

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология, химия. Том 2 (68). 2016. № 3. С. 76–82.

УДК 663.253.2: 547.477

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВИНМАТЕРИАЛЕ ИЗ ВИНОГРАДА СОРТА КАБЕРНЕ-СОВИньОН

Аристова Н. И.¹, Черноусова И. В.¹, Панов Д. А.², Лутков И. П.¹, Зайцев Г. П.¹

*¹Государственное бюджетное учреждение Республики Крым «ННИИВиВ “Магарач”»,
Ялта,*

Республика Крым, Россия

*²Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный
университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия*

E-mail: akademik_n@mail.ru

Определен компонентный состав столовых винматериалов из красного сорта винограда Каберне-Совиньон, выращенного в условиях различных зон виноградарства Республики Крым. Изучение проводилось методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной эмиссионной спектрометрии.

Ключевые слова: винматериал, антоцианы, процианидины, ионы металлов, высокоэффективная жидкостная хроматография, атомно-абсорбционная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно лечебное действие вина на здоровье человека, обусловленное наличием полифенольного комплекса (ПК), содержание которого особенно значительно в красных винах [1–3]. В связи с этим в настоящее время отмечен большой спрос на высококачественную биологически ценную продукцию с уникальными вкусовыми, ароматическими и энетерапевтическими свойствами [4]. Кроме того, для потребителя пищевая ценность вина заключается в наличии в нем биологически активных веществ, витаминов и микроэлементов, которые оказывают на организм человека полезное физиологическое действие [3]. Согласно данным авторов [5–7], содержание минеральных веществ в винах зависит от сорта винограда, места его произрастания, степени зрелости, климатических условий, состава почвы, агротехники, технологии переработки. Поэтому исследование влияния виноградарской зоны произрастания винограда на накопление в нем биологически активных, минеральных и других полезных веществ в условиях Крыма является актуальным.

Целью работы явилось определение компонентного состава групп фенольных и минеральных веществ в столовых винматериалах из красного сорта винограда

Каберне-Совиньон, выращенного в условиях различных зон виноградарства Республики Крым, с помощью современных методов анализа: высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследований были столовые виноматериалы, полученные в условиях микровиноделия из технического красного сорта винограда Каберне-Совиньон, произрастающего в различных зонах виноградарства Крыма: Центральная, Юго-Восточная прибрежная, Южнобережная, Западно-прибрежная и Западная предгорно-прибрежная.

Образцы виноматериалов готовили в условиях микровиноделия по «красному способу» – согласно методическим рекомендациям [8, 9]. Физико-химические показатели виноматериала определялись стандартизированными и принятыми в виноделии методами [10, 11]. Качественный и количественный состав фенольных веществ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографической системы Agilent Technologies (модель 1100) с диодно-матричным детектором по методикам [12]. 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. Для антоцианов хроматограммы регистрировали при длине волны 525 нм. Идентификацию компонентов производили по их времени удерживания. Расчет количественного содержания индивидуальных компонентов производили с использованием калибровочных графиков зависимости площади пика от концентрации вещества, построенных по растворам индивидуальных веществ. Все определения проводили в трех повторностях. Результаты определений обрабатывали стандартными методами математической статистики.

Массовую концентрацию магния, калия, натрия и кальция в виноматериале определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра марки С-115-М1 в следующих диапазонах: магний – 40–250 мг/дм³, калий – 100–2000 мг/дм³, натрий – 0–2000 мг/дм³, кальций – 20–250 мг/дм³ [11]. Массовую концентрацию меди, железа и цинка в исследуемом образце определяли атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 30178 [13] в следующем диапазоне – 0–5 мг/дм³. Определение железа, меди и цинка проводили с предварительной минерализацией объекта методом сухого озоления; магний, калий и натрий определяли непосредственно в разбавленном образце – методом пламенной эмиссионной спектроскопии. Кальций же определяли в разбавленном образце после добавления спектрального буферного раствора.

