ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-3-72-80
УДК 663.35

Оригинальная статья
http://fptt.ru/

Влияние различных технологических факторов на состав антоцианов при производстве вина из черной смородины

С. С. Макаров[1,*], С. Ю. Макаров[1], А. Л. Панасюк[2]

[1] *ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (ПКУ)», 109004, Россия, г. Москва, ул. Земляной Вал, 73*

[2] *Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности», 119021, Россия, Москва, ул. Россолимо, 7*

**e-mail: mak210@yandex.ru*

Дата поступления в редакцию: 31.01.2018
Дата принятия в печать: 12.07.018

© С. С. Макаров, С. Ю. Макаров, А. Л. Панасюк, 2018

Аннотация. Антоцианы фруктового сырья обладают высокой биологической и антиоксидантной активностью. Это делает актуальными исследования, направленные на разработку технологических решений по их максимальному сохранению при производстве вин. Цель данной работы состоит в изучении изменения качественного и количественного состава антоцианов черной смородины в процессе производства вина с применением ферментативной мацерации мезги и определении наиболее эффективных способов повышения их концентрации в готовом продукте. Оценку суммарного содержания мономерных антоцианов проводили методом pH-дифференциальной спектрофотометрии. Для определения концентрации индивидульных антоцианов использовали метод ВЭЖХ. Антиоксидантную активность определяли DPPH и ABTS методами. Мезгу черной смородины обрабатывали по четырем схемам: тепловая мацерация, тепловая мацерация в сочетании с обработкой различными ферментными препаратами, ферментативная мацерация при оптимальной температуре для действия ферментов, ферментативная мацерация при низкой температуре. В соке черной смородины идентифицировано 11 антоцианов, большинство из которых представляет собой гликозиды дельфинидина и цианидина. Наибольшее извлечение антоцианов отмечено при обработке мезги ферментным препаратом Фруктоцим Колор при температуре 22–23 °C в течение четырех часов. В результате ферментативной мацерации препаратом Фруктоцим Колор снижалась доля дельфинидинов и возрастала доля цианидинов в среднем на 9 %. Нагрев мезги до температуры 45 °C и выше приводил к интенсификации окислительно-восстановительных процессов и образованию нерастворимых комплексов антоцианов с азотистыми соединениями, в результате чего суммарная концентрация антоцианов снижалась. Показано, что в процессе брожения происходит уменьшение концентрации антоцианов на 19–58 % в зависимости от расы используемых дрожжей. Рекомендовано для брожения черносмородинового сусла использовать винные дрожжи рас Москва 30, Черносмородиновая 7 и UWY SP1. Отмечено усиление антиоксидантных свойств сусла и виноматериала из черной смородины при повышении суммарной концентрации антоцианов.

Ключевые слова. Качественный и количественный состав антоцианов, ферментативная мацерация, брожение, антиоксидантная активность

Для цитирования: Макаров, С. С. Влияние различных технологических факторов на состав антоцианов при производстве вина из черной смородины / С. С. Макаров, С. Ю. Макаров, А. Л. Панасюк // Техника и технология пищевых производств. – 2018. – Т. 48, № 3. С. 72–80. DOI: https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-3-72-80.

Original article

Available online at http://fptt.ru/

Influence of Various Technological Factors on the Composition of Anthocyanins in Black Currant Wine Production

S.S. Makarov[1,*], S.Yu. Makarov[1], A.L. Panasyuk[2]

[1] *K.G. Razumovsky Moscow State University of technologies and management (the First Cossack University), 73, Zemlyanoy Val Str., Moscow, 109004, Russia*

[2] *All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry, 7, Rossolimo Str., Moscow, 119021, Russia*

**e-mail: mak210@yandex.ru*

Received: January 31, 2018
Accepted: July 12, 2018

© S.S. Makarov, S.Yu. Makarov, A.L. Panasyuk, 2018

Abstract. Anthocyanins obtained from raw fruit have valuable biological and antioxidant properties, hence the relevance of any research aimed at the development of technological solutions for their maximum preservation in wine. The present research features the changes in qualitative and quantitative composition of anthocyanins found in black currant during wine production with the use of enzymatic maceration of the pulp. The authors determined the most effective ways of increasing the concentration of anthocyanins in the finished product. They used the method of pH-differential spectrophotometry to evaluate the total content of monomeric anthocyanins in the samples and the HPLC method to determine the concentration of individual anthocyanins. The DPPH and ABTS methods were used to measure the antioxidant activity. The pulp of black currant was treated according to four schemes: 1) heat maceration; 2) heat maceration with enzymatic treatment; 3) enzymatic maceration at the optimum temperature for enzyme activity; 4) enzymatic maceration at a low temperature. Eleven anthocyanins were identified in the black currant juice, most of which were glycosides of delphinidin and cyanidin. The highest extraction of anthocyanins was observed when the pulp was processed with the help of Fructozim Kolor enzyme preparation at 22–23°C during four hours. As a result, the proportion of delphinidins decreased while the proportion of cianidins rose by 9%. When the pulp was heated to ≥ 45°C, it led to an intensification of the redox process and formation of insoluble complexes of anthocyanins with the nitrogenous compounds, which reduced the total concentration of anthocyanins. It was established that in the process of fermentation, the anthocyanin concentration decreased by 19–58%, depending on the race of yeast. For fermentation of blackcurrant wort, the authors recommend the following races of yeast: Moscow 30, Blackcurrant 7, and UWY SP1. The research revealed that the antioxidant properties of black currant wort and wine increased when the total concentration of anthocyanins was high.

