

Полифенолы выжимки и лозы винограда, качественный и количественный состав

Черноусова И.В.^{1✉}, Зайцев Г.П.¹, Жилиякова Т.А.¹, Гришин Ю.В.¹, Мосолкова В.Е.¹,
Соловьева Л.М.¹, Огай Ю.А.²

¹ Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН, Россия, Республика Крым, 298600, г. Ялта, ул. Кирова, 31;

² ООО «РЕССФУД», Россия, Республика Крым, 298612, г. Ялта, ул. Макаренко 15/3
✉cheminnal@mail.ru

Аннотация. В работе экспериментально оценены этанольные экстракты выжимки винограда красных сортов и спиртовые экстракты из лозы винограда белых и красных сортов по количественному и качественному составу полифенолов - основных функциональных ингредиентов биологической активности продуктов переработки винограда. Анализ полученных данных показывает, что в этанольных экстрактах выжимки винограда сортов Каберне-Совиньон, Пино нуар, Антей магарачский, Мальбек, Саперави, Бастардо магарачский, Мускат гамбургский представлен весь спектр полифенолов, свойственный красным виноградным винам (антоцианы, флавоны, флаван-3-олы, оксикоричные, оксibenзойные кислоты, олигомерные и полимерные проантоцианидины), при этом количественное содержание полифенолов кратно превосходит их концентрацию в вине. В этанольных экстрактах лозы винограда сортов Цитронный Магарача, Алиготе, Ркацители, Бастардо магарачский, Каберне-Совиньон обнаружены стильбеновые вещества, которые составляют от 9,2 до 28,1 % от суммы всех фенольных веществ. В спиртовых экстрактах из лозы винограда сорта Пино нуар концентрация стильбеновых веществ достигает 47,2 % от суммы фенольных веществ. Получены пищевые экспериментальные образцы концентратов из выжимки Каберне-Совиньон и лозы винограда сортов Цитронный Магарача, Пино нуар, Каберне-Совиньон. В безалкогольном пищевом концентрате полифенолов из лозы винограда по сравнению с концентратом из виноградной выжимки и сорта Каберне-Совиньон отсутствуют антоцианы, оксикоричные кислоты; присутствуют стильбеноиды, которые составляют 2,28 г/дм³, или 20,9 % от суммы всех фенольных веществ. Стильбеновые вещества в составе комплекса полифенолов, выделенных из лозы винограда представлены транс-ресвератролом, ε-виниферином, транс-пикеидом, транс-пикеатанолом. Показатель суммарного содержания водорастворимых антиоксидантов зависит от содержания в концентрированных экстрактах виноградной выжимки олигомерных и полимерных проантоцианидинов, а в случае концентрата из лозы винограда - и от концентрации стильбеновых веществ.

Ключевые слова: виноград; виноградная выжимка; лоза; полифенолы; экстракция; стильбены; концентрат.

Для цитирования: Черноусова И.В., Зайцев Г.П., Жилиякова Т.А., Гришин Ю.В., Мосолкова В.Е., Соловьева Л.М., Огай Ю.А. Полифенолы выжимки и лозы винограда, качественный и количественный состав // «Магарач». Виноградарство и виноделие, 2021; 23(3): 292-298. DOI 10.35547/IM.2021.91.54.014

ORIGINAL RESEARCH

Polyphenols of grape pomace and vines, qualitative and quantitative composition

Chernousova I.V.^{1✉}, Zaitsev G.P.¹, Zhilyakova T.A.¹, Grishin Yu.V.¹, Mosolkova V.E.¹,
Solovyova L.A.¹, Ogay Yu.A.²

¹All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, 31 Kirova Str., 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russia;

²RESSFOOD LLC, 15/3 Makarenko Str., 298612 Yalta, Republic of Crimea, Russia
✉cheminnal@mail.ru

Abstract. In the work, ethanol extracts of pomace of red grape varieties and alcoholic extracts of vines of white and red grape varieties are experimentally assessed by the quantitative and qualitative composition of polyphenols as the main functional ingredients of biological activity of grape processing products. The obtained data analysis shows that in ethanol extracts of grape pomace from the 'Cabernet-Sauvignon', 'Pinot Noir', 'Antei Magarachskiy', 'Malbec', 'Saperavi', 'Bastardo Magarachskiy', 'Muscat Hamburg', the whole range of polyphenols, common to red grape wines (anthocyanins, flavones, flavan-3-ols, oxycinnamic, oxybenzoic acids, oligomeric and polymeric proanthocyanidins), is presented, while quantitative content of polyphenols is many fold higher than their concentration in wine. In ethanol vine extracts of 'Tsitronnyi Magaracha', 'Aligote', 'Rkatsiteli', 'Bastardo Magarachskiy', 'Cabernet-Sauvignon' grape varieties, stilbene substances, which amount from 9,2 to 28,1% of the sum of all phenolic substances, were found. In alcoholic extracts of the 'Pinot Noir' vine, the concentration of stilbene substances reaches 47,2% of the sum of phenolic substances. Experimental food samples of concentrates from the 'Cabernet-Sauvignon' pomace and vines of the 'Tsitronnyi Magaracha', 'Pinot Noir' and 'Cabernet-Sauvignon' grape varieties were obtained. In non-alcoholic food concentrate of polyphenols from grape vines, compared to the concentrate from the 'Cabernet-Sauvignon' grape pomace, anthocyanins and oxycinnamic acids are absent; stilbenoids, constituting 20.9% of the sum of all phenolic substances and amounting to 2.28 g/dm³, are present. Stilbene substances in the composition of polyphenol complex, isolated from grape vines, are represented by trans-resveratrol, ε-viniferin, trans-piceid and trans-piceatannol. The index of the total content of water-soluble antioxidants depends on the content of oligomeric and polymeric proanthocyanidins in concentrated extracts of grape pomace; in the case of vine concentrate it also depends on the concentration of stilbene substances.

