитерпенлар – $C_{20}H_{32}$, тритерпенлар – $C_{30}H_{48}$ ва политерпенларга $(C_5H_8)_n$ бўлинади. Эфир мойлар таркибидаги анча муҳим ва кўп тарқалган моддалар алифатик терпенларнинг ҳосилалари – алдегидлар, спиртлар ва эфирлардир.

Монотерпенлар кислородли ҳосилаларининг энг муҳим ва кўп тарқалган вакиллари терпен спиртлар – линалоол, гераниол ва цитронеллолдир:

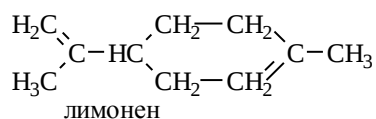


Линалоолдан марваридгул ҳиди келади, марваридгулнинг гулларида, апельсинда, кашничдаги эфир мойлар таркибида бўлади. Хушбўй мевалар таркибида учрайди. Гераниол, атиргул ҳиди келади. Эвкалипт мойи ва атиргул эфир мойи таркибида бўлади.

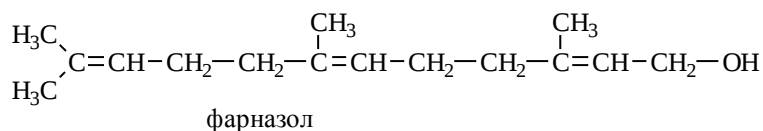
Цитронеллолдан атиргул хиди келади, атиргул, ёронгул ва бошда гулларнинг мойлари таркибида бўлади. Бу монотерпенларнинг барчаси ва уларнинг кислородли ҳосилалари узумда бўлиши аниқланган. Кислород ва намлик таъсирида эфир мойининг баъзи компонентлари, асосан, терпенлар оксидланади, учувчанлигини йўқотади ва смолага айланади. Гераниол оксидланганда цитрал деб номланган алдегид ҳосил бўлади. Бу алдегид иккита изомер шакллари - α ва β нинг аралашмасидир:



Цитрал турли хил гуллар, мева ва сабзавотлардаги эфир мойлар таркибида бўлади. Цитрал ацетон билан реакцияга киришиб, циклик бирикмага – иононга айланади, ионон узумда бўлади ва ундан гунафша хиди келади. Моноциклик монотерпенлардан узумда тузилиши қуйидагича бўлган лимонен ҳам топилган:



Сесквитерпенлар. Бу бирикмалар учта изопрен қолдиғидан таркиб топган бўлиб, эфир мойлар таркибида нормал ҳолатда ва оксидланган ҳамда қайтарилган ҳар хил ҳосилалар тарзида учрайди. Қуйидагилар табиатда кенг тарқалган сесквитерпенларга мисол бўла олади:



Транс-фарназол каберне узуми таркибида топилган. Барча тўйинмаган терпен спиртлари енгил оксидланади ва полимерланади.

УЗУМ ВА ШАРОБ ТАРКИБИДАГИ ЭФИР МОЙЛАРИ

Эфир мойлар узумнинг навига хос ҳид беради, унинг сифатининг муҳим кўрсаткичи ҳисобланади. Узумдаги эфир мойларнинг технологик аҳамияти катта, улар шарбатга, сўнгра шаробга ўтади ва узум шаробларига хушбўй ҳид беради. Эфир мойлар, асосан узум пўстида ва этининг ташқи қатламларида бўлади. Е.Н.Датунашвилининг текширишлари узум пўстида этидагига қараганда 2 марта кўп эфир мойлар бўлишини кўрсатди.

Газ-суюқлик хроматографияси, сорбентнинг юпқа қатламидаги хроматография техникасининг, масс-спектроскопия, ИҚ-спектроскопиянинг ривожланиши билан 1970 йилдан бошлаб шаробчилик билан шуғулланадиган барча мамлакатларда узумнинг турли навлари таркибидаги эфир мойларни ўрганишга доир тадқиқотлар бошланди. А.К.Родопуло ва унинг ходимлари томонидан узумнинг мускат навлари, шунингдек, Саперави нави ва унинг Қримда ҳамда Арманистонда ўсадиган Шимолий Саперави номли гибриднинг эфир мойлари таркибини ўрганишга доир батафсил ишлари узумнинг мускат навларида турли хил компонентларнинг умумий сони 87 га тенг эканлигини кўрсатди. Узумнинг Қрим навларида эфир мойларнинг умумий массаси 58,83 мг/кг, Арманистонда ўсадиган мускатларда 44,29 мг/кг бўлар экан. Терпен спиртлар миқдори ҳам Қрим мускатларида кўп эканлиги аниқланди.

Мускатларда терпен спиртлардан қуйидагилар: линалоол, гераниол, α -терпениол, нерол, лимонен, неролилацетат, геранилацетат бўлади. Ароматик спиртлардан – бензил спирт, β -фенилэтил спирт ва бу спиртлар ҳамда кислоталардан (C_1 дан C_{18} гача) ҳосил бўлган мураккаб эфирлар, терпен қаторидаги углеводородлар бўлади. Текшириш натижасида узумнинг мускат ҳидига ва ундан олинадиган шаробнинг ҳидига сабаб бўладиган моддалар ажратиб олинди. Муаллифларнинг маълумотларига қараганда бу моддалар қаторига линалоол киради, унинг Қрим мускатларидаги миқдори 2,65 мг/кг ни, Арманистон мускатларид эса 1,7 мг/кг ни ташкил этади, бу ҳол Арманистон мускатларининг ҳиди кам эканлигига сабаб бўлса керак.

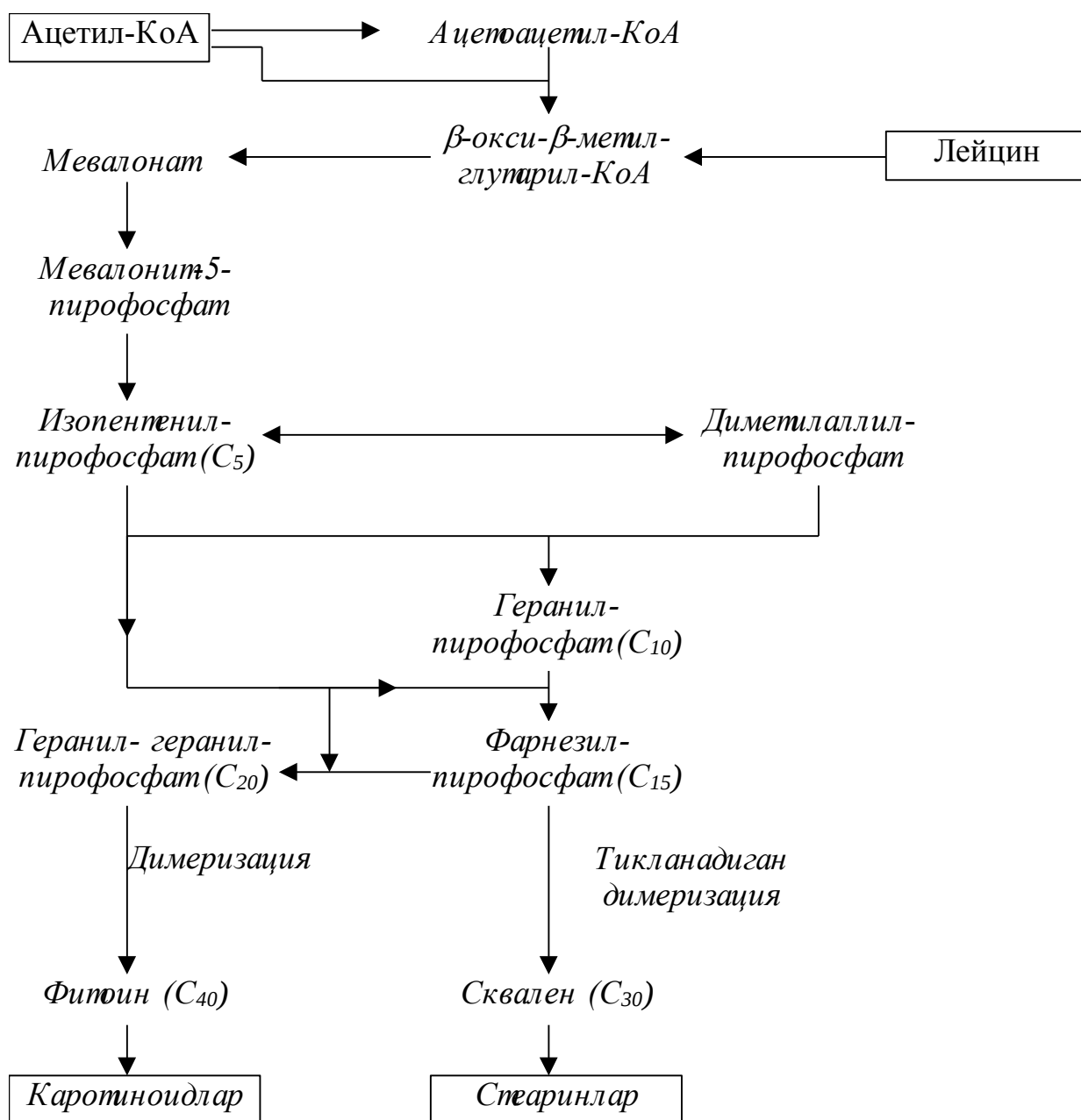
Шимолий Саперави гибрид узумидаги (Арманистон ва Қримда ўстирилган) эфир мойларни ўрганишда унинг таркибидаги эфир мойлар миқдори худди шу шароитларда ўстирилган Саперви нав узумдагига қараганда 2 марта кам эканлиги аниқланди. Бу ҳол узумнинг гибрид навларидан олинадиган шаробнинг сифат пасайишига сабаб бўлади.

Узумга аэроб шароитларда ишлов берилганида оксидланиш жараёнлари кучаяди, бу эса терпеноид спиртларнинг оксидланиб, алдегидларга айланишига сабаб бўлади.

АЧИТҚИЛАРНИНГ ИЗОПРЕН БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛИШИ

Маълумки, аэроб шароитларда ўстирилган ачитқи хужайраларида эргостерин ва унинг ўтмишдошлари кўп синтезланади. Муҳитни шамоллатиш етарли бўлмаганида эргостерин синтези тўхтайдиган, ачитқи хужайраларида эса сквален ва бошқа углеводородли бирикмалар тўпланади. Ачитқилар анаэроб шароитда ўстирилганда ҳосил бўладиган стеаринлар синтезида олдин ҳосил бўладиган моддалардан бири сквален эканлиги ҳам маълум. Сквален анаэроб ачитқиларда кўп бўладиган углеводородлар ва бошқа захира моддаларнинг парчаланиш маҳсулотларидан ҳосил бўлади.

20 аснинг бошларида Нобел мукофоти лауреатлари Блох ва Линен лабораториясида актив ацетатдан изопренли бирикмалар синтез бўлишининг механизми аниқланган эди. Ацетил-СоА углеводлар, органик кислоталар, аминокислоталарнинг оксидланиб парчаланиши натижасида ҳосил бўлади. Ацетил-СоА кўпчилик органик бирикмаларнинг, жумладан муҳим биологик аҳамиятга эга бўлган терпенларнинг биосинтезида қурилиш бирлиги ҳисобланади. Терпенлар биосинтезининг асосий принциплари «изопрен қоида» дейиладиган қоидадан иборат. Линен схемасига кўра (5-расм) углеводлар ва оксилларнинг анаэроб парчаланиш маҳсулотлари эфир мойлар синтези учун бошланғич моддалар ҳисобланади. Биринчи босқичда ацетил-СоА ва лейциндан мевалон кислота ҳосил бўлади, иккинчи босқичда мевалон кислота 5-пирофосфати дегидрогенланиб ва декарбоксилланиб, изопентилфосфат ёки актив изопрен ҳосил қилади, сўнгра эса изопрен конденсирланиб, турли узунликдаги терпенлар ҳосил бўлади ҳамда стеарин биосинтезида сквален цикл ҳолига ўтади.



5-расм. Линен схемаси

Одатда спиртли бижғишда изопрен тузилишли кўпчилик физиологик актив моддаларни ачитқилар Линен схемаси бўйича ҳосил қилса керак. Шароб биокимёсида ачитқиларнинг терпеноид бирикмалар биогенез килиши ҳақида жуда чекланган миқдорда маълумотлар бор.

А.К.Родопуло ва А.Ф.Писарницкий узум билан шаробнинг терпенларини текшириб, бижғиш жараёнида узум терпенлари трансформация ўтишини аниқладилар. Шаробда узумда бўлмайдиган фарнезол, β-фенилэтанол пайдо бўлади. Муаллифлар таъкидлашча, шароб

хроматограммасида линалоол ва β -ионон доғлари ўлчамлари ҳамда ранг интенсивлиги жиҳатидан узумнинг эфир мойи доғига қараганда анча кичик бўлади. Муаллифнинг илгариги тадқиқотларида спиртли бижғиш жараёни эфир мойлар таркибига кучли таъсир этиши аниқланган эди. Спиртли бижғиш жараёнида ачитқилар узум шарбатидаги эфир мойларини трансформация қилади, натижада шароб навига боғлиқ ҳиди бирмунча сусаяди.

Шарбат анаэроб шароитларда, ачитқиларнинг ўсиши чекланган муҳитда (спирт –9-10%, шакар 0,5-1%) узлуксиз узоқ вақт бижғитилганда терпеноид бирикмаларнинг ўзгариш характерини кўриб чиқишда узум навининг ҳиди батамом ўзгариб кетмайдими, деган савол туғилган эди. Бизнинг текширишларимиз шуни кўрсатдики, чекланган шароитда ачитқилар терпеноид бирикмаларни янгидан ҳосил қилар экан. Уларнинг ҳосил бўлиши анаэроб бижғиш шароитида ачитқилар учун зарурий бўлган скваленнинг синтези билан боғлиқ бўлса керак. Ушбу ҳолда ҳосил бўлган терпеноид бирикмалар сквален синтезининг оралик маҳсулотлари ҳисобланади (схемага қ.).

Терпеноид бирикмаларнинг миқдори газ-суюқлик хроматографияси усули билан аниқланган. Натижалар 16-жадвалда келтирилган.

16-жадвал

Компонентлар	Шарбат, мг/дм ³	Вақт-вақти билан бижғитиб тайёрланган шароб, мг/дм ³	Икки босқичли бижғиш усулида тайёрланган шароб, мг/дм ³
Линаноол оксиди	0,2	-	-
Линалоол	0,6	0,04	0,5
Линалилацетат	0,2	0,098	2,03
α -терпениол	0,3	0,2	1,06
Геранилацетат	0,04	0,03	0,75
Гераниол	0,05	0,03	0,1
β -ионон	0,06	0,13	0,04
Цис-фарнизол	0,05	0,07	0,25
Транс-фарнезол	0,17	0,1	0,2
Ўғиндис	1,68	0,698	4,93

Баян-Ширей узуми хушбўйлиги жиҳатидан нейтрал нав ҳисобланади, бу навдан олинган шароблар Ўзбекистонда фон материал сифатида фойдаланилади.

Баян-Ширей шарбати таркибида жуда оз миқдорда – ҳаммаси бўлиб 1,68 мг/дм³ терпеноид бирикмалар бўлиши аниқланди. Шарбат вақт-вақти билан бижғитилганда ачитқилар терпеноидларни трансформация қилиши ҳисобга 0,698 мг/дм³ гача камаяди. Терпенларнинг энг кўп миқдори икки босқичли бижғиш усулида, анаэроб шароитида Баян-Ширей шароби таркибида бўлиши аниқланди. Шаробнинг тажриба ўтказилаётган

намунасида терпеноид бирикмалар тахминий миқдори 5 мг/дм³ ни ташкил этади, бу одатдаги даврий усулда тайёрланган шаробдагига қараганда деярли 7 марта кўпдир.

Р.Риборо-Гайон ва бошқаларнинг маълумотларига кўра линалоолнинг дастлабки сезиларли концентрацияси 100 дан 300 мкг/дм³ гача, α -терпениолники 230 дан 690 мкг/дм³ гача бўлади, шу билан бирга линалоолнинг оксидланиш маҳсулоти – линалоол оксиднинг дастлабки концентрацияси 4000-6000 мкг/дм³ га тенг. Анаэроб шароитда олинган шаробнинг сифатига ачитқилар 7 марта кўп ҳосил қилган эфир мойларининг кучли таъсир этишини шу билан изоҳлаш мумкин. Шундай қилиб, бижғиш жараёнини бошқариш билан ачитқиларнинг терпеноид бирикмалар синтез қилишини бошқариш орқали шаробга табиий хушбўй хид бериш мумкин.

ЛИПИДЛАР ВА УЛАРГА ЯҚИН БИРИКМАЛАР

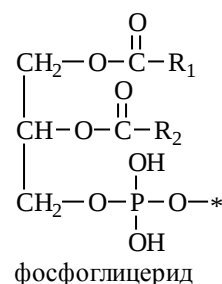
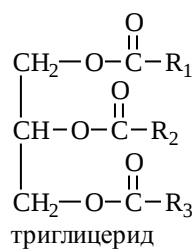
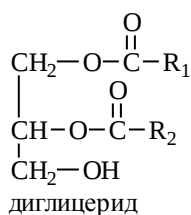
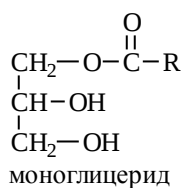
Липидлар гидрофоб сирт-актив бирикмалар бўлиб, сувда кам эрийди, лекин органик эритувчиларда (эфир, бензол, бензин, хлороформда) яхши эрийди. Липидлар моддаларнинг бир неча синфини: ёғ кислоталар, эфирлар, фосфолипидлар, мум, стероллар, уларнинг эфирлари ва бошқаларни ўз ичига олади.

Липидлар тирик организмларда, узумда ва ачитқи хужайраларида муҳим рол ўйнайди. Улар заҳира энергетик материалнинг асосий манбаи ҳисобланади, шунингдек, хужайралар метаболизмида ниҳоятда муҳим вазифаларни бажаради. Кейинги вақтларга қадар липидлар энергетик субстратлар сифатида қараб келинган эди ва охириги йиллардагина уларнинг хужайра мембраналаридаги роли аниқланди, кейин кўп ўрганила бошланди. Мембрана структураларда липидлар, оксиллар билан ёғ кислоталарнинг ўзаро таъсири мембраналарнинг сингдирувчанлигига ва ферментларнинг биологик активлигига бевосита алоқадор эканлиги аниқланган, дейиш мумкин. Липидларнинг оксил, нуклеин кислоталар биосинтезида, хужайранинг ростланиш механизмларида, ферментатив оксидланиш ва фосфорланиш жараёнларида ва бошқаларда иштирок этиши кўрсатиб берилган.

Липидлар узумда, ачитқиларда, шарбат ва шароблар таркибида борлиги аниқланган. Улар узумга ишлов беришда ва виноматериаллар ишлаб чиқаришда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этадилар. Узумдаги мумсимон қатлами пруюин таркибида бўлади. Адабиёт маълумотларига кўра узумнинг 100 г пўстидаги липидларнинг умумий миқдори 325,4 мг (0,32%) га тенг. Узум пўстида энг кўпи

гликолипидлар (53,6%), нейтрал липидлар (40,2%) ва энг кам миқдорда фосфолипидлар (6,2%) бўлади. Узум пўстида нейтрал липидларнинг асосий ёғ кислоталари стеарин, палмитин, арахин, линол ва пеларгин кислоталардир. Гликолипидлар ва фосфолипидларда палмитин, линол ва линолен кислоталар кўп бўлади. Узум этидаги липидларнинг асосий таркибий қисми ҳам гликолипидлар (66,9%), нейтрал липидлар (24,8%) ва фосфолипидлардир (8,5%) ни ташкил қилади. Узум этидаги липидларда ҳам тўйинган ёғ кислоталар кўп бўлади. Бу кислоталардан асосийлари палмитин, стеарин, олеин, линол, линолен кислоталардир – бу кислоталар ўсимлик липидлари учун ҳосидир. Тадқиқотларнинг кўпчилиги узум уруғи таркибида бўладиган узум мойи липидларига тааллуқлидир. Ҳавода қуритилган узум уруғларида 10-15% гача мой бўлиши мумкин. Оқ навли узумлар уруғларидаги мой миқдори, одатда, қизил навли узумлар уруғидагига қарганда кўп бўлади.

Узум уруғидаги мойлар таркибига ёғ кислоталари ва глицерин (2% гача), токофероллар (0,9-1,35%) ва стероллар, асосан ситостерин киради. Глицеридларда линол кислота миқдори 73% гача, олеин кислота миқдори 21% гача бўлади, бошқа кислоталар 0,4-8,14% ни ташкил этади. Мехузла ва унинг ходимлари узум липидлари таркибида эркин ёғ кислоталар, диглицеридлар ва триглицеридлар бўлишини аниқладилар, улар молекуласида 8 тадан 24 тагача углерод атомлари бўладиган 32 кислотани ўз ичига олади. Муаллифларнинг маълумотларига кўра палмитин, олеин, стеарин, линол ва лигноцерин кислоталар энг кўп миқдорда бўлади. Узум шарбатининг бажғиши жараёнида тўйинмаган кислоталар камаяди, тўйинганлари кўпаяди, бунга ачиткиларнинг улардан фойдаланиши сабаб бўлса керак.



Келтирилган формулаларда R_1 , R_2 , R_3 - ёғ кислоталар қолдиқлари,

* - азотли асос (этанолламин ёки холин) қолдиғи.

Узум ва шароб липидлари таркибига энг кўп миқдорда кирадиган ёғ кислоталар қуйидагилардир:

Палмитин кислота – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$, 16:0;

Стеарин кислота – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$, 18:0;

Арахин кислота – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$, 20:0;

Олеин кислота – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, 18:1 (9);

Линол кислота – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, 18:2 (9, 12);

Линолен кислота – $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, 18:3 (9, 12, 15).

Формулалар охирида символлар берилган: биринчи рақам ёғ кислота молекуласидаги углерод атомлари сонини, иккинчи рақам қўшбоғлар сонини кўрсатади; қавс ичида қўшбоғдаги углерод атомининг тартиб номери (карбоксилдан бошлаб) кўрсатилган. Ачитқилар липидларнинг актив тўпловчиларидир. Адабиётдаги маълумотларга кўра улар хужайранинг куруқ моддаларига нисбатан 12 дан 40% гача липидларни тўплайдилар. С.Н.Авакянц маълумотларига қараганда шакар сахаромицес ачитқиларида 40% гача липидлар бўлади. Шароб ва ачитқилар липидларининг сифат таркиби бир хил бўлиб, бу шаробдаги липидларнинг қўпчилиги ачитқи хужайраларидан ҳосил бўлганлигини кўрсатади. Шампан хом шаробларида ва шарбда муаллиф 60-220 мг/л липидлар борлигини аниқлаган.

Шаробларда узумнинг навига, фойдаланилган ачитқилар турига, шаробчилик технологиясининг усуллари ва шаробнинг турига қараб липидларнинг миқдори 350 дан 1000 мг/дм³ гача ўзгариб туради. Липидлар шароб сақланганда содир бўладиган оксидланиш-кайтарилиш жараёнларида иштирок этади. Улар шампан шаробларининг кўпириш хоссаларига ижобий таъсир этади ва ҳид ҳамда таъми яхши бўлишини таъминлайди. Шароблардаги хушбўй эфирларни кўп миқдорини ёғ кислоталар ҳосил қилади, улар турли шароблардаги хушбўйликнинг мос тушишини таъминлайди.

Лекин липидларнинг оксидланиш маҳсулотлари қўланса ҳидли бўлиб, шаробларнинг таъми ва ҳидига салбий таъсир этади. Липидларнинг кучли оксидланувчанлиги, шаробда яхши эримаслиги уларнинг чўкмага тушишининг асосий сабабларидандир. Эркин ва боғланган стеролар, углеводородлар, эркин ёғ кислоталари ва триглицеридлар шаробни энг кўп лойқалатади, хиралаштиради. Липопротеидлар ва гликолипидлар ҳам бошқа биополимерлар билан бирга коллоидли лойқаланиш манбалари ҳисобланади.

ИККИНЧИ ҚИСМ

9-БОБ. ШАРОБ ТАЙЁРЛАШДА СОДИР БЎЛАДИГАН БИОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР

Узум шароби узум таркибидаги моддаларнинг биокимёвий ва физик-кимёвий ўзгаришлари маҳсулотидир. Шароб тайёрлаш жараёни қуйидаги босқичлардан таркиб топади: узумни майдалаш, шарбатни ва трупни ферментлаш, спиртли бижғитиш, шароб ҳосил қилиш уни сақлаб етилтириш ва эскиртириш (М.А.Герасимов). Узумга ишлов бериш ва шарбат олишдан бошлаб уни бижғишига қадар ўтган давр шарбатни ферментлаш даври ҳисобланади. Бу даврда ферментатив жараёнлар жуда жадал содир бўлади. Шарбатни ферментлашдаги биокимёвий жараёнларнинг содир бўлиш тезлиги узумдаги оксидловчи ферментларнинг активлигига, муҳитда анорганик катализаторлар (темир, мис ва бошқалар) борлигига, шунингдек, узум тўқималарининг емирилиш тезлигига боғлиқ. Узум тўқималарининг емирилиш даражаси эса трупни майдалаш ва пресслаш усуллариغا, шарбатни сақлаш шароитларига, унинг аэрация даражасига ҳамда атроф-муҳит температурасига боғлиқ.

УЗУМГА ИШЛОВ БЕРИШДАГИ БИОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР.