Keywords. Qualitative and quantitative composition of anthocyanins, enzymatic maceration, fermentation, antioxidant activity

For citation: Makarov S.S., Makarov S.Yu., Panasyuk A.L. Influence of Various Technological Factors on the Composition of Anthocyanins in Black Currant Wine Production. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2018, vol. 48, no. 3, pp. 72–80. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-3-72-80.

Введение

В настоящее время в России растет интерес к винам, произведенным из ягодного сырья. Популярностью среди потребителей пользуются вина из черной смородины, что обосновано их биохимическим составом. Ягоды черной смородины богаты большим количеством полезных для здоровья человека веществ, таких как аскорбиновая кислота (витамин С), растворимая клетчатка и флавоноиды [1, 2]. Принадлежащие к классу флавоноидов антоцианы (антоцианины) обнаружены как в мякоти, так и в кожице ягод черной смородины, и в значительном количестве содержатся в черносмородиновом вине [3–6]. Они представляют собой гликозиды антоцианидинов, характеризующихся основной структурой C_6-C_3-C_6 и состоящие из типичных бензилового кольца (А) и кольца гидроксикоричной структуры (В). В растениях идентифицировано более 4000 флавоноидов. Из них приблизительно в шестистах установлено, что они имеют антоцианиновую структуру. Антоцианы отвечают за красный, синий и фиолетовый цвет фруктов и цветов, благодаря чему выделенные из растений антоцианы широко используются в пищевой промышленности в качестве натуральных красителей. Кроме того, антоцианы обладают широким спектром биологических активностей. Установлено, что антоцианы оказывают значительный положительный эффект на здоровье человека за счет высокой поглотительной способности к свободным радикалам [7]. В ряде работ описаны антиоксидантная активность и способность поглощать свободные радикалы, противовоспалительное действие, антимутагенные и антиканцерогенные свойства этих соединений [8–12]. В связи с этим при производстве вина из фруктов и ягод, в том числе из черной смородины, приоритетной является задача максимального извлечения и сохранения антоцианов сырья на всех технологических этапах.

Имеющиеся в научно-технической литературе материалы, касающиеся вопросов переработки ягод черной смородины, посвящены проблеме извлечения соков из свежего и замороженного сырья. В частности, было показано, что обработка черносмородиновой мезги ферментными препаратами с выраженной полигалактуроназной активностью, даже в минимальной дозировке (1ПгА/1 г сырья), значительно повышала выход сока и концентрацию антоцианов на 58 %, по сравнению с контролем (без обработки) [13]. Также установлено, что состояние и профиль антоцианов сильно зависят от присутствия в используемом ферментном препарате глюкозидазной активности. Как известно, действие глюкозидаз приводит к гидролизу отдельных антоцианов до соответствующих агликонов, которые обладают меньшей стабильностью, чем гликозиды, что негативно сказывается на окраске сока и его биологической ценности [13].

В работах, посвященных вопросам использования ферментативного катализа при производстве вин из фруктового и ягодного сырья, показано положительное влияние применения отечественных и импортных ферментных препаратов на выход и качественные характеристики фруктовых вин [14, 15]. Установлено, что использование ферментных препаратов пектолитического действия при определенных режимах обеспечивает получение вин с бо́льшим содержанием биологически ценных веществ, обуславливающих их высокую антиоксидантную активность [16, 17].

Исследования, связанные с изучением аспектов сохранения природных антоцианов сырья и разработки технологических решений, обеспечивающих повышение биологической ценности вин из черной смородины, в нашей стране не проводились.

Цель данной работы состоит в изучении изменения качественного и количественного состава

антоцианов сока черной смородины в процессе производства вина с применением ферментативной мацерации мезги и определении наиболее эффективных способов повышения их концентрации в готовом продукте.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали:
– свежие плоды черной смородины сорта Сударушка, собранные в Ленинском районе Московской области, урожая 2017 г.;
– черносмородиновое сусло, полученное из мезги, обработанной различными ферментными препаратами (ФП) и мультиэнзимными композициями (МЭК);
– фруктовый столовый виноматериал из черной смородины, полученный в результате брожения на разных расах дрожжей.

Для получения сусла мезгу черной смородины обрабатывали в лабораторных условиях по следующим схемам:

Контроль – извлечение сока из мезги без обработки (К).

Тепловая мацерация мезги при 80–85 ºС в течение 5 минут – образец 1.

Тепловая мацерация мезги при 80–85 ºС в течение 5 минут, обработка ФП в течение 2 часов при 45–50 ºС – образец 2 : 2.1 – обработка ФП Фруктоцим Колор; 2.2 – обработка ФП Вегазим ХЦ; 2.3 – обработка МЭК.

Обработка ФП в течение 2 часов при 45–50 ºС – образец 3 : 3.1 – обработка ФП Фруктоцим Колор; 3.2 – обработка ФП Вегазим ХЦ; 3.3 – обработка МЭК.

Обработка ФП при температуре 22–23 ºС в течение 4 часов – образец 4 : 4.1 – обработка ФП Фруктоцим Колор; 4.2 – обработка ФП Вегазим ХЦ; 4.3 – обработка МЭК.