Key words: grapes; pomace; vine; polyphenols; extraction; stilbenes; concentrate.

For citation: Chernousova I.V., Zaitsev G.P., Zhilyakova T.A., Grishin Yu.V., Mosolkova V.E., Solovyova L.A., Ogay Yu.A. Polyphenols of grape pomace and vines, qualitative and quantitative composition. Magarach. Viticulture and Winemaking, 2021; 23(3): 292-298 (in Russian). DOI 10.35547/IM.2021.91.54.014

Введение

Действующей в России нормативной документацией определены перечень и уровни суточного потребления пищевых и биологически активных веществ (БАВ), являющихся функциональными пищевыми ингредиентами, и установлена классификация последних ГОСТ Р 54059-2010 Продукты пищевые функциональные. Ингредиенты пищевые функциональные. Классификация и общие требования и МР: Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ. К таким БАВ растительного происхождения, являющимися минорными компонентами пищи, относят фенольные соединения: оксисбензойные и оксикоричные кислоты, флавоноиды, проантоцианидины, антоцианы, стильбены (фитоалексины), традиционным пищевым источником которых для потребителей является виноград и продукты его переработки. Фенольные соединения условно подразделяют на две основные группы: флавоноиды и нефлавоноиды. Флавоноиды как функциональные пищевые ингредиенты положительно влияют на метаболизм питательных веществ и устойчивость организма человека к онкологическим заболеваниям, а также участвуют в поддержании антиоксидантного уровня организма в целом и деятельности сердечно-сосудистой системы. Основными представителями флавоноидов красных столовых вин являются антоцианы [1], создающие основу окраски данного типа вин, а также катехины и неокрашенные лейкоантоцианы различной степени полимеризации (проантоцианидины), обуславливающие терпкость и горечь во вкусе. В меньших количествах представлены другие флавоноиды – кверцетин, кемпферол, мирицетин, апигенин. Среди фенольных веществ нефлавоноидной группы в вине идентифицированы производные оксикоричной (транс-кофейная и транс-кумаровая) и оксисбензойной кислот (галловая), а также представитель группы стильбенов транс-ресвератрол [2].

Основными пищевыми источниками стильбеновых веществ, в том числе транс-ресвератрола, являются арахис, корень горца японского, виноград [3]. Известны результаты доклинических исследований, проведённые *in vitro* и *in vivo*, которые показывают влияние транс-ресвератрола на ход ингибирования роста опухолей различной этиологии и индуцирования апоптоза раковых клеток, на возможность использования транс-ресвератрола в качестве вспомогательного химиотерапевтического препарата для ингибирования ранней инвазии и метастазирования рака после операции [3-7]. В связи с этим производство экстрактов и концентратов биологически активных веществ фенольной природы из виноградного растения, содержащих, наряду с флавоноидами и проантоцианидинами, также и стильбеновые вещества, имеет актуальное значение.

Цель данной научно-исследовательской работы состоит в получении результатов, направленных на разработку технологий производства биологически активной пищевой продукции из винограда для здорового питания населения, обогащенной полифенолами – натуральными антиоксидантами, что согласуется с

основными целями Стратегии повышения качества пищевой продукции РФ до 2030 года, утверждённой Распоряжением Правительства РФ от 29 июня 2016 № 1364-р, соответствует приоритетному развитию научных исследований в области здорового питания населения, в том числе для реабилитации и профилактики социально значимых заболеваний.

Для достижения этой цели в данной работе последовательно решены задачи по выбору, заготовке и переработке сырья для экстракции комплекса полифенолов винограда, получению экспериментальных образцов концентрированных экстрактов, оценке содержания в них как общих, так и индивидуальных фенольных веществ и общей антиоксидантной активности с помощью традиционных и современных инструментальных методов – колориметрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и амперометрического анализатора, соответственно.

Объекты и методы исследований

Образцы сырья для экстракции отбирались в различных зонах произрастания винограда Крыма: западной предгорно-приморской зоне, предгорной зоне, на Южном берегу Крыма, приморской зоне (восточный Крым). Однолетняя лоза заготовлена в осенне-зимний период 2019 и 2020 гг., сладкая несброженная выжимка – в период сбора урожая винограда в 2020 году:

- лоза в период обрезки винограда сортов Цитронный Магарача, Пино нуар (п. Орловка, Севастополь); Бастардо магарачский (с. Вилино, ампелографическая коллекция «Магарач», Республика Крым); Алиготе, Ркацителли, Каберне-Совиньон (с. Вилино);
- выжимка винограда сортов Каберне-Совиньон, Пино нуар (п. Орловка, Севастополь), Саперави, Бастардо магарачский, Мускат гамбургский, Мальбек, Антей магарачский (с. Вилино).

