Оригинальная статья / Original article
УДК 663.8
DOI: https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-722-736

Исследование биохимического состава плодов яблони Южного Прибайкалья и продуктов виноделия, сброженных на древесной щепе

© Г.С. Гусакова*, Н.П. Супрун*, М.А. Раченко, А.Н. Чеснокова*, Е.В. Чупарина***, А.И. Немчинова*, С.С. Макаров***

* Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская федерация
** Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, г. Иркутск, Российская федерация
*** Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Российская федерация

Резюме: *Целью данной работы являлось исследование биохимического состава плодов яблонь, произрастающих в Южном Прибайкалье, и определение качественных характеристик яблочного вина, полученного брожением на древесной щепе в условиях сверхвысокой концентрации дрожжей. Определены основные физико-химические показатели и суммарное содержание фенольных соединений соков шести сортов яблони. Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии в плодах яблок сорта Красноярский снегирек определено содержание макро- и микроэлементов (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Pb и Ba). Из макроэлементов в наибольшем количестве найден K (0,762 %), в меньшем количестве содержится Fe (0,006 %). Показано повышение качественных характеристик яблочного виноматериала при брожении на щепе в условиях сверхвысокой концентрации дрожжей. Окислительно-восстановительный потенциал стал ниже на 80 мВ. Дегустационная оценка возросла на 0,7 балла. Интенсивность окраски снизилась на 0,392 нм, оттенок изменился на 0,3 нм. Методом ВЭЖХ-УФ-МС исследовано изменение состава фенольных соединений в процессе брожения сока. В соках и виноматериале идентифицированы фенольные соединения, относящиеся к фенолкарбоновым кислотам (производным ароматических углеводородов), производным дигидрохалконов, флаван-3-олов и флавонолов. Показано снижение содержания общего количества фенольных соединений при брожении на щепе по отношению к контролю более чем в 3 раза. Подтверждено увеличение скорости брожения сусла на 72 ч. Доказана возможность получения соков с повышенной физиологической ценностью и белых малоокисленных вин из зимостойких сортов яблонь Южного Прибайкалья.*

Ключевые слова: *зимостойкие сорта яблок, яблочный сок, сусло, виноматериал, насадки из яблочной древесины, компонентный состав, фенольные соединения, сахарокислотный индекс, макро- и микроэлементый состав сырья*

Благодарности: *Авторы благодарят научного сотрудника Лимнологического института СО РАН, к.х.н. А.В. Кузьмина за помощь в записи ВЭЖХ-МС-спектров.*

Информация о статье: *Дата поступления 4 марта 2018 г.; дата принятия к печати 25 ноября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 декабря 2019 г.*

Для цитирования: Гусакова Г.С., Супрун Н.П., Раченко М.А., Чеснокова А.Н., Чупарина Е.В. Немчинова А.И., Макаров С.С. Исследование биохимического состава плодов яблони Южного Прибайкалья и продуктов виноделия, сброженных на древесной щепе // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2019.Т. 9. N 4. С. 722–736. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-722-736

Study of the biochemical composition of fruits of the Southern Baikal apple tree and its wine products fermented on wood chips

Galina S. Gusakova*, Natalia P. Suprun*, Maxim A. Rachenko, Alexandra N. Chesnokova*, Elena V. Chuparina***, Alena I. Nemchinova*, Sviatoslav S. Makarov***

* Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation
** Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation
*** Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: *The present work is aimed at studying the biochemical composition of apple fruits growing in the Southern Baikal region, as well as the determining the qualitative characteristics of apple wine obtained by fermentation on wood chips under ultrahigh yeast concentration. The main physicochemical parameters and the total content of phenolic compounds in juices of six apple breeds are determined. For the fruits of 'Krasnoyarskiy Snegirek' variety, the content of macro- and microelements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Pb and Ba) was analysed by X-ray fluorescence spectrometry. Among the macronutrients, K was established to be presented in the largest amount (0.762 %), while the quantity of Fe (0.006 %) appears to be significantly lower. An increase is detected in the qualitative characteristics of apple wine material during fermentation on wood chips under ultrahigh yeast concentration. The redox potential was shown to have decreased by 80 mV. The tasting score increased by 0.7 points. Additionally, the colour intensity decreased by 0.392 nm and the hue changed by 0.3 nm. The HPLC-UV-MS method was applied to study the change in the composition of phenolic compounds during juice fermentation. Phenolic compounds related to phenolcarboxylic acids (derivatives of aromatic hydrocarbons), derivatives of dihydrochalcones, flavan-3-ols and flavonols were identified in juices and wine materials. As compared to the control, a threefold decrease in the total amount of phenolic compounds during fermentation on wood chips was obtained. The must fermentation rate was confirmed to increase by 72 hours. The possibility of obtaining juices with increased nutritional value and low-oxidised white wines from winter-hardy apple breeds of the Southern Baikal region was demonstrated.*

