

БИОВАЛОРИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ВИНОДЕЛИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ С ПОВЫШЕННОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Курильцева А.С.¹, Михайлов С.В.¹, канд. с.-х. наук, доцент

Гришин Ю.В.²

¹Агротехнологическая академия ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»
(Симферополь, Россия)

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Всероссийский национальный научно-исследовательский институт
виноградарства и виноделия «Магарач» РАН»

(Ялта, Россия)

grishin.iurij2010@mail.ru

Реферат. Биофлавоноиды винограда и продуктов его переработки обладают ценными биологическими свойствами, в значительной степени определяющими биологическую активность виноградных вин. Уровень их содержания в белых винах зависит от многих факторов, в том числе: сорта и культуры возделывания винограда, климатических условий произрастания и способа переработки. В статье представлены практические результаты внесения семян винограда белых сортов, являющихся отходами производства белых столовых вин традиционным способом «по-белому», на фенольный состав сусла, находящегося на разных стадиях сбраживания сахаров – 1/3 и полного сбраживания. Работа направлена на создание качественно нового вида винопродукции с повышенной биологической активностью, на основе более полного использования ценных природных соединений отходов виноделия. Внедрение технологий биовалоризации отходов виноделия позволит получить пищевую продукцию функциональной направленности с добавленной стоимостью.

Ключевые слова: фенольные соединения, семена винограда, биофлавоноиды, флаван-3-олы, флавоны, оксикоричные кислоты, оксibenзойные кислоты

Summary. Bioflavonoids of grapes and their processed products have valuable biological properties that largely determine the biological activity of grape wines. The level of their content in white wines depends on many factors, including: the variety and culture of cultivation of grapes, climatic conditions of growth and the method of processing. The article presents the practical results of the influence of applying the seeds of white grape varieties, which are waste products of the production of white table wines in the traditional way "by white", on the phenolic composition of the must, which is at different stages of sugar fermentation – 1/3 and full fermentation. The work is aimed at creating a qualitatively new type of wine products with increased biological activity, based on more complete application of valuable natural compounds of wine waste. The introduction of technologies for bio-valorization of wine waste will make it possible to obtain functional food products with added value.

Key words: phenolic compounds, grape seeds, bioflavonoids, flavan-3-ols, flavones, hydroxycinnamic acids, hydroxybenzoic acids

Введение. Биовалоризационный подход к глубокой переработке пищевого сырья строится на принципах безотходного производства: продукты переработки либо возвращаются в производственный цикл, либо используются в других отраслях, в том числе в сельскохозяйственном производстве [1-4]. Внедрение таких технологических схем позволит с одной стороны получить новые виды пищевой продукции функциональной направленности, обладающие не только высокими вкусовыми качествами, но и проявляющие высокую биологическую активность, с другой – снизить количество отходов виноделия. Согласно литературным данным, в результате применения традиционной

технологии переработки винограда белых технических сортов «по-белому» из 100 кг винограда неиспользованными в виноделии остаются в среднем 3,0 кг виноградных семян [5].

Фенольные соединения, являясь жизненно важным ресурсом, самостоятельно не синтезируются в организме человека и поступают в него исключительно с пищей растительного происхождения. В организме человека фенольные соединения, в том числе биофлавоноиды, участвуют в регулировании большого числа процессов. Твёрдые элементы грозди содержат большое количество природных антиоксидантов, проявляющих противовоспалительные, антиаллергенные, антиканцерогенные свойства. Полифенолы винограда в основном содержатся в семенах (60 % от суммы фенольных соединений), в кожице (30 %) и в меньшей степени в мякоти и гребнях (10 %). Профессором Загайко А.Л. было экспериментально доказано, что полифенольные комплексы из семян винограда в условиях острого нейрогенного стресса проявляют высокую антиоксидантную активность, гепатопротекторные свойства и антиульцерогенную активность. Исследование изоэффективной концентрации полифенольного комплекса семян винограда сортов Ркацители и Каберне-Совиньон показало, что эта концентрация для Ркацители составила – 302,4 мкг/мл, а для Каберне-Совиньон – 300,0 мкг/мл. Процианидины олигомерных и полимерных форм принадлежат к группе соединений, которые в настоящее время изучены недостаточно, поэтому изучение этого класса фенольных соединений представляет особый интерес. В литературе имеются данные о биологической активности процианидинов. Они способны ингибировать рост раковых клеток, угнетать процессы, связанные с образованием холестерина, подавлять активность ферментов, участвующих в воспалительных процессах [6].