В качестве сырья для экстракции сладкую несброженную выжимку использовали без дополнительной обработки, а лозу предварительно измельчали на измельчителе типа «Bosch AXT Rapid 2000» до размеров частиц 2-11 мм, после чего сырьё заливали этиловым спиртом с объёмной долей 95 % при соотношении твёрдая фаза (по массе) к жидкой (по объёму) 1:3. Экстракционную массу подвергали ультразвуковой обработке (частота колебаний 35 кГц), время воздействия ультразвука – 45-60 мин. при температуре 20-25°C. Обработку ультразвуком прекращали после достижения равновесной концентрации полифенолов. Полученные экстракты отделяли от основной части растительного материала путём фильтрации через сито, а затем концентрировали на роторном испарителе отгонкой спирта под вакуумом. Концентрирование проб проводили при температуре 40-50 °C и давлении 0,1-0,2 атм до достижения остаточной объёмной доли этанола 9,5% и 0,5% в экстрактах выжимки и лозы соответственно.

Массовую концентрацию общих фенольных веществ (ОФВ) в экстрактах определяли колориметрическим методом согласно Р 4.1.1672-2003 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. Колориметри-

ческий метод определения ОФВ основан на том, что реактив Фолина-Чокальтеу при добавлении в исследуемый продукт окисляет фенольные группы, восстанавливаясь при этом в соединение голубого цвета, оптическую плотность которого определяют на фотокolorиметре. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации фенольных веществ.

Качественный и количественный состав индивидуальных фенольных веществ в экстрактах определяли методом ВЭЖХ с использованием хроматографической системы Agilent Technologies (модель 1100) с диодно-матричным детектором. Для разделения веществ 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. Состав элюента: раствор А – метанол, раствор В – 0,6%-й водный раствор трифторуксусной кислоты. Состав элюента в ходе хроматографирования изменялся по следующей схеме (по содержанию компонента В): 0 мин. 8%; 0-8 мин. 8-38%; 8-24 мин. 38-100%; 24-30 мин. 100%. Скорость потока элюента 0,25 см³/мин. Объём вводимой пробы – 1 мкл. Хроматограммы регистрировали при следующих длинах волн: 280 нм для галловой кислоты, (+)-D-катехина, (-)-эпикатехина и проантоцианидинов, 313 нм для производных оксикоричных кислот, 371 нм для кверцетина и 525 нм для антоцианов. 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, хлорид мальвидин-3-О-глюкозида, (+)-D-катехин, кверцетин дигидрат, изокверцитрин (Fluka Chemie AG, Швейцария), транс-ресвератрол, (-)-эпикатехин, сиреневую кислоту, п-кумаровую кислоту, кемпферол, феруловую кислоту (Sigma-Aldrich, Швейцария). Содержание антоцианов определяли в пересчёте на хлорид мальвидин-3-О-глюкозид, каftarовой кислоты в пересчёте на кофейную кислоту, коутаровой кислоты

в пересчёте на п-кумаровую кислоту, фертаровой кислоты в пересчёте на феруловую кислоту, кверцетин-3-О-глюкуронида в пересчёте на изокверцитрин, полимерных и олигомерных проантоцианидинов согласно [8] в пересчёте на (+)-D катехин.

Суммарные концентрации отдельных классов идентифицированных методом ВЭЖХ фенольных соединений рассчитывались как сумма последних. Показатель суммы антоцианов определялся аналогично как сумма определенных методом ВЭЖХ массовых концентраций отдельных антоцианов, которые в экстрактах выжимки винограда исследованных сортов преимущественно представлены моноглюкозидами мальвидина, пеонидина, петунидина, цианидина, дельфинидина [1].

Показатель антиоксидантной активности (АОА) в экспериментальных образцах спиртосодержащего пищевого экстракта виноградной выжимки и безалкогольного пищевого концентрата полифенолов из лозы винограда оценивали амперометрически в пересчёте на АОА стандартного антиоксиданта тролокс на приборе «Цвет-Яуза-01 АА», согласно ГОСТ Р 54037 Продукты пищевые. Определение содержания водорастворимых антиоксидантов амперометрическим методом в овощах, фруктах, продуктах их переработки, алкогольных и безалкогольных напитках. Все определения проводили в трёх повторностях. Результаты измерений обрабатывали стандартными методами математической статистики [9]. Воспроизводимость измерений АОА составляла не менее 10 %, сходимость – не менее 5 % при доверительной вероятности P=0,95. Различия значений величин считались достоверными при разнице не менее 5 %.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные о качественном и количественном составе полифенолов полученных этанольных экстрактов выжимки красных сортов винограда и лозы белых и красных технических сортов винограда представлены в таблицах 1 и 2. По данным ВЭЖХ, суммарная массовая концентрация фенольных веществ в экстрактах выжимки красных сортов (табл. 1) варьирует в пределах 9,7-39,4 г/дм³.