Keywords: *winter-hardy apple breeds, apple juice, must, wine material, apple wood nozzles, component composition, phenolic compounds, sugar-acid index, macro- and microelement composition of raw materials*

Acknowledgments: *The authors are grateful to A.V. Kuzmin, Cand. Sci. (Chemistry), researcher of the Limnological Institute SB RAS, for the help in recording HPLC-MS spectra.*

Information about the article: *Received March 4, 2019; accepted for publication November 25, 2019; available online December 30, 2019.*

For citation: Gusakova GS, Suprun NP, Rachenko MA, Chesnokova AN, Chuparina EV, Nemchinova AI, Makarov SS. Study of the biochemical composition of fruits of the Southern Baikal apple tree and its wine products fermented on wood chips. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(4):722–736. (In Russian) https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-722-736

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие отрасли виноделия и расширение ее ассортимента предполагает обеспечение постоянного и гарантированного качества выпускаемой продукции, что является основой политики добросовестного и уважающего себя винодельческого предприятия. В работах отечественных ученых Н.К. Могилянского, А.С. Вечера, А.Н. Юрченко, Е.П. Франчука и других показано, что высококачественные плодово-ягодные вина в ряде случаев не уступают виноградным. Это связано с тем, что исходное сырье содержит гораздо больше функциональных компонентов (витаминов, ароматообразующих веществ, фенольных, азотистых, пектиновых и других соединений), которые определяют повышенную физиологическую ценность получаемых продуктов и позволяют в широких пределах менять органолептические характеристики [1].

В условиях Южного Прибайкалья основной семечковой культурой для производства натуральных белых малоокисленных вин является яблоня. Местные сорта яблони отличаются вы-

сокой экстрактивностью, кислотностью и терпким вкусом. В сравнении с привозными, местные плоды накапливают в своем составе больше пектиновых веществ, полифенольных соединений (катехины, флавонолы, антоцианидины и другие соединения ряда C_6–C_3–C_6), позволяющих легче зимовать в суровых климатических условиях.

Традиционно малоокисленные белые яблочные вина отличаются от остальных типов вина хорошо развитым сортовым ароматом, гармоничным, тонким и легким вкусом. Для этих вин недопустимы тона окисленности и даже незначительной мадеризации, которые резко снижают их качество.

Увеличение сроков хранения вин и их стабильность – предмет пристального внимания ученых и технологов-виноделов. При производстве вин необходимо предотвратить нежелательные изменения органолептических и физико-химических свойств в течение гарантийного срока годности [2, 3]. Имеющиеся данные исследований отечественных и зарубежных ученых в области стабилизации вин свидетельствуют об изменениях основных теоретических представлений о характере формирования помутнений физико-химической природы. В основном проблемы связаны с образованием сложных комплексных соединений высокомолекулярных веществ, катализаторами реакции образования которых часто являются катионы металла (железо, кальций, алюминий и др.)[1] [2–7].

К наиболее распространенным необратимым помутнениям белых столовых вин относят коллоидные, которые обусловлены наличием комплекса биополимеров в виноматериале, состоящего из полисахаридов, белковых и фенольных соединений[2]. Фенольные соединения вина к тому же являются агентам окисления, могут быть инициаторами свободно-радикальных реакций и вовлекать в этот процесс значительное количество компонентов вина. Как правило, результатом этих процессов становятся нежелательные органолептические трансформации (изменения цветовых и ароматических характеристик, появление тонов окисленности во вкусе) и образование осадка [8].

Однако нужно заметить, что наличие фенольных соединений в продукте питания определяет и его положительные качества, поскольку они проявляют антиоксидантные[3] [9–11], противовоспалительные, антиканцерогенные, противовирусные, антипаразитарные и бактерицидные [12–14] свойства. Синтез полифенолов в клетках человека невозможен [15]. Таким образом, важной задачей виноделов становится разработка технологии производства белых вин, сбалансированных по своему фенольному составу, что позволит не допустить процессов окисления в них, гарантируя стабильность готовой продукции.

