

УДК 663.22.54

КРАСНЫЕ ВИНА МОЛДОВЫ – ИСТОЧНИК ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

Скорбанова Е.А., канд.техн.наук, **Таран Н.Г.,** д-р техн.наук, **Тампей О.В.,**
Рында П.Д., Дегтярь Н.Ф., канд.техн.наук, **Черней М.Ф.**

*Государственное учреждение Научно-практический институт плодородства,
виноградарства и пищевых технологий
(Кишинев, Молдова)*

Реферат. Изучены фенольные соединения с выраженными антиоксидантными свойствами в красных винах из районированных в Молдове европейских сортов винограда Каберне Совиньон, Пино Фран, Мерло и сорта местной селекции Кодринский. Эти соединения определяли методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии (HPLC). Установлено, что эти соединения содержались в исследуемых винах в следующих количествах: кверцетин (4,3-11,5 мг/дм³), рутин (2,3-13,2 мг/дм³), ресвератрол (0,2-6,1 мг/дм³), галловая кислота (14,0-36,8 мг/дм³), аскорбиновая кислота (0,5-1,3 мг/дм³)

Ключевые слова: виноград, красное вино, фенольные соединения, антиоксидантные свойства.

Summary. The phenolic compounds with the strong antioxidant properties in red wines of European grape varieties, zoned in Moldova, Cabernet Sauvignon, Pinot Franc, Merlot and varieties of local selection Kodrinsky have been studied in this work. These compounds have been determined by high performance liquid chromatography (HPLC). It has been established that these compounds were present in the studied wines in the following amounts: quercetin (4,3-11,5 mg/dm³), rutin (2,3-13,2mg/dm³), resveratrol (0,2-6,1 mg/dm³), gallic acid (14,0-36,8 mg/dm³), ascorbic acid (0,5-1,3 mg/dm³).

Key words: grapes, red wine, phenolic compounds, antioxidant properties

Введение. Красные вина, изготовленные из сортов винограда, районированных в Молдове, содержат значительное количество фенольных соединений. Некоторые из них проявляют выраженные антиоксидантные свойства. Однако, из-за отсутствия методологии и соответствующего оборудования, до последнего времени, в Молдове, не проводились систематизированные научные исследования состава веществ, содержащихся в красных винах и обладающих антиоксидантными свойствами. Поэтому для нас представляло интерес их изучение.

Антиоксидантные свойства не в равной мере характерны для всех представителей фенольных веществ. Наиболее активные фенольные антиоксиданты - это фенолкарбоновые кислоты бензойного и коричневого ряда, флавонолы (кверцетин и рутин), лейкоантоцианы, мономерные антоцианы и их производные (цианидин, дельфинидин, пеоинидин, петунидин), проантоцианы и антоцианидины, стильбены (cis- и trans- ресвератрол) и др. [1,2,3]. Кроме фенольных веществ антиоксидантными свойствами обладают и другие химические соединения винограда, в частности, аскорбиновая и галловая кислоты [4,5].

Изучение этих соединений в красных винах позволяет косвенно оценить антиоксидантную активность вина и, следовательно, его биологическую ценность [6].

Первые публикации ученых о содержании ресвератрола в молдавских винах появились в 1995 г., затем в 2007 г.[7].

Дифференцированное определение фенольных соединений – сложная процедура, для которой необходимо современное оборудование и высококвалифицированные специалисты. Лаборатория контроля качества алкогольной продукции Научно-практического института плодородства, виноградарства и пищевых технологий обладает всем необходимым для этих целей.

Мы исследовали антоциановый комплекс, содержание кверцетина, рутина, ресвератрола, галловой и аскорбиновой кислот в винах урожая 2011-2012 гг, приготовленных из классических красных сортов винограда Каберне Совиньон, Мерло, Пино Фран и сорта

местной селекции – Кодринский. Для этих целей были модифицированы ряд методик, основанных на высоко-эффективной жидкостной хроматографии (HPLC).