Таблица 1. Качественный и количественный состав фенольного комплекса в этанольных экстрактах выжимки красных сортов винограда

Table 1. Qualitative and quantitative composition of phenolic complex in ethanol extracts of red grape pomace

| Наименование показателя | Наименование сорта винограда | | | | | | |
|---|------------------------------|-----------|------------------|---------|----------|---------------------|--------------------|
| | Каберне-Совиньон | Пино нуар | Антей магарчский | Мальбек | Саперави | Бастардо магарчский | Мускат гамбургский |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Массовая концентрация, мг/дм ³ | Результат определения | | | | | | |
| <i>оксibenзойных кислот:</i> | | | | | | | |
| галловая кислота | 101,4 | 140,4 | 22,9 | 37,0 | 75,0 | 60,0 | 158,50 |
| сиреневая кислота | 16,8 | 16,1 | 6,4 | 9,7 | | 2,6 | – |
| Сумма | 118,2 | 156,5 | 20,3 | 46,7 | 75,0 | 62,5 | 159,0 |
| <i>флаван-3-олов:</i> | | | | | | | |
| (+)-D-катехин | 555,5 | 1341,9 | 93,0 | 142,0 | 211,0 | 490,0 | 362,0 |
| (-)-эпикатехин | 422,5 | 997,0 | 72,0 | 146,0 | 337,0 | 187,7 | 343,0 |
| Сумма | 978,0 | 2338,9 | 165,0 | 288,0 | 548,0 | 677,7 | 705,0 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|
| <i>оксикоричных кислот:</i> | | | | | | | |
| кафтаровая кислота | 49,3 | 66,0 | 56,0 | 67,0 | 54,0 | 121,0 | 42,0 |
| коутаровая кислота | 4,6 | 6,1 | 8,8 | 4,5 | 11,0 | 28,5 | 2,0 |
| п-Кумаровая кислота | 3,1 | 3,5 | 5,6 | 4,6 | 5,7 | 3,4 | 11,1 |
| Сумма | 57,0 | 75,6 | 70,4 | 76,0 | 70,7 | 152,9 | 55,1 |
| <i>флавонов:</i> | | | | | | | |
| кверцетин-3-О-глюкозид-7-О-глюкуронид | – | – | 84,0 | | | 604,0 | |
| кверцетин-3-О-глюкозид | 108,2 | – | | 21,0 | 6,0 | 32,3 | 150,9 |
| изорамнетин-3-О-глюкозид-1 | – | | | | | | |
| кемферол-3,7-ди-О-глюкозид | | | | | | 4,1 | |
| изорамнетин-3-О-глюкозид-2 | | | | | | 4,7 | |
| кверцетин | 39,0 | 12,9 | 10,7 | 3,5 | 5,7 | 9,3 | 57,4 |
| кемпферол | – | 0,4 | | | | 1,7 | |
| Сумма | 147,2 | 13,3 | 94,7 | 24,5 | 72,7 | 112,4 | 207,0 |
| <i>антоцианов:</i> сумма | 1438,6 | 252,8 | 1752,4 | 940,5 | 1871,0 | 1617,0 | 817,3 |
| <i>стильбеноидов:</i> транс-ресвератрол | 1,0 | – | 1,3 | 2,0 | 2,6 | 2,4 | 1,9 |
| <i>проантоцианидинов:</i> | | | | | | | |
| олигомерных | 706,0 | 2030,2 | 204,0 | 250,0 | 642,0 | 645,0 | 578,0 |
| полимерных | 30965,0 | 34550,1 | 7700,0 | 8100,0 | 21500,0 | 15300,0 | 17780,0 |
| Массовая концентрация, г/дм ³ | | | | | | | |
| суммы фенольных веществ по данным ВЭЖХ | 34,41 | 39,4 | 9,9 | 9,7 | 24,8 | 18,6 | 20,3 |
| общих фенольных веществ по Фолину-Чокальтеу | 20,46 | 30,9 | 8,0 | 5,9 | 11,7 | 11,5 | 11,0 |

Таблица 2. Качественный и количественный состав фенольного комплекса в этанольных экстрактах лозы винограда белых и красных сортов**Table 2.** Qualitative and quantitative composition of phenolic complex in ethanol extracts of white and red grape vines

| Наименование показателя | Наименование сорта винограда | | | | | |
|--|------------------------------|-----------|-----------|----------------------|-----------|------------------|
| | Цитронный Магарача | Алиготе | Ркацители | Бастардо магарачский | Пино нуар | Каберне-Совиньон |
| Массовая концентрация, мг/дм ³ | Результат определения | | | | | |
| <i>оксibenзойных кислот:</i> галловая кислота | 1,7 | 3,6 | 2,3 | 2,3 | 1,4 | 3,1 |
| <i>флаван-3-олов:</i> | | | | | | |
| (+)-D-катехин, мг/дм ³ | 28,3 | 64,7 | 30,1 | 85,8 | 76,6 | 51,9 |
| (-)-эпикатехин, мг/дм ³ | 77,5 | 95,7 | 30,0 | 99,6 | 165,1 | 81,5 |
| Сумма | 10,8 | 160,4 | 60,1 | 185,4 | 241,7 | 133,4 |
| <i>флавонов:</i> | | | | | | |
| кверцетин-3-О-глюкозид -7-О-глюкуронид | 0,6 | 1,8 | 1,2 | 1,4 | 1,0 | 0,8 |
| кверцетин-3-О-глюкозид | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 2,0 | 1,5 | 0,0 |
| кверцетин | 0,0 | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 1,1 | 0,0 |
| кемпферол | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,9 | 0,0 |
| Сумма | 1,4 | 2,8 | 1,2 | 3,4 | 4,5 | 0,8 |
| <i>фенолкарбоновых кислот:</i> эллаговая кислота | | | | | | |
| эллаговая кислота | 1,5 | 4,2 | 3,4 | 5,9 | 2,0 | 2,4 |
| <i>стильбеноидов:</i> | | | | | | |
| транс-ресвератрол -4'-О-глюкозид | 2,8 | 5,9 | 3,0 | 7,0 | 7,2 | 0,8 |
| транс-пицеид | 6,6 | 2,2 | 0,6 | 4,3 | 7,3 | 0,7 |
| транс-пикетатаннол | 11,7 | 24,8 | 1,6 | 13,1 | 21,3 | 8,3 |
| транс-ресвератрол | 48,2 | 39,4 | 2,2 | 28,4 | 373,3 | 13,0 |
| ε-виниферин | 298,0 | 424,0 | 82,7 | 904,1 | 839,6 | 194,6 |
| не идентифицированных | 51,7 | 85,1 | 23,8 | 30,3 | 225,4 | 54,3 |
| Сумма | 419,2 | 581,5 | 113,9 | 200,2 | 1474,1 | 271,6 |
| <i>Проантоцианидинов:</i> | | | | | | |
| олигомерных | 457 | 509 | 193 | 189 | 443 | 198 |
| полимерных | 507 | 1226 | 870 | 774 | 956 | 889 |
| Массовая концентрация, г/дм ³ | | | | | | |
| суммы фенольных веществ по данным ВЭЖХ | 1,494 | 2,487 | 1,244 | 1,359 | 3,124 | 1,509 |
| общих фенольных веществ по Фолину-Чокальтеу | 1,29±0,01 | 1,63±0,01 | 0,97±0,01 | 1,14±0,01 | 2,15±0,01 | 1,35±0,01 |