Поэтому исследование изменения химического состава бродящего яблочного сусла на разных этапах технологического процесса является актуальной задачей. В работе проведены опыты по сбраживанию яблочного сусла в условиях сверхвысокой концентрации дрожжей на древесной щепе [16–18].

Цель данного эксперимента – исследование биохимического состава плодов яблонь, выращенных в Южном Прибайкалье, и определение качественных характеристик яблочного вина, полученного брожением на древесной щепе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты ранних исследований [19–23] показывают, что мелкоплодные сорта яблок, выращенных в Иркутской области, в частности на территории Южного Прибайкалья, отличаются от привозных сортов более высоким (в 3–4 раза) содержанием витамина С и фенольных соединений. Плоды этих яблок имеют оригинальный вкус, уникальный химический состав, а также хорошие технологические показатели переработки при производстве качественной соковой и винной продукции [22, 24]. Поэтому объектами исследования были выбраны плоды мелкоплодных зимостойких сортов яблок: Ранетка Каменно-ангарская, Ранетка Ермолаева, Ранетка пурпуровая, Веселовка, Красная гроздь и Красноярский снегирек. Отбор проб проводили на участках крестьянско-фермерского хозяйства «Иркутский садовод» в районе ТСЖ «Молодежный» Иркутской области в первой половине сентября 2016 г. Плоды собирали в фазе потребительской зрелости, без повреждений вредителями и болезнями с целой или сломанной плодоножкой [22].

Для получения сока яблоки измельчали на ножевой дробилке (размер частиц не превышал 5 мм) и отжимали на гидравлическом прессе (максимальное давление на мезгу – 5 атм, скорость увеличения давления – 0,15 атм/мин).

Для брожения сусла использовали сухие винные дрожжи *Saccharomyc bayanus*. Предварительно проводили процесс гидратации дрожжевых клеток, которые затем вносили в виде дрожжевой разводки в сусло (70 % жизнеспособных клеток в количестве 0,1 г. на литр). Бро-

[1] Христева О.П. Совершенствование технологии стабилизации белых сухих вин: автореф. дис. … д-ра техн. наук: 253.03. Кишинев, 2019. 33 с. (20.05.2019).

[2] Толстенко Д.П. Разработка методики определения оптимальной схемы обработки белых столовых виноматериалов: дис. … канд. техн. наук: 05.18.07. Ялта, 2002. 148 с.

[3] Чурсина О.А. Развитие научных основ технологии коллоидной стабилизации вин: дис. … д-ра техн. наук: 05.18.01. Ялта, 2012. 297 с.

жение проводили периодическим методом. Бродильную смесь подавали в ёмкость для брожения, заполненную щепой из древесины яблони в несколько приемов для достижения требуемой концентрации дрожжевых клеток (3–5 млн клеток в 1 мл бродильной смеси). Таким способом получали виноматериал (образец 1). Контролем служило сусло, сброженное в тех же условиях, но в емкости без щепы (образец 2). Температура брожения поддерживалась в интервале 18–20 °С [22].

Способ брожения тихих и игристых вин на насадках активно используется на производстве. Известно, что применение насадки способствует увеличению поверхности контакта фаз. Это приводит к быстрому увеличению концентрации дрожжевых клеток в среде. Как следствие, ускоряются процессы формирования качественных характеристик готовых вин. В качестве насадок для иммобилизации дрожжей применяют различные материалы с достаточно развитой поверхностью: полиэтиленовые и керамические кольца, кольца Рашига, буковую стружку (буковые ролики), прошедшие предварительную обработку.

В данной работе проведено исследование применения древесной щепы в качестве насадки для брожения. В качестве материала для насадок использовали яблочную древесину в возрасте 10 лет, размер которой варьировал в диапазоне, мм: длина – 3–20; ширина – 3–12; толщина – 1–3. Перед использованием щепу подвергали четырехстадийной обработке. Сортирование щепы осуществляли вручную, визуально. Щепу нужного размера кипятили в 0,8 %-м растворе карбаната натрия (Na_2CO_3), в течение 30 мин с кратностью кипячения 5–6 раз. Затем щепу отмывали от экстрагента проточной водой до нейтральной реакции и отправляли на сушку при температуре 96–100 °С, до влажности 15–20 % [24].Обработанной насадкой заполняли емкость для брожения на 2/3 объема бродильного резервуара.

