

УДК 634.8 : 663.2

**ФЕНОЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС
ВИНОМАТЕРИАЛОВ
ИЗ ВИНОГРАДА КРАСНЫХ СОРТОВ,
ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО
В КРЫМУ**

Пескова Ирина Валериевна
канд. техн. наук
ст. научный сотрудник

Ткаченко Михаил Григорьевич
канд. техн. наук
ст. научный сотрудник

Остроухова Елена Викторовна
д-р техн. наук.
зав. лаборатории тихих вин

Вьюгина Мария Александровна
аспирант

*Государственное бюджетное учреждение
Республики Крым «Национальный научно-
исследовательский институт винограда и
вина «Магарач», г. Ялта,
Республика Крым, Россия*

В настоящей публикации дан сравнительный анализ качественного состава и количественного содержания фенольного комплекса красных столовых виноматериалов, полученных из винограда сортов Каберне-Совиньон, Бастардо магарачский, Красностоп золотовский, Одесский черный, Пти Вердо, Сира, произрастающего в восточном районе Южнобережной зоны Крыма. Выявлены отличительные особенности фенольного комплекса исследуемых виноматериалов. Установлено, что фенольный комплекс красных сухих виноматериалов из винограда, культивируемого в восточном районе Южнобережной зоны Крыма, в зависимости от сорта винограда значительно отличается по соотношению флавоно-3-олов и фенолокислот; по концентрации кафтаровой и каутаровой кислот. Полученные результаты могут

UDC 634.8 : 663.2

**PHENOLIC COMPLEX
OF WINE MATERIALS
FROM THE RED GRAPES
VARIETIES GROWING
IN THE CRIMEA**

Peskova Irina
Cand. Tech. Sci.
Senior Research Associate

Tkachenko Mikhail
Cand. Tech. Sci.
Senior Research Associate

Ostroukhova Elena
Dr. Sci. Tech.
Head of Laboratory of Soft Wines

Viughina Maria
Post Graduate

*State Budget Organization
of Crimea Republic of the Crimea
"National Science Research Institute
for Vine and Wine "Magarach",
Yalta, Republic of the Crimea, Russia*

In this publication the comparative analysis of qualitative structure and quantitative maintenance of a phenolic complex of the red table wine materials received from grapes varieties of Cabernet Sauvignon, Bastardo magarachskiy, Krasnostop zolotovskiy, Odesskiy cherniy, Pti Verdo, Shiraz growing in the east region of the South coastal zone of the Crimea is given. Distinctive features of a phenolic complex of the studied wine materials are revealed. It is established that the phenolic complex of red dry wine materials from the grapes cultivated in the east region of the South coastal zone of the Crimea depending on grapes variety significantly differs on a ratio flavon-3-olov and phenolic acid; on concentration of kaftaric and kautaric acids. The received results

быть использованы при разработке технологий производства новой пищевой, винодельческой, косметической продукции, обогащенной веществами с антиоксидантной активностью виноградного происхождения.

Ключевые слова: КРАСНЫЕ СТОЛОВЫЕ ВИНМАТЕРИАЛЫ, ФЛАВОНОИДЫ, ФЛАВАН-3-ОЛЫ, АНТОЦИАНЫ, ФЕНОЛОКИСЛОТЫ

can be used when developing the technologies of production of the new food, wine-making, cosmetic products enriched by substances with antioxidant activity of grapes origin.

Key words: RED TABLE WINE MATERIALS, FLAVONOIDS, FLAVAN-3-OL, ANTHOCYANE, PHENOLIC ACID

Введение. Виноград является одним из природных источников антиоксидантов, представленных фенольными веществами как флавоноидной, так и нефлавоноидной (фенолкарбоновые кислоты) структуры. При переработке винограда в вино переходит около 63 % фенольных компонентов, содержащихся в ягоде, что в значительной мере обеспечивает антиоксидантную активность виноградных вин.

Этот факт обуславливает интерес исследователей к фенольному комплексу винограда и продуктам его переработки как агенту, тормозящему свободно радикальные процессы и обеспечивающему, в связи с этим, повышение качества и биологической ценности пищевой, косметической и фармацевтической продукции [1-5].