Основную часть полифенолов (86,1-92,8%) составляют олигомерные и полимерные проантоцианидины, в меньших концентрациях содержатся мономерные фенольные соединения, такие как галловая, сиреневая, кафтаровая, коутаровая, п-кумаровая кислоты, кверцетин, кемпферол, транс-ресвератрол. Суммарная массовая концентрация фенольных веществ этанольных экстрактов из лозы винограда разных сортов, по данным ВЭЖХ, изменяется в пределах 1,24-3,12 г/дм³ (табл. 2). Большую часть полифенолов в экстрактах составляют олигомерные и полимерные проантоцианидины (44,8-85,5%), стильбеновые вещества (9,2-28,1%), а в спиртовом экстракте из лозы винограда Пино нуар концентрация стильбеновых веществ достигает 47,2 % от суммы фенольных веществ.

Идентифицированы по качественному и количественному составу полифенолы спиртосодержащего пищевого концентрированного экстракта выжимки винограда красных сортов и безалкогольного пищевого концентрата полифенолов из лозы винограда (табл. 3). Данные указывают на разницу в качественном и количественном составе полифенолов в экспериментальных образцах продукции из виноградного сырья (выжимки, лозы). Концентрированный экстракт выжимки содержит как полифенолы мономерного ряда, так и олигомерные и полимерные проантоцианидины, составляющие около 90 % от общего содержания фенольных веществ по Фолину-Чокальтеу, равного 22,6 г/дм³. Мономерная фракция представлена флавоноидами (антоцианы, (+)-D-катехин, (-)-эпикатехин, кверцетин, кверцетин-3-О-глюкозид), фенольными кислотами (галловая, сиреневая, кафтаровая, коутаровая и кофейная).

В безалкогольном пищевом концентрате полифенолов из лозы винограда по сравнению с концентратом из виноградной выжимки сорта Каберне-Совиньон отсутствуют антоцианы и оксикоричные кислоты, присутствуют стильбеноиды, составляющие 20,9% от суммы всех фенольных веществ. Стильбеновые вещества в составе комплекса полифенолов, выделенные из лозы винограда, представлены транс-ресвератролом, ε-виниферином, транс-пицеидом, транс-пикеатанолом. Согласно данным литературы [10-12], транс-ресвератрол может метаболизироваться с образованием других стильбенов, таких как виниферин путём окисления транс-ресвератрола полифенолоксидазой, птеростильбен посредством метилирования транс-ресвератрола O-метилтрансферазой, пицеид посредством гликозилирования ресвератрола глюкозилтрансферазой.

Данные образцы по микробиологической стабильности и показателям безопасности соответствует требованиям технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

Проведена предварительная оценка биологической активности *in vivo* экспериментального безалкогольного концентрата из лозы винограда на модели метаболического синдрома. Экспериментальные испытания образца показали, что использование концентрата предотвращает развитие патологии при

Таблица 3. Качественный и количественный состав полифенолов спиртосодержащего концентрированного пищевого экстракта виноградной выжимки (ЭВВ) и безалкогольного пищевого концентрата полифенолов из лозы винограда (БКЛВ)