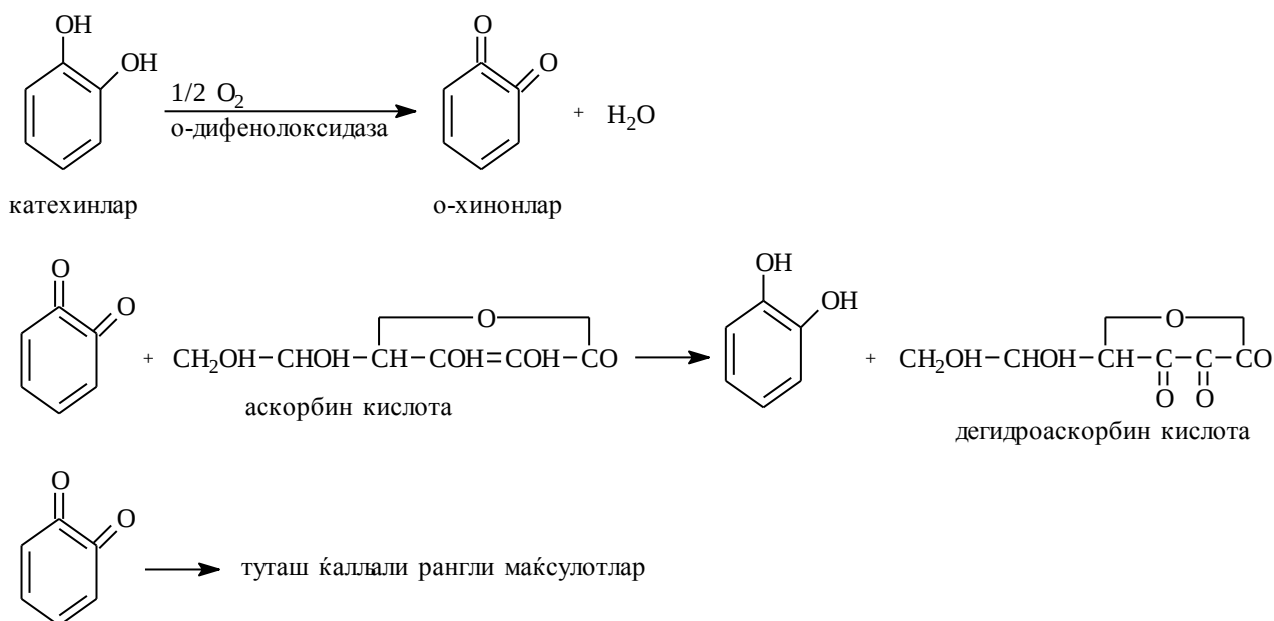
Узумни майдалаш технологик жараёни унинг шарбатини ажратиб олиш мақсадида хужайра структурасини механик бузишдан иборат. Узумга механик таъсир этиш натижасида структура элементлари орасидаги координацияланган боғланиш узилиши сабабли тўқималардаги хужайралар аста-секин нобуд бўла бошлайди. Натижада шарбатга фенол моддалар, ароматик ва азотли моддалар диффузияси содир бўлади. Шарбатга ўтувчи моддалар миқдори узумнинг майдаланиш даражасига, узум бошидаги қаттиқ қисмларнинг шарбатга тегиб туриш вақтига ҳамда температурага боғлиқ. Шу сабабли хушбўй оқ шароблар, шунингдек, шампан хом шароблари тайёрлашда технолог шарбатнинг уруғларга, пўстига, узум бандига тегиб туриш вақтини камайтиришга ҳаркат қилади. Экстрактив шароб, қизил шароблар ҳамда кахетин шароблари тайёрлашда, аксинча, шарбатнинг узум бошининг

қаттиқ қисмларига тегиб туриш вақтини чўзиш талаб қилинади. Ана шу мақсадда технологияда шарбатни трупда тиндириб қўйиш ёки бижғитиш назарда тутилади.

Бундан ташқари, узумнинг қаттиқ қисмларидан қимматли компонентларнинг диффузияланишини тезлатиш мақсадида трупни иситиш, спиртлаш, шунингдек, трупга карбонат ангидрид қўшиб мацерацилаш усуллари қўлланилади. Кейинги вақтларда трупга фермент препаратлар – пектолитик таъсир этувчилар билан ишлов беришга катта эътибор берилмоқда.

Узумнинг хужайра структурасини бузишда шу даврда содир бўладиган ферментатив жараёнлар узумнинг сифатига катта таъсир этади. Хужайра структураси бузилганида ферментлар муҳитга ўтади, натижада шарбат ва трупда ферментатив жараёнлар шиддатли ўтади. Бу даврда оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари айниқса шиддатли содир бўлади. Бу жараёнлар узумни майдалашда, трупни пресслашда ва шарбатни тиндириб қўйишда кузатилади. Оксидловчи ферментларнинг таъсири натижасида оксидланиш жараёнлари кучаяди, трупга ҳаво кислороди кириши ҳисобига бу ферментларнинг активлиги анча ортади. о-Диффенолоксидаза энг кучли оксидлаш системасидир. С.В.Дурмишидзе ва А.К.Родопулонинг ишларида шарбат ва трупда бирламчи ҳамда иккиламчи оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари кузатилганлиги кўрсатилган.

Шарбат ва труп таркибида бўладиган катехинларнинг ферментатив оксидланиши натижасида о-диффенолоксидаза ва пероксидаза таъсирида хинонлар ҳосил бўлади. Кейин хинонлар гидрогенланиб, шарбатда осон оксидловчи моддаларга айланади ва яна қайтарилиб, катехинлар ҳосил қилади. Шу даврда содир бўладиган иккиламчи оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари хинонларнинг каталитик таъсири туфайли аскорбин, диоксифумар кислоталарнинг, аминокислоталарнинг, оксикислоталарнинг ва бошқа моддаларнинг оксидланишига сабаб бўлади. Кислоталарнинг оксидланиши шарбат таркибида бўладиган аскорбинатоксидазаси ва диоксифумар кислотанинг оксидазаси бир вақтда таъсир этиши туфайли тезлашади. Кислоталар тўлиқ оксидланганидан кейин хинонлар анча тез тўплана бошлайди. Кейин улар зичлашиб, туташ оксидланиш маҳсулотлари ҳосил қилади, бу маҳсулотлар шарбатни қўнғир-жигарранг тусга киритади ва унинг сифатини пасайтиради.



С.В.Дурмишидзенинг тадқиқотлари узум кислотасиз муҳитда эзилганида редокспотенциал 283 мВ, кислород иштирокида эса 395 мВ га яқин бўлишини кўрсатди. Бу маълумотлар шарбат ферментланганда редокспотенциалнинг ортиши катехинлар оксидланганда хинонлар ҳосил бўлишига боғлиқ эканлигини кўрсатади; бу жараёнлар натижасида редокспотенциали 715 мВ атрофида бўлган полифенол хинон оксидланиш-қайтарилиш системаси ҳосил бўлади. Бу оксидланиш-қайтарилиш системасининг иштирок этиши ферментланган шарбатда редокспотенциалнинг ортишига сабаб бўлади. Узумнинг қаттиқ қисмлари оксидловчи ферментларнинг ташучилари ҳисобланади. Шарбатда бўладиган эрувчан оксидлаш ферментларининг активлиги узум этида ва пўстидаги адсорбиланган ферментларга қараганда кам бўлади. Шарбат трупга қараганда кислородни анча кам ютади.

Шароб ҳосил бўлишининг бошланғич даврида оксикислоталар ва аминокислоталарнинг ферментлар таъсирида анчагина ўзгариши янги органик кислоталар ва аминокислоталар ҳосил бўлишига, қисман CO₂ га қадар оксидланишига сабаб бўлади. С.В.Дурмишидзе маълумотларига қараганда майдаланган узумда олма кислотанинг ўзгариши натижасида лимон кислота, гликол, қахрабо ва бошқа кислоталар ҳосил бўлади. Аланин ва аспарагин кислотанинг ўзгариши натижасида қатор аминокислоталар ҳосил бўлади.

Полифеноллар ҳам пероксидаза таъсирида оксидланиши мумкин, бу оксидланиш анча кейинги даврларда бошқа ферментатив системалар таъсирида муҳитда водород пероксид

ҳосил бўлганида кучаяди. Бу модда ҳосил бўлиши билан хужайрани H_2O_2 нинг зарарли таъсиридан муҳофза қиладиган каталазининг активлиги ҳам кўринади. Каталазининг пероксидаза таъсирига эгалиги ва водород пероксид иштирокида метил ҳамда этил спиртларни оксидлаб олиши аниқланган. Пероксидаза шарбатдаги полифенолларни оксидлаб, оч сариқ тусли маҳсулотларга айлантиради (А.К.Родопуло). Бундай оксидланиш узумни майдалаш, трупни пресслаш ва шарбатни тиндириш вақтида содир бўлади. Шарбатни тиндиришдаги оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг тезлиги узумнинг майдаланиш даражасига боғлиқ. Узум тез майдаланганда шарбатга майда муаллақ қаттик заррачалар тушади, уларда анча актив оксидлаш ферментлари бўлади. Шароб ҳосил бўлиш босқичининг дастлабки даврида содир бўладиган бошқа ферментатив жараёнлардан гидролитик жараёнларни айтиб ўтиш мумкин. Узумдаги гидролазалар шарбатда кўпгина гидролитик реакцияларни келтириб чиқаради. Масалан, β -фруктофуранозидаза сахароза инверсиясини мамалга оширади. Пектолитик ферментлар протопектинни, сўнгра эса пектиннинг ўзини ҳам гидролизлайди ва галактурон кислота ҳамда метанол ҳосил қилади. Натижада труп, шарбатнинг қовушоқлиги камаяди, шарбатнинг миқдори кўпаяди, пресслаш ва шарбатни тиндириш осонлашади. Пектолитик ва цитолитик фермент препаратлардан фойдаланиш узум суви чиқишини 1-3% кўпайтиришга, экстракцияланишни оширишга, ширанинг тиниқлигини таъминлашга имкон беради. Лекин биз ўтказган текширишлар фермент препаратлар таркибида оксидлаш ферментларининг бўлиши шаробнинг оксидланишига сабаб бўлишини кўрсатди.

Шундай қилиб, шароб ҳосил бўлиш босқичининг дастлабки даврида диффузия жараёнлари билан бир қаторда узумдаги фермент системалар билан боғланган мураккаб ферментатив жараёнлар ҳам содир бўлади. Уларнинг содир бўлиш интенсивлиги узумга ишлов беришнинг технологик усулларига ва шарбатда оксидлаш ферментлари ва уларнинг субстратлари, биринчи навбатда фенол бирикмаларнинг кўпайиш даражасига боғлиқ. А.К.Родопуло таъкидлашича, бунда иккиламчи оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари содир бўлиши учун шароит вужудга келар экан. Узумни қайта ишлаш жараёнида шарбатнинг тиниқ бўлишига, экстракцияланишига, шаробнинг таъми ва ҳидга муҳим таъсир этадиган гидролитик ферментларнинг активланиши технология учун жуда муҳимдир.

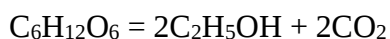
Ферментатив жараёнларнинг химизмини билиш шаробларни тайёрлаш технологиясини уларнинг турига қараб тўғри тузишга имкон беради. Масалан, нордон ок шароблар ва шампан хом шароблари ишлаб чиқаришда шарбатнинг оксидланганлиги

номақбулдир, чунки бунда уларнинг сифати пасаяди. Шаробчилик амалиётида шарбатдаги оксидланиш жараёнларини секинлатадиган усуллардан фойдаланилади. Энг самарали ва кенг тарқалган усул шарбатга тиндириш пайтида сульфит ангидрид қўшишдир. У антисептик ва антиоксидлаш таъсирига эга (12 бобга қ.). сульфит кислота оксидлаш ферментларининг таъсирни сусайтиради ва полифеноллар ҳамда бошқа моддалар оксидланишининг олдини олади, бу билан шарбатда хинонлар конденсатланишининг тўқ рангли маҳсулотлари ҳосил бўлишига йўл қўймайди. Узумнинг ҳолати ва шарбатнинг температурасига қараб унга 50 дан 200 мг/л гача сульфит ангидрид қўшилади. Шарбатни бентонит билан ишлов бериш орқали ҳам оксидланишдан сақлаш мумкин. Бундай ишлов берилганда оксил моддалар, шу жумладан оксидловчи ферментлар ҳам адсорбиланади, натижада шарбатда кислороднинг ютилиши деярли тўхтайди. Шарбатга бентонит таъсир эттиришнинг салбий томони шунда, бунда узумдаги витаминларнинг бир қисми, аминокислоталар ва гидролитик ферментлар ҳам йўқолади, шунингдек, шарбатда металлар (Ca, Fe) кўпайиши мумкин. Оксидазаларни активлигини пасайтириш учун шарбат 85-90⁰С ва 30 секунд давомида иситилади.

Кўпчилик ҳолларда, аксинча, узумни қайта ишлашдги оксидланиш жараёнлари ижобий рол йўнайди. Масалан, кахетин шароблари тайёрлашда шарбат трупдан ва узум мевапояларидан ажратилмайди, балки шарбат таркибида энг актив оксидлаш ферментлари ва уларнинг субстратлари бўлган узумнинг қаттиқ қисмлари билан бижғитилади. Бу шаробларда полифеноллар кўпайгани ва оксидланиш жараёнлари шиддатли борганлиги натижасида улар чой рангида бўлиб, ўзига хос тиш қамаштирадиган таъмли бўлади, шу билан бошқа турдаги шароблар таъмидан фарқ қилади.

10-БОБ. УЗУМ ШАРБАТИНИНГ БИЖҒИШИ

19-асрнинг бошларида спиртли бижғиш химизмини аниқлашга доир дастлабки уринишлар бўлди. Шу вақтга келиб А.Луазе ва П.Гей-Люссак спирт ва карбонат ангидридни аниқлаш асосида умумий тенгламани тавсия этдилар:



19-асрнинг ўрталарида Ю.Либих билан Л.Пастер ўртасида бахс юзага келди. Ю.Либих ачиткилардаги оксил моддалар билан бўладиган жараённинг кимёвий назариясини илгари сурди; бу назарияга кўра ачиткилардаги оксил моддалар парчаланганида молекуляр тебранишлар вужудга келади, бунда углеводлар этил спирт билан карбонат ангидридга парчаланади. Л.Пастер ўзи ўтказган ишончли тажрибаларда ачиткиларнинг тирик табиатли эканлигини аниқлади ва бижғиш жараёнини ачиткиларнинг ҳаёт фаолиятидан иборат эканлигини асослаб берди ва Ю.Либих назарияси асоссизлигини исботлади.

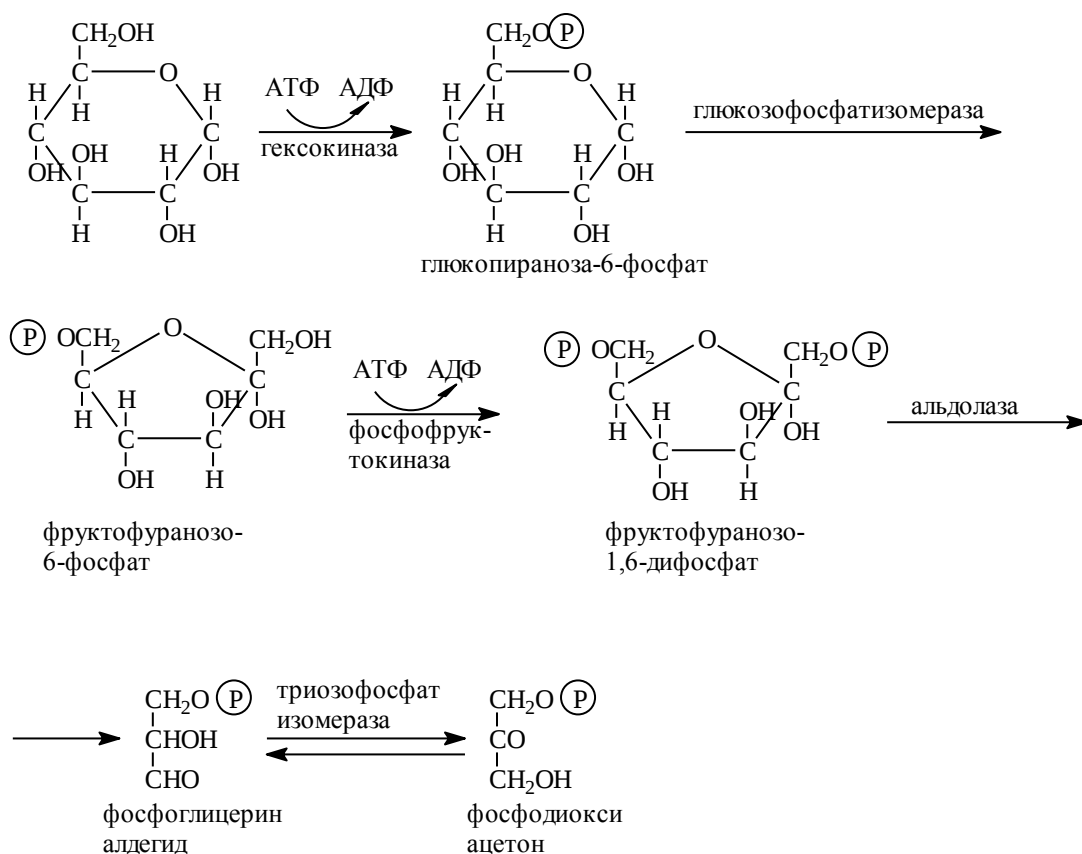
Л.Пастер ачиткиларнинг кислородсиз ҳам мавжуд бўлиши мумкинлигини ва энергияни шакардан унинг спирт билан карбонат ангидридга парчаланиш вақтида олишни биринчи бўлиб исботлади. Ачиткиларнинг анаэроб бижғиш хусусияти шакарнинг спирт билан карбонат ангидридга парчаланиш тенгламасига мувофиқ спирт ажралиб чиқишига мос келади. Лекин улар аэроб шароитда ўстирилса, бунда спирт чиқиши камаяди, чунки шакарнинг бир қисми нафас олиш жараёнига сарфланади. Л.Пастер сарфланган шакарга қараганда спирт чиқиши анча кам эканлиги ҳақида хулосага келди. Бижғишнинг нафас олиш ҳисобига камайишини О.Варбург “Пастер эффекти” деб аталади. Аэроб шароитларда ачиткилар бижғитишдан тўхтаб, нафас олишга ўтиб кетади. Бу кейинчалик С.П.Костичев тажрибаларида тасдиқланди, у кислород иштирокида ачиткилар бижғитишни давом эттиришини ва шакарнинг 2/3 қисмини бижғитишини, шу билан бир вақтда унинг 1/3 қисми оксидланишини аниқлади.

Л.Пастер ачиткиларнинг ҳаёт фаолияти билан бижғиш жараёни орасидаги боғлиқликни аниқлаган бўлса ҳам бу қандай боғланиш ҳамда жараён қандай содир бўлади, деган саволларга жавоб бера олмади. Бу ишни Э.Бюхнер уддалади, у спиртли бижғиш

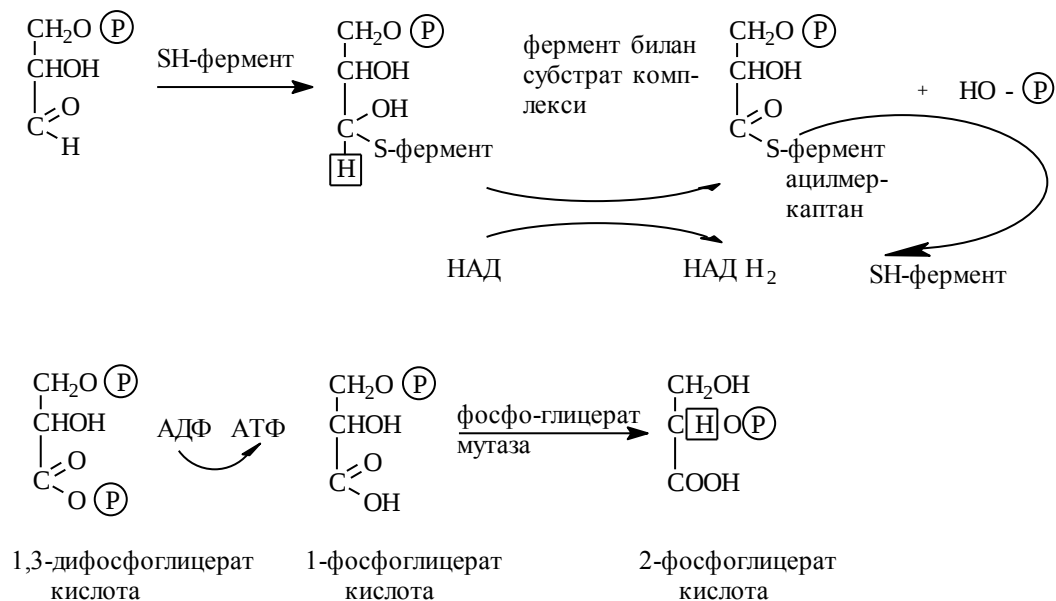
энзиматик жараён эканлигини биринчи бўлиб кўрсатиб берди. Энзимларни ажратиш чикариш учун ачиткилар хужайраларини юқори босим остида механик тарзда бузиш усулини қўллади. Текширишлар шуни кўрсатдики, ачиткиларни пресслаш йўли билан олинган ачитки сувида зимазадан ташқари қатор ферментлар ҳам бўлар экан. Жуда кўп биокимёвий текширишлар натижасида глюкозанинг этанол билан карбонат ангидридга айланиши жуда мураккаб жараён бўлиб, қатор оралиқ босқичлар орқали ўтиши ва бунда турли хил энзимлар иштирок этиши аниқланди. Бу ишларда А.И.Лебедев, С.П.Костичев, К.Нейберг, Г.Эмбден, О.Мейергоф ва бошқа таниқли олимлар иштирок этдилар. Улар спиртли бижғишнинг айрим босқичларининг моҳиятини очиб бердилар. Ҳозирги вақтда бу жараённинг асосий жиҳатлари тўлиқ аниқланган деб ҳисоблаш мумкин.

АЛКОГОЛЛИ БИЖҒИШНИНГ ХИМИЗМИ.

Ачитки хужайрасида кўпгина ферментлар бўлиб, улар биокимёвий жараёнларни, шу жумладан спиртли бижғишни ҳам амалга оширади. Углеводлар бижғишига тайёрланиш босқичи гексозаларнинг фосфатли эфирлари ҳосил бўлишидан иборат. Рус олимлари Л.А.Иванов ва А.И.Лебедев фосфорли гексозалар синтез бўлишида фосфатлар иштирок этишини биринчи бўлиб аниқладилар. Гексозанинг фосфорланиши унинг ноактив ҳолатдан актив ҳолатга ўтишида зарурий босқич бўлиб ҳисобланади. Гексокиназа ферменти таъсирида аденозинтрифосфатдаги фосфат кислотанинг битта қолдиғи глюкозага ўтади, бунда аденозиндифосфат ҳосил бўлади. Сўнгра гексозофосфат изомераза ферменти таъсирида глюкопираноза-6-фосфат фруктофураноза-6-фосфатга айланади. Бижғишнинг биринчи босқичида содир бўладиган, фосфорли эфирлар ҳосил бўлишига доир барча бу реакциялар қуйидаги схемада тасвирланган:

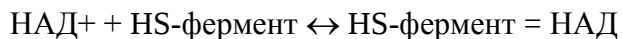


Фруктоза-1,6-дифосфат ҳосил бўлиши билан биринчи босқичи тугайди. У шакарларнинг янада ўзгаришга қодир бўлган лабил шаклга ўтишидан иборат ва кейинги босқичларда ферментатив реакциялар содир бўлиши таъминланади. А.Н.Лебедев фруктоза-1,6-дифосфат глицерин альдегид билан диоксиацтонга парчаланишини биринчи бўлиб кўрсатиб берди. Кейинчалик буни Г.Эмбден ва О.Мейергофлар тасдиқладилар. Фруктозо-1,6-дифосфат алдолаза ферменти таъсирида 3-фосфоглицерин альдегид билан фосфодиоксиацетонга ажралади. Ҳосил бўлган фосфодиоксиацетон хужайраларда тўпланмасдан, триозофосфат-изомераза ферменти иштирокида ҳар доим 3-фосфоглицерин альдегидга айланиб туради. Бинобарин, фруктоза –1,6-дифосфатнинг бир молекуласидан икки молекула 3-фосфоглицерин альдегиди ҳосил бўлади деб ҳисоблаш мумкин. 3-фосфоглицерин альдегиддан 2-фосфоглицерин кислота ҳосил бўлишини куйидаги схема тарзида кўрсатиш мумкин:



Навбатдаги реакцияда 3-фосфоглицерин алдегид оксидланиб, 3-фосфоглицерат кислотага айланади. Бу гликолизнинг асосий реакциялардан бири ҳисобланади. Бу реакцияни катализловчи триозафосфатдегидрогеназа ферментнинг коферменти НАД ташкил қилади. Шу билан бирга реакцияда АДФ ва фосфат кислота ҳам қатнашиб, 3-фосфоглицерин алдегидининг оксидланиши натижасида ажралиб чиққан энергиянинг АТФ га айланишида иштирок этади.

3-фосфоглицерин алдегидининг оксидланиши бир неча босқичдан иборат. Реакциянинг биринчи триозофосфатдегидрогеназа ферменти билан НАД ўртасида комплекс ҳосил бўлади.



Ҳосил бўлган НАД-фермент комплекси фосфоглицерин алдегиди билан ўзаро реакцияга киришади. Бунда фосфоглицерин алдегид ферментнинг HS-группаси билан бирикади. Кейинчалик бу комплекс дегидрогенлаш натижасида фосфоглицерин алдегиднинг иккита водород атоми ферментнинг коферментига кўчади, НАД қайтарилади ва НАДН₂ ҳосил бўлади.

Бундан ташқари 3-фосфоглицерат кислота билан цистеин қолдиғи орқали ациллашган фермент ҳосил бўлади. Бу комплекс таркибида энергияга бой бўлган C~S–

фермент боғ ҳосил бўлади. Бу боғ алдегид группа кислотали группага оксидланиш натижасида ҳосил бўлади.