Определение механических показателей сырья (размер, форма и др.), микробиологические анализы сусла (определение общего количества, а также мертвых и живых клеток; оценка физиологического состояния дрожжей и др.)[4] и физико-химических показателей сока и виноматериала проводили по общепринятым стандартным методикам:

– относительную плотность сусла, г/см^3 – ареометрическим методом по ГОСТ Р 51619;

– содержание растворимых сухих веществ,%

– рефрактометрическим методом по ГОСТ Р 51433;

– массовую концентрацию титруемых кислот в пересчете на яблочную кислоту, г/дм^3 – потенциометрическим титрованием по ГОСТ Р 51434;

– массовую долю редуцирующих сахаров в соках, % – фотоколориметрическим методом по ГОСТ 8756,13–87;

– содержание витамина С, % – методом визуального титрования по ГОСТ 24556;

– массовую концентрацию летучих кислот, г/дм^3 – по ГОСТ 32001;

– объемную долю этанола – по ГОСТ Р 51653;

– кислотность Eh и pH – потенциометрическим методом по ГОСТ 6687.4;

– содержание железа с железистосинеродистым калием, мг/дм^3 – по ГОСТ 13195;

– оптические характеристики вин – по методике, представленной в работе [25];

– общее количество сахара в виноматериалах – методом Дюбуа [26].

Содержание химических элементов в яблоках определяли методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФА). Метод основан на зависимости интенсивности характеристической флуоресценции элемента от его массовой доли в анализируемой пробе. Интенсивность рентгеновской флуоресценции определяемых элементов пересчитывается в единицы концентраций по математическим моделям, полученным в результате градуировки спектрометра.

Для определения Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Pb и Ba анализируемую пробу готовили в виде таблетки. Для этого растительный материал вначале измельчали в агатовой ступке до порошка менее 100 мкм, затем отбирали навеску 0,5 г, которую далее прессовали в виде таблетки-излучателя на подложке из борной кислоты. Измерения интенсивности аналитических линий выполняли на волнодисперсионном рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия). Для расчета концентраций строили линейные градуировочные зависимости, используя программное обеспечение спектрометра Spectra^{Plus} и стандартные образцы состава: клубней картофеля СБМК-02, зерен пшеницы СБМП-02[5], листа березы ЛБ-1 (ГСО 8923-2007), луговой травосмеси Тр-1 (ГСО 8922-2007), китайский образец листьев чая (GBW 07605)[6] и польские стандартные образцы муки соевых

[4] Лозовая Т.С. Микробиология: лабораторный практикум для студентов по направлению подготовки «Продукты питания из растительного сырья». Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. 70 с.

[5] Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: метод. рекомендации / авт.-сост. Н.В. Арнаутов. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204 с.

[6] Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1, 2, 3, 4 and GSH-1) / Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China, 1990.

бобов INCT-SBF-4 и кукурузной муки INCT-CF-3. Правильность РФА оценили сравнением результатов определения содержаний элементов в польском стандартном образце состава травосмеси INCT-MPH-2 с аттестованными значениями. Сопоставление данных показало, что результаты РФА хорошо согласуются с сертифицированными значениями.

Определение общего содержания полифенолов (мг/дм^3) проводили спектрофотометрическим методом, основанным на окислении фенольных соединений в исследуемых образцах реактивом Фолина – Чокальтеу в щелочной среде. Калибровали по галловой кислоте [27].

Полифенольные соединения в исследуемых образцах идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на ВЭЖХ Agilent 1200 в сочетании с (МС) детектором Agilent 6210 [22, 23].