Объекты и методы исследований. Отработку режимов определения фенольных соединений методом HPLC и дальнейшие исследования осуществляли на жидкостном хроматографе LC-20A Prominence, Shimadzu на колонке CC 125/4 Nucleosil 100-5c 18 Nautilus. Детектор SPD-20AVUV/VIS.

Для определения рутина, кверцетина и ресвератрола подобрали следующие условия: элюировали в градиентном режиме со скоростью подачи подвижной фазы 0,75 мл/мин. Раствор А: метанол, раствор В: бидистиллированная вода. Детектирование осуществляли на длинах волн: 305 нм (ресвератрол), 363 нм (рутин, кверцетин).

Для антоцианов и их производных были использованы следующие растворы. Раствор А: 10% ортофосфорная кислота; раствор В: ацетон + ортофосфорная кислота (1:1). Детектирование осуществляли на длине волны 520 нм.

Для галловой и аскорбиновой кислот использовали растворы А: метанол, В: 0,5% уксусная кислота. Элюировали в градиентном режиме со скоростью подачи элюента 0,8 мл/мин. Детектирование осуществляли на длине волны 260 нм.

Результаты и обсуждение. Исследовано содержание индивидуальных антиоксидантов различной природы в винах из красных сортов винограда Мерло, Каберне Совиньон, Пино Фран. приготовленных на винодельческих предприятиях Молдовы, и Кодринский, приготовленный в цехе микровиноделия Научно-практического института плододовства, виноградарства и пищевых технологий.

На рис.1, 2, 3 и 4 изображены хроматограммы разделения рутина, кверцетина, ресвератрола, аскорбиновой и галловой кислот в красных винах из сортов винограда Каберне Совиньон и Кодринский методом HPLC при подобранных нами режимах хроматографирования.

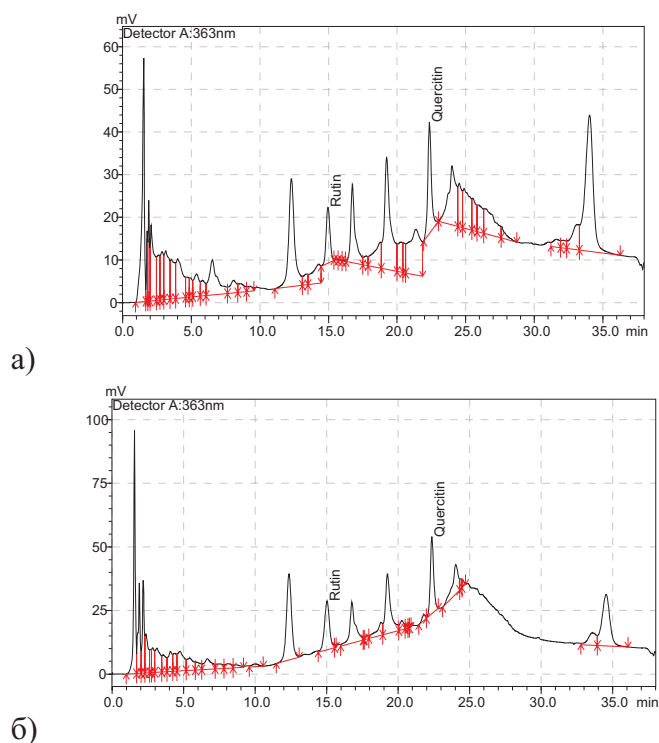


Рис. 1. Хроматограмма разделения кверцетина и рутина в красных винах:
а) Кодринский; б) Каберне Совиньон.