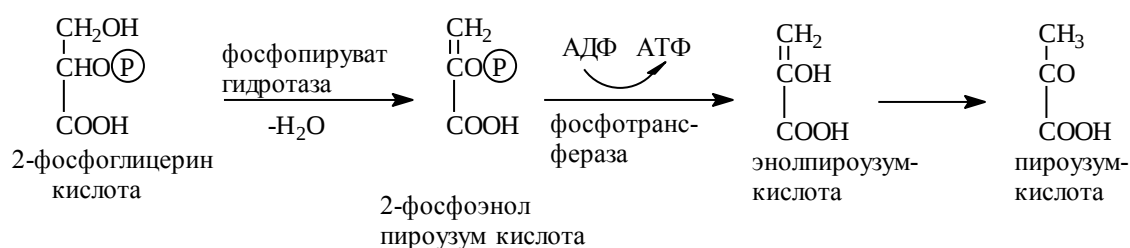
Реакциянинг навбатдаги босқичида ацилфермент фосфоролизга учрайди. Бунда ацилфермент билан фосфат кислота ўрин алмашинади, натижада 1,3-дифосфатглицерат кислота ҳосил бўлади ва SH-фермент ажралиб чиқади. Реакциянинг кейинги босқичида 1,3-дифосфатглицерат кислота АДФ билан қайта фосфорланиш реакциясига киришиб, АТФ ва 3-фосфоглицерат кислота ҳосил қилади. Бу реакция фосфоглицераткиназа ферменти иштирокида катализланади.

Гликолизнинг навбатдаги реакциясида 3-фосфоглицерат кислота фосфоглицератмутаза ферменти иштирокида изомерланиб 2-фосфоглицерат кислотага айланади.

Навбатдаги реакцияда 2-фосфоглицерат кислота бир молекула сув ажратиш ҳисобига фосфопироузум кислотанинг енол шаклига айланади, реакция енолаза ферменти иштирокида катализланади.

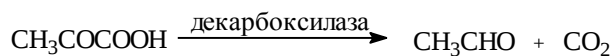
Энолпироузум кислота ўз-ўзидан пироузум кислотага айланади.

2-фосфоглицерат кислотанинг пироузум кислотага айланишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

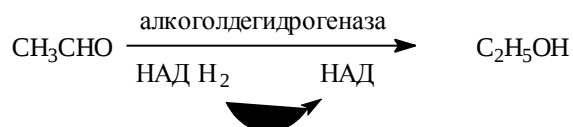


Пироузум кислотанинг ҳосил бўлиш реакцияси бутун биокимёвий ўзгаришлар занжирида ягона қайтмас жараён ҳисобланади. Ҳосил бўлган пироузум кислота анаэроб ва аэроб шароитлар мавжудлигига, шунингдек, турли хил фермент системалар бор-йўқлигига қараб турли хил ўзгаришларга учраши мумкин. Алкоголли бижғишда пироузум кислота

карбоксилаза ферменти таъсирида декарбоксиланиб, сирка алдегид ва карбонат ангидрид ҳосил қилади:

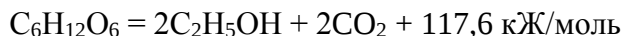


ва ниҳоят, спиртли бижғишнинг охирги босқичи этанол ҳосил бўлишидан иборат:



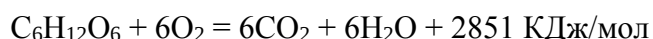
НАД нинг НАД Н₂ га қадар қайтарилиши илгарироқ, фосфоглицерин алдегид оксидланиб, фосфоглицерин кислотага айланиш пайтида содир бўлади.

Аэроб шароитларда пирозум кислота кўпчилик синтетик жараёнларда иштирок этади, у ацетил-СоА га айланиб, ди- ва трикарбон кислоталар циклига қўшилади ва ёғ кислоталар ҳамда аминокислоталар синтезида иштирок этади. Спиртли бижғишдаги энергия баланси қуйидагича:



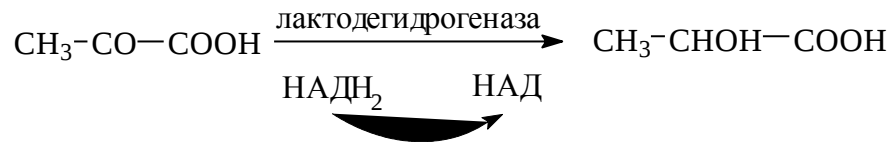
Бунда 117,6 КДж/мол иссиқлик чиқади. Спиртли бижғишда глюкозанинг парчаланиш маҳсулотларида эркин энергиянинг кўп қисми қолади, шу моддаларнинг кейинги парчаланишидаги бошқа биокимёвий жараёнларда бу энергиядан фойдаланиши мумкин.

Нафас олиш жараёнида глюкоза қуйидаги тенгламага биноан сув билан карбонат ангидридга қадар парчаланadi ва бунда 2851 кДж/мол иссиқлик чиқади.



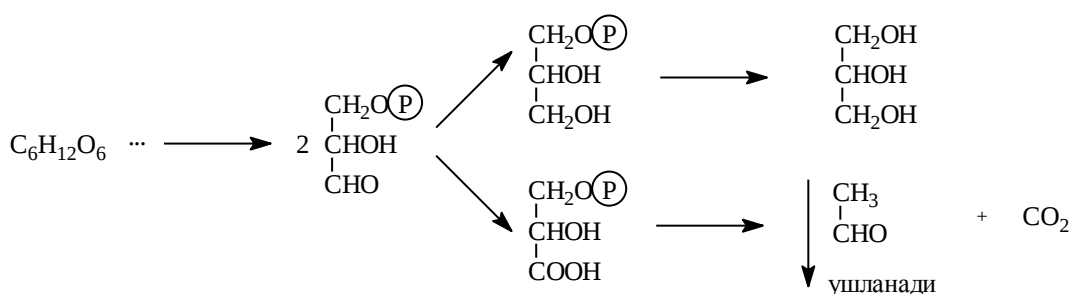
Спиртли бижғишда ачитқилар ҳосил қиладиган оралиқ маҳсулотлар узумда ҳам топилган, бу ҳол бижғиш билан анаэроб нафас олиш ва аэроб нафас олиш орасида боғлиқлик борлигидан далолат беради. Буни узумда этанол, юқори спиртлар, мураккаб эфирлар, пирозум кислота, алдегидлар, шу жумладан сирка алдегид топилганлиги ҳам тасдиқлайди.

Сут кислотали бижғишда пирозум кислота сут кислота бактерияларида декарбоксилаза ферменти йўқлиги туфайли декарбоксилланмайди. Бу ҳолда пирозум кислота лактодегидрогеназа иштирокида ва НАДН₂ бўлганида қайтарилиб, сут кислотага айланади.

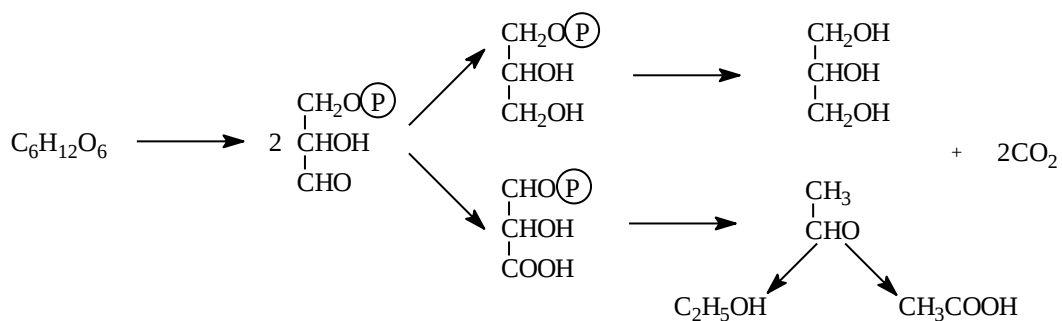


СПИРТЛИ БИЖҒИШДА ИККИЛАМЧИ ВА ҚЎШИМЧА МАҲСУЛОТЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Бижғиётган муҳитга натрий бисульфит киритилганда у ҳосил бўлаётган ацеталдегид билан боғланишини Нейберг кўрсатиб берган эди. Бунда қайтарилган НАД Н₂ нормал водород акцепторидан ажрайди. У ҳолда НАД Н₂ 3-фосфоглицерин алдегиднинг қайтарилиб глицеринфосфатга айланиши учун сарф бўлади. Глицеринфосфат ачитқи фосфотрансферазаси таъсирида гидролизланиб, глицерин ҳосил қилади. Натижада глюкозанинг ҳар бир молекуласи биттадан глицерин молекуласини, СО₂ ва ацеталдегиднинг бисульфит билан бирикмасини ҳосил қилади. Нейбергнинг иккинчи бижғиш шакли дейиладиган бу жараён қуйидаги схемада тасвирланган:



Ишқорий муҳитда бижғиш Нейбергнинг учинчи бижғиш шакли бўйича содир бўлади. рН қиймати юқори бўлган шароитда ацеталдегид нормал йўл билан қайтарилмайди, балки дисмутацияга учрайди: битта молекула оксидланиб сирка кислотага айланади, иккинчи молекула бир вақтнинг ўзида қайтарилиб, этанолга айланади. Нейбергнинг учинчи бижғиш шакли қуйидаги схемада тасвирланган:



ИККИЛАМЧИ БИЖҒИШ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Узум шарбатининг бижғиши шарбатнинг кимёвий таркибида чуқур ўзгаришлар бўлишига олиб келади. Спиртли бижғиш химизми кейинги вақтларда етарли даражада яхши ўрганилган, лекин спиртли бижғишда иккиламчи маҳсулотлар ҳосил бўлиш химизми ҳали тўлиқ аниқланган эмас. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, глицерин ҳосил бўлишини Нейбергнинг иккинчи бижғиш шакли билан тушунтириш мумкин. Бу назарияга кўра шакар молекуласи глицерин билан пироузум кислотага парчаланади. Пироузум кислота декарбоксилланиб, сирка алдегид ва карбонат ангидрид ҳосил қилади. Бижғишнинг бу турида ҳар қайси глицерин молекуласи ҳосил бўлишида битта молнекула ацетат (сирка) алдегид ҳосил бўлади. спиртли бижғиш назариясига мувофиқ сирка алдегиднинг ҳаммаси ҳам этил спиртга қадар қайтарилмайди, унинг бир қисми бижғиётган муҳитда қолади. Сирка алдегиднинг кўп миқдори (200-300 мг/л) бижғишни секинлатиши маълум. Ачитқилар ферментлари таъсирида ацеталдегид спиртли бижғиш маҳсулотларига айланади, уларнинг ачитқиларга зарари сирка алдегидникига қараганда камроқ бўлади. спиртли бижғиш маҳсулотлари устида жуда кўп текширишлар ўтказилганлигига қарамай, бижғишнинг иккиламчи маҳсулотлари ҳосил бўлиш механизми шу вақтга қадар тузилмаган. Органик кислоталар, тўртуглеродли бирикмалар, сивуха спиртлар ҳосил бўлишида иштирок этадиган фермент системалар ажратиб олинмаган.

В.С.Гваладзе биринчи бўлиб спиртли бижғишнинг иккиламчи маҳсулотлари сирка алдегиддан ҳосил бўлади, деган фикрни айтди. Л.Женевуа глицерин билан бошқа иккиламчи бижғиш маҳсулотлари орасидаги нисбатни кўрсатувчи тенгламани таклиф этди:

$$Г = 5я + 2у + а + б + 2ац + 9л + 3и + 3пр + П,$$

Бунда Г – глицерин, Я – қаҳрабо кислота, у – сирка кислота, а – ацетат алдегид, б- 2,3-бетиленгликол, ац- ацетоин, л- лмон кислота, и- изоамил спирт, из- изопропил спирт, П- пироузум кислота.

Иккиламчи бижғиш маҳсулотларининг балансини жуда кўп текширилди, глицерин ва бошқа иккиламчи маҳсулотлари орасида боғлиқлик борлигини аниқлашга имкон берди. В.З.Гваладзе ва Л.Женевуа бир-биридан беҳабар ҳолда шундай боғлиқликни кўрсатувчи тенгламани келтириб чиқардилар:

$$\Gamma = \text{п} + \text{а} + 2\text{у} + 5\text{я} + 2\text{ац} + \text{б} - 9\text{л} + 3\text{и} + 3\text{пр}$$

Бижғишдаги асосий маҳсулотлар глицерин, сирка кислота, қаҳрабо кислота, пироузум, лимон кислота, ацеталдегид, 2,3-бутиленгликол, ацетоин изоамил спирти ва бошқалар бўлгани сабабли балансни аниқлашда соддалаштирилган тенгламадан фойдаланилади:

$$\Gamma = \sum \text{п} + \text{а} \cdot 2\text{у} + 5\text{я} + \text{б} + 2\text{у} + 9\text{л}$$

Тенгламанинг ўнг томонидаги иккиламчи маҳсулотлар йиғиндиси глицерин миқдорининг ўртача 80-92% ни ташкил этади. лекин шунга қарамай, спиртли бижғишда иккиламчи маҳсулотлар ҳосил бўлиш механизми ҳали узил-кесил топилмаган. Асосий маҳсулотларнинг синтез бўлиш йўллариғина маълум, ҳолос. Глицерин ҳосил бўлишини Нейбергнинг иккиламчи бижғиш шаклига асосланиб изоҳлаш мумкин. Бижғишнинг бу шакли «глицеринли пироузум бижғиши» деб аталади.

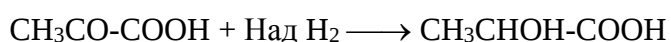
Л.Женевуа турли хил бижғиш шароитларида олинган тажриба маълумотлари кейинги тенгламанинг тўғрилигини тасдиқлайди, деб ҳисоблайди. Бу ҳолда ацетат алдегидни ачитқилар боғлаб, иккиламчи бижғиш маҳсулотларига айлантиради ва кейинги реакциялардан чиқиб кетади. Унинг ўрнини фосфоглицерин алдегид эгаллайди, бу алдегид НАД Н₂ дан водород олиб қайтарилади ва глицероосфатга айланади, сўнгра ачитқидаги фосфатаза таъсирида фосфорсизланиб, глицерин ҳосил қилади. Лекин бижғиётган муҳитда алдегидлар тўпланмайди, чунки сирка алдегид захарли бўлгани сабабли уни ачитқилар бошқа зарур маҳсулотга айлантирадилар. Бу ҳол тажрибаларда тасдиқланган. Бижғиётган муҳитга ацетат алдегид киритилганида унда 2,3-бутиленгликол, ацетоин, қаҳрабо кислота ва сирка кислота миқдори кўпайганлиги, глицерин камайганлиги кузатилган. Шундай қилиб, иккиламчи маҳсулотлар ҳосил бўлиш манбаи сирка алдегид эканлиги кўрсатиб берилди. Уларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Десмутацияга учрайдиган ацеталдегиддан сирка кислота пайдо бўлишида этил спирт ҳам ҳосил бўлади. Бунда 2 молекула ацеталдегид сарфланади. Кейинчалик сирка кислотанинг дегидрогенланиши ва конденсацияланиши натижасида қаҳрабо кислота ҳосил

бўлади. Сирка кислота ацилланиш реакциясига киришишдан олдин АТФ ҳисобига коэнзим А воситасида активланади. Шундай кейин сирка кислота ацетил СоА шаклида конденсацияланиб, қахрабо кислотага айланади. А.К.Родопуло ачитқиларнинг лимон кислота ҳосил қилиш механизмини қуйидагича тушунтиради: юқорида айтиб ўтилганидек, сирка алдегиддан қахрабо кислота ҳосил бўлади, сўнгра у фумар ва олма кислоталар орқали оксалат-сирка кислотага айланади. Бу кислота ацетил СоА нинг янги молекуласи билан ўзаро таъсирлашиб, лимон кислота ҳосил қилади.

Сут кислота аэроб бижғишда ҳам, анаэроб бижғишда ҳам пирозум кислотадан иккиламчи маҳсулот сифатида ҳосил бўлади:



К.Нейберг ва бошқа тадқиқотчиларнинг ишларида сирка алдегид ацетоиннинг манбаи эканлиги аниқланди. Бижғётган муҳитга сирка алдегид қўшилганида ацетоин ҳосил бўлади, у Канницарро реакциясига мувофиқ қайтарилганда 2,3-бутиленгликол, оксидланганда эса диацетил ҳосил қилади. Ҳақиқатан ҳам бижғишнинг дастлабки кунларидан бошлаб диацетил $\text{CH}_2\text{-CO-CO-CH}_3$ ҳосил бўлиши, сўнгра унинг миқдори 0,5-0,7 мг/л га қадар камайиши кўрсатиб берилган. Бунда 2,3-бутиленгликол $\text{CH}_3\text{CHOH-CHOH-CH}_3$ миқдори бижғиш жараёнида кўпаяди.

Е.Пейно ва Г.Гамберт изобутил ва изоамил спиртлар фақат аминокислоталардан Эрлих схемаси бўйича эмас, балки шакарлардан ҳам ҳосил бўлишини кўрсатиб бердилар. З.Гваладзе ва Л.Женевуанинг маълумотларига кўра иккиламчи бижғиш маҳсулотларининг йғиндиси глицерин билан муайян миқдорий нисбатларда бўлади, лекин айрим иккиламчи маҳсулотларнинг миқдори турли омиллар таъсирида жуда ўзгариб кетади ва олинадиган шаробнинг сифатига таъсир этади.

Демак, ачитқиларнинг муайян турларини танлаш, шунингдек, температурани, муҳит рН ни ва редокс потенциалнинг қийматларини ўзгартириш йўли билан иккиламчи маҳсулотларнинг ўзгариши ва тўпланишини керакли йўналишда бошқариш мумкин. Бижғишнинг иккиламчи маҳсулотлари орасидаги нисбат ачитқилар ва уларнинг фермент системаларининг турига боғлиқ. Ачитқиларнинг кўп ёки кам миқдорда сирка, қахрабо кислоталар, 2,3-бутиленгликол ҳосил қиладиган турлари бор. Бу ҳол ачитқиларни қуйидаги нисбатдан фойдаланиб олтита гуруҳга ажратишга имкон беради:

Сирка кислота – (у)

ва

2,3-бутиленгликол (б)

Қахрабо кислота – (я)

глицерин (г)

Э.Пейно ва Ж.Рибера-Гайан бижғишнинг охирида А/Я нисбат 0,5-2,0 атрофида бўлишини кўрсатдилар. Улар сирка кислотанинг қахрабо кислотага нисбати қуйидагича бўладиган ачитқиларни алоҳида гуруҳга ажратадилар:

Янтароген ачитқилар, $у/я < 0,8$

Мувозанат ачитқилар, $у/я > 0,8 < 1,25$

Ацетоген ачитқилар, $у/я > 1,25$

б/г (бутиленгликол : глицерин) нисбат шу муаллифларнинг маълумотларига кўра 0,05-0,13 атрофида бўлади, шу сабабли муаллифлар б/г $> 0,07$ бўладиган гликогенли ачитқилар ва б/г $< 0,07$ бўладиган кам гликогенли ачитқилар бўлади, деб ҳисоблайдилар. Шаробдаги этилацетат, энант эфирлар миқдори ҳам ачитқилар турига боғлиқ бўлади. Иккиламчи бижғиш маҳсулотлари орасидаги нисбатга ачитқилар туридан ташқари аэрация, рН қиймати, бижғиш температураси ва шарбат таркиби ҳам таъсир этади. рН 3,0 дан катта бўлганда глицерин-пироузум кислотали бижғиш интенсивлиги ҳам анча кучаяди, бунда спирт чиқиши камаяди.

Анаэроб бижғишда қахрабо кислота энг кам миқдорда ҳосил бўлади, у аэрация пайтида кўпаяди. Аксинча, анаэроб бижғишда сирка кислота, 2,3-бутиленгликол ва ацетоин кўп миқдорда ҳосил бўлади, аэрацияда уларнинг миқдори камаяди.

Бижғиш температураси ҳам иккиламчи бижғиш маҳсулотлари миқдorigа таъсир этади. 15-20⁰С температурада шакарнинг энг кўп миқдори глицерин-пироузум кислота цикли бўйича сарфланади. Температуранинг кўтарилиши ва пасайиши (айниқса 5 ва 35⁰С да) бижғиётган муҳитда учувчан кислоталар мидорининг кўпайишига олиб келади. Шарбатнинг бошланғич таркиби иккиламчи бижғиш маҳсулотларининг охирги миқдориг катта таъсир кўрсатиши мумкин. Масалан, қанча сирка кислота, сирка алдегид, глицерин, 2,3-бутиленгликол ҳосил бўлиши уларнинг бошланғич миқдори иккиламчи бижғиш маҳсулотлари балансига сезиларли таъсир этади. С.В.Дурмишидзе радиоактив углероддан фойдаланиб иккиламчи бижғиш маҳсулотларининг ўзгаришларини ўрганди. Текширишлар шуни кўрсатдики, вино ачитқилари бижғитиш жараёнида иккиламчи маҳсулотлардан фойдаланар экан. Бунда ачитқилар биомассасига сирка кислота, сирка алдегид, сут кислота, карбонат ангидрид ва қахрабо кислота энг тез, глицерин энг секин қўшилар экан. Бунда сирка алдегиддан этанол, сирка кислота, қахрабо кислота, фумар ва гликол кислоталар ҳосил бўлади. Вино ачитқиларининг сирка кислотадан этил спирт ҳосил қилиши ҳам ажойиб ҳодисадир. Таркибида учувчан кислоталар миқдори кўп бўлган шаробларни ширин моддалар

қўшиб қайта бижғитиш орқали қувватли шароблар олишнинг илгаридан маълум бўлган усулини юқоридаги ҳодиса билан изоҳлаш мумкин.

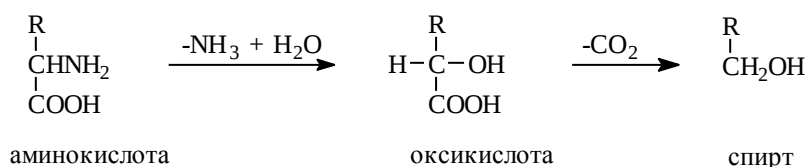
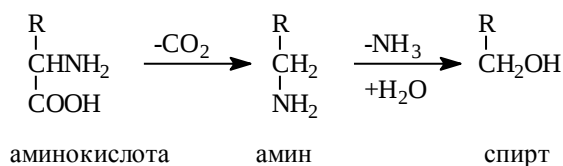
Спиртли бижғишдаги иккиламчи маҳсулотларнинг турли хил бир-бирига айланиш реакцияларида ва трегалоза, аминокислоталар ҳамда оксиллар синтезида иштирок этиши уларнинг ачитки хужайрасида моддалар алмашинувида аҳамияти катта эканлигини кўрсатади. Иккиламчи бижғиш маҳсулотлари шаробни хушбўйлигига ва таъмига сабаб бўлади, шунинг учун уларнинг ҳосил бўлиш шароитларини билиш технологга жараёни зарурий режимда олиб бориш мақсадида технологик жараёни бошқариш учун самарали восита беради. Бунда ачиткилар турини тўғри танлашнинг ҳам муҳим аҳамияти бор.

Спиртли бижғиш жараёнида иккиламчи маҳсулотлар бир меъёردа ҳосил бўлмайди. Масалан, глицерин-пироузум кислотали бижғиш спиртли бижғишнинг бошланишида энг тез содир бўлади. бу даврда глицерин-пироузум кислотали цикл бўйича шакарларни 10-20%, жараёнинг охирида эса кўпи билан 1-2% сарфланади. Бу циклда ҳаммаси бўлиб 6-7% шакардан фойдаланилади, глицерин ҳосил бўлишига эса тахминан 25% сарфланади. Дастлабки даврда глицерин-пироузум кислотали бижғиш шиддатлироқ борганлиги сабабли бунда спирт бижғишнинг охиридагига қараганда камроқ ҳосил бўлади. десерт шаробларда бижғиш хушбўйлигини ҳосил қилиш учун шарбатдаги шакарнинг камида 4-5% ни сарфлаш зарур.