Table 3. Qualitative and quantitative composition of polyphenols of alcohol-containing concentrated food extract of grape pomace (EGP) and non-alcoholic food concentrate of polyphenols from grape vine (NCGV)

| Наименование показателя | Наименование образца | |
|---|----------------------|-----------|
| | ЭВВ | БКЛВ |
| Массовая концентрация, мг/дм ³ | Значение показателя | |
| <i>антоцианов:</i> сумма | 221,1 | 0 |
| <i>флаван-3-олов:</i> | | |
| (+)-D-катехин | 896,6 | 327,5 |
| (-)-эпикатехин | 441,2 | 219,6 |
| Сумма | 1337,8 | 547,1 |
| <i>флавонов:</i> | | |
| кверцетин | 13,8 | 3,6 |
| кверцетин-3-О-глюкозид | 17,2 | 15,6 |
| Сумма | 31,0 | 19,2 |
| <i>оксibenзойных кислот:</i> | | |
| галловая кислота | 135,6 | 23,1 |
| сиреневая кислота | 15,5 | |
| Сумма | 151,1 | 23,1 |
| <i>оксикоричных кислот:</i> | | |
| кафтаровая кислота | 16,0 | - |
| коутаровая кислота | 3,9 | - |
| Сумма | 19,9 | - |
| <i>стильбеноидов:</i> | | |
| транс-пицеид | - | 27,0 |
| транс-пикеатаннол | - | 113,6 |
| транс-ресвератрол | - | 772,7 |
| ε-виниферин | - | 1163,0 |
| не идентифицированных | - | 206,2 |
| Сумма | - | 2282,5 |
| <i>проантоцианидинов:</i> | | |
| олигомерных | 1606,0 | 1950,3 |
| полимерных | 27646,0 | 6010,8 |
| Массовая концентрация, г/дм ³ | | |
| суммы фенольных веществ по данным ВЭЖХ | 30,98 | 10,89 |
| общих фенольных веществ по Фолину-Чокальтеу | 22,61±0,23 | 9,85±0,07 |
| антиоксидантов (АОА) по тролоксу | 13,58±0,05 | 6,9±0,04 |

метаболическом синдроме, нормализуя углеводный обмен, оказывая гипогликемическое, липидоснижающее действие [13]. Технологические решения по способу получения пищевого концентрата полифенолов из лозы винограда представлены в патенте на изобретение [14].

Оценка биологической активности *in vivo* разработанного и полученного нами экспериментального спиртового образца экстракта виноградной выжимки в сравнении с известными безалкогольными концентратами «Эноант» и «ФЭНОКОР» показала, что экспериментальный образец экстракта виноградной выжимки, содержащий полифенолов не менее 20,0 г/дм³, по своим функциональным свойствам аналогичен безалкогольным промышленным вино-

градным пищевым концентратам полифенолов при коррекции метаболического синдрома и превосходит белые и красные виноградные вина традиционного способа производства [15].

Выводы

Полифенолы равновесных этанольных экстрактов выжимки, лозы исследуемых белых и красных сортов винограда представлены флавоноидными и нефлавоноидными мономерами, проантоцианидинами олигомерной и полимерной структуры, при этом большую часть комплекса фенольных веществ (64,9-96,9%) составляют проантоцианидины.

Суммарная концентрация полифенолов в этанольных экстрактах виноградной выжимки красных сортов, по данным ВЭЖХ, варьирует в пределах 9,7-39,4 г/дм³. Основную часть полифенолов (86,1-92,8%) составляют олигомерные и полимерные проантоцианидины, в меньших концентрациях содержатся мономерные фенольные соединения, такие как галловая, сиреневая, каftarовая, коутаровая, п-кумаровая кислоты, кверцетин, кемпферол, транс-ресвератрол практически отсутствуют. Суммарные концентрации полифенолов этанольных экстрактов из лозы винограда изменяются, по данным ВЭЖХ, в пределах 1,24 - 3,12 г/дм³, при этом большую часть полифенолов в экстрактах составляют олигомерные и полимерные проантоцианидины (44,8-85,5%) и стильбеновые вещества (9,2-28,1 %).

Полученные экспериментальные концентраты из виноградной выжимки и лозы винограда различаются по составу полифенолов. Так, в безалкогольном пищевом концентрате полифенолов из лозы винограда по сравнению с концентратом из виноградной выжимки Каберне-Совиньон отсутствуют антоцианы и оксикоричные кислоты, присутствуют стильбеноиды, составляющие 20,9 % от суммы всех фенольных веществ. Стильбеновые вещества в составе комплекса полифенолов, выделенных из лозы винограда, представлены транс-ресвератролом, ε-виниферином, транс-питеидом, пикетаголом. Данные образцы по микробиологической стабильности и показателям безопасности соответствуют требованиям технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Оценка биологической активности *in vivo* разработанных и полученных нами экспериментальных образцов продукции показала, что использовании концентратов предотвращает развитие патологии при метаболическом синдроме.

Источник финансирования

Работа выполняется в рамках Государственного задания Минобрнауки России № 0833-2019-0023.

Financing source

The study was conducted under public assignment No. 0833-2019-0023.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы

1. Зайцев Г.П., Мосолкова В.Е., Гришин Ю.В., Черноусова И.В., Огай Ю.А., Авидзба А.М. Фенольные компоненты винограда сорта Каберне-Совиньон винодельческих хозяйств Крыма // Химия растительного сырья. 2015;2:187-193. DOI: 10.14258/jcrpm.201502548.
2. Биологические активные вещества винограда и здоровье: Монография / Под общ. ред. Загайко А.Л. Харьков: Изд-во Форт. 2012:404 с.
3. Сокуренок М. С., Соловьева Н. Л., Бессонов В. В., Мазо В. К. Полифенольные соединения класса стильбеноидов: классификация, представители, содержание в растительном сырье, особенности структуры, использование в пищевой промышленности и фармации // Вопросы питания. 2019;88(1):17-25. DOI: 10/24411/0042-8833-2019-10002.
4. Savouret J.F., Quesne M. Resveratrol and cancer: a review. Biomed. Pharmacother. 2002;56(2):84-87. DOI: 10.1016/s0753-3322(01)00158-5.
5. Cal C., Garban H., Jazirehi A. Resveratrol and cancer: chemoprevention, apoptosis and chemoimmunomodulating activities. Curr. Med. Chem. Anticancer Agents. 2003;3(2):77-93. DOI: 10.2174/1568011033353443
6. Jiang Z., Chen K., Cheng L., Cao J. et al. Resveratrol and cancer treatment: updates. Ann. N.Y. Acad. Sci. 2017;1403(1):59-69. DOI: 10.1111/nyas.13466
7. Залесский В.Н., Великая Н.В., Омельчук С.Т. Противовоспалительное питание в профилактике и лечении хронических неинфекционных (в том числе опухолевых) заболеваний человека. Молекулярные защитные механизмы биоактивных компонентов пищи: монография. Винница: Нова книга. 2014:736 с.
8. Peng Z., Hayasaka Y., Iland P.G., Sefton M., Hoj P., Waters E.J. Quantitative Analysis of Polymeric Procyanidins (Tannins) from Grape (*Vitis vinifera*) Seeds by Reverse Phase High-Performance Liquid Chromatography. J. Agric. Food Chem. 2001;49(1):26-31. DOI: 10.1021/jf000670o.
9. Лакин Г.Ф. Биометрия: учебное пособие для биол. спец. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа. 1990:352 с.
10. Höll J., Vannozzi A., Cremmel S. The R2R3-MYB transcription factors MYB14 and MYB15 regula stilbene biosynthesis in *Vitis vinifera*. Plant Cell Rep. 2013;25:1629-1640. DOI: 10/1007/s00299-014-1642-3.
11. Киселев К. В., Алейнова О. А., Тюнин А. П. Экспрессия генов транскрипционных факторов MYB R2R3 в растениях и клеточных культурах *Vitis amurensis* Rupr. с различным содержанием ресвератрола // Генетика. 2017;53(4):460-467. DOI: 10.7868/S0016675817040099.
12. Kiselev K.V., Aleynova O.A., Grigorichuk V.P. Stilbene accumulation and expression of stilbene biosynthesis pathway genes in grapevine *Vitis amurensis* Rupr. Planta. 2017;245:151-159. DOI: 10/1007/s00425-016-2598-z.
13. Кучеренко А.С., Петренко В.И., Кубышкин А.В., Фомочкина И.И., Сорокина Л.Е., Ткач В.В., Огай Ю.А., Шрамко Ю.И. Изучение механизмов нейроденеративных процессов при экспериментальном моделировании метаболического синдрома // Медицинский вестник Северного Кавказа. 2019;14(1-2):211-216. DOI:10.14300/mnnc.2019.14017.
14. Патент 2748227 Российская Федерация, Способ получения пищевого концентрата полифенолов винограда / Огай Ю.А., Черноусова И.В., Зайцев Г.П., Мосолкова В.Е., Гришин Ю.В., Жилякова Т.А., Кубышкин А.В., Фомочкина И.И., Петренко В.И., Шрамко Ю.И.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ВНИИВиВ «Магарач» РАН. № 2020111099; заявл. 17.03.2020; опубл. 21.05.2021. Бюл. № 15, 6 с.

15. Шрамко Ю.И., Фомочкина И.И., Кубышкин А.В., Черноусова И.В., Огай Ю.А., Петренко В.И., Кропотка А.А., Герашченко Э.Ф., Быкова Н.Л. Исследование коррекции метаболического синдрома полифенолами винограда // Виноградарство и виноделие: Сб. науч. тр. ФГБУН ВНИИ-ВиВ Магарац РАН. Ялта. 2020. Т.XLIX. С.264-267.