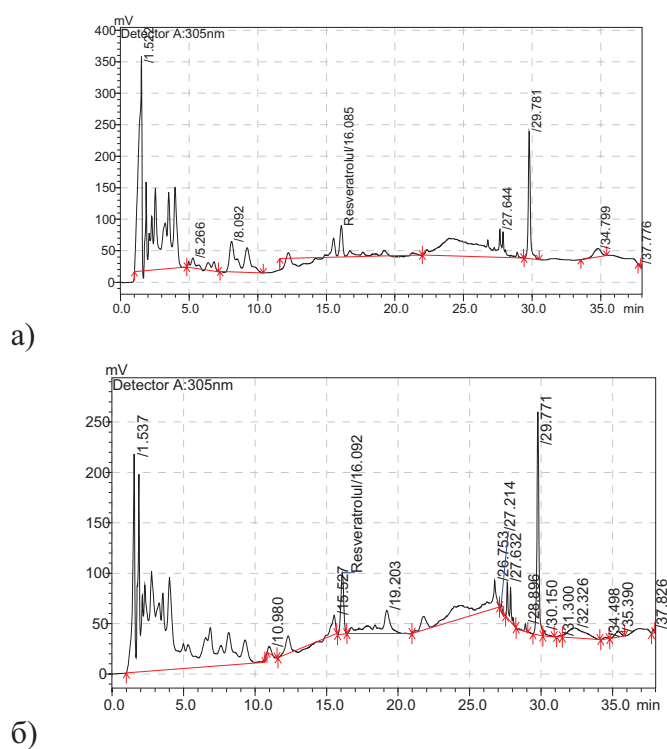


Рис. 2. Хроматограмма разделения ресвератрола в красных винах:
а) Кодринский; б) Каберне Совиньон.

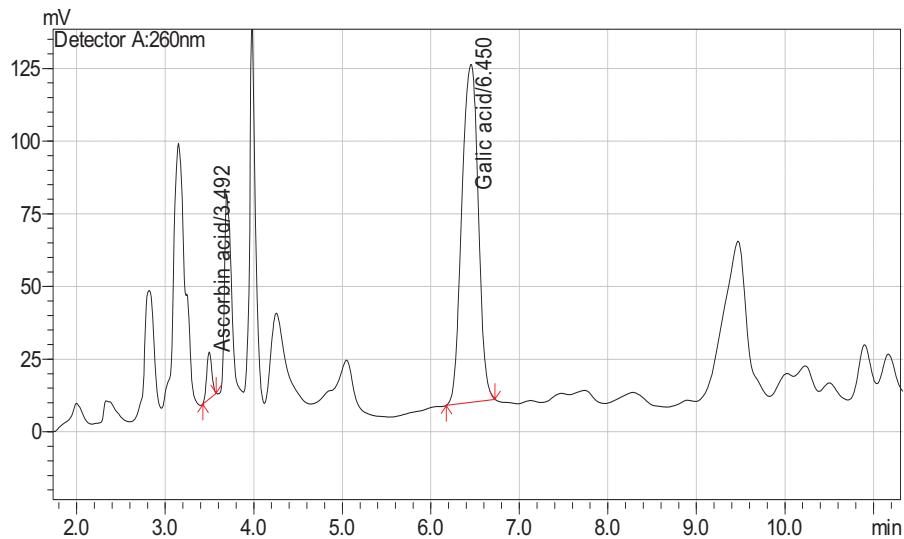


Рис. 3. Хроматограмма разделения аскорбиновой и галловой кислот в красном вине из сорта винограда Каберне Совиньон

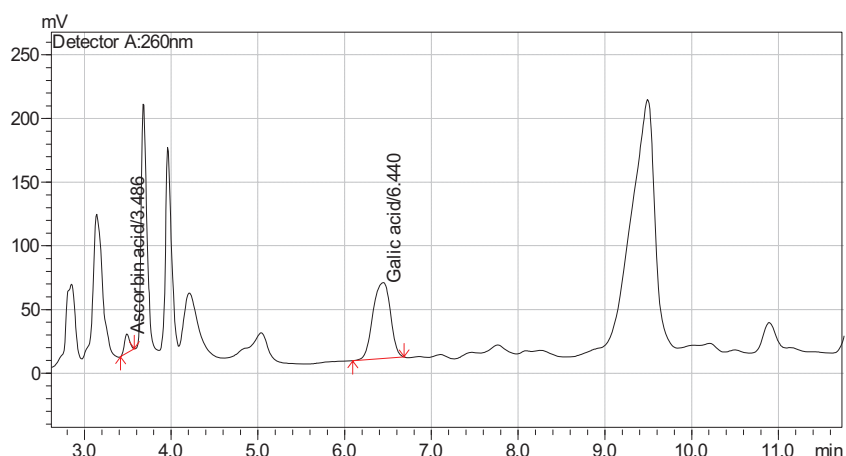


Рис. 4. Хроматограмма разделения аскорбиновой и галловой кислот в красном вине из сорта винограда Кобринский