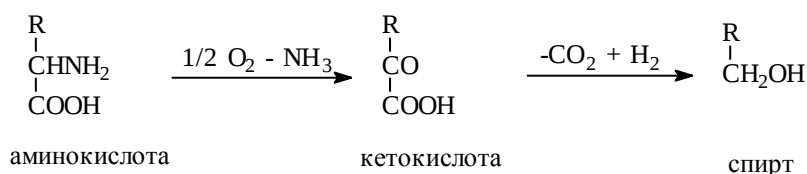
СИВУХА СПИРТЛАРИ ҲОСИЛ БЎЛИШ МЕХАНИЗМИ

20-асрнинг биринчи ярмига қадар сивуха спиртлари асосан Ф.Эрлих томонидан таклиф этилган механизмга мувофиқ аминокислоталардан ҳосил бўлади, деган фикр ҳукмрон эди. Ҳозирги вақтда сивуха спиртлари аминокислоталардан ҳам, шакарлардан ҳам ҳосил бўлиши аниқланган. Эрлихнинг ишларида бижғиётган муҳитга лейцин қўшилганида 80-87% изопентанол, фенилаланин ва тирозин қўшилганида эса β -фенилэтанол ва тиразол ҳосил бўлиши кўрсатиб берилган. Эрлих назариясига мувофиқ сивуха спиртлари икки хил йўл билан ҳосил бўлади: биринчи йўл – аминокислоталарнинг декарбоксилланиб амин ҳосил қилиши, кейин унинг аминсизланиб, ҳосил бўлган алдегидларнинг спирли бижғиш жараёнида спиртларга қадар қайтарилишидан иборат. Иккинчи йўл – бу аминокислотанинг гидролитик аминсизланиши бўлиб, бунинг натижасида оксикислота ҳамда аммиак ҳосил

бўлади. сўнгра оксикислота декарбоксилланади, тегишли спиртга айланади. Иккала жараёни куйидагича кўрсатиш мумкин:



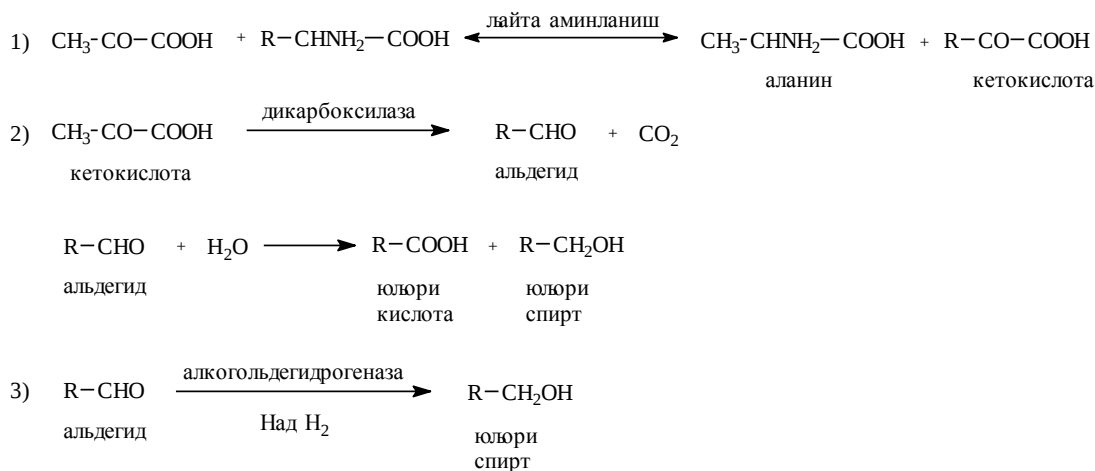
Оксидланиб аминсизланишда биринчи оралик маҳсулот кетокислота ҳисобланади, у декарбоксилланганда карбонат ангидрид билан алдегидга айланади, алдегид қайтарилиб, спирт ҳосил қилади:



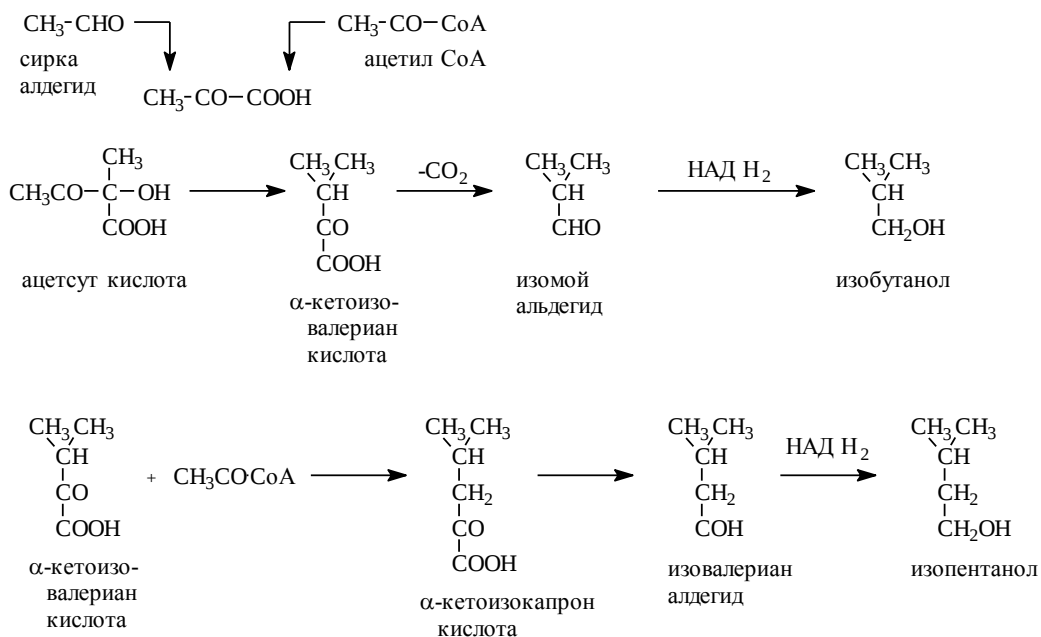
Эрлих назарияси ачитқилар ассимиляциялаган аминокислоталар миқдори билан сивуха спиртлари ҳосил бўлиши орасидаги баланс ҳосил бўлмаслигини тушунтириб бера олмайди. Узумда лейцин миқдори 56 мг/л, изолейцин 22,3 мг/л атрофида бўлади. Демак, Эрлих механизмига кўра шаробларда ўртача 29-25 мг/л атрофида изопентанол, 10-12 мг/л актив пентанол ҳосил бўлиши мумкин. Изобутанол ҳосил бўлишига келганда унинг миқдори янада кам бўлиши керак, чунки узум шарбатида валин миқдори 10-15 мг/л дан ошмайди. Лекин узум шаробларида сивуха спиртларининг миқдори 300-350 мг/л га етади. Бинобарин, спиртли бижғиш жараёнида аминокислоталардан ҳосил бўладиган сивуха спиртларининг ўндан бир қисм ҳосил бўлишинигина Эрлих назарияси билан тушунтириш мумкин.

Баъзи олимлар сивуха спиртлари аминокислоталарнинг кетокислоталар таъсирида қайта аминланиши натижасида ҳосил бўлади, деб ҳисоблайдилар. И.Я.Веселов сивуха спиртлари биосинтезида пироузум кислота билан аминокислоталар иштирок этиши ачитқи хужайрасида углеводлар ва азотли моддалар алмашинувида узвий боғланиш борлигидан далолат беради, деб ҳисоблайди. Унинг фикрича пироузум кислота иштирокида сивуха спиртлари ачитқилар хужайрасида икки хил йўл билан ҳосил бўлади. биринчи йўл – шарбатдаги ва ачитқилар хужайрасидаги аминокислоталарнинг кетокислоталар (асосан пироузум кислота) таъсирида қайта аминланиш реакцияси ва кейин Ф.Эрлих ёки О.Нейбауэр

схемаси бўйича юкори спиртлар ҳосил бўлиши мумкин. Қайта аминланиш реакциясини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



Пироузум кислотада сивуха спиртлари ҳосил бўлишининг иккинчи йўлини углеводлардан спиртларнинг ҳосил бўлиши сифатида қараш мумкин. Маълумки, шакар пироузум кислотага қадар парчаланади, сўнгра К.Иошицава ва бошқалар схемаси бўйича бу кислота сирка алдегид ёки ацетил-СоА билан конденсирланади ва ацетсут кислота ҳосил қилади; бу кислота α-кетоизомой алдегидга айланади, у НАД Н₂ ва алкоголь-дегидрогеназа иштирокида изобутанолга қадар қайтарилади. изопентанолнинг ҳосил бўлишини α-кетоизо-валериан кислотанинг ацетил-СоА билан конденсирланиши сифатида қараш мумкин, бунда α-кетоизокапрон кислота ҳосил бўлади. Бу кислота декарбоксилланганида изовалериан алдегидга айланади, алдегид эса НАД Н₂ алкогольдегидрогеназа иштирокида изопентанол ҳосил қилади. Жараён қуйидаги схема бўйича содир бўлади:



Шундай қилиб, пироузум кислотадан, тўғрироғи углеводлардан изобутанол ва изопентанол синтез бўлади. Бу механизмни биринчи бўлиб К.Иошицава ва М.Ямада илгари сурдилар. Кейинги вақтларда бу механизм тажрибада тобора кўпроқ тасдиқланмоқда.

БИЖҒИШДА СИВУХА СПИРТЛАРИ ҲОСИЛ БЎЛИШИНИ БОШҚАРИШ

Сивуха спиртлари (изоамил, изобутил, пропил спиртлар ва б.) таркибида 80% га қадар изоамил спирт бўлади, бу спирт этанолга нисбатан деярли 10 марта заҳарли ва метанолга нисбатан 100000 марта ҳидлироқдир. Шу сабабли сивуха спиртлари миқдорининг ортиқча бўлиши шаробга ва айниқса коньякка ўткир ёқимсиз таъм беради. Сивуха спиртлари ҳосил бўлишини бошқариш сифатли шароб ва коньяклар олишда катта аҳамиятга эга.

Маълумки, бижғиётган шарбатга аммонийли тузлар қўшилганда сивуха спиртларининг ҳосил бўлиши анча камайганлиги кузатилади. Бунга сабаб шуки, аммонийли тузлар иштирокида ачитқилар азотли озикланиш учун аминокислоталардан фойдаланмайди. Шу сабабли улардан сивуха спиртлари ҳосил бўлмайди. Спиртли бижғишда сивуха спиртларнинг ҳосил бўлиши муҳитнинг таркибига, ачитқининг турига, водород ионларининг концентрациясига (муҳит рН ига), шарбат бижғиш пайтидаги температурага ва кислороднинг концентрациясига боғлиқ. Нормал шароитларда сивуха спиртлар 162 дан 366 мг/л гача ҳосил бўлади, бунда қизил шаробларда 394 мг/л, оқ виноларда 309 мг/л бўлиши аниқланган.

Кўпгина тадқиқотчилар сивуха спиртлар ҳосил бўлишига аэрациянинг таъсирини ўргандилар. Натижада аэробизда уларнинг миқдори камайиши кўрсатиб берилди. Анаэроб шароитларда сивуха спиртлар ўртача 214 мг/л, аэроб шароитларда эса 150 мг/л ҳосил бўлар экан.

Кўпчилик тадқиқотчилар сивуха спиртлар ҳосил бўлиши учун энг қулай температура 20-25⁰С, деб ҳисоблайдилар. Изобутанол ва изопентанол 20-25⁰С да энг кўп ҳосил бўлади. И.Я.Веселов, И.М.Гачёва ва бошқалар шарбатни 8-20⁰С да бижғитиш сивуха спиртлар тўпланишига олиб келишини ва уларнинг миқдори тахминан 1,8 марта кўпайишини кўрсатиб бердилар. Температура 30⁰С га қадар оширилганда уларнинг миқдори 2,6 марта камаяди, бу камайиш асосан изопентанол ҳисобига бўлади. Узлуксиз бижғитишда ачитқиларнинг кўпайиши чекланган бўлади, юкори спиртлар кам ҳосил бўлади, шаробнинг сифати эса даврий бижғитилгандагига қараганда яхшироқ бўлади.

CO₂ босими остида бижғитиш алоҳида аҳамиятга эга, бунда CO₂ ачитқиларнинг моддалар алмашинуви қайта тузилишига олиб келади. Бунда юқори сифатли, редокс потенциали кичик, таркибида сивуха спиртлар оз бўлган шароб олинади. Бу усул Германияда кенг қўлланилади. CO₂ нинг босими остида, ачитқилар кўпайиши чекланган бўлганда (стационар ўсиш фазасида) шароблар олишга доир бизнинг тадқиқотларимизда сивуха спиртларнинг миқдори 303,43 мг/л, даврий усулда олинган таққослаш шаробида 512,84 мг/л бўлди. Бунда таққослаш шаробида изопентанол миқдори тажрибада олинган шаробдагига нисбатан деярли 2 марта кам бўлди.

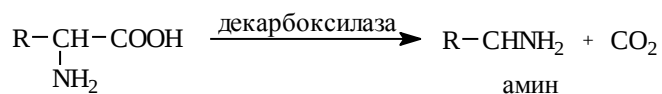
Водород ионларининг концентрацияси ҳосил бўладиган юқори спиртлар миқдорига турлича таъсир этади. рН 2,6 да сивуха спиртлар энг кам миқдорда ҳосил бўлади, рН 3-5 да уларнинг миқдори кўпаяди, рН=5,0 да эса сезиларли даражада камаяди.

11-БОБ. ШАРБАТ ТАРКИБИДАГИ МОДДАЛАРНИНГ БИЖҒИШ ЖАРАЁНИДА ЎЗГАРИШИ.

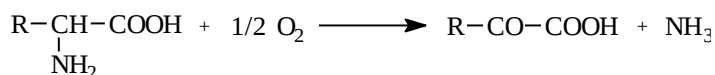
БИЖҒИШДА АЗОТЛИ ВА БОШҚА МОДДАЛАРНИНГ АЛМАШИНУВИ

Вино ачитқиларининг кўпайиши ва спиртли бижғишни амалга ошириши учун уларга азотли моддалар зарур. Ачитқилар аммиак азотини ва аминокислоталар азотини ўзлаштириш хусусиятига эга. Азотнинг органик формаларидан ачитқилар, асосан, аминокислоталарнинг L-формасини ва мочевиани, шунингдек, қаҳрабо, сирка ва сут кислоталарнинг аммиакли тузларини ўзлаштирадilar. Аноорганик (аммонийли тузлар) ва органик азотни (аминокислоталар, амидлар азотини) ўзлаштириш учун вино ачитқиларига муҳитда витаминлар бўлиши зарур. Биотин (H), тиамин (B₁), пиридоксин (B₆), пантотен кислота (B₃) ва бошқалар ҳам ижобий таъсир этади.

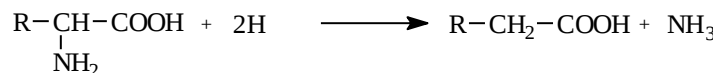
Пиридоксинфосфат ва тиаминфосфат (декарбоксилаза коферменти) аминокислоталар алмашинувида муҳим рол ўйнайди. Вино ачитқилари аминокислоталарни икки хил йўл билан парчалайди, булардан бири декарбоксилланиш, иккинчиси – деаминланиш билан боғлиқ. Ўзгариш характери муҳит реакциясига боғлиқ бўлади. Муҳит pH ига қараб ачитқилар аминокислоталарни декарбоксиллаши ёки дезаминлаши (аминсизлантириши) мумкин. Кислотали муҳитда декарбоксилаза анча фаол бўлади ва жараён ушбу схема бўйича боради:



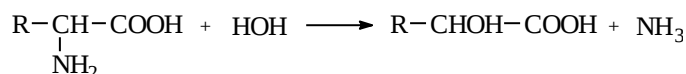
Ҳосил бўлган амин кислотани нейтрайди. Ишқорий муҳитда дезаминазалар фаоллиги ортади, бунда аминокислоталарнинг аминсизланиш жараёни кучаяди. Оксидланиб аминсизланиш реакцияси ачитқиларнинг фаолияти жараёнида яхши амалга ошади ва ушбу тенглама бўйича боради:



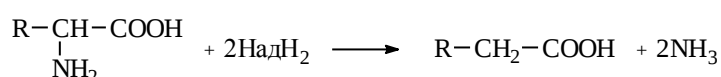
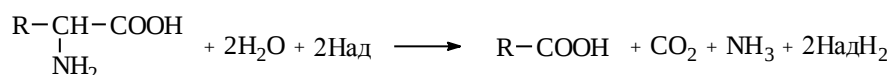
Тенгламадан кўриниб турибдики, оксидланиб аминсизланишда кетокислота билан аммиак ҳосил бўлади. аминсизлашнинг бошқа йўллари ҳам бор. Масалан, қайтарилиб аминсизланишда аминокислотадан ёғ кислота ва аммиак ҳосил бўлади:



Гидролитик аминсизланиш аммиак ва тегишли оксикислота ҳосил бўлиши билан боради:

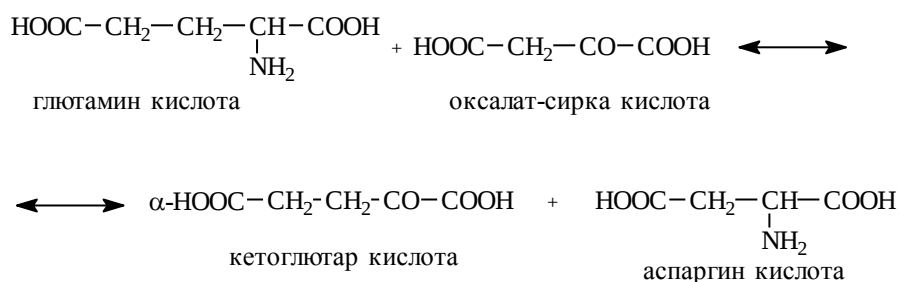


Ф.Эрлих фикрига кўра аминсизланиш жараёни ачитқиларнинг аминокислоталардан фойдаланишидаги асосий азот манбаи бўлиб ҳисобланади. Иккита аминокислота аралашмаси ачитқиларнинг ўсишини кўпайтириши, битта аминокислота иштирок этгандагига қараганда спиртли бижғишни кучайтириши ҳам аниқланган. Шунга мувофиқ равишда бошқача усулда – Л.Стиклэнд реакцияси бўйича аминсизлантириш мумкин. Бу олим аминокислоталар жуфтининг биргаликда оксидланиши ва қайтарилиши натижасида қуйидаги тенгламага мувофиқ аминсизланади, деб ҳисоблайди:



Бир неча аминокислота иштирок этадиган бундай аминсизланиш механизмида ачитқилар учун муҳитнинг аҳамияти ортади.

Кетокислоталарнинг аммиак таъсирида бевосита аминланиши углеводлар алмашинуви билан азот алмашинуви орасида боғловчи занжир сифатида катта аҳамиятга эга. Ферментатив қайта аминланиш реакциясида ҳам шунга ўхшаш боғланш амалга ошади:



Узум шарбати вино ачитқиларининг ўсиши ва кўпайиши учун энг яхши муҳит ҳисобланади. Ачитқилар аммиакли тузларни, сўнгра эса аминокислоталарни шиддатли ассимиляциялаши жуда кўп тадқиқотларда кўрсатиб берилган. Улар аммиак азотининг ҳаммасини ва аминокислоталарнинг ярмига яқинини, шунингдек олдиндан аминокислоталарга қадар гидролизланган пептидларни ҳам истеъмол қилади.

Ачитқилар ўз фаолияти жараёнида азотли моддаларни ассимиляция қилибгина қолмасдан, уларни муҳитга ажратиб чиқаради ҳам. Қатор тадқиқотчиларнинг ишларида ачитқиларнинг азотни ўзлаштириш тезлиги уларнинг аста-секин ўсиш фазасига яқинлашганида камайиб боради, ачитқиларнинг азот ажратиб чиқариш тезлиги эса бижғишнинг охирига келганда анча кўпаяди.

Азотли моддаларнинг ажралиб чиқиши бижғиш вақтида ачитқилар қобиғининг сингдирувчанлиги ортиши туфайлидир. Бундай ажралиб чиқишни оксилнинг автолиз натижасида парчаланиш жараёнидангина иборат, деб қараш ярамайди, чунки азотли моддалар синтезда ҳам ажралиб чиқиши мумкин. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, ачитқиларнинг ҳар хил турлари аминокислоталарни бир хилда ўзлаштирамайди ва атроф муҳитга ажратиб чиқармайди. Бижғиш тугагандан кейин азотли моддаларнинг бир қисми, асосан оксиллар чўкмага тушади. Улар танин-оксил комплекслари ҳосил бўлиши ва муҳитда спирт концентрациясининг ортиши ҳисобига денатурланиши туфайли чўкмага тушади. Спиртнинг концентрацияси юқори бўлиши, калий тартрат – $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нинг эрувчанлигини камайтиради, бунда муҳит рН и ҳам ўзгаради, бу эса, ўз навбатида, оксилларнинг барқарорлигига таъсир этади.

Азотли моддалар шаробнинг ҳосил бўлиши, етилиши ва эскиришида муҳит рол ўйнагани сабабли шарбатни бижғитишда ва шароб ҳосил қилишда бижғиш температурасини ва бижғиётган шарбатнинг аэрациясини ўзгартириш йўли билан азотли моддалар миқдорини бошқариш мумкин. Масалан, шарбат $15\text{-}20^\circ\text{C}$ температурада бижғитилганда азотли моддалар миқдори энг кам бўлиши маълум. Аксинча, шарбат анча паст температураларда (5° дан 12°C гача), шунингдек, 20°C дан юқори температурада бижғитилганда, одатда, шаробда азотли моддалар миқдори кўпаяди. Бунга сабаб шуки, паст температурада бижғиш секин кетади,

биомасса тез кўпаймайди, ачитқилар азотли моддаларни кам ассимиляция қилади, шу сабабли улар шаробда кўпаяди. Температура кўтарилганда (20°C дан юқори) ачитқилар тез кўпаяди, биомасса тўпланади ва бир вақтнинг ўзида ачитқиларнинг автолиз жараёни тезлашади ва бижғишнинг охирига борганда шароб азотли моддаларга тўйинади.

Юқори температурада ачитқилар ривожланиши чекланади, бижғиш тўхтади, шиддатли автолиз ҳамда шаробнинг азотли моддаларга бойиши бошланади. Бундай бижғитиш шароитлари сунъий совитишсиз ўтказилганда, уларнинг сифати ёмонлашувига, шаробнинг кейинги инфекцияланишига олиб келади. Г.Г.Волуйко ва В.И.Нилов нордон юқори сифатли оқ виноматериаллар олиш учун бижғитишни $14-18^{\circ}\text{C}$ да олиб боришни тавсия этадилар. Бижғиш тугагандан кейин шароб спиртлилиги 10% ва pH 3,0-3,2 бўлганда ачитқилар билан бирга қолдирилганда ачитқилар автолизга учрайди. Бундай шароитда ачитқи ферментлари фаоллигича қолади ва шароб хужайра ферментларига тўйинади.

Ушбу қўлланма муаллифлари бижғитишнинг ачитқиларни ўстиришни бошқаришга асосланган усулини ишлаб чиқдилар ва татбиқ этдилар. Бу усулда бижғитиш икки босқичли режимда амалга оширилади ва бижғиш жараёнида ачитқиларни ўстириш шароитларини дифференциялашга имкон беради.

Маълумки, бижғишнинг дастлабки даврида глицерин-пироузумли бижғиш маҳсулотлари, шунингдек, шаробда таъм ва хушбўй ҳид пайдо қилишда иштирок этувчи иккиламчи маҳсулотлар ҳосил бўлади. Муаллифларнинг тадқиқотларида экспоненциал ўсиш фазасида хужайрадан ташқи липазалар ҳосил бўлиши аниқланди; бу липазаларнинг гидролизланиш маҳсулотлари биологик актив моддалар ҳисобланади. Липазалар ачитқиларнинг цитоплазматик мембранасида локаллашган ва унинг сингдирувчанлигини бошқаришда иштирок этади, деган кейинги маълумотларни эътиборга олсак, у ҳолда ачитқилар липид алмашинувининг кўпайиши уларнинг стационар ўсиш фазасида иккиламчи метаболизм маҳсулотлари синтезига ва секрециясига, жумладан хужайрадан ташқи ферментларга, витаминларга, терпиноид бирикмаларга ва антиоксидловчиларга таъсир этади, деб ҳисоблаш мумкин. Ачитқилар иккиламчи метаболизмининг бу қимматли маҳсулотлари, аниқлаган маълумотларга кўра муҳитнинг чекланган шароитларида (бижғиш жараёни паст температурада, карбонат ангидриди босими остида ёки ачитқиларга озик етмайдиган шароитда ўтказилса) ҳосил бўлар экан. Бундан шундай хулоса келиб чиқади: шароб сифатини паст температурада ($6-8^{\circ}\text{C}$) секин бижғитиш йўли билан яхшилаш, ачитқиларнинг липид алмашинуви кўпайиши билан боғлиқ, бу эса ўз навбатида гидролазаларнинг (эстеразалар, пектиназалар, протеиназалар ва б.) хужайрадан ташқи активлигини оширади ва ана шу асосда уларнинг сифатини яхшилайти. И.Л.Белоусова ва

С.П.Авакянцнинг шампан шаробига ачитқилар билан бирга совукда (-5°C да) ишлов берилганда протеиназаларнинг активлиги 2,6 марта кўпаяди, деган хулосаларини ҳам бемалал изоҳлаш мумкин.

Шундай қилиб, олинган маълумотлар паст температурада бижғитиш ва ачитқилар билан бирга сақлаш самарали эканлигини назарий жиҳатдан асослашга имкон беради (совукда бижғитиш, фермент концентратлари тайёрлаш). С.Х.Абдураззоқованинг ишларида, бижғиётган муҳитда этанолнинг концентрцияси юқори ва углеводлар миқдори кам бўлган шароитда ҳам ачитқиларнинг муҳитга хужайрадан ташқи гидролазалар ажратишини максимал даражага етказиш мумкинлиги ҳамм кўрсатиб бердилар. Ачитқиларни ўсишини чекланган айтиб ўтилган шароитлари икки босқичли бижғитиш усулига асос бўлган. Бу усулда иккинчи босқичда ферментларнинг хужайрадан ташқи активлиги даврий бижғитишдагига қараганда 4-5 марта юқори бўлади. чекланган шароитларда ачитқиларни узоқ вақт (15-20 кун) ўстириш, икки босқичли усулнинг иккинчи босқичида ачитқиларнинг иккиламчи метаболизмини кучайтиради. Бу метаболизм биологик фаол моддалар бутун комплексининг, жумладан хужайрадан ташқи гидролазалар, терпеноид бирикмалар, витаминлар, тиол бирикмалар ва б. биогенези билан боғлиқ моддалар ҳосил бўлади. ачитқилар Линен механизми бўйича анаэроб шароитда янги терпентлар ҳосил қилиши аниқланган. Шароб ачитқилар эфир мойларига тўйиниши ҳисобига бижғиш жараёнида шаробни табиий ҳолда хушбўйлаштириш имкони яратилади. Икки босқичли бижғиш давомида шароблар экстрактив моддаларга анчагина тўйинади, шарбатдаги биополимерларнинг ачитқиларнинг деполимеразалари таъсирида чуқур гидролизи содир бўлиши ҳисобига коллоид барқарорлик масаласи самарали ҳам ечилади. В гуруҳидаги витаминлар миқдорининг 2-3 марта кўпайиши билан шаробларни табиий ҳолда витаминлаш имконияти яратилади ва тез етиладиган, кам оксидланадиган юқори сифатли шароблар олинади.

Шаробчиликнинг техник биокимёсида ачитқиларнинг иккиламчи метаболизм амалда ўрганилмаган. Ачитқилар чекланган шароитда бижғитилганда ва шароб ачитқилар билан бирга паст температурада сақланганда ҳосил бўладиган секин ўсиш фазаси маҳсулотлари ҳозирги вақтга қадар ачитқиларнинг автолизида ҳосил бўладиган қимматли маҳсулот сифатида қаралади. Бу йўналишдаги тадқиқотлар назарий жиҳатдангина эмас, балки катта амалий аҳамияти ҳам бор.

А.К.Родопуло ўтказган тажрибаларда оксидловчи ферментларнинг фаоллиги бижғиш жараёнида камайиши, бешинчи кунига бориб фаоллиги батамом йўқолиши кўрсатиб берилди. Бунда о-дифенолоксидазанинг 20% ни ачитқилар адсорбилаши, қолган 80% эса

бижғиш жараёнида фаолсизланиши аниқланди. Бу маълумотлар шарбатдаги ферментатив оксидланиш жараёнлари шарбат олиш пайтидан шиддатли бижғиш бошлангунча қадар содир бўлишидан далолат беради. о-Дефенолоксидазанинг фаолсизланишига бижғиш маҳсулотлари (спирт, сирка алдегидва б.) таъсир этмайди. Бижғиётган муҳитда глутатион, цистеин пайдо бўлиши билан активлик йўқолади, А.К.Родопулонинг фикрича бунга глутатион билан цистеиннинг о-дифенолоксидазанинг актив группаси таркибига кирувчи оғир металлр билан боғланиши сабаб бўлади, натижада о-дифенилоксидаза активсизланади.