Ферментативную мацерацию мезги осуществляли комплексными препаратами с выраженной пектинэстеразной активностью – Фруктоцим Колор (ФК) (20,8 едА/г) и с преобладающей целлюлолитической и гемицеллюлазной активностью – Вегазим ХЦ (ВХЦ) (2000 едА/г) («Erbsloeh Geisenheim AG», Германия). Состав МЭК: Фруктоцим Колор + Вегазим ХЦ в соотношении 2:1 (по основной активности). Дозировка ферментов: при температуре 45–50 ºС – 0,05 % от веса сырья; при температуре 22–23 ºС – 0,1 % от веса сырья.

Для предотвращения развития посторонней микрофлоры и ингибирования оксидаз мезгу предварительно сульфитировали из расчета 100 мг SO_2 на 1 кг сырья. После обработки все образцы подготовленной мезги охлаждали до 20–22 ºС, отделяли сок на лабораторном прессе и определяли качественный и количественный состав антоцианов.

Брожение сусла проводили на мезге при температуре 23–25 °С с использованием различных рас дрожжей рода *Saccharomyces:* чистые культуры дрожжей – Черносмородиновая 7, К-17, Москва 30 и активные сухие дрожжи (АСД) – «Red Fruit» (Италия), UWY SP1 (Великобритания), LW 317-29 («Oenoferm Rug», Германия). После окончания брожения отделяли полученный фруктовый виноматериал от мезги, осветляли отстаиванием, фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Оценку суммарного содержания мономерных антоцианов в исследуемых образцах проводили методом pH-дифференциальной спектрофотометрии по ГОСТ 32709-2014. Для анализа использовал спектрофотометр Shimadzu 1800 с диапазоном длин волн 190–1100 нм.

Профиль антоцианов определяли методом ВЭЖХ с диодно-матричным спектрофотометрическим (ДМД) и времяпролетным масс-спектрометрическим (МС) детектором. Исследование проводили с помощью системы жидкостной хроматографии Agilent 1100, оснащенной дегазатором, бинарным насосом, термостатируемым автосамплером, термостатом колонок, а также ДМД и МС-детектором Agilent 6200 TOF/LC-MS. Для подтверждения профиля антоцианов в соках и фруктовом виноматериале была модифицирована ранее разработанная методика [18].

Способность биологически активных компонентов, содержащихся в исследуемых образцах, гасить свободные радикалы оценивалась в DPPH-тесте *in vitro* [19] и ABTS методом. В первом случае пробоподготовка осуществлялась следующим образом: аликвоты анализируемых образцов добавляли в раствор $DPPH^{\bullet}$ без предварительного разведения. Анализ проводили на спектрофотометре Shimadzu 1800 с диапазоном длин волн 190–1100 нм. В качестве стандартного антиоксиданта использовался Тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота). Антиоксидантная активность выражалась в степени ингибирования $DPPH^{\bullet}$ радикала и Тролокс-эквиваленте (ТЭ) в мг/дм^3. Для определения антиоксидантной активности методом ABTS, основанном на обесцвечивании катион-радикала $ABTS^{\bullet+}$, предварительно полученного путем окисления ABTS [2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты)] персульфитом калия, использовали спектрофотометр Shimadzu uv-1600. Рабочая длина волны – 734 нм [20].

Определение всех показателей проводили в 3–5 повторностях. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием методов математической статистики. Для расчета коэффициентов парной корреляции использовали программу Excel 2010 Microsoft Office.

Результаты и их обсуждение

Работа состояла из нескольких этапов. На первом этапе был изучен качественный и количественный состав антоцианов сока черной смородины. В соке черной смородины идентифицировано 11 антоцианов, большинство из которых представляет собой гликозиды дельфинидина и цианидина (табл. 1). Согласно полученным данным, в соке прямого отжима преобладали соединения дельфинидина, которые составляли 51 % от суммы всех антоцианов. Причем дельфинидин-3-рутинозид и дельфинидин-3-глюкозид содержались в соотношении 3,9:1. Доля цианидинов составляла 46 %. Агликоны дельфинидина и цианидина содержались

Таблица 1 – Идентификация антоцианов в черносмородиновых соках по времени удерживания, максимуму поглощения, массы и соответствующих им ионов

Table 1 – Identification of anthocyanins in blackcurrant juices according to retention time, absorption maximum, mass, and corresponding ions

Наименование соединения	Время удерживания, мин Rt (± 0.2)	UV/Vis max, нм (± 2 нм)	m/z	Детектируемый ион
Дельфинидин-3-глюкозид	11,3	276, 525	465,11	$[M]^+$
			303,05	[M – глюкоза*]+
Дельфинидин-3-рутинозид	12,0	276, 525	611,17	$[M]^+$
			465,11	$[M – рамноза]^+$
			303,05	[M – рутиноза]+
Цианидин-3-глюкозид	16,2	280, 516	449,12	$[M]^+$
			287,06	$[M – глюкоза]^+$
Цианидин-3-рутинозид	17,3	280, 518	595,18	$[M]^+$
			449,12	$[M – рамноза]^+$
			287,06	[M – рутиноза]+
Петунидин-3-рутинозид	18,9	280, 532	625,19	$[M]^+$
			479,13	$[M – рамноза]^+$
			317,12	$[M – рутиноза]^+$
Пеларгонидин-3-глюкозид	19,7	278, 500	433,13	$[M]^+$
			271,05	$[M – глюкоза]^+$
Дельфинидин	21,5	276, 530	303,05	$[M]^+$
Пеонидин-3-рутинозид	22,1	280, 518	609,18	$[M]^+$
			463,12	$[M – рамноза]^+$
			301,08	[M – рутиноза]+
Цианидин	26,1	280, 527	287,06	$[M]^+$
Цианидин-3-(кофеоилгюкозид)	29,4	280, 325, 515	611,15	$[M]^+$
			287,06	$[M – кофеоилглюкоза]^+$
Дельфинидин-3-(п-кумароилглюкозид)	30,8	276, 310, 525	611,15	$[M]^+$
			303,05	$[M – п-кумароилглюкоза]^+$