На сегодняшний день общепризнаны следующие молекулярные механизмы антиоксидантного действия флавоноидов и фенолкарбоновых кислот в различных системах: реакции со свободными радикалами (антирадикальное действие); взаимодействие с металлами переменной валентности, участвующими в перекисном окислении (хелатирующее действие); ингибирование прооксидантных ферментов [6]. Проявление той или иной антиоксидантной активности фенольными веществами является многофакторной функцией и зависит как от их строения, физико-химических свойств, способности проникать через биологические барьеры, так и от состава и биохимических свойств самой системы *in vivo* или *in vitro* [6-8].

Считается, что наибольший вклад в радикал - связывающие свойства молекулы флавоноидов вносит катехольная группа (пара 3'- и 4'- гидроксильных групп кольца В); при этом наличие 2,3-двойной связи в кольце С, конъюгированной с С-4-оксо группой, и С-3, А-5 гидроксильных групп. значительно повышают антирадикальное действие флавоноидов [8].

Как результат, наиболее высокую активность в отношении супероксид-радикала проявляют эпикатехин-галлаты, мирицетин и кверцетин [7]. В то же время кемпферол проявляет наибольшую активность в отношении радикалов OH^\cdot , N_3^\cdot и др. [7]. Способность гидроксильных групп катехольной группы образовывать водородные связи с пероксидным радикалом обуславливает антиоксидантную активность катехина [7].

Антоцианы нейтрализуют почти все виды радикальных форм кислорода и азота [7]. Ряд авторов отмечают более высокую антиоксидантную активность производных коричной кислоты по сравнению с производными бензойной кислоты, связывая это с тем, что в молекулах гидроксикоричных кислот электронноакцепторная карбоксильная группа отделена винильным мостиком от ароматического кольца [7, 8].

Хелатирующий механизм антиоксидантного действия фенольных веществ заключается в связывании и удалении из среды взаимодействия с ионами железа и меди, инициирующих появление свободных радикалов в перекисном окислении.

Молекулы флавоноидов могут иметь несколько центров связывания ионов металлов, но наибольшую роль играет, по мнению ряда исследователей, катехольная группа [6-8]. При этом показано, что между двумя механизмами, обуславливающими антиоксидантное действие фенольных веществ – антирадикальным и хелатирующим, – существует обратная взаимосвязь [6-8].

Известное разнообразие компонентного состава фенольного комплекса виноградной ягоды и вина обуславливает широкий спектр его ан-

тиоксидантного действия и, как следствие, различное использование в промышленности и медицине [8, 9].

В виноделии для предохранения вин от окисления используют препараты танинов, получаемых из кожицы ягод винограда и семян [10].

Roussis I. et all [11, 12] апробировали с положительным результатом внесение в мускатное столовое вино растворов кофейной и галловой кислот, а также экстрактов вин для предохранения от окисления терпенолов и сохранения сортового аромата.

Можно предполагать, что успех такой обработки вин предопределяется в значительной мере компонентным составом фенольного комплекса как вносимых экстрактов, так и обрабатываемого вина. Вместе с тем, количественное содержание и качественный состав фенольного комплекса вина зависит от сорта винограда, зоны его произрастания, степени трансформации компонентов в технологическом процессе [13, 14].

В связи с этим представляется актуальным анализ комплекса фенольных антиоксидантов столовых виноматериалов, полученных из винограда разных сортов и регионов культивирования.

Объекты и методы исследований. Настоящая публикация посвящена вопросу исследования фенольного комплекса виноматериалов, полученных из винограда сортов Каберне-Совиньон, Бастардо магарачский, Саперави, Красностоп золотовский, Одесский черный, Пти Вердо и Сира, произрастающего в восточном районе Южнобережной зоны Крыма. Виноматериалы были приготовлены в условиях микровиноделия брожением мезги с использованием расы дрожжей Бордо-60 из НКМВ ГБУ РК ННИИВиВ «Магарач» [15].

После самоосветления и декантации виноматериалы подвергали аналитическим исследованиям. Качественный состав и количественное содержание фенольного комплекса (флавоноидов и фенолокислот) винома-

териалов определяли методом ВЭЖХ с использованием хроматографической системы Ajilent Technologies (модель 1100) с диодно-матричным детектором [17].