В эксперименте готовили эфирные экстракты из сусла и виноматериала. Для этого проводили исчерпывающую экстракцию диэтиловым эфиром при температуре 40 °С в течение 6 ч. Полученный сухой остаток перерастворяли в смеси метанол : вода (70 : 30, об./об.), выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и затем центрифугировали 30 мин при 10000 мин$^{-1}$. Надосадочную жидкость анализировали методом ВЭЖХ-МС. Условия ВЭЖХ-МС анализа: колонка Zorbax 300SB C18 (5 мкм, 150×2,1 мм); температура колонки – 35 °С; элюент А – 0,1 % гептафторбутановая кислота (ГФБК) в воде; элюент Б – 0,1 % ГФБК в ацетонитриле. Элюирование колонки осуществлялось в градиентном режиме: от 10 до 100 % элюента Б за 30 мин; поток элюента – 0,15 мл/мин; объем вводимой пробы – 4 мкл. Длины волн детектирования – 210, 260, 290 и 360 нм (дополнительно регистрировали УФ-спектры в диапазоне 190–400 нм); диапазон детектируемых масс, m/z, – 26–3200; напряжение на капилляре – 3,5 кВ; температура газа-носителя (N2) – 325 °С, поток газа-носителя – 5 л/мин [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плоды зимостойких сортов яблони (Красноярский снегирек, Красная гроздь, Ранетка Пурпуровая, Ранетка Ермолаева, Веселовка и Ранетка Каменно-ангарская) для эксперимента отбирали в стадии потребительской зрелости, без повреждений вредителями и болезнями. Плодоножки при наличии не удаляли.

У сорта Красноярский снегирек плоды мелкие (масса варьирует от 25,0 до 35,0 г.) По форме округлые с закрытой маленькой чашечкой. Кожица гладкая, по окраске в основном зеленоватая, частично красная размытая и полосатая.

Мякоть не окрашена, плотная, мелкозернистая и сочная. Выход сока составил 71,8 %. Полученный из плодов сок имел светло-розовый цвет за счет перехода красящих веществ из кожицы. Аромат – характерный яблочный, вкус – умеренный кислый слаботерпкий.

Плоды сорта Красная гроздь очень мелкие, массой 20,0–38,0 г, приплюснуто-округлой формы. Основная окраска – желтая, покровная – темно-красная, занимает примерно до половины плода. Мякоть по цвету кремовая, на вкус сочная. Выход сока составил 59,2 %. Цвет сока – розовый, аромат – характерный яблочный, вкус – умеренный кисло-сладкий.

Для плодов ранетки Пурпуровой характерен исключительно мелкий размер – от 8,0 до 10,0 г, форма плоская и плоско-округлая, окраска темно-красная. Мякоть по цвету желтая, имеет красные прожилки, текстура плотная и сочная. Вкус кислый и терпкий. Выход сока составил 65,8%.Сок по цвету насыщенный розовый, аромат – яркий яблочный, вкус – кислый и довольно терпкий.

Размер плодов Ранетки Ермолаева мелкий – 8,0–12,0 г, округло-овальной формы. Окраска плодов: основная – желтая, покровная – темно-красная. Мякоть с красными прожилками. Выход сока составил 53,7 %. Цвет сока – розовый, аромат – характерный яблочный, вкус – умеренный кислый и слабый терпкий.

Плоды сорта Веселовка – однородные округлой формы массой до 35,0 г. Основная окраска – золотисто-желтая, покровная – темно-малиновая по всему плоду. Мякоть имеет кремовый цвет, текстура средней плотности, сочная, по вкусу умеренно кисло-сладкая. Выход сока составил 52,8 %.Сок ярко-розовый, аромат – характерный яблочный.

Для плодов Каменно-ангарской ранетки характерен мелкий размер (20,0–30,0 г) и приплюснуто-округлая форма. Основная окраска плодов – желто-зеленая со слабо розовым румянцем, цвет мякоти – кремовый. Выход сока в среднем составил 55,5 %. Сок по окраске – светло-розовый, аромат – типичный яблочный, вкус – кисло-сладкий с небольшой терпкостью.

Минеральный состав плодов в большей степени определяется видовой принадлежностью, экологической обстановкой места его произрастания и агротехникой. Учитывая, что отбор проб проводился с одного участка, элементный состав определяли для сорта Красноярский снегирек. По данным РФА, в воздушно-сухом материале плодов обнаружены следующие макроэлементы, %: Na – 0,008; Mg – 0,056; Al – 0,002; Si – 0,012; P – 0,141; S – 0,05; K – 0,762; Ca – 0,099; Mn – 0,01; Fe – 0,006. Из микроэлементов в плодах присутствуют, в ppm: Ti – менее 4; Cr – 7; Ni – 2, Cu < 8; Zn – 15, Rb – 8; Sr – 9, Ba – 16, Pb – менее 3.