Согласно результатам, представленным в табл. 1 вино из сорта винограда Кобринский по содержанию кверцетина ($4,6-9,6 \text{ мг/дм}^3$) и рутина ($9,1-12,5 \text{ мг/дм}^3$) практически не отличалось от классических европейских сортов Каберне Совиньон, Мерло и Пино Фран.

В вине Каберне Совиньон 2011, 2012 годов урожая содержалось незначительное количество ресвератрола – $0,2-0,7 \text{ мг/дм}^3$. В винах Мерло и Пино Фран урожая 2011 г. количество ресвератрола значительно превышало его содержание в винах 2012 г., в то время как в вине сорта Кобринский его уровень практически не изменился и составил $3,3-3,1 \text{ мг/дм}^3$. Количества галловой и аскорбиновой кислот в винах Каберне Совиньон, Мерло и Пино Фран урожая 2012 г были значительно ниже чем в 2011, однако, в случае с сортом винограда Кобринский такого отличия не наблюдалось. Другими полифенолами, обладающими антиоксидантными свойствами, являются мономерные антоцианы и их производные. Антоцианы обуславливают цвет красных вин и представлены в них моно- и ди- гликозидами, из которых преобладает моногликозид мальвидола (энозид), составляющий 30% и более от общего количества сине-красных пигментов.

Таблица 1– Содержание индивидуальных антиоксидантов различной природы в красных винах Молдовы.

Антиоксидант	Каберне-Совиньон		Мерло		Пино Фран		Кодринский	
	Год урожая							
	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012
Кверцитин, мг/дм ³	6,4	11,5	4,3	8,6	6,9	4,5	9,6	4,6
Рутин, мг/дм ³	11,7	13,2	10,6	10,9	11,4	2,3	12,5	9,1
Ресвератрол, мг/дм ³	0,2	0,7	3,8	1,1	6,1	1,0	3,3	3,1
Галловая кислота, мг/дм ³	31,5	16,9	36,8	14,0	44,3	24,5	32,5	36,3
Аскорбиновая кислота, мг/дм ³	1,3	0,5	1,2	0,6	1,3	0,5	1,0	0,5
Антоцианы, мг/дм ³	322	380	302	317	321	137	254	296

Производные формы антоцианов мальвидин-3-глюкозида и мальвидин-2,3-глюкозида при попадании в процессе пищеварения человека в среду с более высокими значениями pH превращаются в карбонильные псевдооснования, хиноидные основания и халконы, которые проявляют мощную антиоксидантную активность, превосходящую, в некоторых случаях, катехин и расверотрол [8]. Мономеры антоциановой группы, создающие характерную рубиновую окраску красным сухим виноградным винам, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Мономерные антоцианы и их производные в красных винах Молдовы

Антоциан	% от общей суммы антоцианов							
	год урожая 2011				год урожая 2012			
	Мерло	Пино Фран	Кодринский	Каберне Совиньон	Мерло	Пино Фран	Кодринский	Каберне Совиньон
Дельфинидин-3-глюкозид	7,8	4,8	6.4	6,6	4,5	1,8	4,8	4,8
Цианидин-3-глюкозид	1,2	0,8	0.6	0,8	0,5	0,7	0,5	0,5
Диглюкозид мальвид	0,5	0,5	0.5	0,5	1,8	2,7	0,8	1,9
Петунидин-3-глюкозид	7,4	5,5	8.1	5,6	6,7	6,7	7,8	5,3
Пеонидин-3-глюкозид	5,8	11,0	4.1	3,7	1,6	7,2	1,7	1,5
Мальвидин 3-глюкозид	42,5	56,1	36.5	33,4	50,1	59,1	47,6	43,0
Связанные антоцианы	34,8	21,3	43,5	49,4	34,8	21,8	36,8	43,0