Бижғиш жараёнида узум таркибидаги кислоталар, шунингдек, бижғишда янги ҳосил бўлган кислоталар ўзгаришга учрайди. Бу ўзгаришлар оксидланиш характерида бўлиши мумкин, чунки вино ачитқилари органик кислоталарни (сирка кислота, олма, лимон, қаҳрабо кислоталарни) ди ва трикарбон кислоталар цикли бўйича оксидлаш хусусиятига эга. Улар сирка алдегид конденсацияланганда қатор органик кислоталар ҳосил қилиши мумкин. Бижғиш жараёнида ҳосил бўладиган учувчан кислоталар миқдори аэроб шароитларда ўртача 0,7 г/л, кислород йўқлигида эса – 0,5 г/л бўлиши мумкин. А.К.Родопулонинг фикрига кўра учувчан кислоталарнинг кам ҳосил бўлишига сирка кислотанинг кислород иштирокида ди ва трикарбон кислоталар цикли бўйича оксидланиб, ацетил-СоА га айланиши сабаб бўлади. Бижғиш жараёнида чўкмага, асосан, тартрат ва оксалат кислоталарнинг калцийли ва калийли нордон тузлари тушади; бунга сабаб спирт ҳосил бўлиши муносабати билан уларнинг эрувчанлиги камаяди. Титрланадиган кислоталиликнинг ўзгариш характери умуман унинг шарбатдаги дастлабки миқдори билан аниқланади. Масалан, таркибида кислоталар миқдори кўп бўлган шарбатда кислоталилик бижғиш жараёнида камаяди, кислоталар миқдори кам бўлган шарбатда эса кўпаяди.

Бижғиш вақтида шарбат таркибидаги витаминлар миқдорининг ўзгариш характери ачитқининг тури ва бижғитиш шароитларига боғлиқ бўлади. бижғишнинг дастлабки даврида ачитқилар витаминларнинг кўпчилигини ютиши кузатилади, кейинчалик ўсишнинг секинлашиш фазасида, юқорида айтиб ўтилганидек, витаминларни активлиги ортади. Адабиётларда келтирилган маълумотларга мувофиқ, ачитқиларнинг автолизи натижасида улар яна қайтадан шаробга ўтади. Ачитқилар В группасидаги ва бошқа витаминларни синтез қилиши мумкин. Бижғишнинг дастлабки фазасида п-аминобензой кислота ва холин синтез қилиниши ҳақида маълумотлар бор.

Бижғиш жараёнида фенол бирикмалар ҳам анчагина ўзгаришга учрайди. Бижғишнинг бошланиши ва охирида (ачитқи камайганида) шарбатда ва шаробда кислород бўлганида фенол моддалар шиддатли оксидланади ва улар чўкма ҳолида ажралиб чиқади. Бунда шарбатдаги антоцианлар дастлабки миқдорига қараганда 40% га камаяди. Бижғиш вақтида

хинонларнинг қайтарилиши кузатилади, бу ҳол водород ташувчи вазифасини бажараётган глутатион ҳисобига содир бўлади. муҳитда хинонлар борлигида глутатион оксидланган формада бўлади ва улар тўлиқ қайтарилганда кейингина глутатионнинг қайтарилган формасини топиш мумкин.

Фенол бирикмалар шароб оксиллар билан ўзаро таъсирлашиб, танин-оксил комплексини ҳосил қилади, улар осонгина чўкмага ажралиб чиқади. Бижғиш вақтида антоцианларнинг ҳосил бўлган сирка алдегиди билан боғланиши кузатилади. Натижада нордон қизил шаробларда глицерин миқдори камроқ, труп билан бирга бижғитилган кахетин шаробларида эса глицерин миқдори анчагина – 10 г/л гача бўлади. Шарбатда кўп миқдорларда (5 г/л дан кўп) фенол бирикмалар бўлганида улар ачитқиларнинг кўпайишини ва бижғишни тўхтатиб қўйиши мумкин.

Липидлар ачитқиларнинг фаолиятида муҳим биологик рол ўйнайди. Улар нафас олишдаги оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини бошқаришда иштирок этади, митохондриялар ва микросомалар таркибига киради, оксиллар билан цитоплазматик мембрана таркибига кирувчи липопротеид комплекс ҳосил қилади. Шароб ачитқиларидаги липидлар ва липазаларнинг биологик роли фарқи кейинги вақтлардагина кўп ўрганилмоқда.

М.В.Залашко ва Г.А.Салохина ачитқилар липидларнинг продуцентлари сифатида кўп жиҳатдан ёғ кислоталар таркиби билан аниқланишини кўрсатиб бердилар. Ачитқилар липидларида тўйинмаган кислоталар анчагина миқдорда бўлади. ачитқиларнинг липидлар ҳосил қилиши нафас олиш активлигига кўп жиҳатдан боғлиқ. Шуни таъкидлаб ўтиш керакки, аэрация интенсивлиги маълум чегарага қадар ижобий таъсир этади, шундан кейин ортиқча аэрация липидлар синтезига зарарли таъсир кўрсатади. Муҳит аэрациясида тўйинмаган липидлар миқдори кўпаяди. Бижғитиш температураси, муҳит рН и, аэрация интенсивлиги – бу омилларнинг ҳаммаси липидлар синтезини маълум даражада бошқаради. В.В.Залашко тадқиқотларида ачитқилар интероцеллюляр ва экстрацеллюляр липидлар ҳосил қилишини кўрсатди.

С.П.Авакянц шаробни шампанга айлантиришдаги иккиламчи бижғитиш жараёнида липидларнинг ўзгаришларини ўрганди. Бунда ачитқи хужайраларида липидлар миқдори камайиши, шаробда анча кўпайиши аниқланди. Шампанга айлантирилаётган шаробда бижғитиш охирида липидлар миқдори бошланғичга қараганда 4 марта ортганлиги кўринди. Бижғитиш жараёнида ёғ кислоталарнинг сифат таркиби ўзгаради, тўйинмаган кислоталар миқдори камаяди, тўйинган кислоталар кўпаяди. Ачитқилар анаэроб шароитда сақланганда тўйинмаган (диен ва полиен) бирикмалар анчагина кўпаяди.

Кўпчилик тадқиқотчиларнинг ишларида липидлар миқдори билан шаробнинг физик-кимёвий хоссалари орасида корреляцион боғланиш борлиги кўрсатиб берилган эди. Масалан, кўпайтирилган КЮВЕ ачитқиларда сақланганида липидлар миқдори ортиши билан шампан шаробининг отилиш ва кўпириш хоссалари анча кучаяди. Липидлар шаробнинг антиоксидловчилари эканлиги, линол ва линолен кислоталарнинг этил эфирлари шампан шаробининг ҳиди ва таъмини яхшилаши ҳам кўрсатиб берилган.

Бижғиш жараёнида шарбатнинг кимёвий таркибининг ўзгариши унинг физик-кимёвий ва теплофизик хусусиятлари ўзгаришига олиб келади. Шаробнинг зичлиги пасаяди, қовушоқлиги, сирт таранглиги камаяди, иссиқлик ўтказувчанлиги ва иссиқлик сиғими кўпаяди. Шиддатли бижғишда содир бўладиган физикавий ҳодисалардан бири шуки, шаробдаги қимматли учувчан компонентлар карбонат ангидрид билан бирга чиқиб кетади, натижада шаробда ароматик моддалар миқдори камаяди, шу сабабли амалиётда бу моддалар махсус қурилмалар (тутгичлар) ёрдамида тутиб қолинади.

ОК-потенциал ва O_2 миқдорининг ўзгариши натижасида шарбатдаги эриган кислород тез камаяди, у нордон ва шампан хом шароблар учун 3,9 дан 6,5 мг/л гача бўлиши мумкин. Бижғишнинг бошланғич даврида ачитқилар тез кўпаяди ва кислородни истеъмол қилади, натижада ОК-потенциал пасаяди. Шиддатли бижғиш даврида ачитқилар кислородни тўлиқ истеъмол қилади ва ОК қиймати минимумга тушади (355-385 мВ дан 100 мВ га қадар камаяди). Бижғишнинг охириги даврида ҳаво кислородининг диффузияланиши ва CO_2 ажралишининг тўхташи натижасида оксидланиш-қайтарилиш потенциали яна аста-секин орта боради. Шарбат герметик бекитилган идишларда бижғитилганда ОК потенциалининг камайиши анча сезиларли бўлади ва бижғиш охирига борганда унинг даражаси 60-70 мВ га етади.

Сулфитланган шарбатда ОК потенциали сулфитланмаган шарбатдагига қараганда анча тез камаяди, бунга ОК системасининг мавжудлиги сабаб бўлади.

12-БОБ. ШАРОБНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ, ЕТИЛИШИ ВА ЭСКИРИШИ.

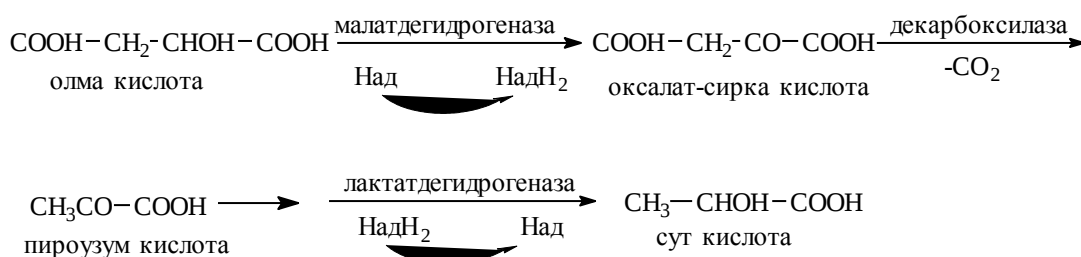
ШАРОБНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Шаробнинг ҳосил бўлиш босқичи бижғиш тугаллангандан биринчи сузиб олишгача, шаробнинг тиниқлашиш пайтигача бўлган даврни ўз ичига олади. Бу босқичда бижғиш охирида бошланадиган автолитик жараёнлар давом этади, бу эса шаробда ачитқиларнинг парчаланиш маҳсулотлари кўпайишига олиб келади. Шаробга азотли моддалар билан бирга витаминлар ва ачитқи ферментлари (протеиназалар, β -фруктофуранозидаза, эстеразалар) ҳам ўтади. Кўпчилик ҳолларда ҳам шаробнинг ачитқиларга тегиб туриш вақтини узайтиришга ҳаракат қилинади. Бунда шаробни сақлаб етилтиришда температура 12°C дан юқори бўлмаслиги ва pH 3,0 дан ортиб кетмаслиги жуда муҳимдир. Бу усулни А.М.Фролов-Багреев тавсия этган. Бу усул шампан ҳам шароблари ишлаб чиқаришда резервуар усулида кенг фойдаланиладиган лизат материал дейилади ачитқиларнинг парчаланиш маҳсулотлари билан бойитилган ҳам шароблар тайёрлаш учун қўлланилади. “Лизат” материаллар шаробларни сифатини ортишга сабаб бўлади.

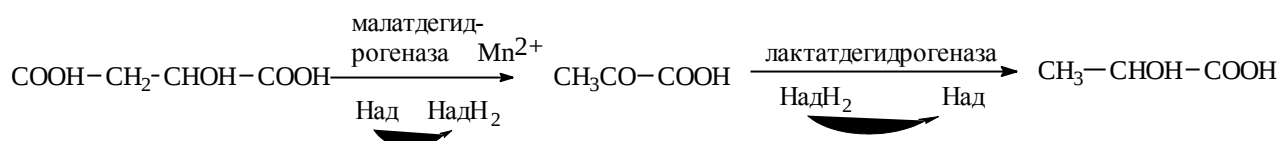
В.И.Нилов ва унинг ходимларининг фикрига кўра аминокислоталар муайян шароитларда аэроб муҳитда алдегидлар ва аммиак ҳосил бўлиш манбаига айланиб қолиши мумкин, алдегид ва аммиаклар эса шаробларга номақбул “оксидланган” таъм беради. Шу сабабли чунки “лизатлар” ачитқиларнинг автолиз маҳсулотлари билан тўйинган бўлади (аминокислоталар, ферментлар, витаминлар ва органик оқ системалар). Улар “лизат” ўрнига шаробни ачитқилар чўкмасида $0-10^{\circ}\text{C}$ температурада тиндириш йўли билан олинадиган фермент концентратлардан ишлатишни тавсия этадилар. Муаллифлар келтирган маълумотларга қараганда бундай шароитларда ачитқилар муҳитга ферментлар ажратиб чиқаради, лекин шаробнинг эрувчан азотли бирикмалар билан сезиларли даражада бойиши кузатилмайди. Фермент концентратларни шаробга 1-2% миқдорда қўшиш тавсия этилади.

Ачитқиларнинг автолизини нишонланган атомлар ёрдамида ўрганиш автолизнинг радиоактив маҳсулотлари муҳитга ажралиб чиқмаслигини, ачитқилар яхши физиологик ҳолатда бўлишини кўрсатди. Тадқиқот натижалари ачитқи хужайраларига совуқда шароб билан сақланганда уларнинг автолизи содир бўлишини тасдиқламади. Шаробларнинг ферментлар билан бойишининг асосий манбаи фаолият кўрсатадиган тирик ачитқи хужайрасидир, деб ҳисоблаш керак, паст температуранинг таъсири унинг ўсишини чеклаб қўяди. Адабиётда келтирилган маълумотларга қараганда ачитқилар ўсишининг паст

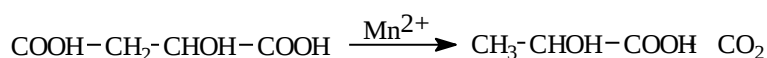
температурада тўхтаб қолиши ачитқи хужайраси липид алмашунувини ўзгартиради. Температура пасайганида тўйинмаганлик даражаси юқори бўлган липидлар биосинтези кузатилади. Ҳосил бўлган линол ва линолен кислоталар, фосфолипидлар хужайрадан ташқи ферменлар синтезининг самарали биологик стимуляторлари ҳисобланади ва мембраналарнинг сингдириувчанлиги ҳисобига муҳитда ферментларнинг активлиги кучаяди. Шароблар ҳосил бўлиш даврида органик кислоталарнинг миқдорий ва сифат ўзгаришлари янада давом этиши кузатилади. Бу даврда сут кислота бактериялари туфайли бўладиган олма-сут кислотали бижғиш жараёни нуқтаи-назаридан катта аҳамиятга эга. Олма-сут кислотали бижғиш жараёнининг механизми ҳали узил-кесил аниқланмаган. Шу масалада уч хил фикр бор. Уларнинг биринчисига кўра дастлаб оксалат-сирка кислота ҳосил бўлади, сўнгра унинг декарбоксилланиши натижасида пирозум кислота пайдо бўлади, бу кислота қайтарилиб, сут кислота ҳосил қилади:



Олма кислота Mn^{2+} ионлари иштирокида малатдегидрогеназа таъсирида тўғридан-тўғри пироузум кислотасага айланиши мумкин, сўнгра бу кислота қайтарилиб, сут кислота ҳосил қилади, деган тахмин ҳам бор:



Кейинги вақтларда учинчи, ҳақиқатга энг яқин фикр илгари сурилди. Бу назарияга мувофиқ сут кислота олма кислотанинг бевосита декарбоксилланишидан ҳосил бўлади:



Сут кислота бактериялари гомоферментатив ва гетероферментатив бактерияларга бўлинади. Сут кислота бактерияларининг биринчи группаси олма кислота парчаланганида

сут кислота ҳосил қилади. Иккинчи группаси сут кислота билан бир қаторда ацетон ва диацетил ҳам синтез қила олади. Диацетил миқдорининг кўплиги шаробнинг таъми ёмонлашувига сабаб бўлиши мумкинлиги айрим ишларда таъкидлаб ўтилган. Шу сабабли шаробчиликда олма-сут кислотали бижғишни келтириб чиқариш учун гомоферментатив сут кислота бактерияларининг соф културасидан фойдаланиш тавсия этилади.

Олма-сут кислотали бижғиш натижасида винонинг рН и бирмунча кўтарилади, чунки сут кислота ҳосил бўлиши 60% ни ташкил этади ва сут кислотанинг диссоциланиш даражаси олма кислотаникига қараганда паст бўлади. шу билан бир вақтда шаробларда ўткир, ғўр кислоталилик йўқолади ва унинг таъми майин бўлиб қолади. Шунинг учун шаробчилик амалиётида кислоталилиги кўп бўлган шаробларда бу жараён боришига шароит яратишга ҳаракат қилинади. Аксинча, жанубий районларда (масалан, Ўзбекистонда) тайёрланган, кислоталилиги юқори бўлмаган шароблар учун олма-сут кислотали бижғиш содир бўлиши ўринсиздир. Шароб ҳосил бўлишининг охириги даврида шаробни тўйинтирган карбонат ангидриднинг ажралиб чиқиши муносабати билан унга ҳаво кислороди кириши осонлашади, натижада оксидланиш жараёнлари тезлашади. Шаробдаги муаллақ заррачалар, шунингдек танатлар, оксиллар, тартрат тузлар ажралиб чўкмага тушади ва шароб тиниқлашади.

ШАРОБНИНГ ЕТИЛИШИ ВА ЭСКИРИШИ

Шаробнинг етилиш ва эскириш босқичлари уни тайёрлаш жараёнида энг узоқ даврни қамраб олади. Уларга бочкада (идишда) ва бутилкада сақлаб етилтириш вақтлари киради. Ҳаво кислороди кириб турган шароитда етилиш босқичида шароб барқарорлашади, хушбўйлиги ва таъми анча яхшиланади. Эскириш босқичи – анаэроб шароитда шароб яна сақлашда унинг органолептик сифтлари янада яхшиланади. Ҳиди ва таъми узоқ сақланган шаробларга хос ниҳоятда ёқимли бўлади. Шаробни сақлаб етилтириш учун муайян муддат белгиланади, чунки шароб ҳаддан ташқари узоқ сақланганида у аста-секин бузила бошлайди.

Винонинг етилиш, эскириш ва бузила бошлаш давлари мураккаб физик-кимёвий жараёнлар билан характерланади улардан куйидагиларни алоҳида ажратиб кўрсатиш мумкин: оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари, этерификация, мелаиндин ҳосил бўлиши, гидролизланиш, конденсация ва б. Шаробчилик технологиясида энг муҳим жараёнлардан бири оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳисобланади. Бу реакциялар шаробдаги деярли барча моддаларни — углеводлар, фенол бирикмалар, азотли моддалар ва органик кислоталарни қамраб олади.

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ЖАРАЁНЛАРИ

Шаробларда етилиш даврида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари ҳаводаги ва технологик жараёнлар (винони бир идишдан иккинчи идишга қуйиш, филтрлаш ва б.) вақтида шаробга ўтадиган кислородни ютиш билан боғлиқдир. Кислороднинг шаробларда эрувчанлиги температурага, таркибидаги спирт миқдори, экстрактив моддалар миқдори боғлиқ. Температура кўтарилганида кислороднинг эрувчанлиги камаяди, спирт ва экстрактив моддалар концентрацияси ортганида эса эрувчанлик ортади. Ана шу омилларга боғлиқ равишда кислороднинг шароблардаги эрувчанлиги 8 дан 10 мг/л гача ўзгариб туради. Шароблардаги кислороднинг бир қисми шароб таркибидаги моддалар билан етарли даражада пухта боғланиб қолади ва ундан CO_2 ёки азот ўтказилганда ҳам чиқиб кетмайди. Кислороднинг бу қисмини шартли равишда “пероксид кислород” деб аташ қабул қилинган, чунки у шаробда кислороднинг пероксид бирикмалари ҳолида бўлади. Шаробни сақлаб етилтиришда ундаги кислород миқдори аста-секин камаяди, бунга сабаб кислороднинг оксидланиш реакцияларида иштирок этишидир. Шароб кислородни истеъмол қилиш тезлиги шаробнинг температурасига, унда эриган кислород концентрациясига ва шаробнинг кимёвий таркибига боғлиқ. Шароб одатда суткасига 0,1-0,5 мг/л кислородни ютиши мумкин. Бунда температура ва шаробда кислород миқдори қанча юқори бўлса, у шунчалик тез сарфланади. Шаробнинг кислородни ютиш тезлигига ундаги фенол моддаларнинг, сулфит кислота, баъзи органик кислоталар ва қатор металлларнинг миқдори таъсир этади. Агар шаробдан мисни ва темирни (сарик қон тузи – СҚТ билан ишлов бериш орқали) батамом йўқотилса, у ҳолда кислород сарфи кескин камаяди. Шаробдан фенол бирикмалар, оксиллар, органик кислоталар (қўрғошин ацетат қўшиш йўли билан) йўқотилганда ҳам худди шунга ўхшаш ҳодиса кузатилади. Бунга сабаб шуки, шароблардаги кислороднинг асосий қисми фенол моддаларни, асосан катехинларни оксидлашга сарфланади, бу моддалар кейин конденсацияга учрайди ва чўкмага тушади. Кислороднинг озроқ қисми эфир мойларни, органик кислоталар, азотли моддалар ва бошқа бирикмаларни оксидлашга сарфланади. Бу жараёнларда темир билан мис катализаторлар вазифасини бажаради.

ОКСИДЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИНИНГ КАТАЛИЗАТОРЛАРИ

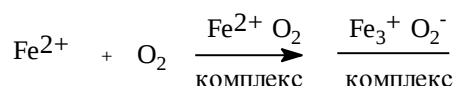
Шароб таркибида биокимёвий ва анорганик катализаторлар бўлади.

Биокимёвий катализаторлар.

Шаробда оксидлаш-қайтариш ферментларининг (оксидоредуктазаларнинг) активлиги юқори эмас. Шампан винолари ишлаб чиқариш технологиясида ачитқилар дегидрогеназалари алоҳида аҳамиятга эга, улар ачитқиларда сақланганида активлигини намоён қилади. Қувватли шаробларда оксидазалардан полифенолоксидаза ва пероксидазанинг активлиги юқори бўлади. Узумдаги бу оксидазалар шаробда ачитқиларнинг кўпайиши чекланган бўлганда актив ҳолатда сақланиб қолади. Ҳаво келиб турганида улар оксидланиш жараёнларини тезлаштиради, натижада бундай шароблар тез қораяди. Бундай шароблар одатда оксидланган чўкма – касс ҳосил бўлишига мойил бўлади. оксидаза моғор билан зарарланган узумдан тайёрланган шаробларда ҳам кузатилади. Моғор замбуруғлари таркибида оксидлаш ферментлари – лакказа – полифенолоксидаза бўлади, у шаробга тушганида шаробни кулранг тусга киритади. Лекин агар шарбатнинг сульфитланишини ва шароб етилтиришда анорганик катализаторлар асосий рол ўйнашини эътиборга олсак, шаробларнинг кўпчилигида оксидоредуктазаларнинг активлиги юқори бўлмайди.

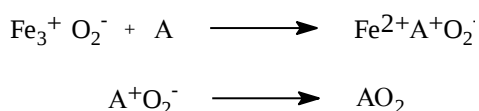
Анорганик катализаторлар

Мис ва темир ионлари (Cu^{+1} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3}) шаробдаги оксидланиш реакцияларида катализаторлар вазифасини бажариши аниқланган. Кислороднинг истеъмолига ва шароблардаги қатор компонентларнинг оксидланишига икки валентли темир Fe^{+2} нинг каталитик таъсирини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бундай ўзаро таъсирида электрон темир Fe^{+2} дан молекуляр кислородга ўтади, бунинг натижасида кислород активлашади ва икки валентли темир уч валентлига айланади. Бундай қўш комплекс оксидланиш субстрати (масалан феноллар) билан ўзаро таъсирлашганда

учламчи комплекс ҳосил қилади, унда электронлар оксидланиш субстратидан уч валентли темирга тортилиб, уни қайтадан икки валентлига қадар қайтаради. Кислороднинг ҳосил бўлган анион радикали комплексдан ажралиб чиқади ва субстратга таъсир этади, натижада субстрат кислородни бириктириб олади (оксидланади). Бу учламчи комплексда темир молекуляр кислородни боғлашидан ва активлантиришидан ташқари субстратни ҳам боғлайди ва активлаштиради. Натижада улар бир-бири билан реакцияга киришади ва AO_2 оксидланган бирикмани ҳосил қилади:



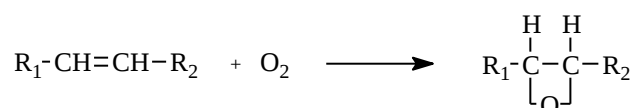
Мис ҳам худди шунга ўхшаш реакцияга киришиши мумкин. Темир тартратнинг каталитик таъсирини А.К.Родопуло Варбург аппаратида ўрганди. Натижалар қуйидаги жадвалда келтирилган.

17-жадвал.