*Здесь: остаток моно- или дисахарида минус 18 Да (молекула воды, образующаяся в реакции гликозилирования антоцианидинов)

* Here: the residue of a mono- or disaccharide minus 18 Da (a water molecule formed in the glycosylation reaction of anthocyanidins)

в свежем соке в количестве 0,2 и 0,4 % от суммы всех антоцианов.

Результаты исследований суммарного содержания антоцианов и концентрации индивидуальных соединений в черносмородиновом соке и сусле, полученном с использованием различных способов мацерации, показали, что кратковременный нагрев мезги в процессе мацерации приводил к увеличению концентрации антоцианов почти в 2 раза по сравнению с контролем, что обусловлено термическим разрушением клеточных стенок плодовой мякоти (табл. 2). В образцах черносмородинового сусла из ферментированной мезги, в зависимости от используемого ферментного препарата, концентрация антоцианов возрастала на 14–27 %. Более высокая концентрация антоцианов была отмечена в образцах сусла 2.1, 3.1, 4.1 после обработки мезги препаратом Фруктоцим Колор с выраженной пектинэстеразной активностью. В образцах 2.2, 3.2 и 4.2 из мезги, обработанной препаратом Вегазим ХЦ, концентрация антоцианов была ниже на 15–24 %. При этом необходимо отметить, что выход сока-самотека в этих образцах был выше в среднем на 4–5 %. Введение гемицеллюлазного ферментного препарата Вегазим ХЦ в состав МЭК также привело к снижению концентрации антоцианов в жидкой фракции (сусле) на 9–15 % (образцы 2.3, 3.3, 4.3). Полученный эффект от использования ФП Вегазим ХЦ обусловлен наличием в этом препарате β-глюкозидазной активности, что привело к частичному разрушению глюкозидов до их нестойких агликонов (табл. 2).

Максимальное в эксперименте извлечение антоцианов из мезги в сок наблюдалось в образце 4.1 (обработка ферментным препаратом Фруктоцим Колор при температуре 22–23 ºС в течение 4 часов). Данный факт связан с тем, что повышение концентрации ФП и увеличение продолжительности ферментативной мацерации приводит к более глубокому гидролизу пектиновых веществ, что обеспечивает дополнительное извлечение антоцианов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что на извлечение антоцианов из мезги черной смородины в значительной степени оказывают влияние ферменты, разрушающие пектиновые вещества ягоды. Определяющими факторами являются концентрация ферментов и продолжительность воздействия. Проведение мацерации мезги при температуре 45–50 ºС вероятно, приводит к интенсификации окислительно-восстановительных ферментативных процессов и образованию нерастворимых комплексов антоцианов с азотистыми соединениями, в результате чего суммарная концентрация мономерных антоцианов в этих образцах оказалась меньше.

Таблица 2 – Изменение качественного и количественного состава антоцианов черносмородинового сока при ферментативной мацерации мезги

Table 2 – The changes in the qualitative and quantitative composition of anthocyanins in blackcurrant juice during enzymatic maceration of the pulp

Массовая концентрация антоцианов, мг/дм^3	Наименование образца									
	Контроль	1	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Дельфинидин-3-глюкозид	36 ± 3,6	62 ± 4,5	106 ± 7,7	87 ± 6,5	92 ± 6,5	154 ± 10,9	125 ± 9,1	137 ± 9,8	170 ± 12,2	116 ± 8,7	143 ± 10,3
Дельфинидин-3-рутинозид	139 ± 9,7	321 ± 25,3	354 ± 26,2	315 ± 22,7	337 ± 24,3	517 ± 37,2	445 ± 31,6	477 ± 28,3	567 ± 41,0	476 ± 28,5	500 ± 35,5
Цианидин-3-глюкозид	41 ± 3,0	48 ± 3,6	193 ± 14,1	143 ± 10,4	163 ± 11,6	280 ± 20,2	173 ± 12,6	215 ± 15,7	308 ± 21,8	175 ± 12,3	226 ± 16,0
Цианидин-3-рутинозид	116 ± 8,1	274 ± 19,5	365 ± 28,1	318 ± 22,3	332 ± 26,7	585 ± 41,5	482 ± 33,7	533 ± 37,8	649 ± 45,4	507 ± 33,1	559 ± 40,2
Петунидин-3-рутинозид	6 ± 0,5	8 ± 1,0	16,2 ± 1,2	15,3 ± 1,3	15,5 ± 1,1	20,5 ± 1,6	21,5 ± 1,8	21,1 ± 1,7	22,5 ± 1,6	18,6 ± 1,3	22,1 ± 1,7
Пеларгонидин-3-глюкозид	1,4 ± 0,3	2,7 ± 0,2	3,4 ± 0,3	2,8 ± 0,2	3,0 ± 0,5	4,7 ± 0,5	7,5 ± 0,7	7,0 ± 0,6	5,2 ± 0,4	4,6 ± 0,5	7,4 ± 0,6
Дельфинидин	0,7 ± 0,1	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	следы	не обнаружен	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,1	следы	следы	1,5 ± 0,1
Пеонидин-3-рутинозид	2,1 ± 0,5	5,3 ± 0,4	7,2 ± 0,6	6,3 ± 0,4	6,8 ± 1,1	9,5 ± 1,0	7,6 ± 1,2	8,4 ± 0,8	10,4 ± 0,8	7,7 ± 1,2	8,9 ± 0,7
Цианидин	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,1	следы	следы	1,5 ± 0,4	не обнаружен	2,5 ± 0,2	0,7 ± 0,2	не обнаружен	2,1 ± 0,5	3,0 ± 0,2
Цианидин-3-(кофеоилглюкозид)	2,1 ± 0,6	1,2 ± 0,3	1,6 ± 0,5	1,4 ± 0,5	1,4 ± 0,5	3,1 ± 0,4	2,5 ± 0,2	2,8 ± 0,4	3,5 ± 0,3	1,8 ± 0,5	3,0 ± 0,3
Дельфинидин-3-(п-кумароилглюкозид)	1,0 ± 0,5	0,5 ± 0,2	1,3 ± 0,4	0,8 ± 0,3	1,0 ± 0,3	1,6 ± 0,5	1,3 ± 0,3	1,4 ± 0,5	1,7 ± 0,4	1,2 ± 0,3	1,5 ± 0,2
Сумма антоцианов	346 ± 35	767 ± 56	1048 ± 75	890 ± 65	953 ± 69	1575 ± 115	1269 ± 94	1405 ± 101	1730 ± 121	1310 ± 99	1475 ± 103