[7] Кустова И.А. Разработка технологии новых пищевых продуктов с использованием экстрак-тов из вторичного виноградного сырья: дис. … канд. техн. наук: 05.18.01. Краснодар, 2016. 186 с.

Из макроэлементов в наибольшем количестве найден К (0,762), который, как известно, оказывает благоприятное действие на сердечную деятельность (суточная потребность взрослого человека – 5 мг). В меньшем количестве содержится Fe (0,006), обладает кроветворной способностью, но в вине является причиной помутнений (белый и черный касс). Содержание тяжелых металлов в плодах находится в пределах допустимых концентраций, предусмотренных в СанПиН 2.3.2.560-96.

Биохимический состав и процентное соотношения компонентов во многом определяют качество сока. По полученным данным экстрактивные вещества соков представлены в основном сахарами и кислотами. Эти технологические показатели сока не нормируются, однако имеют важное значение. По мнению ряда авторов (например, [2, 28, 29]), наиболее благоприятными для производства качественных натуральных вин являются соки, содержащие более 9 % сахаров и 6–9 г/дм^3 органических кислот. Повышение содержания кислот (особенно яблочной) становится причиной неприятной резкости во вкусе (так называемая зелёная кислотность)[8].

Содержание фенольных соединений, как и содержание органических кислот, не относится к нормируемым показателям сока или вина, но определяет физиологическую ценность продукта. Их количество зависит от содержания в исходном сырье. Кроме того, существенное влияние могут оказывать технологические режимы переработки (степень измельчения, температура, наличие антиоксидантов, активность ферментов полифенолоксидазы и пероксидазы) [12]. Физико-химические показатели соков шести сортов мелкоплодных яблок, выращиваемых на территории Южного Прибайкалья, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели соков исследованных сортов

Table 1

Physicochemical characteristics of juices obtained from the studied apple varieties

Сорт яблок	Содержание сухих веществ, %	Сумма сахаров, %	Титруемая кислотность, г/дм^3	Сахаро-кислотный индекс	Витамин С, мг/100 см^3	Сумма фенольных соединений, мг/дм^3
Красноярский снегирек	12,1	11,5	7,8	15	9,5	290
Красная гроздь	13,8	12,5	7,2	17	13,7	166
Каменно-ангарская	12,8	11,5	8,7	13	12,5	180
Ранетка Пурпуровая	18,7	17,0	9,9	17	21,0	202
Ранетка Ермолаева	19,5	18,1	6,7	27	11,2	174
Веселовка	20,1	18,5	9,3	20	10,5	154

В соответствии с результатами, представленными в табл. 1, наиболее высокое содержание фенольных соединений отмечено в соке из яблок сорта Красноярский снегирек – 290 мг/дм^3, в том числе 10,57 мг/дм^3 приходится на долю антоцианов. Самое низкое содержание фенольных веществ – в сорте Веселовка – 154 мг/дм^3, при этом сорт отличается высоким содержание сухих веществ – 20,1 %, в том числе сахаров – 18,5 %.

Титруемая кислотность в изученных образцах варьирует от 6,7 (Ранетка Ермолаева) до 9,9 г/дм^3 (Ранетка Пурпуровая).

По литературным данным, для производства соков и вина наиболее пригодными являются сорта, сахаро-кислотный индекс которых находится в диапазоне 10–20 ед., при этом хорошо ощущается кислый вкус. При коэффициенте 5–9 яблоки кажутся очень кислыми, а в диапазоне 25–30, наоборот, пресными [2, 29]. В изучаемых сортах минимальный сахарокислотный индекс (13) – у сорта ранетка Каменно-ангарская, а максимальный (20) – у сорта Веселовка.

На содержание витамина С большое влияние оказывают сезонные погодные условия. В среднем оно составляет 15–20 мг/100 см^3. Максимальное содержание витамина С (21,0 мг/100 см^3) найдено в соке, приготовленном из ранетки Ермолаева, что вдвое выше**,** чем в соке из яблок Красноярский снегирек (9,5 мг/100 см^3).

Для брожения выбрали сок сорта Красноярский снегирек. Динамика процесса накопления этанола показана на рис. 1. Использование древесной щепы при брожении позволяет дрожжевым клеткам закрепляться на поверхности щепы, быстро наращивать биомассу, что способствует ускорению процесса брожения.