Анализ приведенных в табл. 2 данных показывает, что красное вино, полученное из винограда местной селекции Кодринский, по содержанию антоцианов, приближено к винам из классических европейских сортов Каберне Совиньон, Пино Фран и Мерло. Это низкий процент концентрации диглюкозида мальвидола - 0,5-2,7% в общей сумме антоцианов и достаточно высокий - мальвидин-3-глюкозида – 33,4-59,1%. Последний, согласно литературным данным, является основным окрашивающим антоцианом в красных винах из европейских сортов винограда.

Таким образом, красное виноградное вино можно рассматривать как источник природных антиоксидантов. Ценность вина определяется его химическим составом, а точнее набором фенольных и полифенольных соединений, который варьируется в зависимости от сорта винограда, климатических условий года урожая других факторов.

Выводы. Нами установлено, что полифенолы винограда, обладающие выраженной антиоксидантной активностью, в красных молдавских винах представлены в основном мономерными антоцианами и их производными (цианидином, дельфинидином, пеонидином, петунидином), флавоноидами (кверцетином и рутином), нефлавоноидами (ресвератролом), галловой и аскорбиновой кислотой. Концентрации, в которых эти вещества содержались в исследованных винах, позволяют судить о достаточной биологической цен-

ности последних, так как, по мнению многих ученых, эти группы полифенолов выступают в качестве антиоксидантов и антимутагенов в организме человека [3, 9].

Исследования по идентификации полифенолов, обладающих биологической активностью, целесообразно продолжить, учитывая широкий ассортимент винограда красных сортов, выращиваемых в Молдове, и для объективного обоснования новых технологий приготовления красных вин, обогащенных этими веществами.

Литература

1. Yi, W.; Fischer, J.; Akoh, C.C. Study of anticancer activities of muscadine grape phenolics invitro// J. Agric. Food Chem. – 2005. 53(22), 8804-8812
2. Castillo-Sanchez, J.X.; Garcia-Falcon, M.S.; Garrido, J.; Martinez-Carballo, E.; Martins-Dias, L.R.; Mejuto, X.C. Phenolic compounds and colour stability of Vinhao wines: Influence of winemaking protocol and fining agents// Food Chem. 2007, In Press, Accepted Manuscript, Available online 13 May 2007.
3. Teissedre P.L., Walzem A.L., Waterhose A.L., German J.B., Frankel E.N., Ebeler S.E., Clifford A.J. Composes phenoliques du rasin, du vin et santé// Revue des Oenoloques.- 1996.-№79.- pp 7-14.
4. Бодорев М. М. Совершенствование оценки потребительских свойств алкогольных и безалкогольных напитков на основе определения антиоксидантной активности: автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.наук.- Москва, 2009.- 26 с.
5. Прида А.И., Иванова Р.И. Природные антиоксиданты полифенольной природы (антирадикальные свойства и перспективы использования) // Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки.- 2004.-№2.- С. 76–78.
6. Огай Ю.А., Слатья Е.А. Антоцианы в составе полифенолов винограда пищевого концентрата «Эноант» // Магарац. Виноградарство и виноделие.– Ялта, 2003.- №1.- С.25-26
7. Б.Гаина, О.Роман, М.Бурзекс, Р.Ружон Ресвератролы суслу и вина: динамика их накопления и содержания// Виноградарство и виноделие в Молдове.- 2007.-№3.- С.24-25
8. Lapidot Tair, Harel Stela, Friri Bezalel, Jranit Rina, Knner Goseph. pH-dependent forma of red wine anthocyanis as antioxidants// G.Agr. and Food Chem.-1999.- 47.- №1, p. 67-70.
9. Nikfardjam Martin, S. Pour, Mark laszlo, Avar Peter, Figler Maria. Poliphenols, anthocyanis and trans-resveratrol in red wines from the Hingarian Valzany region // Food Chem.- 2006.-98.-№3.- С. 453-462