Обсуждение результатов. Анализ полученных результатов исследований показал, что наиболее обогащены флавоноидами виноматериалы, полученные из винограда сортов Одесский черный, Пти Вердо и Сира (рис. 1), в которых концентрация данной группы веществ составляла 470-570 мг/дм³. Наименьшей концентрацией рассматриваемых компонентов отличались виноматериалы, полученные из винограда сорта Каберне-Совиньон, – в среднем 202 мг/дм³. В виноматериалах из винограда сорта Бастардо магарачский, Саперави и Красностоп золотовский концентрация флавоноидов составляла 297-339 мг/дм³.

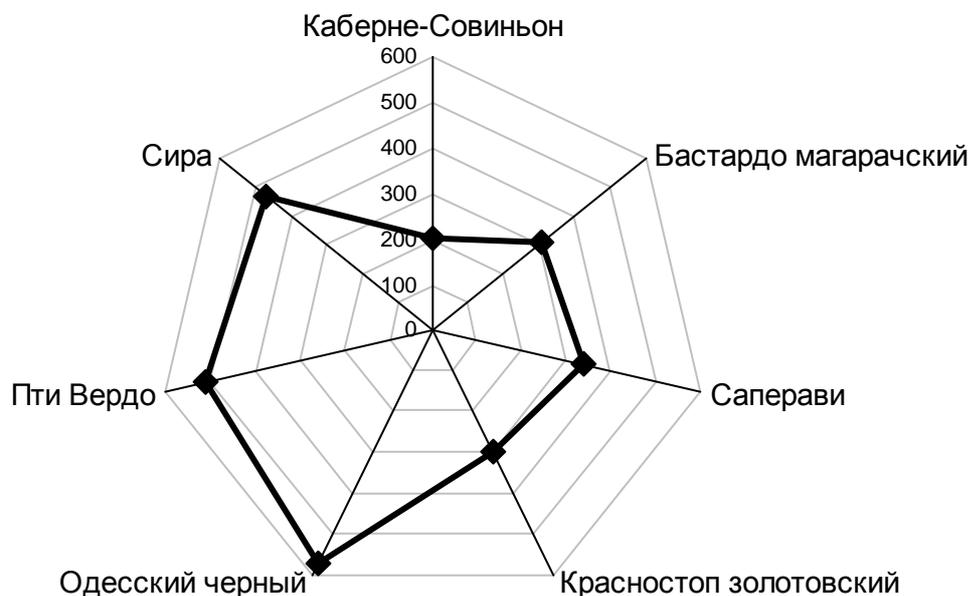


Рис. 1. Массовая концентрация флавоноидов в виноматериалах, полученных из разных сортов винограда

Среди флавоноидов в виноматериалах были идентифицированы представители классов флавонолов, флаван-3-олов, антоцианов. При этом выявлено, что комплекс флавоноидов виноматериалов из Каберне-

Совиньон отличается преобладанием флаван-3-олов ((+)-D-катехин и (-)-эпикатехин), доля которых составляла в среднем 44 %, и низкой долей антоцианов – 18 % (рис. 2). В виноматериалах из винограда других сортов преобладали антоцианы, доля которых была на уровне 37-48 %, а доля флаван-3-олов 15-32 %.

Самая высокая доля флавонолов в комплексе флавоноидов отмечена в виноматериалах из винограда сорта Сира – в среднем 23 %, в остальных виноматериалах значения показателя составляли 9-15 %. Как видно из данных, представленных на рис. 2, виноматериалы, полученные из винограда сортов Бастардо магарачский и Саперави, характеризовались сходным качественным составом флавоноидов – доля компонентов в комплексе увеличивалась в ряду: флавоны – флаван-3-олы – антоцианы.