Анализ данных, полученных с использованием ВЭЖХ-МС, продемонстрировал, что в зависимости от применяемого способа обработки мезги изменялось соотношение отдельных антоцианов. Было установлено, что ферментативная мацерация препаратом Фруктоцим Колор привела к уменьшению доли дельфинидинов и увеличению доли цианидинов в черносмородиновом сусле в среднем на 9 %. Необходимо отметить, что в образцах сусла, полученных из ферментированной этим препаратом мезги, практически отсутствовали агликоны, что является положительным фактором с точки зрения сохранения цветовых характеристик и вкусового восприятия конечного продукта.

Следующий этап исследований был посвящен изучению изменений антоцианов в процессе брожения. Сбраживанию подвергали образец сусла 4.1 (обработка ФП при температуре 22–23 ºС), содержащий наибольшую концентрацию антоцианов. Данные, представленные в таблице 3, свидетельствуют о том, что в результате брожения и в зависимости от расы использованных дрожжей, суммарное содержание антоцианов в виноматериале из черной смородины, по сравнению с суслом, снижалось с 19 % (дрожжи UWY SP1) до 58 % (дрожжи «Red Fruit»). Данный факт связан с адсорбцией части антоцианов дрожжевыми клетками. Можно предположить, что, чем больше дрожжей накапливается в сусле в процессе брожения, тем интенсивнее антоцианы сорбируются дрожжевыми клетками. Сорбционная способность дрожжей также может являться физиологической особенностью используемой расы [21].

При оценке количественного содержания индивидуальных антоцианов в опытных образцах виноматериалов отмечена более высокая доля цианидинов (51–52 %), по сравнению с дельфинидинами, доля которых составляла от 46 до 47 %. При использовании для сбраживания черносмородинового сусла расы UWY SP1 в виноматериале была отмечена максимальная концентрация антоцианов. Доля дельфинидинов в этом образце составляла 47 %, а цианидинов – 51 %. Из отечественных рас винных дрожжей лучшей оказалась Москва 30. При использовании этой расы снижение концентрации антоцианов по отношению к их содержанию в сусле составило около 26 %. Напротив, при использовании для брожения рас LW 317-29 и «Red Fruit» концентрация антоцианов уменьшилась на 48 и 58 %.

Таким образом, установлено, что в процессе брожения черносмородинового сусла происходит снижение общего содержания антоцианов, величина которого зависит от расы дрожжей. Причем, в большей степени в результате брожения уменьшается концентрация дельфинидинов, в результате чего в виноматериале преобладают цианидины.

При изучении взаимосвязи концентрации антоцианов и антиоксидантной активности обработанных соков и виноматериалов из черной смородины были использованы два наиболее часто применяемых метода определения антиоксидантной активности пищевых продуктов. Считается, что применение нескольких методов позволяет получить наиболее исчерпывающие данные [22]. Анализ значений величины антиоксидантной активности, представленных в таблице 3, показал,

Таблица 3 – Влияние расы дрожжей на суммарное содержание и профиль антоцианов в виноматериалах из черной смородины

Table 3 – The effect of the yeast race on the total content and profile of anthocyanins in black currant wine materials