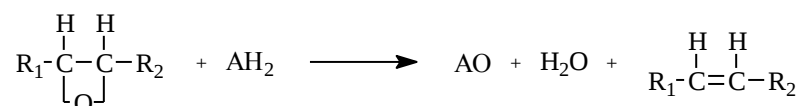
Аралашманинг таркиби	Қуйидагича вақт оралиқларида (мин) кислороднинг ютилиши, мкл					
	30	60	90	120	150	180
1. $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{FeSO}_4$	9	66	93,3	101	107	114,7
2. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{FeSO}_4$	56,6	105	115	128	158	186
3. $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{Fe}$ нинг комплекс тузи	3,4	65,5	256,5	366	453	512,5
4. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{Fe}$ нинг комплекс тузи	74,6	110	133	166	194	245

Жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, тартрат кислота темир сульфат таъсирида 30 минутдан кейин оксидланади, сўнгра жараён секинлашади. Тартрат кислотанинг темир билан комплекс тузи таъсирида шиддатли оксидланиши эса 30 минутдан кейин бошланади ва 3 соат давом этади. 60 минутдан кейин кислороднинг шиддатли ютилиши бошланади. Дастлабки 30 минутда оксидланиш натижасида ҳосил бўлган диоксифумар кислота билан комплекс вужудга келса керак. Демак, оксидловчи катализ темирнинг валентлигигагина эмас, балки ионли комплекс бирикмага ҳам боғлиқ бўлади. Буни шундай изоҳлаш мумкин: икки валентли ионоген темир тезда уч валентли темирга қадар оксидланади, унинг оксидлаш хоссалари бўлмайди. Темирнинг комплекс тузларида темир уч валентлига ўтишдан муҳофазаланган бўлади, шу сабабли темир тартратнинг

комплекс тузи муҳитида кислороднинг ютилиши темир сульфатли муҳитдагига нисбатан 5 марта кўпаяди. Шаробларда темир тартрат комплекс тузининг миқдори кам бўлганда бу туз шаробнинг етилиш давридаги ОК реакцияларига катализаторлик қилади. Тартрат кислота оксидланиб, диоксифумар кислотага айланади, у кучли қайтарувчилик хоссаларига эга. Фақат металлларнинг ионларидагина эмас, балки тўйинмаган боғланишли, дикетокислоталар ҳосил қила оладиган баъзи оксикислоталарда ҳам кислородни активлаштириш хусусияти бўлади. А.Н.Бах назариясига кўра кислород молекуласи водород билан бевосита боғлана олмайди. Дастлаб у тўйинмаган моддалар ($-\text{CH}=\text{CH}-$; $-\text{CHO}=\text{CHO}-$; $-\text{C}=\text{C}-$) билан реакцияга киришиши керак, олим бу моддаларни «оксигеназалар» деб атади. Бу реакцияда пероксидлар типигаги моддалар ҳосил бўлади, бу моддаларда кислород актив ҳолатда бўлади:

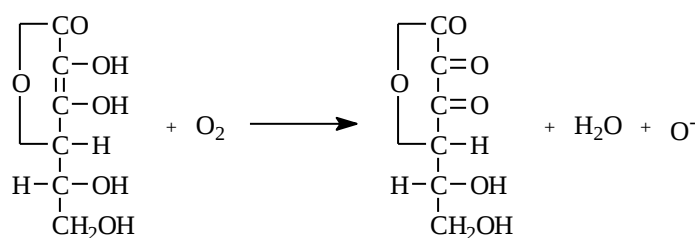


Шундай кейин пероксид кислородни бирор моддага беради, бунда оксид, сув ҳосил бўлади ва оксигеназа ажралиб чиқади.



Ажралиб чиққан оксигеназа яна кислородни бириктириб олиши мумкин ва оксидланиш реакцияси давом этади. Бундай оксигеназалар қуйидагилардир: аскорбин кислота, фумар, диоксифумар кислоталар, тўйинмаган ёғ кислоталари (линол, линолен кислоталар), терпенлар, полифеноллар.

Аскорбин кислотанинг оксидланиб, дегидроаскорбин кислотага айланишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Актив атомар кислороднинг пайдо бўлиши аскорбин кислота қўшилган шаробларда аэрациядан кейин ўта оксидланганликни кўрсатувчи тус пайдо бўлиш сабабини аниқлашга имкон беради. таркибида SO_2 , полифеноллар ва бошқа осон оксидланадиган бирикмалар сезиларли миқдорда бўлган шаробларда шунга ўхшаш шароитда бундай тус пайдо бўлиши мумкин эмас. Қизил шаробларда ўта оксидланганликни кўрсатувчи тус камдан-кам ҳолларда пайдо бўлади. бундай ҳолда атомар кислород, аввало полифенолларни оксидлаш учун сарфланади.

Шаробнинг етилиш даврида турига қараб кислород 20 дан 200 мг/л гача сарфланади. Г.Г.Агабалянц виноларни уларнинг оксидланиш даражасига қараб классификациялашни таклиф этди: оксидланмаган шароблар (оқ нордон, шампан шароблари), кам оксидланган ва оксидланган (десерт) шароблар, ўта оксидланган шароблар (протвейн, херес, мадера). Ҳозирги пайтда муайян турдаги шаробни етилтириш учун қатъий аниқ миқдорда кислород зурур, деб ҳисобланади. Оқ нордон ва шампан хом шаробларини етилтириш учун 20-25 мг/л кислород зарур, кислородни ассимиляциялаш тезлиги суткасига 0,02-0,05 мг O_2 /л ташкил этиши керак. Десерт винолар учун етилтиришга 30-50 мг/л керак, ассимиляция тезлиги суткасига 0,1-0,2 мг O_2 /л га, қувватли протвейн шароби учун 50-55 мг/л, суткалик дозаси 0,2-0,3 мг O_2 /л га, мадера учун 300 мг/л га, суткалик дозаси 0,3-0,5 мг O_2 /л га.

Шундай қилиб, муайян турдаги вино учун O_2 нинг келиб туриш тезлиги муҳимдир. Агар кислороднинг келиб туриш тезлиги кўрсатилган чегаралардан паст бўлса, етилтириш вақтида шаробнинг таркиби кам ўзгаради ва ўзига хос хусусиятлари кучаймайди. Агар тезлик юқорида кўрсатилгандан катта бўлса, у ҳолда кейинги гуруҳга хос бўлган жараёнлар кўпроқ содир бўлади. Шаробга O_2 нинг ассимиляцияланиш тезлиги шаробнинг таркибига, сақланаётган температурага, эриган O_2 концентрациясига боғлиқ. Шаробнинг ҳолати ана шулар асосида ОК потенциали бўйича аниқланади. Кислород ортиқча миқдорда бўлганда шаробнинг оксидланганлик даражаси кўпайиб кетиши мумкин, бу шаробнинг барқарорлигига, рангига, ҳидига ва таъмига ёмон таъсир этади. шаробни етилтириш пайтида кислород етишмаслиги барқарор, ҳиди ва таъми яхши бўлган шароблар олишга имкон бермаслигини Пастер кўрсатиб ўтган эди. Кислороднинг миқдорини узумнинг сифати, қайта ишлаш вақтида шарбат таркибидаги экстрактив моддаларни кўпайтириш даражасини ҳисобга олган ҳолда ўзгартириб туриш керак. Агар қайта ишлаш вақтида шарбат кучли аэрацияга учратилса, етилтириш вақтида шаробга киритиладиган кислороднинг умумий миқдорини камайтириш мумкин.

Шаробда эркин сирка алдегид миқдори унинг оксидланганлик кўрсаткичи ҳисобланади. Агар эркин сирка алдегид миқдори 20 мг/л дан ортиқ бўлмаса, у ҳолда шаробда

оксидланганлик кузатилмайди. Агар унинг миқдори 20 мг/л дан ортиқ бўлса, у ҳолда шаробларда оксидланганликни кўрсатувчи тус пайдо бўлади. А.К.Родопуло ва унинг ходимлари оксидланганлик кўрсаткичи сифатида диацетил миқдоридан фойдаланишни тавсия этдилар. Улар диацетил миқдори 1 мг/л гача бўлганда шароблар оксидланмаган, 1 дан 5 мг/л гача бўлганда – оксидланган, 5 мг/л дан кўп бўлганда – кучли оксидланган бўлишини аниқладилар.

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ

Маълумки, барча оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида электронларнинг бир моддадан иккинчи моддага кўчиши мавжуд бўлади. ана шу кучланишни миқдор жиҳатдан ифодаловчи катталиқ системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали деб аталади. Электронлар йўқотиш оксидланиш, бириктириб олиш – қайтарилиш сифатида қаралади. Шу сабабли иккала жараён доимо бирга содир бўлади. Табиатда мустақил равишда содир бўладиган фақат оксидланиш ёки фақат қайтарилиш жараёнлари бўлмайди, балки доимо оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кузатилади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг интенсивлигини электронларни ёпиқ ўтказгич орқали ўтказиш йўли билан ўлчаш мумкин. Электронлар ҳаракатланганда пайдо бўладиган электр юритувчи куч (э.ю.к.) содир бўлаётган кимёвий реакция интенсивлигига пропорционал бўлади. уни оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг (ОК-потенциалининг) қиймати билан тавсифлаш мумкин, бу потенциал модданинг электронлар бериш ёки бириктириб олиш, яъни оксидланиш ёки қайтарилиш хусусиятининг ўлчови ҳисобланади. ОК-потенциалининг қиймати (ϵh) моддаларнинг оксидланган ёки қайтарилган формаларининг нисбатига ва ўтаётган электронлар сонига боғлиқ. Бу боғлиқликни Нернст тенгламаси билан ифодалаш мумкин:

$$\epsilon h = \epsilon h_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{Ox}{K_{ed}}$$

Бунда: Ox – оксидланган форманинг концентрацияси, K_{ed} – қайтарилган форманинг концентрацияси, n – ўтаётган электронлар сони, ϵh – системанинг нормал потенциали.

Кўпчилик системаларнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали рН га боғлиқ бўлади. Шу сабабли ОК-потенциалининг қийматини кўрсатишда рН қийматини ҳам келтириш зарур. ОК-системаларининг ϵh ва рН ни ўзаро боғлаш учун Кларк янги тушунча rH_2 ни таклиф этди,

унинг физикавий маъноси эритмадаги молекуляр водороднинг босимини ифодалайди. rH_2 ҳам оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг интенсивлик ўлчови бўлиб, уни қуйидаги формуладан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$rH_2 = \frac{eh + 0,06 pH}{0,03} (30^\circ C)$$

бунда eh – оксидланиш-қайтарилиш потенциали, В.

rH_2 қиймати 0 дан 42,6 гача ўзгариб туради, бу эритманинг водород ёки кислородга тўйинишининг барча даражаларини ифодалайди. Бунда rH_2 қанча кичик бўлса, эритманинг қайтариш хусусияти шунча юқори бўлади.

Кейинги вақтларда муҳитнинг оксидлаш-қайтариш хусусиятини тавсифлаш учун Indicaror-Time-Test (ИТТ) усулидан ёки Қ.Х. – қайтариш хусусиятидан фойдаланилмоқда, у 2,6-дихлорфенолиндофенол эритмасининг қайтарилиш (рангсизланиш) вақтига боғлиқ. Шаробда қайтариш хусусияти бор моддалар қанча кўп бўлса эритма шунча тез рангсизланади. ҚХ кўрсаткичининг қиймати муҳитнинг таркиби ва ҳолатига боғлиқ равишда бир неча секунддан бир неча соатгача бўлади. Амалда агар ранг дастлабки 5-10 секунд ичида йўқолса муҳитнинг қайтариш хусусияти юқори ҳисобланади, агар ранг 15-30 секунддан кейин ўчса, у ҳолда қайтариш хусусияти ўртача ва 30 сек.дан кўп бўлса – қайтариш хусусияти бўш ҳисобланади.

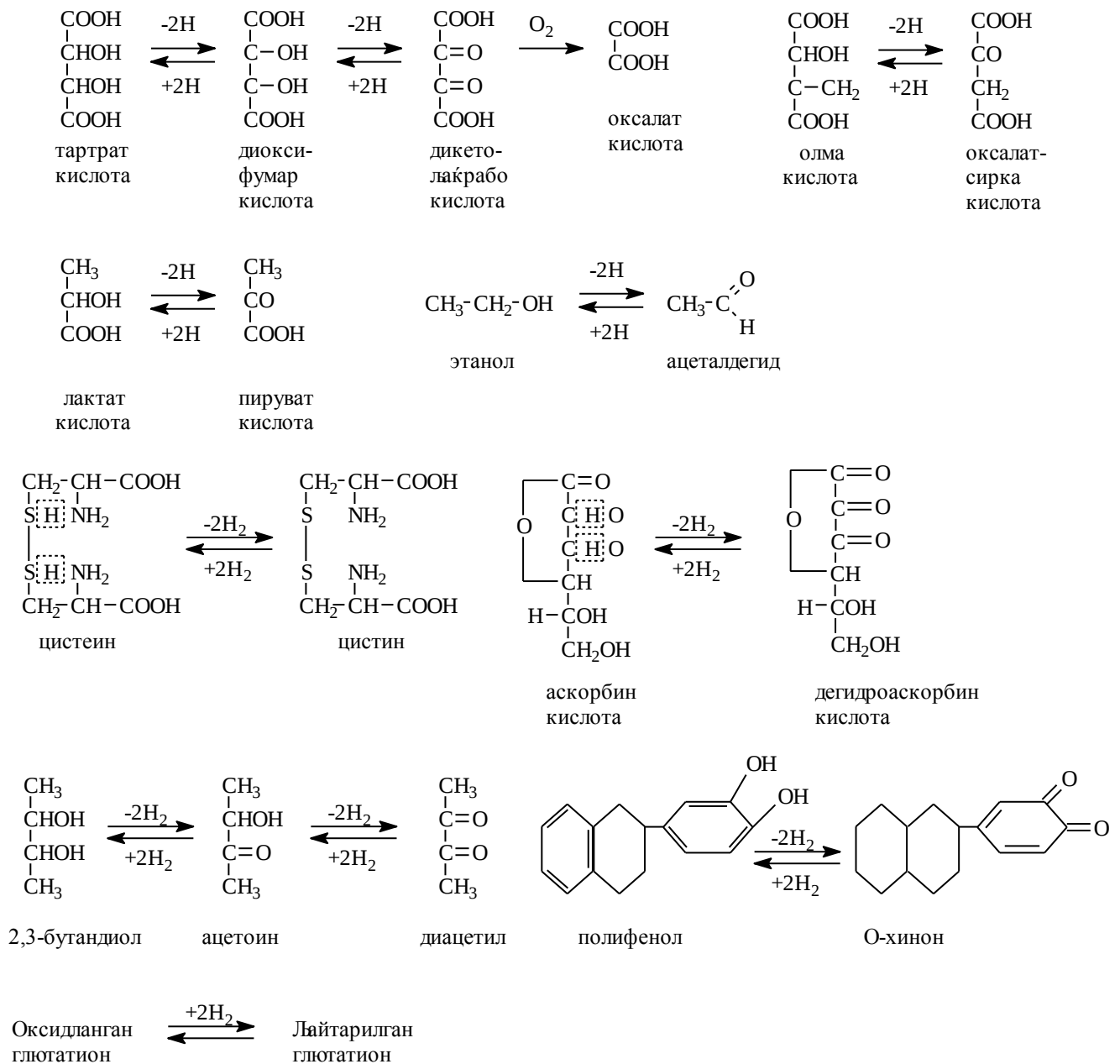
Ҳар қайси ОК системасининг буферлилик хусусияти бўладики, бу бошқа ОК системалари таъсирида системанинг потенциал ўзгаришига қаршилигидир. Максимал буферлилик оксидланган ва қайтарилган формаларнинг концентрациялари тенг бўлганда кузатилади.

Оксидланган ёки қайтарилган формалардан бири кўп бўлган системаларда буферлик катта бўлмайди ва потенциал бошқа системалар киришига жуда таъсирчан (сезгир) бўлади. ОК системаларининг мувозанат қарор топадиган энг кичик концентрацияси чегара концентрация дейилади. Турли системалар учун чегара концентрациялар бир-биридан қисман фарқ қилади, лекин асосан 1 л га 10^{-4} - 10^{-5} грамм-ионга тўғри келади. Масалан, $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ система учун чегара концентрация ҳар қайси ион учун 5,6 мг/л га тенг (ёки умумий темир концентрацияси 11,2 мг/л), мис учун тегишлича 6,3 мг/л, умумий мис учун 12,6 мг/л га тенг.

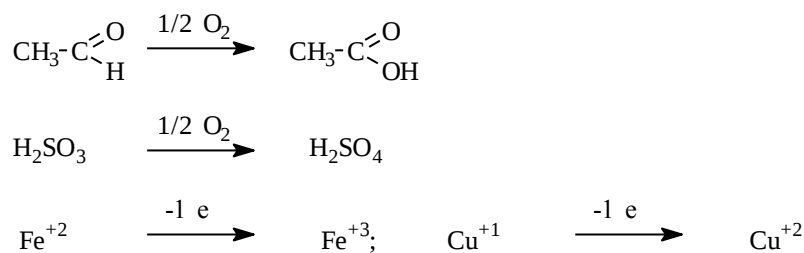
ШАРБАТ ВА ШАРОБДАГИ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ СИСТЕМАЛАРИ

Шаробда ОК жараёнларининг интенсивлиги оксидлаш-қайтариш потенциали билан тавсифланади, у шаробдаги оксидланиш-қайтарилиш системаларининг нисбатига боғлиқ. Шаробда қайтар ва қайтмас ОК системалари бўлади. Уларнинг энг муҳимлари қуйидагилардир:

1. Қайтар системалар.



2. Қайтмас реакциялар.

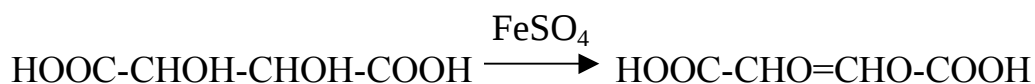


Хар қайси системанинг ўзининг қайтарилиш даражаси бўлади. Энг юқори ОК-потенциали полифенол-хинон системасида, энг пасти – этанол-ацеталдегид системасида бўлади. Тартрат кислота – диоксифумар кислота, олма кислота-оксалат сирка кислота системалари катта аҳамиятга эга. Кўпчилик олимлар шаробда редокс потенциалнинг қиймати унинг етилишида ва эскиришида муҳим аҳамиятга эга, деб ҳисоблайдилар. Редокспотенциалнинг қиймати кичик бўлса шароб тезроқ етилади. Оғзи герметик бекитилган бутилкаларда сақланган шаробларнинг редокспотенциали доимо кичик бўлади. бутилкаларда сақланганда редуктонлар ҳосил бўлади, улар қайтариш хусусияти кучли бўлганлиги туфайли редокспотенциални пасайтиради. Редуктонлар – булар диэнол $\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ хусусиятига эга

бўлган органик моддалардир, диэнол тез оксидланиб, дикетонга $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ айланади, бунда ўзининг қайтариш хусусиятларини йўқотади. Диэнолларга аскорбин ва диоксифумар кислоталар киради, улар ҳам шаробнинг редокспотенциалини пасайтиради.

Шаробнинг технология жараёнида аскорбин кислота оксидланади ва уни ҳаво кислороди ўтмайдиган шароитда сақлаб турмоқ зарур. Диоксифумар кислота ҳам худди шундай вазифани бажаради, у ҳаволи жойда тартрат кислотанинг оксидланишидан ҳосил бўлади, тез парчаланиб кетади. Шаробда редокспотенциали -140 дан +714 мВ гача бўлган кўп редокс системалар иштирок этади.

А.К.Родопулонинг тадқиқотлари шаробда редокспотенциал пайдо бўлишида тартрат кислотанинг темир сульфат билан оксидланиш маҳсулотлари асосий рол ўйнаши кўрсатиб берилди. Шаробга диоксифумар кислота қўшилганда редокспотенциал 140-150 мВ га қадар камаяди, шароб шамоллатилганда эса 300-350 мВ гача кўпаяди. Шароб таркибида кўп миқдорда тартрат кислота, шунингдек, бир неча мг/л темир борлиги туфайли булар тартрат кислотанинг диоксифумар кислотага қадар оксидланиши учун етарлидир, бунда қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш системаси ҳосил бўлади:



Бу система шаробнинг редокспотенциалини 200 мВ га ва унда кам даражага қадар пасайтиради, шамоллатилганда эса унинг дикетоқахрабо кислотагача оксидланиши ҳисобига редокспотенциал ортади, шу сабабли диоксифумар кислота шаробда редокспотенциални гўё ростлаб туради.

ШАРОБ ТАРКИБИЙ МОДДАЛАРИНИНГ ЎЗГАРИШИ

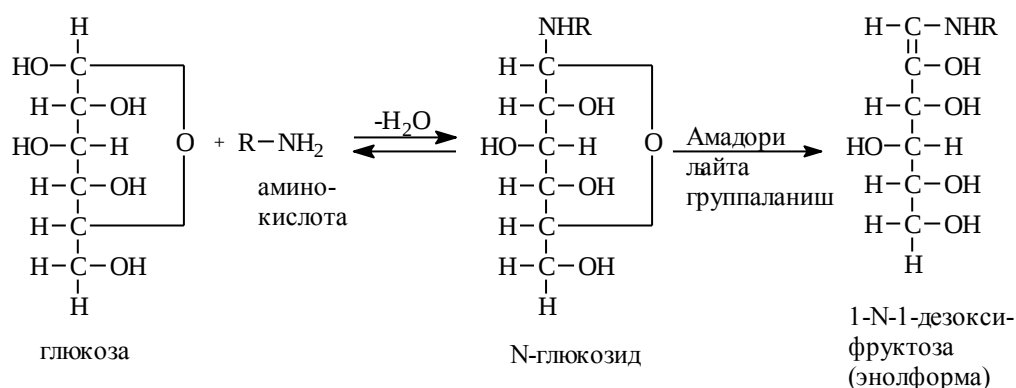
Шаробларнинг етилиш ва эскириш даврида улар таркибига кирадиган барча моддалар мураккаб ўзгаришларга учрайди. Етилиш ва эскиришда моносакхаридларнинг ўзгариши оксидланиш, дегидратланиш, азотли моддалар билан реакцияга киришиш йўлидан бориши мумкин.

Шароб рН ида шакарларнинг ўз-ўзидан содир бўладиган дегидротацияси фуран қатори алдегидлари ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда пентозалардан фурфурол, метилпентозалардан – метилфурфурол, гексозалардан оксиметилфурфурол ҳосил бўлади. металллар (масалан Fe) фосфатлар ва баъзи органик кислоталар масалан, тартрат кислота, лимон, олма кислоталар (бу реакцияга катализаторлик қилади). Шакарлардан пентозалар энг осон дегидратланади, бунда ксилози арабинозадан тезроқ гидратланади, гексозалар анча барқарор, фруктоза гликозага караганда осон дегидратланади. Ҳосил бўлган фуран алдегидлар анча тез ўз-ўзидан конденсацияланишга учрайди ва рангли маҳсулотлар ҳосил қилади, бу маҳсулотлар тўлқин узунлиги 280 нм бўлган нурни максимум ютиш хусусиятига эга бўлади. Дегидратланиш реакциялари шаробларга иссиқлик билан ишлов берилганда энг тез содир бўлади.

ШАКАР-АМИД РЕАКЦИЯЛАРИ (КАРБОНИЛАМИД, МЕЛАИДИН ҲОСИЛ БЎЛИШИ)

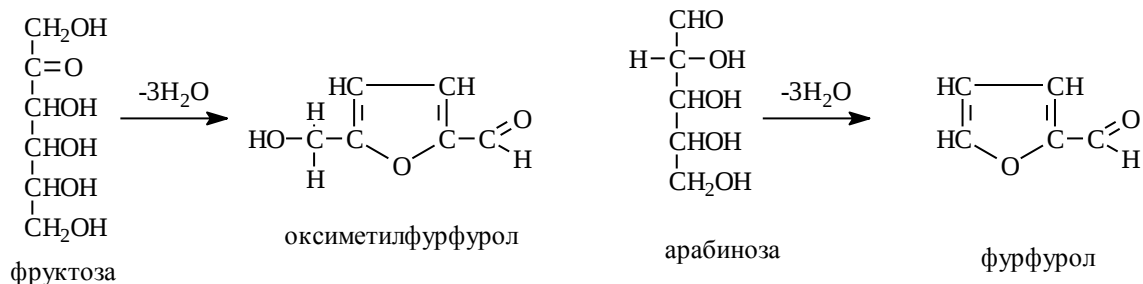
Шакарлар азотли моддалар билан ўзаро таъсирлашади (мелаидин ҳосил бўлиши). Бу реакциялар шаробларга иссиқлик билан ишлов беришда, хом шаробларни ҳайдаб коньяк спирти олишда, шароб узоқ вақт сақланганда содир бўлади. шакарлар билан аминокислоталарнинг ўзаро таъсирида тўқ рангли маҳсулотлар – меланоидирлар ҳосил

бўлиши асосий реакция ҳисобланади. Бу реакцияда кислоталилик кўпаяди, карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва қайтариш хусусияти кучаяди. Редуктонларнинг пайдо бўлиши туташ диендиол структуранинг оксидланиши билан боғлиқ, бу структура полимерланиб, мелоидинлар ҳосил қилиш хусусиятига эга. Бунда шакарлар билан азотнинг, амин группаларнинг миқдори камаяди, турли хил ароматик моддалар тўпланади. Мелоидин ҳосил бўлиш реакцияси температура кўтарилганда тезлашиши аниқланган. Паст температураларда ҳам шакарлар аминокислоталар билан ўзаро таъсирлашувига доир маълумотлар бор, лекин бунда ҳосил бўладиган маҳсулотлар юқори температураларда олинган маҳсулоталардан фарк қилади. Ж.Ходжа (1953) адабиётда келтирилган маълумотларни таҳлил қилиб, шакар-амид реакциясининг гипотетик механизмини таклиф этди, бу механизм уч босқични ўз ичига олади. Биринчи босқичда конденсация содир бўлиб, N-гликозидлар ҳисол бўлади. Қиздириш жараёнида N-гликозидлар амадорининг ўз-ўзидан ички қайта группаланишига учрайди. Бунда алдозиламинларнинг N-алмашинган ҳосилалари изомерланиб, 1-амино-1 дезокси-2-кетозаларга айланади. Бундай қайта группаланиш натижасида биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасида қўшбоғ вужудг келади ва бу бирикма энол формада бўлади:

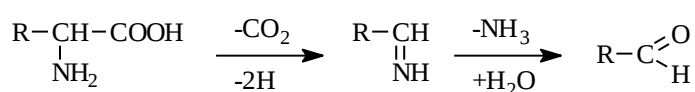


Иккинчи босқичда 280 Нм да, яъни спектрнинг ультраунафша қисмида ютилиш максимумига эга бўлган моддалар ҳосил бўлади. Тўйинмаган боғланишли моддалардаги ана шундай ютилиш максимуми бўлади.