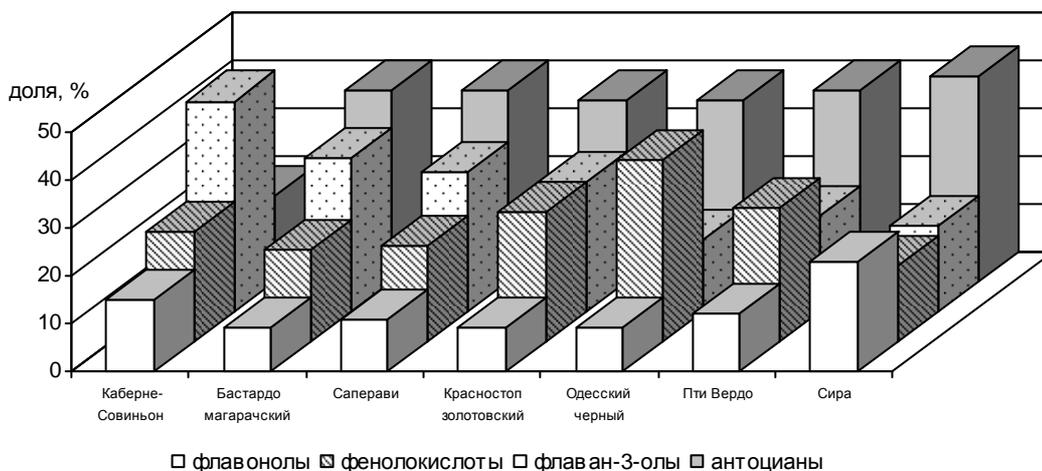


Рис. 2. Соотношение отдельных групп фенольных веществ в фенольном комплексе исследуемых виноматериалов

Среди представителей класса флаван-3-олов в исследуемых виноматериалах были идентифицированы гликозиды мирицетина, кверцетина и кемпферола. Согласно литературным данным, концентрация указанных веществ в молодых красных винах в среднем составляет 50 мг/дм³, выдержанных винах – 10 мг/дм³ [17].

Проведенные исследования установили, что в виноматериалах из винограда сорта Сира концентрация рассматриваемых компонентов в среднем составляет 109 мг/дм^3 , что в 2,8 раза превышает таковую в виноматериалах из других сортов винограда. При этом, во всех случаях в доленом отношении в комплексе флавоноидов преобладали (78-85 %) мирицетин и кверцетин, активные к супероксид радикалу.

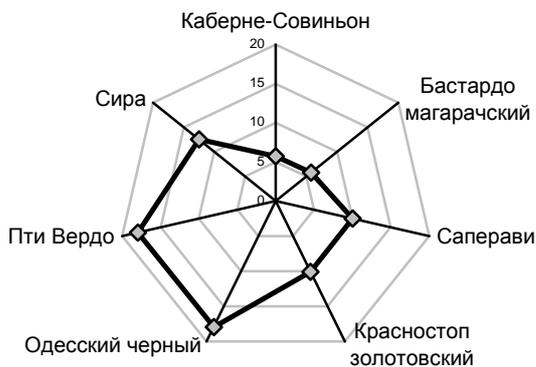
Антоцианы исследуемых виноматериалов представлены гликозилированными формами (3-О-гликозидами, 3-О-(6'-ацетил-гликозидами) и 3-О-(6'-*n* кумароил-гликозидами)) дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина.

Согласно данным, представленным на рис. 3, виноматериалы, полученные из винограда сорта Каберне-Совиньон, характеризовались наименьшим содержанием гликозилированных форм петунидина, пеонидина и мальвидина.

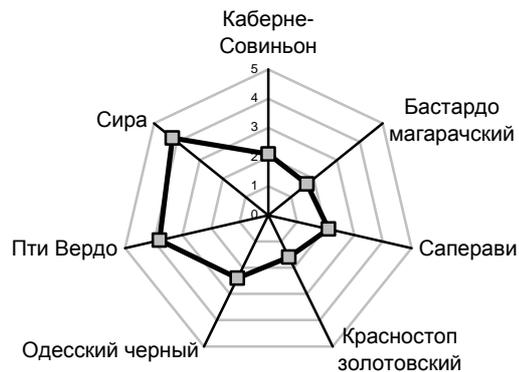
Концентрация гликозилированных форм пеонидина в виноматериалах из винограда сорта Одесский черный в среднем в 3 раза превышала таковую в виноматериалах, полученных из других сортов винограда. Вместе с этим фенольный комплекс виноматериалов из винограда Одесский черный, а также сортов Сира и Пти Вердо отличались высокой (в сравнении с другими виноматериалами) концентрацией гликозилированных форм мальвидина ($156-163 \text{ мг/дм}^3$) и петунидина ($12,3-13,4 \text{ мг/дм}^3$).