Состав антоцианов	Используемая раса дрожжей					
	Черносмородиновая 7	К-17	Москва 30	«Red Frut»	UWY SP1	LW 317-29
Сумма антоцианов, мг/дм^3	1080 ± 94,0	883 ± 88,3	1281 ± 77,6	725 ± 72,5	1408 ± 98,5	893 ± 89,3
Относительное содержание индивидуальных антоцианов, %						
Дельфинидин-3-глюкозид	11,1	11,2	11,3	11,0	11,2	10,8
Дельфинидин-3-рутинозид	35,0	35,0	34,8	35,6	35,5	35,5
Цианидин-3-глюкозид	16,8	16,7	16,9	16,1	16,0	15,7
Цианидин-3-рутинозид	34,7	34,4	34,5	35,0	34,8	35,6
Петунидин-3-рутинозид	1,3	1,4	1,3	1,2	1,3	1,3
Пеларгонидин-3-глюкозид	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2
Дельфинидин	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Пеонидин-3-рутинозид	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6
Цианидин	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Цианидин-3-(кофеоилгюкозид)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Дельфинидин-3-(п-кумароилглюкозид)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Таблица 4 – Антиоксидантная активность черносмородинового сусла и виноматериала, определенная с использованием разных методов

Table 4 – The antioxidant activity of blackcurrant wort and wine material as determined by different methods

Варианты эксперимента	Метод DPPH		Метод ABTS
	% ингибирования	ТЭ, мг/дм^3	ТЭ, ммоль/дм^3
Сусло			
Контроль	71,55	1850	24,5
1	74,33	1972	25,3
2.1	81,71	2138	26,8
2.2	82,42	2261	27,9
2.3	81,93	2213	27,6
3.1	88,71	2297	34,7
3.2	85,47	2204	26,5
3.3	87,13	2267	32,8
4.1	93,15	2414	40,5
4.2	93,21	2419	41,9
4.3	93,42	2421	42,3
Виноматериал			
Черносмородиновая 7	91,40	2368	41,5
К-17	88,24	2286	34,7
Москва 30	91,75	2377	32,9
«Red Frut»	88,24	2286	27,5
UWY SP1	91,83	2380	28,4
LW 317-29	84,55	2189	40,8

что поглотительная способность к свободным радикалам, определенная методами DPPH и ABTS, возрастает при ферментативной мацерации мезги и снижается при брожении. Установлено, что эти изменения зависят как от способа мацерации, так и от расы дрожжей.

В результате математической обработки полученных данных установлено, что метод DPPH более чувствителен к изменению концентрации антоцианов (R_1 = 0,729), чем метод ABTS (R_2=0,420). В целом, можно сделать заключение о существовании корреляционной зависимости между суммарным содержанием антоцианов и антиоксидантной активностью исследуемых образцов сусла и виноматериала. Относительно невысокие значения коэффициентов парной корреляции между концентрацией антоцианов и антиоксидантной активностью опытных образцов, оцененной двумя методами, свидетельствуют о том, что антиоксидантные свойства продукта определяются не только антоцианами, но и другими биологически активными компонентами, включая полифенолы, гидроксициннаматы, каротиноды и витамины.

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что суммарное содержание антоцианов, а также качественный и количественный состав гликозидов дельфинидина и цианидина черной смородины изменяется в мацерации мезги и при брожении. На состав и соотношение антоцианов влияет ферментативная мацерация мезги. Использование ферментного препарата Фруктоцим Колор с выраженной пектинэстеразной активностью позволяет повысить концентрацию антоцианов в сусле на 27 %. С целью сохранения в черносмородиновом виноматериале высокой концентрации антоцианов рекомендуется использовать для брожения сусла расы винных дрожжей Москва 30, Черносмородиновая 7 и UWY SP1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование

Исследования проведены за счет средств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (ПКУ)».

Список литературы

1. Причко, Т. Г. Химический состав ягод черной смородины, произрастающей на юге России / Т. Г. Причко, М. Г. Германова // Сельскохозяйственные науки и агропромышленный комплекс на рубеже веков. – 2014. – № 5. – С. 93–96.

2. Жбанова, Е. В. Изменчивость химического состава плодов черной смородины в разных регионах / Е. В. Жбанова // Аграрная Россия. – 2012. – № 1. – С. 10–13.

3. ВЭЖХ в контроле антоцианового состава плодов черной смородины / Л. А. Дейнека, Е. И. Шапошник, И. А. Гостищев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, № 4. – С. 529–536.

4. Separation, Characterization and Quantification of Phenolic Compounds in Blueberries and Red and Black Currants by HPLC-DAD-ESI-MS^n / V. Gavrilova M. Kajdžanoska, V. Gjamovski [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – Vol. 59, № 8. – P. 4009–4018. DOI: https://doi.org/10.1021/jf104565y.

5. Czyzowska, A. Canges to polyphenols in the production of must and wines from blackcurrants and cherries. Part II. Anthocyanins and flavanols / A. Czyzowska, E. Pogorzelski // European Food Research and Technology. – 2004. – Vol. 218, № 4. – P. 355–359. DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-003-0857-2.

6. Антоцианы окрашенных фруктов и ягод и приготовленных из них плодовых виноматериалов / А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина, Л. И. Розина [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2016. – № 5. – С. 15–19.

7. Wang, H. Oxygen Radical Absorbing Capacity of Anthocyanins / H. Wang, G. Cao, R. L. Prior // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1997. – Vol. 45, № 2. – P. 304–309. DOI: https://doi.org/10.1021/jf960421t.

8. Clifford, M. N. Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden / M. N. Clifford // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2000. – Vol. 80, № 7. – P. 1063–1072. DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q.

9. Analysis and biological activities of anthocyanins / J. M. Kong, L. S. Chia, N. K. Goh [et al.] // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 64, № 5. – P. 923–933. DOI: https://doi.org/10.1016/S0031-9422(03)00438-2.