Зарубежными учёными в настоящее время ведутся исследования по созданию технологии биоvalorизации отходов виноделия и производству из винограда красных сортов винопродукции с добавленной стоимостью [7-11].

При этом в нашей стране практически не проводятся исследования по разработке технологий производства винопродукции, высокая биологическая ценность которых достигается за счёт применения отходов виноделия. В рамках выполнения Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года создаются условия для развития и внедрения технологий глубокой переработки пищевого сырья и эффективного снижения количества отходов пищевой промышленности [12]. Поэтому исследование влияния технологии глубокой переработки винограда на компонентный состав полученной винопродукции является актуальным.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являлись образцы виноматериалов из винограда белого технического сорта Ркацители, выращенного в условиях западно-предгорной виноградо-винодельческой зоны Республики Крым. Исследуемые образцы виноматериалов были получены микровиноделием, контролем послужил виноматериал, приготовленный с использованием традиционного технологического способа «по-белому». Опытные образцы (опыт 1 и опыт 2) были получены по двум технологическим схемам.

Технологическая схема опыта 1: Дробление винограда с гребнеотделением → отделение сусла-самотёка и фракции первого давления → сульфитация сусла → добавление ЧКД → внесение виноградных семян в количестве 100 г/л сусла на стадии сбраживания 1/3 сахаров → брожение с семенами 24 часа → декантирование с семян → дображивание → осветление;

Технологическая схема опыта 2: Дробление винограда с гребнеотделением → отделение сусла-самотёка и фракции первого давления → сульфитация сусла → добавление

ЧКД → внесение виноградных семян в количестве 100 г/л сусла в сбродивший виноматериал → настаивание с семенами 24 часа → декантирование с семян → осветление.

Отбор проб виноматериалов осуществляли по ГОСТ 31730-2012 «Продукция винодельческая. Правила приёмки и методы отбора проб». Основные физико-химические показатели образцов столовых белых виноматериалов определяли стандартизированными и принятыми в виноделии методами анализа. Качественный и количественный состав фенольных веществ в объектах исследования определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографической системы Agilent Technologies (модель 1100, США) с диодно-матричным детектором. Для разделения веществ полифенольной природы использовали хроматографическую колонку Zorbax SB-C18 размером 2,1×150 мм, заполненную силикагелем с привитой октадецилсилильной фазой с размером частиц сорбента 3,5 мкм. Хроматографирование проводили в градиентном режиме. В состав элюента входили 0,6 % водный раствор трифторуксусной кислоты и метанол. Скорость потока элюента – 0,25 мл/мин, объём вводимой пробы – 1 мкл. Идентификацию компонентов производили путём сравнения спектральных характеристик и времени удерживания со стандартными образцами. Расчёт количественного содержания индивидуальных компонентов производили с использованием калибровочных графиков зависимости площади пика от концентрации вещества, построенных по растворам индивидуальных веществ. В качестве стандартов использовали галловую кислоту, кофейную кислоту, (+)-D-катехин, кверцетин дигидрат, изокверцитрин (Fluka Chemie AG, Швейцария) и (-)-эпикатехин, сиреневую кислоту фирмы (Sigma Aldrich, Швейцария). Все определения проводили в трёх повторностях. Результаты исследований обрабатывали стандартными методами математической статистики. Стандартное отклонение результатов измерений не превышало 5 %.