Установлено, что концентрация гликозидов цианидина и пеонидина в виноматериалах из разных сортов винограда значительно не отличается и варьирует от $1,7$ до $2,4 \text{ мг/дм}^3$ и от $5,4$ до $10,9 \text{ мг/дм}^3$ соответственно.

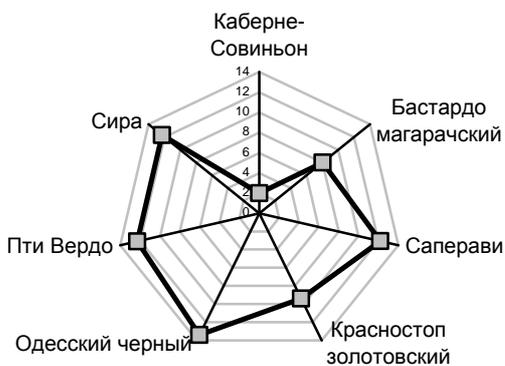
В первом случае исключением явились виноматериалы из винограда сортов Пти Вердо и Сира, массовая концентрация гликозидов цианидина в которых находилась на уровне $3,8-4,1 \text{ мг/дм}^3$; во втором – виноматериалы из винограда сорта Одесский черный, в котором концентрация гликозидов пеонидина составляла $24,8 \text{ мг/дм}^3$.



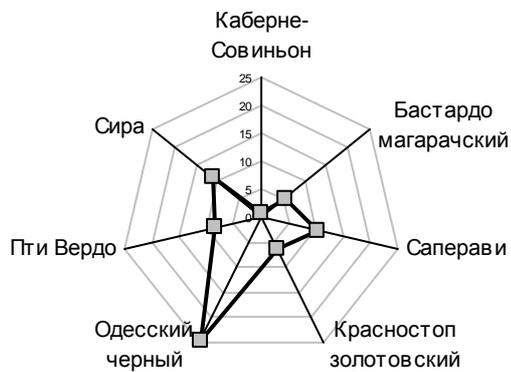
Сумма гликозилированных форм дельфинидина



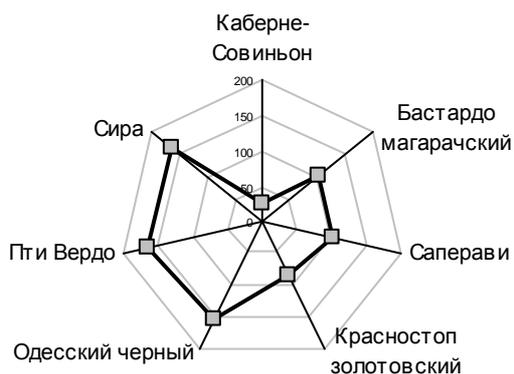
Сумма гликозилированных форм цианидина



Сумма гликозилированных форм петунидина



Сумма гликозилированных форм пеонидина



Сумма гликозилированных форм мальвидина

Рис. 3. Качественный состав и количественное содержание комплекса антоцианов в виноматериалах из разных сортов винограда

Виноматериалы, полученные из винограда сорта Одесский черный, отличались высокой долей (38 %) фенолоксилов в фенольном комплексе, которая в 1,7 раза превышала таковую в виноматериалах из других изученных сортов винограда.

В составе фенолоксилов исследуемых виноматериалов преобладали (54-91 %) гидроксикоричные кислоты, при этом массовая концентрация кафтаровой и каутаровой кислот в виноматериалах варьировала в зависимости от сорта винограда в широком диапазоне – от 21,9 до 129,5 и от 3,5 до 60,6 мг/дм³ соответственно.

Наиболее обогащены данными кислотами виноматериалы из винограда сорта Одесский черный, Пти Вердо и Сира. Виноматериалы, полученные из винограда разных сортов, не отличались по концентрации галловой, сиреневой, а также п-кумаровой кислот, средние значения которой составляли, соответственно, 12,0, 6,7 и 7,8 мг/дм³.

Статистическая обработка полученных экспериментальных данных показала, что по соотношению содержания флаван-3-олов и фенолоксилов в фенольном комплексе исследуемые виноматериалы можно условно разделить на 3 группы:

1-ая – с преобладанием флаван-3-олов;

2-ая – с преобладанием фенолоксилов;

3-я – с приблизительно одинаковым содержанием компонентов рассматриваемых классов.