Массовую концентрацию определяемых веществ в разбавленном образце находили по калибровочному графику. По оси абсцисс откладывали массовую концентрацию исследуемых веществ в стандартных растворах (мг/дм³), а по оси ординат – соответствующее значение абсорбции (эмиссии). Массовую концентрацию (М) магния, кальция, калия и натрия в исследуемых образцах

рассчитывали по формуле: $M = C \times K$, где C – массовая концентрация, найденная по калибровочному графику, мг/дм³; K – коэффициент разбавления (для магния и натрия – 100, для калия – 500, для кальция – 25).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах столовых виноматериалов из винограда красного сорта Каберне-Совиньон, приготовленных «по красному способу», основные химико-технологические показатели соответствовали ГОСТ Р 52523-2006 [14]. В результате исследования виноматериалов были идентифицированы фенольные соединения следующих групп: антоцианы, процианидины (олигомерные и полимерные), установлено общее содержание фенольных веществ (ФВ). Определены массовые концентрации катионов металлов: калия, кальция, натрия, магния, железа, меди и цинка.

В таблице представлены значения массовых концентраций идентифицированных отдельных соединений полифенолов и катионов металлов в виноматериале из красного технического сорта винограда различных зон виноградарства Республики Крым.

Таблица
Определение компонентного состава фенольных и минеральных веществ
столового виноматериала красного сорта винограда Каберне-Совиньон в
различных районах Республики Крым

Определяемые вещества	Зона произрастания винограда				
	Центральная	Юго-Восточная прибрежная	Южно-бережная	Западно-прибрежная	Западная предгорно-прибрежная
	Массовая концентрация, мг/дм ³				
Калий	604	1127	851	633	546
Кальций	66	54	89	87	54
Натрий	12	36	12	14	9
Магний	75	97	97	102	61
Железо	2,40	4,02	2,72	2,19	0,83
Медь	0,08	0,13	0,17	0,04	0,05
Цинк	0,36	0,47	0,34	0,24	0,05
Антоцианы	168	96,5	113	54,2	71
Олигомерные процианидины	185	247	201	158	103
Полимерные процианидины	1400	3074	3737	2978	1445
Фенольные вещества (ФВ)	1817	3716	4329	3387	1734

Наибольшее количество антоцианов в исследуемых образцах виноматериалов из винограда сорта Каберне-Совиньон достигло в Центральной ($168 \text{ мг/дм}^3 - 9,20\%$ ФВ), Южнобережной ($113 \text{ мг/дм}^3 - 2,60\%$ ФВ) и в Юго-Восточной прибрежной зонах ($96,5 \text{ мг/дм}^3 - 2,60\%$ ФВ), что в 2–3 раза больше по сравнению с Западной предгорно-прибрежной и Западно-прибрежной.

Идентифицированные процианидины (олигомерные, полимерные), являются сильнейшими антиоксидантами, превосходящими по активности витамины Е и С [16]. Известно, что олигомерные процианидины проникая в кровь, замедляют окисление липопротеидов плазмы крови, предупреждая сердечно-сосудистые заболевания, препятствуют развитию атеросклероза [1, 16]. Наибольшее содержание полимерных процианидинов и фенольных веществ отмечено в образцах виноматериала Прибрежных зон виноградарства Крыма (Южнобережной, Юго-Восточной прибрежной и Западно-прибрежной) – от 2978 до 3737 мг/дм^3 , фенольные вещества – от 3387 до 4329 мг/дм^3 . Обнаруженные процианидины (до $90,0\%$ ФВ), составляют основную часть полифенолов виноматериала из винограда сорта Каберне-Совиньон (Южнобережная зона), олигомерные процианидины составляют $4,60\%$ ФВ. Полифенолы оказывают оздоровительное воздействие, приводящее к подавлению воспалительных процессов в организме, а также способствуют усвоению аскорбиновой кислоты в организме человека и обладают Р-витаминной активностью [1].