References

1. Zaitsev G.P., Mosolkova V.E., Grishin Yu.V., Chernousova I.V., Ogay Yu.A., Avidzba A.M. The phenolic components of 'Cabernet-Sauvignon' grape variety from Crimean wineries. *Chemistry of plant raw materials*. 2015;2:187-193. DOI: 10.14258/jcprm.201502548 (in Russian).
2. Biological active substances of grapes and health: Monograph. Edited by Zagayko A.L. Kharkov: publishing house Fort. 2012:404 p. (in Russian).
3. Sokurenko M.S., Solovieva N.L., Bessonov V.V., Mazo V.K. Polyphenolic compounds of the stilbenoid class: classification, representatives, content in plant raw materials, structural features, using in the food industry and pharmacy. *Problems of Nutrition*. 2019;88(1):17-25. DOI: 10/24411/0042-8833-2019-10002 (in Russian).
4. Savouret J.F., Quesne M. Resveratrol and cancer: a review. *Biomed. Pharmacother*. 2002;56(2):84-87. DOI: 10.1016/s0753-3322(01)00158-5.
5. Cal C., Garban H., Jazirehi A. Resveratrol and cancer: chemoprevention, apoptosis and chemoimmunosensitizing activities. *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents*. 2003;3(2):77-93. DOI: 10.2174/1568011033353443.
6. Jiang Z., Chen K., Cheng L., Cao J. et al. Resveratrol and cancer treatment: updates. *Ann. N.Y. Acad. Sci*. 2017;1403(1):59-69. DOI: 10.1111/nyas.13466.
7. Zalesskiy V.N., Velikaya N.V., Omelchuk S.T. Anti-inflammatory nutrition in prevention and treatment of chronic non-infectious (including tumoral) human diseases. *Molecular protective mechanisms of bioactive food components: monograph*. Vinnitsa: Nova kniga. 2014:736 p. (in Russian).
8. Peng Z., Hayasaka Y., Iland P.G., Sefton M., Hoj P., Waters E.J. Quantitative Analysis of Polymeric Procyanidins (Tannins) from Grape (*Vitis vinifera*) Seeds by Reverse Phase High-Performance Liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem*. 2001;49(1):26-31. DOI: 10.1021/jf000670o.
9. Lakin G.F. *Biometrics: Study guide for students of biological specialties of higher educational institutions*. 4th revised and enlarged edition. M.: Higher School. 1990:352 p. (in Russian).
10. Höll J., Vannozzi A., Cremmel S. The R2R3-MYB transcription factors MYB14 and MYB15 regula stilbene biosynthesis in *Vitis vinifera*. *Plant Cell Rep*. 2013;25:1629-1640. DOI: 10/1007/s00299-014-1642-3.
11. Kiselev K.V., Aleynova O.A., Tyunin A.P. Expression of the R2R3 MYB transcription factors in *Vitis amurensis* Rupr. plants and cell cultures with different resveratrol content. *Genetics*. 2017;53(4):460-467. DOI: 10.7868/S0016675817040099 (in Russian).
12. Kiselev K.V., Aleynova O.A., Grigorchuk V.P. Stilbene accumulation and expression of stilbene biosynthesis pathway genes in grapevine *Vitis amurensis* Rupr. *Planta*. 2017;245:151-159. DOI: 10/1007/s00425-016-2598-z.
13. Kucherenko A.S., Petrenko V.I., Kubyschkin A.V., Fomochkina I.I., Sorokina L.E., Tkach V.V., Ogay Yu.A., Shramko Yu.I. Study of mechanisms of neurodegenerative processes in experimental modeling of metabolic syndrome. *Medical Bulletin of Northern Caucasus*. 2019;14(1-2):211-216. DOI:10.14300/mnnc.2019.14017 (in Russian).
14. Patent RF No. 2748227. Method of obtaining food concentrate of grape polyphenols. Ogay Yu.A., Chernousova I.V., Saitsev G.P., Mosolkova V.E., Grishin Yu.V., Zhilyakova T.A., Kubyschkin A.V., Fomochkina I.I., Petrenko V.I., Shramko Yu.I. Applicant and patentee FSBSI Institute Magarach of the RAS. No. 2020111099; declared 17/03/2020; publ. 21/05/2021. *Bul. No. 15, 6 p.* (in Russian).
15. Shramko Yu.I., Fomochkina I.I., Kubyschkin A.V., Chernousova I.V., Ogay Yu.A., Petrenko V.I., Kroptka A.A., Gerashchenko E F., Bukova N.L. Study of metabolic syndrome correction by grape polyphenols. *Viticulture and Winemaking: Collection of Scientific Works of FSBSI Magarach of the RAS*. Yalta. 2020;XLIX:264-267 (in Russian).

Информация об авторах

Инна Владимировна Черноусова, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории функциональных продуктов переработки винограда, cherninnal@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5374-7683>;

Григорий Павлович Зайцев, канд. техн. наук, мл. науч. сотр. лаборатории функциональных продуктов переработки винограда, gorg-83@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6416-8417>;

Татьяна Александровна Жилиякова, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории функциональных продуктов переработки винограда, golden.heart@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5884-6645>;

Юрий Владимирович Гришин, мл. науч. сотр. лаборатории функциональных продуктов переработки винограда, grishin.iurij2010@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6267-4009>;

Виктория Евгеньевна Мосолкова, мл. науч. сотр. лаборатории функциональных продуктов переработки винограда, mosolkova@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-7667-0145>;

Людмила Михайловна Соловьева, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории функциональных продуктов переработки винограда, luda_magarach@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9038-4217>;

Юрий Алексеевич Огай, канд. техн. наук, директор общества с ограниченной ответственностью «РЕССФУД», enoant@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7619-0766>.

Information about authors

Inna V. Chernousova, Cand.Techn.Sci., Leading Staff Scientist, Laboratory of functional grape processing products; e-mail: cherninnal@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5374-7683>;

Georgiy P. Zaitsev, Cand.Techn.Sci., Junior Staff Scientist, Laboratory of functional grape processing products; e-mail: gorg-83@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6416-8417>;

Tatiana A. Zhilyakova, Cand.Biol.Sci., Senior Staff Scientist, Laboratory of functional grape processing products; golden.heart@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5884-6645>;

Yuriy V. Grishin, Junior Staff Scientist, Laboratory of functional grape processing products; grishin.iurij2010@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6267-4009>;

Victoria E. Mosolkova, Junior Staff Scientist, Laboratory of functional grape processing products; mosolkova@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-7667-0145>;

Ludmila M. Solovyova, Cand.Techn.Sci., Leading Staff Scientist, Laboratory of functional grape processing products; luda_magarach@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9038-4217>;

Yuriy A. Ogay, Cand.Techn.Sci., director of "RESSFOOD" LLC, enoant@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7619-0766>.

Статья поступила в редакцию 10.08.2021, одобрена после рецензии 26.08.2021, принята к публикации 02.09.2021