Обсуждение результатов. Основные химико-технологические показатели контрольного и экспериментальных образцов столовых белых виноматериалов, приготовленных различными технологическими схемами, соответствовали ГОСТ 32030-2013 «Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия».

Анализ полученных данных (табл.) показал, что идентифицированный компонентный состав фенольных соединений столовых виноматериалов из винограда белого технического сорта Ркацители, полученных с применением различных способов переработки (традиционного способа «по-белому» и способов, основанных на внесении семян винограда в различные стадии процесса брожения виноградного сусла) состоит из мономерных форм – флавонов, флаван-3-олов, оксибензойных и оксикоричных кислот, а также из стильбенов, и олигомерных и полимерных процианидинов.

При этом способ переработки винограда белых технических сортов с использованием виноградных семян позволяет получить более высокое содержание фенольных веществ различных форм, чем в традиционном способе переработки винограда «по-белому» (контроль). Отличие мономерных форм фенольных соединений виноматериала из винограда сорта Ркацители, полученного традиционным способом «по-белому» (контроль) состоит в отсутствии в его фенольном профиле кверцетина и п-кумаровой кислоты. Установлено, что добавление виноградных семян в количестве 100 г/дм³ в сусло на стадии сбраживания 1/3 от исходного значения сахаров и брожение с ними в течение 24 часов увеличивает массовую концентрацию мономерных форм фенольных веществ в 6,5 раза, в то время как 24-часовое настаивание полностью сбродившего сусла Ркацители с эквивалентным количеством семян – в 6,8 раза по сравнению с традиционным способом «по-белому».

Таблица – Фенольный состав белых столовых виноматериалов

Массовая концентрация, мг/дм ³		Контроль, «по-белому»	Опыт 1	Опыт 2
Флавоны	Кверцетин	-	0,40	1,10
	Кверцетин-3-о-гликозид	0,20	2,00	4,30
Флаван-3-олы	(+)-D-катехин	13,20	141,90	143,40
	(-)-эпикатехин	1,50	82,00	87,80
Оксибензойные кислоты	Галловая кислота	1,10	22,20	23,70
	Сиреневая кислота	0,20	4,80	6,60
Оксикоричные кислоты	Каутаровая кислота	6,70	7,10	7,80
	Кафтаровая кислота	20,60	22,90	23,20
	п-кумаровая кислота	-	0,30	0,60
Стильбены	<i>Транс</i> -ресвератрол	0,07	0,09	0,13
Процианидины	Олигомеры	259,00	677,00	634,00
	Полимеры	375,00	4736,00	5129,00

Во всех виноматериалах были идентифицированы олигомерные и полимерные процианидины и *транс*-ресвератрол. Сумма процианидинов составляет основную массу фенольных веществ, причём наибольшее содержание наблюдается в опытном образце белого столового виноматериала (опыт 2), в котором значение массовой концентрации суммы олигомерных и полимерных процианидинов в 9,0 раз превысила величину данного показателя в контроле. Экспериментальные образцы белых столовых виноматериалов характеризовались в 1,3 (опыт 1) и 1,9 раза (опыт 2) более высоким значением массовой концентрации представителя группы стильбеновых соединений – *транс*-ресвератрола, по сравнению с контрольным виноматериалом, приготовленным традиционным способом «по-белому», исключая контакт суслу с твёрдыми частями виноградной ягоды.

Согласно табличным данным мономерный фенольный состав виноматериалов, приготовленных по общепринятой технологии для получения белых вин, представлен, в основном, оксикоричными кислотами (63 %), а в виноматериалах, полученных путём сбраживания суслу и настаивания виноматериала с семенами, представлен флаван-3-олами (77-79 %).