10. Hou, D. X. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins / D. X. Hou // Current Molecular Medicine. – 2003. – Vol. 3, № 2. – P. 149–159. DOI: https://doi.org/10.2174/1566524033361555.

11. Lila, M. A. Anthocyanins and human health: an in vitro investigative approach / M. A. Lila // Journal of Biomedicine and Biotechnology. – 2004. – Vol. 2004, № 5. – P. 306–313. DOI: https://doi.org/10.1155/S111072430440401X.

12. Функции и свойства антоцианов растительного сырья / А. М. Макаревич, А. Г. Шутова, Е. В. Спиридович [и др.] // Труды Белорусского государственного университета. – 2009. – Т. 4 (ч. 2). – С. 147–157.

13. Effect of pectinolytic juice production on the extractability and fate of bilberry and black currant anthocyanins / J. M. Koponen, J. Buchert, K. S. Poutanen [et al] // European Food Research and Technology. – 2008. – Vol. 227, № 2. – P. 485–494. DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-007-0745-2.

14. Эффективность поликанесцина при производстве сливовых сброженно-спиртованных виноматериалов / А. Л. Панасюк, А. Е. Липецкая, Л. И. Розина [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2007. – № 5. – С. 12–15.

15. Гнетько, Л. В. Ферментные препараты группы Фруктоцим / Л. В. Гнетько, Т. А. Белявцева, Н. М. Агеева // Виноделие и виноградарство. – 2010. – № 3. – С. 7–9.

16. Технологические аспекты получения высококачественных плодовых вин с высокой антиоксидантной активностью / А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина, С. Л. Славская [и др.] // Новации и эффективность производственных процессов в виноградарстве и виноделии : сборник трудов конференции / Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства. – Краснодар, 2005. – Т. 2. – С. 151–154.

17. Режимы обработки мезги для приготовления вин из черноплодной рябины / А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина, С. Л. Славская [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2006. – № 2. – С. 14–15.

18. Биологически активные вещества плодов калины обыкновенной / И. Б. Перова, А. А. Жогова, А. В. Черкашин [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2014. – Т. 48, № 5. – С. 32–39.

19. Bondent, V. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the $DPPH^{\bullet}$ free radical method / V. Bondent, W. Brand-Williams, C. Berset // Journal of Food Science and Technology. – 1997. – № 30. – P. 609–615.

20. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay / R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente [et al.] // Free Radical Biology and Medicine. – 1999. – Vol. 26, № 9–10. – P. 1231–1237. DOI: https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3.

21. Vilanova, M. Influence of *Saccharomyces cerevisiae* strains on general composition and sensorial properties of white wines made from *Vitis vinifera* cv. “Alb-arino” / M. Vilanova, I. Masneuf-Pomarede, D. Dobourdieu // Food Technology and Biotechnology. – 2005. – Vol. 43, № 1. – P. 79–83.

22. Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines / D. Vilaño, M. S. Fernández-Pachón, A. M. Troncoso [et al.] // Food Chemistry. – 2006. – Vol. 95, № 3. – P. 394–404. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.005.

References

1. Prichko T.G. and Germanova M.G. Khimicheskiy sostav yagod chernoy smorodiny, proizrastayushchey na yuge Rossii [The chemical composition of black currant from the South of Russia]. *Sel'skokhozyaystvennye nauki i agropromyshlennyy kompleks na rubezhe vekov* [Agricultural Sciences and the Agro-Industrial Complex at the Turn of the Century], 2014, no. 5, pp. 93–96. (In Russ.).

2. Zhbanova E.V. Variability of Chemical Composition of Black Currant Fruit in Various Regions. *Agrarian Russia*, 2012, no. 1, pp. 10–13. (In Russ.).

3. Dejneka L.A., Shaposhnik E.I., Gostishhev D.A., et al. VEHZHKH v kontrole antotsianovogo sostava plodov chernoy smorodiny [High-efficiency liquid chromatography in controlling the anthocyanin composition of black currant]. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 529–536. (In Russ.).

4. Gavrilova V., Kajdžanoska M., Gjamovski V., and Stefova M. Separation, Characterization and Quantification of Phenolic Compounds in Blueberries and Red and Black Currants by HPLC-DAD-ESI-MS^n. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, no. 8, pp. 4009–4018. DOI: https://doi.org/10.1021/jf104565y.

5. Czyzowska A. and Pogorzelski E. Canges to polyphenols in the production of must and wines from blackcurrants and cherries. Part II. Anthocyanins and flavanols. *European Food Research and Technology*, 2004, vol. 218, no. 4, pp. 355–359. DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-003-0857-2.

6. Panasyuk A.L., Kuzmina E.I., Rozina L.I., and Letfullina D.R. Anthocyanins of Coloured Fruits and Berries as Well as Prepared from them Fruit Wine Materials. *Winemaking and viticulture*, 2016, no. 5, pp. 15–19. (In Russ.).

7. Wang H., Cao G., and Prior R.L. Oxygen Radical Absorbing Capacity of Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, vol. 45, no. 2, pp. 304–309. DOI: https://doi.org/10.1021/jf960421t.

8. Clifford M.N. Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, vol. 80, no. 7, pp. 1063–1072. DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q.

9. Kong J.M., Chia L.S., Goh N.K., Chia T.F., and Brouillard R. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 2003, vol. 64, no. 5, pp. 923–933. DOI: https://doi.org/10.1016/S0031-9422(03)00438-2.