К первой группе отнесены виноматериалы, полученные из винограда сортов Каберне-Совиньон, Бастардо магарачский и Саперави, доля флаван-3-олов в которых составляла 29-44%, фенолоксилов – 19-23%.

Ко второй группе отнесены виноматериалы из винограда сортов Одесский черный и Пти Вердо (значения показателей варьировали от 15 до 20 % и 28-38 % соответственно).

Третья группа объединяла виноматериалы, полученные из винограда сорта Красностоп золотовский и Сира.

Используя данную разбивку в качестве дискриминантной переменной, нами был проведен дискриминантный анализ, результаты которого представлены на рис. 4.

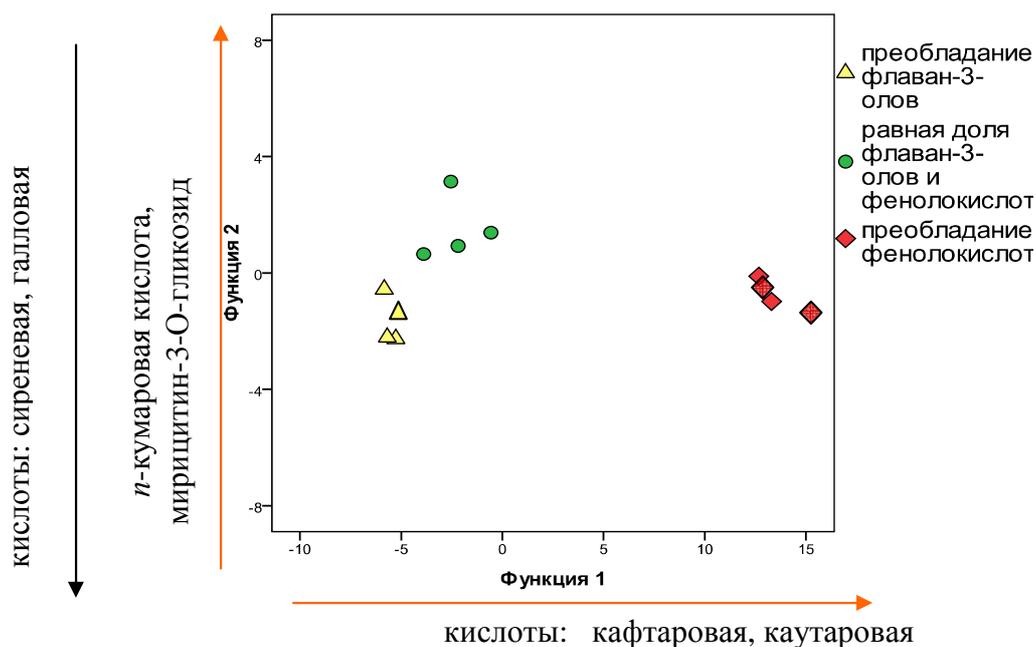


Рис. 4. Диаграмма рассеяния образцов виноматериалов по долевному участию фенолокислот и флаван-3-олов в фенольном комплексе

В сопроводительных надписях осей рис. 4 указаны компоненты фенольного комплекса, дисперсия значений которых совокупно обуславливает полученную диаграмму рассеяния образцов виноматериалов по долевному участию фенолокислот и флаван-3-олов в фенольном комплексе: лямбда Уилкса составляет 0,0003 и при $p < 0,07$. При этом дискриминантная функция 1 на 96,1 % объясняет дисперсию значений показателей, а наибольшее значение имеет дисперсия массовой концентрации кафтаровой и каутаровой кислот.

Так в виноматериалах, в фенольном комплексе которых преобладали флаван-3-олы, концентрация кафтаровой и каутаровой кислот составляла в среднем 26,2 и 5,4 мг/дм³; с преобладанием фенолокислот – 107,8 и 44,4 мг/дм³ и в виноматериалах третьей группы – 37,9 и 11,4 мг/дм³ соответственно.