Выводы. Идентифицированный фенольный состав белых столовых виноматериалов, полученных из винограда сорта Ркацители с применением различных технологических режимов (традиционного способа «по-белому» и внесением в бродящее и сброженное суслу

виноградных семян) состоит из флавонов, флаван-3-олов, оксикоричных и оксibenзойных кислот, стильбенов; олигомерных и полимерных процианидинов.

Показано, что 24-часовое настаивание виноматериала Ркацители с семенами позволяет повысить значение массовой концентрации мономерных форм фенольных соединений в 6,8 раза, а полимерных – в 9,0 раза по сравнению с традиционным способом «по-белому».

В результате исследований выявлено, что включение в технологию производства белых столовых вин виноградных семян, позволяет в 1,9 раза повысить в них содержание *транс*-ресвератрола, проявляющего высокую противораковую активность.

Технология переработки винограда белых сортов, включающая в себя 24-часовое настаивание виноматериала с семенами, рекомендуется для получения высококачественной винодельческой продукции функциональной направленности, обогащенной биологически активными соединениями.

Литература

1. Muhlack R.A., Potumarthi R., Jeffery D.W. Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added products // *Waste Manag.* 2017. V. 72. P. 99-118.
2. Rani J., Yadav J., Rautela A., Kumar S. Biovalorization of winery industry waste to produce value-added products // *Biovalorisation of wastes to renewable chemistry and biofuels.* 2020. P. 63-85.
3. Rivera O.M.P., Leos M.D.S., Solis V.E., Dominguez J.M. Recent trends on the valorization of winemaking industry wastes // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2021. V. 27: 100415
4. Silva A., Silva V., Igrejas G., Gaivao I., Aires A., Klibi N., Dapkevicius M. de L.E., Valentao P., Falco V., Poeta P. Valorization of winemaking by-products as a novel source of antibacterial properties: new strategies to fight antibiotic resistance // *Molecules.* 2021. V. 26. № 8: 2331.
5. Справочник по виноделию / под ред. Г.Г. Валуйко. М.: Агропромиздат, 1985. 447с.
6. Биологически активные вещества винограда и здоровье / А.Л. Загайко [и др.]. Харьков: Издательство «Форт», 2012. 404 с.
7. Gordillo B., Rivero F.J., Jara-Palacios M.J., González-Miret M.L., Heredia F.J. Impact of a double post-fermentative maceration with ripe and overripe seeds on the phenolic composition and color stability of Syrah red wines from warm climate // *Food Chem.* 2021. V.346:128919.
8. Rivero F.J., Jara-Palacios M.J., Gordillo B., Heredia F.J., González-Miret M.L. Impact of a post-fermentative maceration with overripe seeds on the color stability of red wines // *Food Chem.* 2019. V. 272. P. 329-336.
9. Alcalde-Eon C., Ferreras-Charro R., Ferrer-Gallego R., Rivero F.J., Heredia F.J., Escribano-Bailón M.T. Monitoring the effects and side-effects on wine colour and flavonoid composition of the combined post-fermentative additions of seeds and mannoproteins // *Food Res Int.* 2019. V. 126:108650.
10. Jara-Palacios M.J., Hernanz D., Escudero-Gilete M.L., Heredia F.J. The Use of Grape Seed Byproducts Rich in Flavonoids to Improve the Antioxidant Potential of Red Wines // *Molecules.* 2016. V. 21. № 11:1526.
11. Cejudo-Bastante M.J., Rodríguez-Morgado B., Jara-Palacios M.J., Rivas-Gonzalo J.C., Parrado J., Heredia F.J. Pre-fermentative addition of an enzymatic grape seed hydrolysate in warm climate winemaking. Effect on the differential colorimetry, copigmentation and polyphenolic profiles // *Food Chem.* 2016. V. 209. P. 348-57.
12. Стратегия повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года (утв. распоряжением Правительства РФ от 29 июня 2016 г. № 1364-р) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.garant.ru/> – Заглавие с экрана – (дата обращения: 16.06.2021).