Согласно данным таблицы, наибольшее содержание катионов калия содержится в виноматериалах Юго-Восточной прибрежной и Южнобережной зонах, что составляет соответственно – 1127 и 851 мг/дм^3 . Катионы калия участвуют в регуляции возбудимости мышц, прежде всего сердечной мышцы, поддерживают осмотическое давление в крови, принимают участие в транспортировке различных веществ в клетку, обеспечивая этим ее функционирование, участвуют в регуляции кислотно-щелочного равновесия в крови и других органах, активируют ферменты при синтезе коллагена. Наибольшее количество катионов магния обнаружено в виноматериалах: Западно-прибрежной (102 мг/дм^3), Юго-Восточной прибрежной (97 мг/дм^3) и Южнобережной зонах (97 мг/дм^3). Магний является необходимой составной частью всех клеток и тканей, участвуя вместе с ионами других элементов в сохранении ионного равновесия жидких сред организма; входит в состав около 300 ферментов, обладает спазмолитическим и сосудорасширяющим свойствами. В виноматериалах Южнобережной зоны (89 мг/дм^3) и Западно-прибрежной зоны (87 мг/дм^3) определено наибольшее количество катионов кальция, участвующих во всех жизненных процессах организма (например, в процессах свертываемости крови). В виноматериалах Юго-Восточной прибрежной зоны обнаружено до 36 мг/дм^3 натрия, что объясняется расположением виноградников вблизи моря. Натрий участвует в регуляции осмотического давления, обмена веществ, в поддержке щелочно-кислотного равновесия, выполняет важную роль в регуляции функции сердечной и скелетных мышц. Содержание катионов железа, меди и цинка соответствует требованиям нормативной документации [14, 17].

На основании проведенных исследований установлено, что виноматериалы из красного сорта винограда Каберне-Совиньон различных виноградарских зон Крыма

пригодны для приготовления вин и специализированной продукции, являющейся ценным источником биологически активных и минеральных веществ, полезных для организма человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отмечено высокое содержание полимерных процианидинов и фенольных веществ в образцах виноматериалов, полученных из винограда сорта Каберне-Совиньон, произрастающего в Прибрежных зонах Крыма (Южнобережной, Юго-Восточной прибрежной, Западно-прибрежной).
2. Концентрации катионов металлов в исследуемых виноматериалах находятся в пределах: калия – 546–1127 мг/дм³; кальция – 54–89 мг/дм³; магния – 61–102 мг/дм³; натрия – 9–36 мг/дм³.
3. Данные компонентного состава фенольных соединений и минеральных веществ виноматериалов из красного винограда Каберне-Совиньон позволяют рекомендовать его для получения высококачественных красных вин и пищевых продуктов переработки винограда, обогащенных минеральными и биологически активными веществами фенольной природы с антиоксидантными свойствами.