Учитывая то обстоятельство, что все исследуемые нами виноматериалы были приготовлены по одной технологической схеме и при соблюдении одних и тех же условий и параметров, выявленные различия фенольного комплекса изучаемых виноматериалов могут быть объяснены особенностями фенольного комплекса винограда, обусловленными, в первую очередь, его сортом.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что фенольный комплекс красных сухих виноматериалов из винограда, культивируемого в восточном районе Южнобережной зоны Крыма, в зависимости от сорта винограда значительно отличается по соотношению флаван-3-олов и фенолокислот, а также по концентрации кафтаровой и каутаровой кислот.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий производства новой пищевой, винодельческой и косметической продукции, обогащенной веществами с антиоксидантной активностью виноградного происхождения.

Литература

1. Benthath A., Rusznyak S., Szent-Gyorgy, A Vitamin nature of flavones // Nature. 1936, Vol. 138. – 798 p.
2. J. K. Willcox, S.L. [Ash](#), G. L. [Catignani](#) Antioxidants and prevention of chronic disease// Crit. Rev. Food Sci. Nutr, 2004, Vol. 44, № 4. – P. 275-295.
3. M. A. Soobrattee Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions// Mutat. Res, 2005, Vol. 579, № 1/2. – P. 200-213.

4. D. E. Stevenson Polyphenolic phytochemicals – just antioxidants or much more? / D. E. Stevenson, R. D. Hurst // *Cell. Mol. Life Sci.* – 2007. – Vol. 64, № 22. – P. 2900-2916.

5. E. Middleton, Jr., [Kandaswami C](#), [Theoharides TC](#). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer // *Pharmacol. Rev.* – 2000. – Vol. 52, № 4. – P. 673-751.

6. Костюк, В.А. Биорадикалы и биоантиоксиданты: Монография.– В.А. Костюк, А.И. Потапович. – Мн.: БГУ, 2004. – 174 с.

7. Меньщикова, Е.Б. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине: Е.Б. Меньщикова, В.З. Ланкин, Н.В. Кандалинцева. – lap Lambert Academic Publishing/ Германия, 2012. – 488 с.

8. Хайрулина, В.Р. Экспериментальное и теоретическое исследование антирадикальной активности природных полифенолов: дис. ... канд. хим. наук: спец. 02.00.04 «Физическая химия» / В.Р. Хайрулина. – Уфа, 2005. – 160 с.

9. Медведев, Ю.В. Исследование содержания фенолоксилов в лекарственном и пищевом растительном сырье методом ВЭЖХ: автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук: спец. 14.04.02 «Фармацевтическая химия, фармакогнозия» / Ю.В.Медведев. – Москва, 2010. – 143 с.

10. Ткаченко, О.Б. Научные основы совершенствования технологии белых столовых вин путем регулирования окислительно-восстановительных процессов их производства: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.05 «Технология сахаристых веществ и продуктов брожения» / О.Б. Ткаченко. – Ялта, 2010. – 332 с.

11. I. G. Roussis, I. Lambropoulos, P. Tzimas Protection of volatiles in wine with low sulfur dioxide by caffeic acid or glutathione // *Am. J. Enol. Vitic.* 58:2, 2007. – P. 274-278.

12. I. G. Roussis, K. Soulti, P. Tzimas Inhibition of the decrease of linalool in Muscat wine by phenolic acids // *Food Technol. Biotechnol.* 43 (4), 2005. – С. 389-392.

13. Влияние эколого-географических факторов произрастания винограда на качество вина [Электронный ресурс] / Искусство виноделия в России. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://wine.historic.ru/books/item/f00/s00/z0000013/st009.shtml>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.

14. G. Vinci, Sara Letizia Maria Eramo, I. Nicoletti, D. Restuccia Influence of environmental and technological parameters on phenolic composition in red wine // *J. commodity sci. technol. quality* 2008, 47 (I-IV), – P. 245-266.

15. Технологические правила виноделия. В 2 т. Т. I. Общие положения. Тихие вина. / Под ред. Г.Г. Валуйко, В.А. Загоруйко. – Симферополь: Таврида, 2006. – 487 с.

16. Зайцев, Г.П. Полифенольные биологически активные компоненты красного сухого винограда сорта Каберне-Совиньон и пищевого концентрата «Эноант» / Г.П. Зайцев, Л.И. Катрич, Ю.А. Огай // *Магарач «Виноградарство и виноделие»*, №3, 2010. – С. 25-27.

17. Singleton VL (1992). In: Hemingway, R.W. (ed.), *Plant Polyphenols-Synthesis, Properties, and Significance*. Plenum Press 1992 p.859.