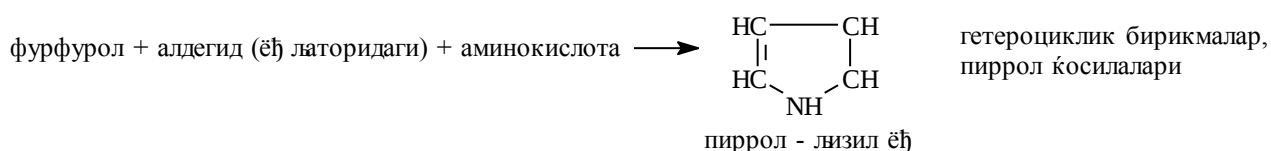
Бунда қуйидаги реакциялар содир бўлади: 1) шакарларнинг дегидрогенланиш реакциялари, ароматик алдегидлар (фурфурол, метил фурфурол, оксиметил фурфурол), кетонлар, алдегидлар ва бошқалар ҳосил бўлади:



2) аминокислоталарнинг парчаланиб, алифатик алдегидлар, CO_2 ва NH_3 ҳосил қилиши:



Учинчи босқичда тўқ жигарранг тусли, спектрнинг кўринадиган қисмида (400-700 нм) ютилиш максимуми бор бирикмалар ҳосил бўлади. бунда мураккаб полимерланиш ва поликнденсатланиш реакциялари содир бўлиб, гетероциклик азотли бирикмалар ҳосил бўлади:



Мелоидин ҳосил бўлиш маҳсулотлари рангли бўлганлиги сабабли бу маҳсулотлар мадера, портвейнлар, коньякларда ранг ҳосил бўлишида муҳим аҳамиятга эга. Қувватли ва десерт шаробларга мелаидинлар ўзига хос таъм ва ҳид бахш этади. мелаидинлар оқ нордон шаробни ва шампан шаробларнинг сифатига салбий таъсир этади, деб ҳисоблайдилар. Мелаидин ҳосил бўлиш реакцияси натижасида 50 дан ортиқ моддалар: спиртлар, алдегидлар, кетонлар, аминлар, кислоталар, редуктонлар ва пиррол қаторидаги гетероциклик бирикмалар ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, мелаидин ҳосил бўлиш реакциясининг иккинчи босқичи мураккаб реакцияларни ўз ичига олади, улар орасида аминокислоталарнинг шакарларнинг парчаланиш маҳсулотлари билан ўзаро таъсири муҳим ўрин эгаллайди. Натижада аминокислоталардан алдегидлар, шунингдек карбонат ангидрид ва аммиак ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган алдегидлар иссиқлик билан ишлов берилган озиқ-овқат маҳсулотларининг ўзига хос ҳидига

анчагина таъсир этади. Ҳид хушбўйлигига алдегиднинг тури билан бир қаторда унинг миқдори ҳам таъсир этади; бу кўрсаткич аминокислотанинг алдегид ҳосил қилиш хусусияти билан аниқланади. Шакар-амид реакцияларига киришиш тезлигига ва тегишли алдегидлар – изомой, изовалериан, фенил-сирка, индол алдегидлар ҳосил қилиб шиддатли парчаланишига қараб аминокислоталар (аланин, валин, лейцин, фенилаланин) шаробга ўзига хос хушбўйлик ва таъм бахш этади.

В.Л.Кретович ва Р.Р.Токарева (1948) эритмаларда лейцин ҳамда валин иштирок этганда «жавдар ноннинг четига» ўхшаш ўзига хос хушбўйлик пайдо бўлади. Таркибида олтингугурт бўладиган аминокислоталар (цистин, цистеин, метионин) парчаланганда қўланса ҳид пайдо бўлиши мумкин. Мелаидин ҳосил бўлиш реакциялари натижасида шакарлар ўрнига турли хил карбонат бирикмалар, масалан алдегидлар, кетонлар иштирок этиши мумкин. Шу сабабли бундай реакциялар карбонил-амид реакциялари дейилади.

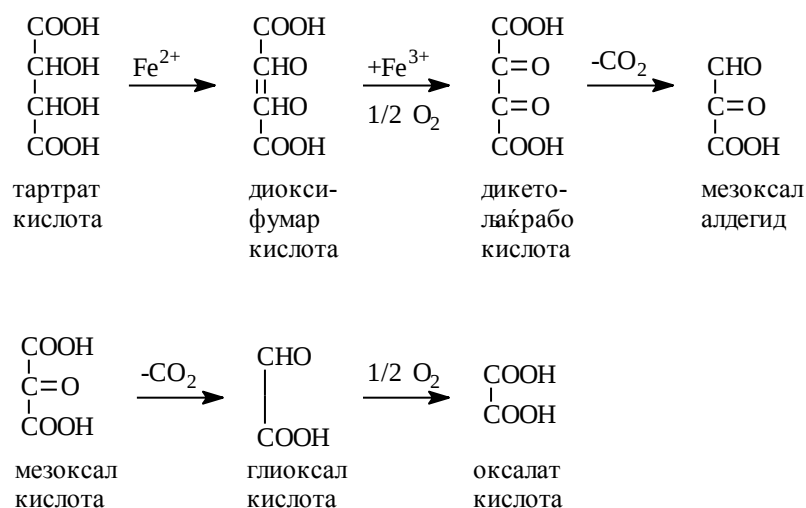
Кейинги йилларда бу реакцияларда полифеноллар иштирок этиши аниқланди, бу ҳолда улар полифеноамин реакциялари дейилади. Реакцияларда аминокислоталар ўрнига пептидлар ва оксиллар иштирок этиши мумкин. Органик кислоталар каби қатор моддалар мелаидин ҳосил бўлиш реакциясини тезлаштиради; бошқа моддалар ва айниқса сулфит ангидрид реакцияни жуда секинлаштиради. Бу хусусиятдан технологияда фойдаланилади, шу сабабли мадера, портвейн ишлаб чиқариш учун сулфитланган виноматериаллардан фойдаланмаслик лозим. Оқ нордон шароблар ва шампан шароби ишлаб чиқаришда юқори температураларда сақлаб етилтириладиган бўлса (мелаидин ҳосил бўлиш реакциясининг олдини олиш учун хом шаробларни албатта сулфитлаш зарур. Демак, ингибитор сифатидаги сулфит ангидриддан шакар-амин реакцияларини бошқаршда фойдаланиш мумкин.

Полисахаридлар орасидан пектин моддалар, камеди, пентозанларнинг ўзгариши эътиборни энг кўп жалб этади. Шароблар етилиши ва эскиришида пектин моддалар қисман гидролизланиб, галактураник кислотага айланади, бир қисми эса оксиллар, полипептидлар, фенол моддаларнинг полимерланиш маҳсулотлари ва оғир металллар билан ўзаро таъсирлашиб, қийин эримайдиган комплекслар ҳосил қилади ва чўкмага тушади.

ОРГАНИК КИСЛОТАЛАРНИНГ ЎЗГАРИШИ

Виноларда етилиш ва эскириш вақтида таркибидаги органик кислоталарнинг миқдори сезиларли даражада ўзгаради. Бунда бир асосли (масалан сирка кислота) кислоталар тўпланади, кўп асосли алифатик (айниқса тарtrat) кислоталарнинг миқдори эса анча

камаяди. Шаробнинг етилиши ва эскиришида тартрат кислотанинг миқори тартрат тузининг чўкмага тушиши, шунингдек, унинг оксидланиши ва этерификация реакциясида иштирок этиши натижасида камаяди. Шароб кислота миқорида содир бўладиган энг катта ўзгаришлар тартрат тузининг чўкмага тушишида кузатилади. Тартрат кислотанинг оксидланб ўзгаришларини Жуневуа, Ж.Рибера-Гайон, А.К.Родопуло ўрганганлар. Бу тадқиқолар тартрат кислотанинг оксидланиш механизмини тушуниб олишга ва унинг оксидланишида ҳосил бўлган оралик маҳсулотлар шаробларнинг етилиш даврида уларнинг органолептик хоссалари шаклланишига таъсир этишини кўрсатишга имкон берди. Масалан, А.К.Родопуло фикрига кўра шаробда темир сульфат, темир тартрат ва темир оксалат комплекс тузлари таъсирида тартрат кислотанинг оксидланиши куйидагича содир бўлиши мумкин:



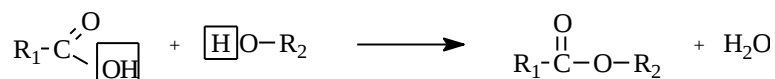
Шаробда тартрат кислота оксидланишининг барча маҳсулотлари топилган. Шаробларнинг етилишидаги шароитга боғлиқ равишда тартрат кислотанинг оксидланиш маҳсулотлари бири-бирига айланиши мумкин. Уларнинг шаробдаги айна пайтдаги миқдори ана шу ўзгаришлар билан аниқланади. Масалан, ҳаво тегиб турган шароб таркибида диоксифумар кислота бўлмайди. Бу кислота таркибида хинонлар кўп бўлган шаробда ҳам бўлмайди, чунки у хинонларни қайтариб, ўзи оксалат кислотага қадар оксидланади. Аэрацияланган шароб ҳавосиз жойда сақланганида унда диоксифумар кислота пайдо бўлади. Унинг шаробларда ҳосил бўлиши глутатион ва цистеин бўлишига ёрдам беради; бу моддалар дикетолаҳрабо кислотани қайтариб, диоксифумар кислотага айлантиради, у эса шаробда анаэроб шароитда сақланиб қолади. А.К.Родопуло маълумотларига кўра диоксифумар кислотанинг тўпланиши шароб учун фойдалидир, чунки у оксидланган бирикмаларни қайтиради, шаробнинг сифати ортишига ёрдам беради.

Оксалат кислота ҳосил бўлиши, шаробларнинг ОК потенциали катталашиши, кислоталилигининг камайиши, таъми ва тусининг ўзгариши сабабларидан бири тартрат кислотанинг чуқур осидланиш жараёни (шаробда темирнинг комплекс тузлари ҳосил бўлишида) бўлиши мумкин. Демак, винонинг сифатли бўлишида тартрат кислотанинг оксидланиш жараёни муҳим аҳамиятга эга у ОК потенциалининг қийматига боғлиқ. Узок вақт қиздириш жараёнида, масалан мадера ҳосил қилишда тартрат кислота миқдорининг сезиларли даражада камайиши ва оксалат кислотанинг тўпланиши кузатилади. Таркибида бўладиган SO₂ шаробларда бу реакция жуда секин кетади ва аксинча, агар шаробда аскорбин кислота ҳамда бошқа осон оксидланадиган моддалар бўлса, у ҳолда тартрат кислотанинг оксидланиши кучаяди, бу шу бирикмаларнинг ўз-ўзидан оксидланиши натижасида водород пероксид ҳосил бўлиши туфайли бўлади.

Шаробнинг етилиш ва эскириш жараёнларида шаробларда деярли доимо бўладиган сут кислота бактерияларининг фаолияти ҳисобига пироузум кислота билан олма кислота камаяди. Етилиш ва айниқса эскириш жараёнида органик кислоталарнинг этил спирт ва юқори спиртлар таъсирида этерификацияланиши ҳисобига органик кислоталар миқдори камаяди.

ЭТЕРИФИКАЦИЯЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Бу реакциялар кислоталарнинг спиртлар билан ўзаро таъсир реакцияларидир:

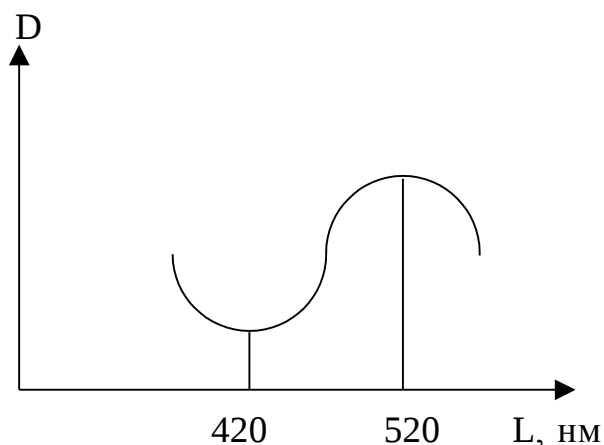


Француз олими Э.Пейно бу реакцияларни ўрганишга доир айниқса йирик ишларни амалга оширди. Шаробда этерификацияланиш реакциялари ферментатив йўл билан (бижғитишда, сақлаб етилтиришда, бутилкада шампанга айлантиришда). Содир бўлиши мумкин, лекин ноферментатив йўл билан реакция жуда секин кетади. Э.Пейно маълумотларига кўра шаробда кислоталарнинг 30-40% миқдори этерификацияланади, қолган қисми 20-30 йил сақлангандан кейин ҳам этерификацияланмаган ҳолда қолади. Шаробда ўрта ва нордон эфирлар ҳосил бўлиши мумкин (эфирлар бўлимига қ.). эфирларнинг кўпчилик қисмининг кучли ҳиди бўлади ва шаробларда хушбўй ҳид ва таъм ҳосил бўлишига сезиларли

таъсир этади. Шаробларга иссиқлик билан ишлов бериш эфирлар ҳосил бўлишини кучайтиради. Бунда уларнинг миқдори 22-30% кўпайиши мумкин.

ШАРОБЛАРНИНГ ЕТИЛИШ ДАВРИДА ФЕНОЛ МОДДАЛАРНИНГ ЎЗГАРИШИ

Винонинг етилиш даврида полифеноллар оксидланади, айниқса катехинлар ва лейкоантрацианлар кучли оксидланади. Оксидланганда улардан хинонлар ҳосил бўлади, хинонлар полимерланиш реакцияларига киришади ва чўкмага тушади. Шунинг учун ҳам 2-3 йил сақлангандан кейин шаробларда катехинлар топилмайди. Антоцианлар полимерланади ва эски шаробларда деярли учрамайди. Агар қизил шаробларда ютилиш максимум 520 нм, минимуми 420 нм да бўлса, эски шаробларда максимум йўқолади ва спектр ўзгаради. Шу сабабли D_{520}/D_{420} нисбат француз олими Сюдро таклифига кўра шаробнинг ёш кўрсаткичи ҳисобланади.



Юқори даражада конденсирланган оксидланган катехинлар чўкмага тушади. Бу шаробни сақлаб етилтиришда катехинлар ўзгаришининг асосий йўли бўлса керак. Иккинчи йўли – шаробнинг етилиш ва эскириш жараёнида конденсирланган катехинларнинг оксиллар билан ўзаро таъсирлашиши. Агар бу реакция секин борса, шароб тиниқлигича қолади. У анча тез кетганда,

айниқса темир тузлари иштирокида шароб лойқаланади, «темирли касс» ҳосил бўлади. Катехинлар ва уларнинг конденсация маҳсулотлари оксиллар билан ўзаро таъсирлашишдан ташқари аминокислоталар, органик кислоталар, алдегидлар, сулфит кислота баъзи металллар (Fe, Cu, K ва б.), билан реакцияга киришади (полифеноламинли реакцияларга қ.). Бу реакцияларнинг механизми яхши ўрганилмаган.

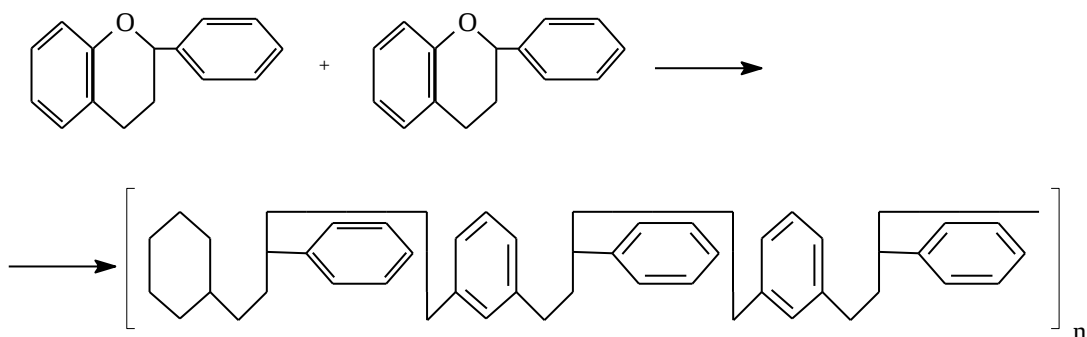
Шароблар одатдаги усулда сақланганда катехинлар жуда секин ўзгаради. Шароб ҳаволи жойда иситилганида 10 сутка ичида галлокатехин батамом йўқолади ва бошқа катехинларнинг миқдори камаяди, 20 кундан кейин эса шаробда оз сонли катехинлар қолади, ҳолос. Шаробнинг етилиши ва эскиришида антоцианлар ҳам полимерланади. 2-3 йиллик қизил шаробда эркин антоцианлар деярли бўлмайди (фенол бирикмалар бўлимига қ.).

ПОЛИМЕРЛАНИШ ВА ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Бу реакцияларда шакарлар ва аминокислоталарнинг парчаланиш маҳсулотлари иштирок этади, феноламин реакциялари ҳам шулар жумласига киради. Бунда табиати номаълум бўлган тўқ рангли бирикмалар – мелаидинлар ҳосил бўлади (мелаидин ҳосил бўлиши бўлимига қ.). бу моддалар билан бир қаторда полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларида полифеноллар ҳам иштирок этади.

Янги тайёрланган шаробларда полифенолларнинг молекуляр массаси 200-500 ни ташкил этади, сақлаб этилтирилган шаробларда эса массаси 1000-3000 га қадар ортади. Бу ҳол шаробларнинг этилиш даврида катехинлар, антоцианлар, лейкоантоцианлар ва флавоноллар полимерланишидан далолат беради. Полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларининг механизмига доир бир неча хил фикрлар бор.

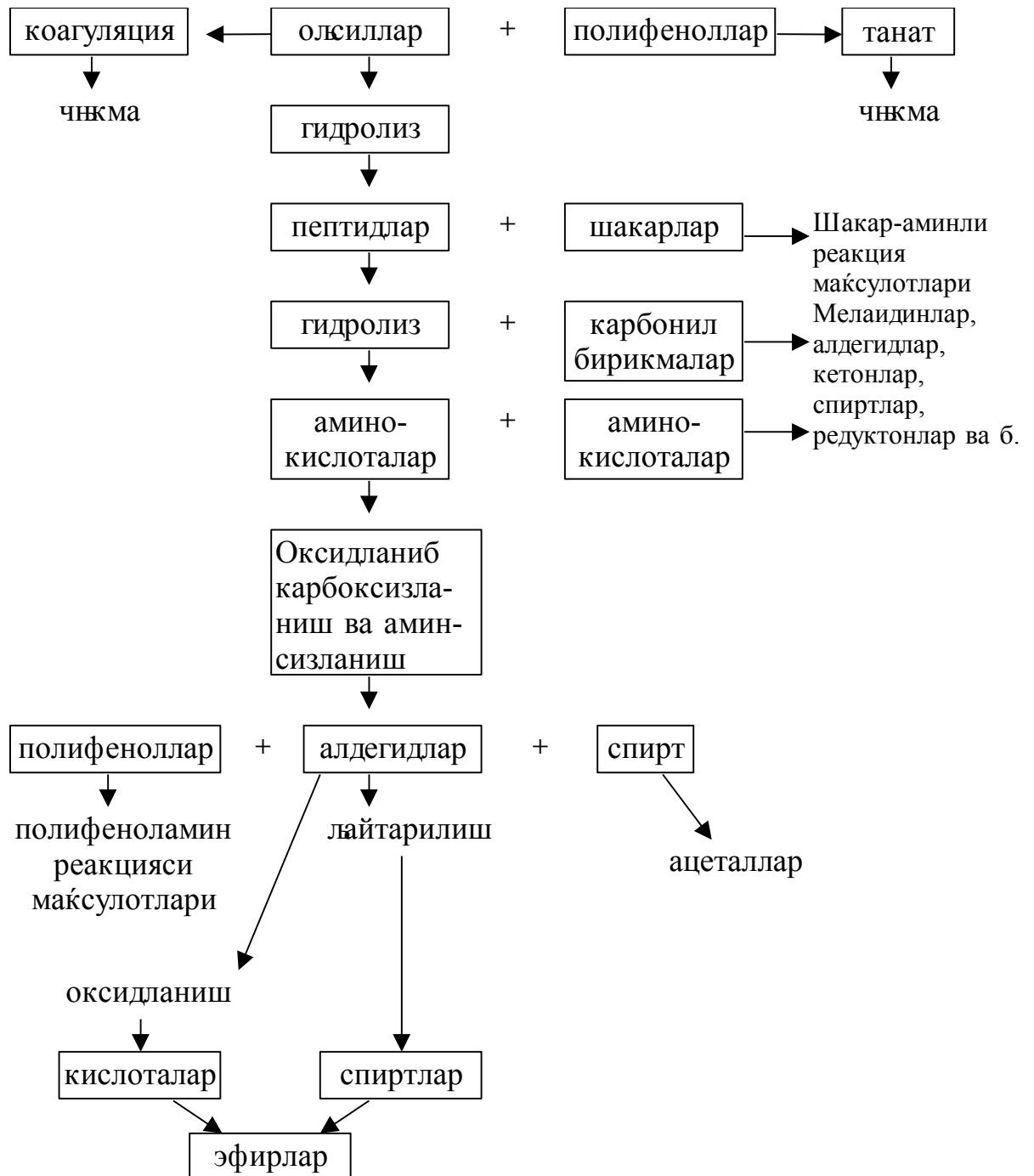
С.В.Дурмишидзенинг маълумотларига кўра Фрейденбург механизми, яъни полифенолларнинг пиран ҳалқаси узиладиган механизм эҳтимоллиги энг ишончлидир:



Бунда ҳосил бўладиган полифеноллар полимерлари таркибида 2 тадан 10 тагача флавоноидлар молекулалари бўлади. Бу моддалар сувда яхши эримайди, бундан ташқари улар шаробдаги бошқа юқори молекуляр бирикмалар, масалан оқсиллар, полипептидлар билан осон реакцияга киришади ва комплекс ҳосил қилади, у шаробларни рангини ўзгартиради ва чўкмалар ҳолида бўлади.

ВИНОНИНГ ЕТИЛИШИДА АЗОТЛИ МОДДАЛАРНИНГ ЎЗГАРИШИ

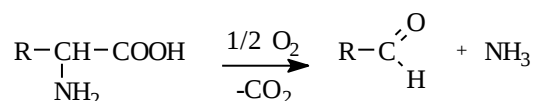
Винонинг етилиши ва эскиришида азотли моддаларнинг турли группалари турли-туман реакцияларда иштирок этади, бу реакцияларнинг йўналишини шартли равишда қуйидаги схема тарзида тасвирлаш мумкин:



Оқсиллар катехинларнинг оксидланиш маҳсулотлари билан анча актив реакцияга киришади. Бу реакция танно-оқсил бирикмалар (танатлар) ҳосил бўлишига олиб келади, улар аста-секин чўкмага тушади. Натижада шароб лойқаланиб қолади. Танно-оқсилли бирикмалар

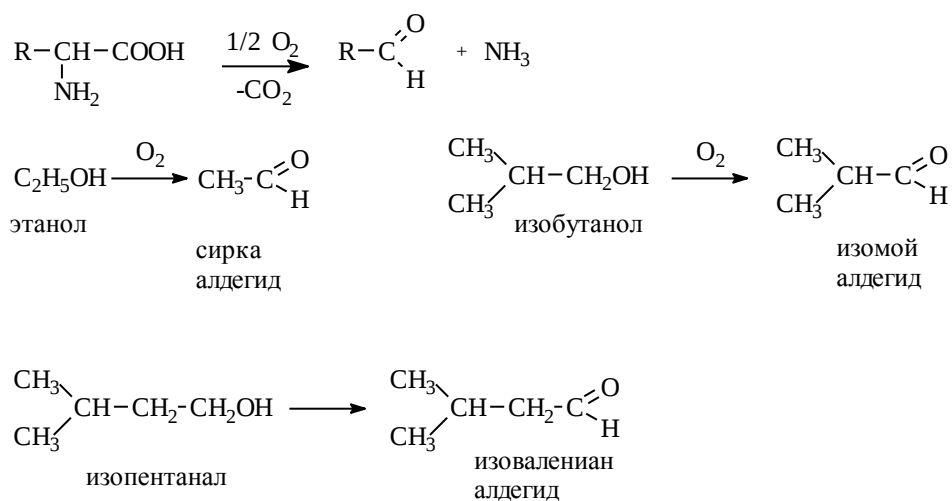
ҳосил бўлишида уч валентли темир ионлари катализатор вазифасини бажаради. Ажралган чўкманинг таъкибида 30-60% оксил моддалар, фенол бирикмалар, полисахаридлар ва минерал моддалар бўлади.

Баъзи олимлар аминокислоталарнинг оксидланиб аминсизланиш реакциясига алоҳида урғу берадилар ва бунда ҳосил бўладиган аммиак ҳамда алдегидлар шаробларда оксидланганлик тусини келтириб чиқаради, деб ҳисоблайдилар:



Г.Г.Агабянц ва Н.Н.Глонина маълумотларига кўра оксидланиб аминсизланиш реакцияси шаробларни сақлаб етилиришда жуда оз даражада содир бўлади, шароблардаги оксидланганлик туси эса эркин ацеталдегид туфайли пайдо бўлади. оксидланиб аминсизланиш реакцияси шароблар юқори температураларда кислородли муҳитда сақданганда аҳамиятга эга бўлади (мадера, портвейин шароблари ишлаб чиқариш технологиясида).

С.П.Авакянц ишларида шаробнинг етилишида алдегидлар асосан тегишли спиртларнинг оксидланиши ҳисобига ҳосил бўлиши кўрсатиб берилган:



Бу реакцияларда мис ва темир ионлари катализатор ваазифасини бажаради. Шаробнинг етилиши ва эскиришида оксил моддалар полифеноллар, углеводлар, металллар билан ўзаро таъсирлашади ва ҳосил бўлган комплекслар чўкмага тушади. Оксилларнинг чўкмага тушиши шаробни сақлаш даври давомида аста-секин содир бўлади ва оксиллар туфайли лойқаланиш олиб келиши мумкин.