Список литературы

1. Vinson J. A. Beneficial effects of a novel IH636 grape seed proanthocyanidin extract and a niacin-bound chromium in a hamster atherosclerosis model / J. A. Vinson, M. A. Mandarano, D. L. Shuta, M. Bagchi, D. Bagchi // *Molecular and Cellular Biochemistry*. – 2002. – 240. – P. 99–103.
2. King P. J. Structure-activity relationships analogues of the and dicaffeoyltartaric acids as potent inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 integrase and replication / P. J. King, G. Ma, W. Miao Q. Jia [et al.] // *J. Med. Chem.* – 1999. – 42. – P. 497–509.
3. Валуйко Г. Г. Вино и здоровье / Г. Г. Валуйко. – Симферополь: ООО ДИАЙПИ, 2007. – 160 с.
4. Дергунов А. В. Влияние особенностей новых сортов винограда на биохимический состав и качество вин / А. В. Дергунов // *Виноградарство и виноделие*: Сб. научных трудов ГБУ ННИИВиВ «Магарач». – Ялта. – 2015. – Том XLV. – С. 75–79.
5. Валуйко Г. Г. Стабилизация виноградных вин / Г. Г. Валуйко, В. И. Зинченко, Н. А. Мехузла. – Изд. 3-е, доп. – Симферополь: Таврида, 2002. – 208 с.
6. Кишковский З. Н. Химия вина / З. Н. Кишковский, И. М. Скурихин – изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.
7. Макаров А. С. Исследование динамики катионного состава в виноматериалах для игристых вин, выработанных из новых сортов винограда селекции НИВиВ «Магарач» / А. С. Макаров, И. П. Лутков, Т. Р. Шалимова [и др.] // *Магарач. Виноградарство и виноделие*. – 2012. – № 2. – С. 30–32.
8. Валуйко Г. Г. Методические рекомендации по технологической оценке сортов винограда для виноделия / Г. Г. Валуйко, Е. П. Шольц, Л. П. Трошин. – ВНИИВиВ «Магарач», 1983. – 72 с.
9. Справочник по виноделию / [Под ред. Г. Г. Валуйко, В. Т. Косюры] (Изд. 3-е, перераб. и доп.). – Симферополь: Таврида. – 2005. – 588 с.
10. Аристова Н. И. Методики выполнения измерений физико-химических показателей для контроля качества винопродукции / Н. И. Аристова // «Магарач»: Виноградарство и виноделие. – 2014. – № 4. – С. 36–39.
11. Методы теххимического и микробиологического контроля в виноделии / [Под ред. Гержиковой В. Г.] – Симферополь: Таврида, 2009. – 304 с.
12. Р 4.1. 1672-03 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 184 с.

13. ГОСТ 30178 – 96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997.
14. ГОСТ Р 52523-2006 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 8 с.
15. Энциклопедия виноградарства в 3-х томах // [Гл. ред А. И. Тимуш]. – Кишинев: Молд. сов. энциклопедия, 1986. – Т. 1. – 512 с.
16. Bagchi D. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention / D. Bagchi, M. Bagchi, S. J. Stohs, D. K. Das [et al.] // *Toxicology*. – 2000. – 148. – P. 187–197.
17. СанПин 2.3.2.1078-2001 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. – М.: Утв. гл. сан. врачом РФ – С. 3–12.

DETERMINATION OF PHENOLIC AND MINERAL SUBSTANCES IN WINE MATERIAL FROM CABERNET SAUVIGNON GRAPE GRAPES

Aristova N. I.¹, Chernousova I. V.¹, Panov D. A.², Lutkov I. P.¹, Zaytsev G. P.¹

¹*Government-Financed Establishment of the Republic of the Crimea “National Research Institute for Vine and Wine “Magarach”, Crimea, Russia*

²*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia*

E-mail: akademik_n@mail.ru

Medical impact of red wines on health of the person, thanks to features of polyphenolic compounds is widely known. Besides, for the consumer nutrition value of wine consists and available in it biologically active agents, vitamins and minerals which have useful physiological effect on a human body. The purpose of work was determination of structure of groups of phenolic and mineral substances of table wine materials of a red grade of grapes of “Cabernet Sauvignon” which is grown up in the conditions of various zones of wine growing of the Crimea Republic by means of modern methods of analysis: high-performance liquid chromatography (HPLC) and atomic absorption spectroscopy.

In samples of the table wine materials prepared "in a red way for a method" the main chemical and technological indicators corresponded to GOST P 52523-2006. As a result of a research of wine material phenolic substances of the following groups were identified: anthocyanins, procyanidins (oligomeric and polymeric). The identified procyanidins, are the strongest antioxidants exceeding vitamin E and C on activity. The greatest content of polymeric procyanidins and phenolic substances is noted in samples of wine material of Coastal zones of wine growing of the Crimea. The bank of phenolic substances is established. Mass concentrations of cations of metals are determined: potassium, calcium, sodium, magnesium, iron, copper and zinc.