10. Hou D.X. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins. *Current Molecular Medicine*, 2003, vol. 3, no. 2, pp. 149–159. DOI: https://doi.org/10.2174/1566524033361555.

11. Lila M.A. Anthocyanins and human health: an in vitro investigative approach. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004, vol. 2004, no. 5, pp. 306–313. DOI: https://doi.org/10.1155/S111072430440401X.

12. Makarevich A.M., Shutova A.G., Spiridovich E.V., and Reshetnikov V.N. Funktsii i svoystva antotsianov rastitel′nogo syr′ya [Functions and properties of anthocyanins in plant raw materials]. *Vestnik BSU*, 2009, vol. 4, part 2, pp. 147–157. (In Russ.).

13. Koponen J.M., Buchert J., Poutanen K.S., and Törrönen A.R. Effect of pectinolytic juice production on the extractability and fate of bilberry and black currant anthocyanins. *European Food Research and Technology*. 2008, vol. 227, no. 2, pp. 485–494. DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-007-0745-2.

14. Panasyuk A.L, Linetskaya A.E., Rozina L.I., Pelih L.A., and Shur I.M. Efficiency of polycanescine at manufacture of plum fermented and spirit wine-materials. *Winemaking and viticulture*, 2007, no. 5, pp. 12–15. (In Russ.).

15. Gnetko L.V., Beljavtseva T.A., and Ageeva N.M. Fermental preparations of Fruktotsim group. *Winemaking and viticulture*, 2010, no. 3, pp. 7–9. (In Russ.).

16. Panasjuk A.L., Kuzmina E.I., Slavskaja S.L., Harlamova L.N., and Egorova O.S. Tekhnologicheskie aspekty polucheniya vysokokachestvennykh plodovykh vin s vysokoy antioksidantnoy aktivnost′yu [Technological aspects of obtaining high-quality fruit wines with high antioxidant activity]. *Novatsii i ehffektivnost′ proizvodstvennykh protsessov v vinogradarstve i vinodelii : sbornik trudov konferentsii* [Innovations and efficiency of production processes in viticulture and winemaking: conference proceedings]. Krasnodar, 2005, vol. 2, pp. 151–154. (In Russ.).

17. Panasuk A.L., Kuzmina E.I., Slavskaja S.L., Harlamova L.N., and Egorova O.S. Modes of pulp processing for preparation of wines from aronia melanocarpa. *Winemaking and viticulture*, 2006, no. 2, pp. 14–15. (In Russ.).

18. Perova I.B., Zhogova A.A., Cherkashin A.V., et al. Biologically Active Substances from European Guelder Berry Fruits. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2014, vol. 48, no. 5, pp. 32–39. (In Russ.).

19. Bondent V., Brand-Williams W., and Berset C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the $DPPH^{\bullet}$ free radical method. *Journal of Food Science and Technology*, 1997, no. 30, pp. 609–615.

20. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, vol. 26, no. 9–10, pp. 1231–1237. DOI: https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3.

21. Vilanova M., Masneuf-Pomarede I., and Dobourdieu D. Influence of *Saccharomyces cerevisiae* strains on general composition and sensorial properties of white wines made from *Vitis vinifera cv*. “Alb-arino”. *Food Technology and Biotechnology*, 2005, vol. 43, no. 1, pp. 79–83.

22. Vilaño D., Fernández-Pachón M.S., Troncoso A.M., and García-Parrilla M.C. Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines. *Food Chemistry*, 2006, vol. 95, no. 3, pp. 394–404. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.005.

Макаров Сергей Сергеевич
аспирант кафедры виноделия и неорганической аналитической химии, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского (ПКУ)», 109004, Россия, г. Москва, ул. Земляной Вал, д. 73, тел.: +7 (906) 735-21-90, e-mail: mak210@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-0651-7831

Sergey S. Makarov
Graduate Student of the Department of Winemaking and inorganic analytical chemistry of K.G. Razumovsky Moscow State University, Technologies and Management (the First Cossack University), 73, Zemlyanoy Val Str., Moscow, 109004, Russia, phone: + 7 (906) 735-21-90, e-mail: mak210@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-0651-7831

Макаров Сергей Юрьевич
канд. тех. наук, доцент, доцент кафедры виноделия и неорганической аналитической химии, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского (ПКУ)», 109004, Россия, г. Москва, ул. Земляной Вал, д. 73, тел.: + 7 (903) 683-44-60, e-mail: mak1274@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-8615-0194

Панасюк Александр Львович
д-р техн. наук, профессор, заместитель директора по научной работе, ВНИИПБиВП – филиал ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, 119021, Россия, г. Москва, ул. Россолимо, 7, тел.: +7 (499) 246-76-38, e-mail: alpanasyuk@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5502-7951

Sergey Yu. Makarov
Cand.Sci.(Eng.), Associate professor, Associate professor of Winemaking and inorganic analytical chemistry, K.G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management (the First Cossack University), 73, Zemlyanoy Val Str., Moscow, 109004, Russia, phone: + 7 (903) 683-44-60, e-mail: mak1274@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-8615-0194

Alexander L. Panasyuk
Dr.Sci.(Eng.), Professor, Deputy Director, All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry – Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center of Food Sistems of RAS, 7, Rossolimo Str., Moscow, 119021, Russia, phone: +7 (499) 246-76-38, e-mail: alpanasyuk@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5502-7951