ВИНОНИНГ ЕТИЛИШИДА МОДДАЛАНИНГ ГИДРОЛИЗЛАНИШИ

Шароблар одатдаги шароитда сақланганида полисахаридлар, оксилларнинг гидролизланиши жуда секин боради. Шаробдаги ферментларнинг активлиги аста-секин камаяди. Фикримизча фақат β -фруктофуранозидазагина энг активлигича қолса керак. Шаробни сақлаб етилтиришнинг дастлабки босқичларида, айниқса, махсус шаробларнинг (шампан, херес) баъзи турларини тайёрлашда ачитқи ферментлари оксиллар ва пектин моддаларни гидролизга учратади. Совуқлайин, анаэроб шароитларда бижғитиш, шаробнинг ферментатив активлигини таъминлайдиган икки босқичли бижғитиш йўли билан тайёрлашда шаробнинг етилиш жараёнида коллоид системанинг (оксил, пектин, эрувчан полисахаридларнинг) чуқур гидролизи содир бўлиши мумкин. Шаробларнинг етилишини тезлаштирадиган кўпчилик усуллар (масалан иссиқлик билан ишлов бериш) ферментатив гидролизланишга ёрдам беради.

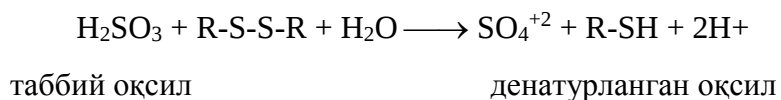
Шаробларнинг етилиши ва эскиришида уларнинг қисман оксидланиши туфайли, шунингдек, шаробларга технологик ишлов бериш жараёнида улар таркибидаги витаминлар миқдори доимо камайиб боради. Аскорбин кислота унинг ҳаво кислороди таъсирида оксидланиши натижасида парчаланиди. Р-витамин активлигига эга бўлган полифеноллар аста-секин полимерланади ва чўкмага тушади. В группасидаги витаминлар (тиамин, рибофлавин, ниацин, пиридоксин, биотин) кислород таъсирга анча чидамлидир.

Шаробларнинг етилиш ва эскириш жараёнида минерал моддалар миқдори, одатда, камаяди. Тартрат ва оксалат кислоталарнинг қийин эрийдиган тузлари аста-секин чўкмага тушиши натижасида кўпчилик металллар – Fe, Cu, Ca, Mg миқдори камайиб боради. Тузларнинг кўплаб ажралиб чиқиши шаробларда кристалл лойқалик пайдо бўлишига олиб келади. Кристалл лойқалик пайдо бўлишига шаробларни сақлаш шароити ҳам таъсир этади. Масалан, темир-бетон идишларда бижғитилган шароблардаги чўкмалар таркибида калций тартрат энг кўп бўлади. бентонитлар билан ишлов берилганда ҳам улар таркибида калцийнинг миқдори кўпайганлиги кузатилади ва бунинг натижасида кристалл лойқаланиш пайдо бўлади.

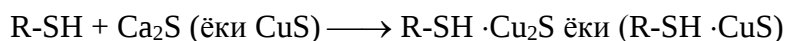
Шаробларнинг етилиш ва эскириш жараёнида улардаги темир ва мис миқдорининг ўзгариши жуда кўп омилларга боғлиқ. Металл асбоб-идишларга тегиб туриши натижасида улар таркибида металллар, асосан темир кўпаяди. Иккинчи томондан, металллар шаробнинг кўпчилик компонентлари билан ўзаро таъсирлашади ва қийин эрийдиган чўкмалар ҳосил қилади. Агар бу жараён шиддатли кечса лойқаланиш (касслар) пайдо бўлади. лойқаланишни келтириб чиқарган металлнинг табиатига қараб темир касс, мис касси дейилади. Оқ

шаробларда ортикча темир борлиги (7-10 мг/л) билан боғлиқ лойқаланишларга уч валентли темирнинг фосфат кислота билан $(\text{H}_3\text{PO}_4)_m \cdot \text{Fe}_n$ типдаги қийин эрийдиган комплекс ҳосил қилиши сабаб бўлади. бу комплекс шаробда дастлаб коллоид эритма ҳосил қилади, бу эритма оксиллар билан ўзаро таъсирлашиши натижасида коагуляцияга учрайди (оқ касс ҳосил бўлади). Темирларнинг комплекс ҳосил қилиш хусусияти анча кучли бўлади. Чўкмалар рН 3,2-3,3 да энг кўп ажралиб чиқади, оксиллар бу жараёнга ёрдам беради. Қизил шаробларда темирнинг мўл бўлиши фенол моддалар билан реакцияга киришиб, ҳаворанг ва қора касс ҳосил қилишига олиб қлади. Натижада қизил шароблар тўқ рангга киради ва чўкма ажралади. Бу жараён шаробнинг рН и ортганида кучаяди. Органик кислоталар ва ҳимоя коллоидлар темир касс ҳосил бўлишига ингибитор каби таъсир қиладилар.

Мис касси одатда сульфатланган оқ нордон шаробларда пайдо бўлади, бу шароблар ҳавосиз шароитда (бутилкаларда) сақлаганда ва таркибида 1 мг/л мис бўлганда пайдо бўлиши мумкин. Агар шароб шамоллатилса бир неча кундан кейин бу лойқаланиш йўқолади. Мис касси ОК-потенциалнинг кичик қийматларида ҳосил бўлиши аниқланган. Риборо-Гайон лойқаланишга Cu^{2+} нинг Cu^{+} га ўтиши ва қийин эрийдиган мис сульфид ҳосил бўлиши сабаб бўлади, деб тахмин қилади. ОК потенциалининг кичик қийматларида H_2S сульфит кислотадан ҳосил бўлиши мумкин. Нишонланган атомлар билан ўтказилган тажрибалар мис кассининг ҳосил бўлиш механизми ёритилганлик даражасига қараб турлича бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Ёруғда мис комплекси сульфатларнинг сульфидларга қадар қайтарилиши, эримайдиган мис сульфиднинг ҳосил бўлиши ва унинг оксиллар билан флокуляцияси натижасида ҳосил бўлади. Қоронғи жойда мис ионлари иштирокида сульфид кислота оксиллар таркибига кирадиган цистиннинг дитиол группасини қайтариб, эркин сулфогидрил группани ҳосил қилади:



Кейинчалик бу реакция қуйидагича содир бўлади:



Касс чўкмасини электрофорез қилиш ҳақиқатда ҳам мис оксилларга пухта боғланганлигини кўрсатди. Шундай қилиб, оксиллар флокуляцияловчи коллоид агент вазифасини бажарибгина қолмай, балки уларнинг молекуласида цистеин борлиги туфайли қайтариш жараёнларида ҳам иштирок этади ва эримайдиган мис касси ҳосил қилади.

Шаробларда алюминий, калай, рух миқдори шаробнинг етилиш ва эскириш жараёнида ускуналарнинг металл қисмларидан ўтиши натижасида, шунингдек, бентонитлар билан ишлов беришда кўпайиши мумкин. Улар, одатда, таркибида оксил ва олтингугурт бўладиган чўкмалар ҳосил қилади. Уларнинг ҳосил бўлиш механизми ўзининг хусусиятига кўра мис касси ҳосил бўлишига ўхшайди, деб тахмин қилинади.

SO₂ нинг анчагина қисми шароб таркибидаги моддалар билан боғланади. SO₂ нинг антоцианлар ва бошқа фенол бирикмалар, азотли моддалар, шунингдек, полисахаридлар билан ўзаро таъсирлашуви қийин эрийдиган чўкмалар ҳосил бўлишига олиб келади.

ШАРОБЛАРНИНГ ЕТИЛИШИ ВА ЭСКИРИШ ЖАРАЁНЛАРИНИ ТЕЗЛАШТИРИШ

Оддий шароблар тайёрлашда, маълумки, сунъий усуллар қўлланилади, бунда етилтириш ва эскириш жараёнларини тезлаштириш ҳисобига қисқа муддатларда шаробга барқарорлик бахш этилади ва органолептик хоссалари яхшиланади. Шаробчилик амалиётида қисқа вақт қиздириш ва узок вақт қиздириш усуллари қўлланилади. Қисқа вақт қиздиришдан мақсад микробиал лойқаланишларнинг олдини олиш, оксидлаш ферментларини активсизлантириш ва органолептик хусусиятларини яхшилашдир (бутилкада пастерлаш, қайноқ ҳолда шаробни қуйиш).

Узок вақт қиздириш усули шаробларнинг баъзи турларини тайёрлашда барқарорлигини ошириш, етилишини тезлаштириш, шаробларга ўзига хос хусусиятлар бериш, нуқсонларини йўқотиш, термолабил оксиллар ва бошқа моддаларни чўктириш мақсадида қўлланилади. Бунда фенол моддаларнинг ўзгариш реакциялари, шакар-аминли реакциялар, алдегидлар, спиртлар, органик кислоталарнинг оксидланиши, аминокислоталарнинг оксидланиб аминсизланиши, ацеталлар, эфирлар ҳосил бўлиши, юқори молекуляр моддаларнинг гидролизланиши тезлашади. Бу реакцияларнинг маҳсулотлари шаробда тус ва таъм ҳосил бўлишида иштирок этади, уларнинг рангини ўзгартиради.

Шароб қиздирилганда кислородни шиддатли ютишида оксиланиш-қайтарилиш потенциали ортади, ва аксинча, молекуляр кислород йўқлигида ОК потенциали камаяди.

Шаробла қиздирилганда содир бўладиган реакцияларда оғир металлларнинг ионлари катализатор вазифасини бажаради, уларнинг қанчалик чуқур бориши иссиқлик билан ишлов бериш режимига (температурага, қиздириш муддатига, кислород бор-йўқлигига) қараб аниқланади. Бундан ташқари, шакарлар, фенол бирикмалар, азотли моддалар ва бошқа моддаларнинг бошланғич миқдорига ҳам боғлиқ. 65-70⁰С да кислородсиз қиздирилганда шароб майин ва мева ҳидли бўлади. 20 кундан кейин бундай шароб портвейн туридаги шаробга хос сифатга эга бўлади. Шароб кислородсиз шароитда пастроқ температурада (40-45⁰С) қиздирилганда шундай натижага 30-35 кундан кейин эришилади. Ҳаво кислороди бемалол кириб турадиган жойда ва анча юқори температурада қиздирилганда мадера туридаги шаробга хос таъм ва ранг шаклланади. 70⁰С да 30-35 кун давомида, 40-45⁰С да эса бир неча ой давомида қиздирилганда (мadera идишида – дуб (эман) бочкаларда) мадерага батамом ўхшаш шароб олинади. Шаробни десерт шаробларга ўхшатиш учун улар 35-40⁰С да герметик резервуарларда сақлаб етилтирилади. Нордон шаробларни етилтириш учун узок вақт қиздириш усули кенг тарқалмади, лекин паст температурада (35-40⁰С) иссиқлик билан ишлов бериш шаробни табиий ферментларини активлаштиради ва ординар шаробларини етилиш жараёнини тезлаштиради.

Шундай қилиб, шаробларга иссиқлик билан ишлов бериш жараёнида қиздирилган шаробларнинг ўзига хос тусини ва таъмини белгилайдиган комплекс маҳсулотлар тўпланади. Бу маҳсулотлар ҳосил бўлишида шакар-аминли реакция асосий ўйнайди. Шаробларга иссиқлик билан ишлов бериш эфирлар ҳосил бўлишини тезлаштиради, уларнинг миқдори 25-30% га етиши мумкин. Бундан ташқари, дегидратланиш, аминсизланиш, декарбоксилланиш ва бошқа реакциялар кучаяди.

Кислородли шароб муҳитида иссиқлик билан ишлов берилса ОК потенциали ошади, масалан, мадера шаробига етилиш учун 300 мг кислород берилади. ОК-потенциали 390-400 мВ гача ошади, демак етилиш жараёни тезлашади. Кислородсиз шароб муҳитига иссиқлик билан ишлов берилса ОК-потенциали камаяди. Масалан, шампан шароблари биологик йўл билан кислородсизлантирилса кейин иссиқлик билан ишлов берилса, шампан шаробларнинг ОК-потенциали 200-100 мВ гача пасаяди, демак эскириши жараёни тезлашади.

Шаробларга совуқда ишлов бериш унда эриган ортикча битартратни ва калций тартратни чўктириш ҳамда шаробларнинг кристалл лойқаланишга қарши барқарорлигини ошириш мақсадида қилинади. Шароб совитилганда қайтар коллоид лойқаланишларни келтириб чиқарувчи конденсирланган фенол моддалар чўкади, оксиллар, пектинларнинг коагуляцияси содир бўлади. улар чўкаётганда микроорганизмларни ва майда дисперс лойқаларни илаштириб кетади, натижада шаробнинг тиниқлиги ортади ва уларнинг паст

температурада кислороднинг эрувчанлиги ортиши ҳисобига етилиши тезлашади. Совук билан ишлов бериш бижғиш жараёнини тўхтатиш учун ҳам амалга оширилади. Шампан шароблар ишлаб чиқаришда совукдан кўп фойдаланилади.

Бижғиётган шампан шаробларига совук билан ишлов берилса -5°C да шаробни ферментатив активлиги 2-3 марта ошар экан (С.П.Авакянц).

ЭКСТРАКЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ

Шароб ва конякларни эман бочкаларда ёки металл идишларда узоқ вақт сақлаб етилтиришда (масалан, мадералашда, коняк спиртларни сақлашда) эман тахталаридан углеводлар, танидлар, лигнин, полифеноллар ва азотли моддалар экстракцияланади. Шароб ва конякларнинг етилишида бу моддалар чуқур оксидланади ва хилма-хил ўзгаришларга учраб, ичимликларнинг ранги, ҳиди ва таъмини ўзгартириб юборади.

СЕДИМЕНТАЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ

Шарбатларни узоқ муддатда сақлаб етилтиришда ва термик ишлов беришда шаробдан лойқаланишни пайдо қилиши мумкин бўлган беқарор моддаларнинг чўкишини седиментация жараёни дейилади. Бундай моддаларга баъзи органик кислоталарнинг (тарtrat, оксалат кислоталарнинг) тузлари, оксил моддалар, полифеноллар ва полисахаридлар киради. Шу билан бирга иссиқлик билан ишлов беришда седиментация жараёнини тезлаштириш мумкин.

ШАРОБНИНГ БУЗИЛИШИ

Ҳар бир шароб турининг турган сари сифати яхшиланадиган муайян муддати бўлади. Кам экстракцияланган нордон шароблар учун бу муддат 3-5 йилга тенг, кўп экстракцияланган оқ широблар учун 10 йилга қадар боради. Қизил шароблар секинроқ етилади ва эскиради. Кучли ва десерт шароблар кўп йилгача бузилмайди. Улар ўзининг хусусиятларини 100 йил ва ундан кўпроқ сақлаши мумкин. Лекин маълум муддатдан кейин

шаробнинг бузилиши бошланади. Бунда антоцианлар парчаланиши муносабати билан шаробнинг ранги йўқолади, шаробда парчаланишидан ҳосил бўлган қўланса ҳид ва таъм пайдо бўлади.

Кўп йиллар давомида коллекцияда сақланган шаробларда боланғич давридан карбониламин реакциялари ўта бошлайди. Бу асосий реакциялардан бири ҳисобланади. Карбониламин реакцияларида шаробни таркибидаги барча карбонил, азот, полифенол моддалар иштирок этади. Шакарлар парчаланиб оксиметилфурфуролга шаробни тўйинтиради. Ҳосил бўлган оксиметилфурфуролнинг миқдори қанча чуқур карбониламин реакциялари ўтишидан ва қанча учувчан моддалар ҳосил бўлишидан маълумот беради.

АДАБИЁТЛАР

1. Абдуразакова С.Х. Совершенствование технологии бродильных производств на основе стимулирования биокаталитических процессов. –Ташкент, ФАН РУз, 1990, - 8,5 п.л.
2. Авакянц С.П. Биохимические основы технологии шампанского. –М.: Пищевая промышленность, 1980. –351 с.
3. Беззубов А.А., Родопуло А.К. и др. Ароматообразующие вещества гибридных сортов винограда. – Прикладная биохимия и микробиология, 1980, т.16, №1, с.120-126.
4. Бокучава М.А., Валуйко Г.Г., Филиппов А.М. Катехины винограда и красных столовых вин. – Прикладная биохимия и микробиология, 1970, т.7, №4, с.503-506.
5. Валуйко Г.Г. Биохимия и технология красных вин. –М.: Пищевая промышленность, 1973, - 296 с.
6. Веселов И.Я., Грачева И.М. Влияние температуры брожения на образование высших спиртов. – Микробиология, 1970, т.39, №2, с.332-336.
7. Датунашвили Е.Н., Павленко Н.М. Белковый состав сусла различных сортов винограда. – Прикладная биохимия и микробиология, 1968, т.4, №4, с.472-475.
8. Дурмишидзе С.В. Дубильные вещества и антоцианы виноградной лозы и винограда. – М. Изд. АН РФ, 1955, -324 с.
9. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. –М.: Пищевая промышленность, 1976, с.311.
10. Кретович В.Л. Основы биохимии растений – М.: Высшая школа, 1980. – 445 с.
11. Мартаков А.А. Биологическое старение вин – Изд-во Наука Респ.Казахстан., 1972, с.175.
12. Мехузла Н.А. Количественное определение липидов в сусле и винах – Садаводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1978, №5, с.33-35.
13. Мехузла Н.А. Коллоиды сусла и вина. – М.: ЦИНТИ Пищепром, 1968, -25 с.
14. Нилов В.М., Скурихин И.М. Химия виноделия, -М.: Пищевая промышленность, 1967, -442 с.
15. Опарин А.М. Природа и механизм действия дрожжевой инвертазы. – М.: АН СССР, 1955, 22 с.

16. Риборо-Гайон Ж., Пейно Е., Риборо-Гайон, Сюдро П. Теория и практика виноделия. – М.: Пищевая промышленность, 1979, -352 с.
17. Родопуло А.К. Основы биохимии виноделия. –М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983, -229 с.
18. Мирзарахметова Д.Т. Научные основы использования иммобилизованной β -фруктофуранозидазы для обработки коньяков и ликероводочных изделий. Ташкент – канд.дисс, 2001.
19. Рустамбекова Г.У. Эффективная технология производства пектина. – Ташкент – канд.диссерт, 2001.

Мундарижа

КИРИШ	4
БИРИНЧИ БЎЛИМ	6
УЗУМНИНГ ВА ШАРОБНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ.....	6
1-БОБ. УЗУМ БОШЛАРИНИНГ СТРУКТУРАВИЙ ВА КИМЁВИЙ ТАРКИБИ.....	6
ШАРБАТ ВА ШАРОБНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ.....	7
УЗУМ УГЛЕВОДЛАРИ, УЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ЎЗГАРИШИ	8
УЗУМДАГИ ҚАНДЛИ МОДДАЛАР ТАРКИБИ	10
ПОЛИСАХАРИДЛАР	15
УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ.....	24
2-БОБ. УЗУМ ВА ШАРОБ ТАРКИБИДАГИ КИСЛОТАЛАР	27
АНОРГАНИК КИСЛОТАЛАР	27
ОРГАНИК КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ МЕТАБОЛИЗМИ	30
ОРГАНИК КИСЛОТАЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА ЎЗГАРИШИ.....	31
ОРГАНИК КИСЛОТАЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ	47
3-БОБ. УЗУМ ВА ШАРОБ ТАРКИБИДАГИ ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИ.....	50
МОНОМЕР ФЕНОЛ БИРИКМАЛАР	50
КАТЕХИНЛАР	53
АНТОЦИАНЛАР	55
ЛЕЙКОАНТОЦИАНИДИНЛАР	59
ФЛАВОНОЛЛАР	61
ФЛАВОНЛАР.....	62
ОЛИГОМЕР ВА ПОЛИМЕР ФЕНОЛ БИРИКМАЛАР	62
ТАНИНЛАР	63
ЛИГНИН	63
МЕЛАНИНЛАР	65
ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ.....	65
ФЕНОЛ БИРИКМАЛАРИНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ	67
4-БОБ. АЗОТЛИ МОДДАЛАР	68
АМИНОКИСЛОТАЛАР	68
ПОЛИПЕПТИДЛАР	73
АМИДЛАР.....	74
АМИНЛАР.....	75
ОҚСИЛ МОДДАЛАР	75
БОШҚА АЗОТЛИ МОДДАЛАР	81
НУКЛЕОТИДЛАР	82
АЗОТЛИ МОДДАЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ	83
5-БОБ. ВИТАМИНЛАР	86
СУВДА ЭРИЙДИГАН ВИТАМИНЛАР	86
ВИТАМИН В ₁	86
ВИТАМИН В ₂	107
ВИТАМИН В ₆	108
ВИТАМИН В ₃	109
БИОТИН (ВИТАМИН Е).....	109
ФОЛАЦИН (ФОЛ КИСЛОТА).....	110
ВИТАМИН РР	111
ВИТАМИН В ₁₂	111
МИО-ИНОЗИТ	112
п-АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТА.....	113
ВИТАМИН С.....	113
ВИТАМИН Р (БИОФЛАВОНОИДЛАР).....	114

ЁҒДА ЭРИЙДИГАН ВИТАМИНЛАР	115
β-КАРОТИН	115
ВИТАМИНЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ	116
6-БОБ. ФЕРМЕНТЛАРНИНГ ХУСУСИЯТИ ВА ТУЗИЛИШИ	118
ФЕРМЕНТЛАРНИНГ ХУСУСИЯТЛАРИ ВА ТУЗИЛИШИ	118
ОКСИДОРЕДУКТАЗАЛАР	122
О-ДИФИНОЛОКСИДОЗА	124
ДИОКСИФУМАР КИСЛОТАНИНГ ОКСИДАЗАСИ	125
АСКОРБИНАТОКСИДАЗА	126
ДЕГИДРЕГЕНАЗАНИНГ КОФЕРМЕНТЛАРИ	128
ГИДРОЛАЗАЛАР	129
ЛИПАЗА	129
ЭСТЕРАЗА	130
β-ФРУКТОФУРАНОЗАДАЗА	131
ПРОТЕОЛИТИК ФЕРМЕНТЛАР	133
ПЕКТОЛИТИК ФЕРМЕНТЛАР	135
ФЕРМЕНТЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ	137
7-БОБ. СПИРТЛАР, ЭФИРЛАР ВА АЛДЕГИДЛАР	139
СПИРТЛАР	139
БИР АТОМЛИ АЛИФАТИК СПИРТЛАР	139
БОШҚА БИР АТОМЛИ АЛИФАТИК СПИРТЛАР	140
АЛИФАТИК КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР	141
АРОМАТИК СПИРТЛАР	142
СПИРТЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК АҲАМИЯТИ	143
ОДДИЙ ВА МУРАККАБ ЭФИРЛАР	144
ОДДИЙ ЭФИРЛАР БИОСИНТЕЗИ	144
МУРАККАБ ЭФИРЛАРНИНГ БИОСИНТЕЗИ	145
КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАР	147
КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАРНИНГ БИОСИНТЕЗИ ВА МЕТАБОЛИЗМИ	147
АЛДЕГИД ВА КЕТОНЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ	147
ФУРАН ҚАТОРИ АЛДЕГИДЛАРИ	149
АРОМАТИК АЛДЕГИДЛАР	150
8-БОБ. ЭФИР МОЙЛАРИ ВА ЛИПИДЛАР	153
УЗУМ ВА ШАРОБ ТАРКИБИДАГИ ЭФИР МОЙЛАРИ	155
АЧИТҚИЛАРНИНГ ИЗОПРЕН БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛИШИ	157
ЛИПИДЛАР ВА УЛАРГА ЯҚИН БИРИКМАЛАР	160
ИККИНЧИ ҚИСМ	163
9-БОБ. ШАРОБ ТАЙЁРЛАШДА СОДИР БЎЛАДИГАН БИОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР	163
УЗУМГА ИШЛОВ БЕРИШДАГИ БИОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР	163
10-БОБ. УЗУМ ШАРБАТИНИНГ БИЖҒИШИ	168
АЛКОГОЛЛИ БИЖҒИШНИНГ ХИМИЗМИ	169
СПИРТЛИ БИЖҒИШДА ИККИЛАМЧИ ВА ҚЎШИМЧА МАҲСУЛОТЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ	175
ИККИЛАМЧИ БИЖҒИШ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ	176
СИВУХА СПИРТЛАРИ ҲОСИЛ БЎЛИШ МЕХАНИЗМИ	180
БИЖҒИШДА СИВУХА СПИРТЛАРИ ҲОСИЛ БЎЛИШНИ БОШҚАРИШ	183
11-БОБ. ШАРБАТ ТАРКИБИДАГИ МОДДАЛАРНИНГ БИЖҒИШ ЖАРАЁНИДА ЎЗГАРИШИ	185
БИЖҒИШДА АЗОТЛИ МОДДАЛАР АЛМАШИНУВИ	185
12-БОБ. ШАРОБНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ, ЕТИЛИШИ ВА ЭСКИРИШИ. ШАРОБНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ	193

ШАРОБНИНГ ЕТИЛИШИ ВА ЭСКИРИШИ	195
ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ЖАРАЁНЛАРИ	196
ОКСИДЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИНИНГ КАТАЛИЗАТОРЛАРИ.....	196
ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ	201
ШАРБАТ ВА ШАРОБДАГИ ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ СИСТЕМАЛАРИ	202
ШАРОБ ТАРКИБИЙ МОДДАЛАРИНИНГ ЎЗГАРИШИ	205
ШАКАР-АМИД РЕАКЦИЯЛАРИ (КАРБОНИЛАМИД, МЕЛАИДИН ҲОСИЛ БЎЛИШИ)	205
ОРГАНИК КИСЛОТАЛАРНИНГ ЎЗГАРИШИ	208
ЭТЕРИФИКАЦИЯЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.....	210
ШАРОБЛАРНИНГ ЕТИЛИШ ДАВРИДА ФЕНОЛ МОДДАЛАРНИНГ ЎЗГАРИШИ....	211
ПОЛИМЕРЛАНИШ ВА ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.....	212
ВИНОНИНГ ЕТИЛИШИДА АЗОТЛИ МОДДАЛАРНИНГ ЎЗГАРИШИ	212
ВИНОНИНГ ЕТИЛИШИДА МОДДАЛАНИНГ ГИДРОЛИЗЛАНИШИ.....	215
ШАРОБЛАРНИНГ ЕТИЛИШИ ВА ЭСКИРИШ ЖАРАЁНЛАРИНИ ТЕЗЛАШТИРИШ.	217
ЭКСТРАКЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ	219
СЕДИМЕНТАЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ.....	219
ШАРОБНИНГ БУЗИЛИШИ	219
АДАБИЁТЛАР	221