Data of phenolic and mineral component composition of wine materials from red grapes of “Cabernet Sauvignon” allow recommending it for receipt of the high-quality red wines and foodstuff of conversion of grapes enriched with mineral, biologically active agents of the phenolic nature with antioxidant properties.

Keywords: wine material, anthocyanins, procyanidins, metal ions, high-performance liquid chromatography, atomic absorption spectroscopy.

References

1. Vinson J. A., Mandarano M. A., Shuta D. L., Bagchi M., Bagchi D. Beneficial effects of a novel IH636 grape seed proanthocyanidin extract and a niacin-bound chromium in a hamster atherosclerosis model, *Molecular and Cellular Biochemistry*, **240**, 99 (2002).
2. King P. J., Ma G., Miao W., Jia Q. Structure-activity relationships analogues of the and dicaffeoyltartaric acids as potent inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 integrase and replication, *J.Med.Chem*, **42**, 497 (1999).
3. Valuiko G. G. *Wine and Health*, 160 p. (OOO DI AI PI, Simferopol, 2007). (in Russ.)
4. Dergunov A. V. The influence of new red grape varieties on the biochemical composition and quality of wines, *Viticulture and Winemaking* (GBU NIViV "Magarach", Yalta, 2015), p. 75. (in Russ.)
5. Valuiko G. G., Zinchenko V. I., Mekhuzla N. A. *The stabilization of wines*, 208 p. ("Tavrida", Simferopol, 2002). (in Russ.)
6. Kishkovsky Z. N., Skurihin I. M. *Wine Chemistry*, 254 p. (Agropromizdat, Moscow, 1988). (in Russ.)
7. Makarov A. S., Lutkov I. P., Shalimov T. R., Investigation of the dynamics of a cationic composition in wine materials for sparkling wines, produced from grapes of new selection NIViV "Magarach" , *Magarach. Viticulture and winemaking*, **2**, 30 (2012). (in Russ.)
8. Valuiko G. G., Scholz E. P., Troshin L. P. *Guidelines on the assessment process grapes for winemaking*, 72 p. (GBU NIViV "Magarach", Yalta, 1983). (in Russ.)
9. Valuiko G. G., Kosyura V. T. *Guide of Wine*, 588 p. (Tavrida, Simferopol, 2005). (in Russ.)
10. Aristova N. I. Techniques for the measurement of physical and chemical parameters for the quality control of wine products, *"Magarach": viticulture and winemaking*, **4**, 369 (2014). (in Russ.)
11. Gerzhikova V. G. *Methods technochemical and microbiological control in winemaking*, 304 p. (Tavrida, Simferopol, 2009). (in Russ.)
12. *P 4.1. 1672-03 Quality control methods Manual and safety of biologically active additives to food*, 184 p. (Federal Center gossanepidemnadzora Russian Ministry of Health, Moscow, 2004). (in Russ.)
13. *GOST 30178 – 96 Raw materials and food products. Atomic absorption method for determination of toxic elements*, (PKI Publishing House of Standards, Moscow, 1997). (in Russ.)
14. *GOST R 52523-2006 dining and wine Dinner Wines. General specifications*, 8 p. (Standartinform, Moscow, 2007). (in Russ.)
15. Timush A. I. *Encyclopedia of viticulture. V. 1*, 512 p. (Mold. Owls. Encyclopedia, Kishinev, 1986). (in Russ.)
16. Bagchi D., Bagchi M., Stohs S. J., Das D. K. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance n guman health and disease prevention, *Toxicology*, **148**, 87 (2000).
17. SanPin 2.3.2.1078-2001 Hygienic requirements for safety and nutritional value of foods, *Approved Gl.san.vrachom RF*, 3 (2001). (in Russ.)