Согласно данным диаграммы, образование этанола в обоих виноматериалах происходило активнее в период начального брожения и медленнее – в период дображивания. Процесс брожения виноматериала на щепе (образец 1) закончился на 7-е сутки, на 72 ч быстрее, чем в контроле (образец 2), бродившем в аналогичных условиях без щепы. Этому способствовало создание на поверхности древесины более благоприятных условий для развития дрожжевых клеток вследст-

[8] Ильчибаева И.Б. Технологическое значение органических соединений в виноделии: учеб. пособие. Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ, 2007. 112 с.

вие сорбции на древесине физиологически активных соединений: *р*-активных фенольных веществ, аминокислот и других стимуляторов роста. Кроме того, щепа благоприятно влияла на газовый режим, ускоряя выделение CO_2. Окончание брожения отслеживали путем измерения количества остаточного сахара. Физико-химические показатели готовых образцов вин представлены в табл. 2.

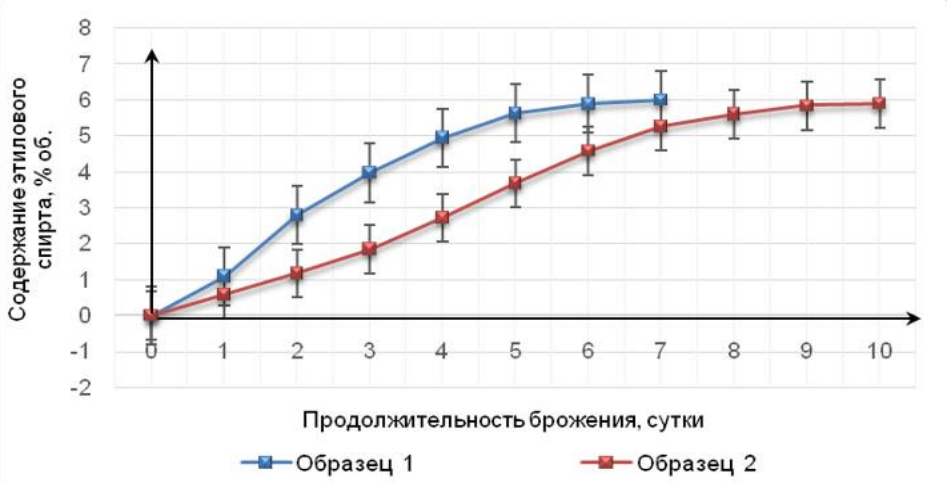

Рис. 1. Динамика накопления этанола в образцах

Fig. 1. Ethanol accumulation in samples

Таблица 2

Физико-химические показатели образцов вин

Table 2

Physicochemical characteristics of wine samples

Показатель	Образец виноматериала	
	1	2
Титруемая кислотность в пересчете на яблочную, г/дм^3	7,60	7,50
Массовая концентрация суммы сахаров, г/100 см^3	0,20	0,15
Массовая концентрация летучих кислот, г/дм^3	0,15	0,20
Объёмная доля этилового спирта % об.	5,90	6,00
Массовая концентрация железа, мг/дм^3	1,40	1,70
Массовая концентрация суммы фенольных соединений, мг/дм^3	538,90	1914,70

Как видно из данных, представленных в табл. 2, по содержанию этанола существенных различий не наблюдается: 5,9 % – в образце 1, 6,0 % – в контроле, при остаточном сахаре 0,2 и 0,15 г/дм^3 соответственно. По мере накопления этилового спирта в бродящем сусле происходило незначительное понижение титруемой кислотности: с 7,8 – в соке (см. табл. 1) до 7,6 – в образце 1 и до 7,5 – в образце 2. Активная кислотность (pH) в образце 1 колебалась в пределах 3,2–3,9. Окислительно-восстановительный (Eh) потенциал в первый день брожения резко снизился с 340 до 155 мВ, в конце брожения составил 160 мВ. В контроле (образец 2) снижался только до 170 (на 3-й день) и в конце снова вырос до 210 мВ. Известно, что в начале брожения снижение Eh происходит в результате потребления растворенного кислорода активными дрожжами и выделения в среду восстанавливающих веществ (глютатиона и цистеина). Учитывая, что при брожении на щепе (образец 1) концентрация дрожжей выше, снижение Eh потенциала наблюдается больше. Причиной более низкого Eh потенциала в образце 1 в конце брожения могло быть вызвано снижение массовой концентрации фенольных соединений, которые принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах, являясь субстратом окисления. Окисление полифенолов до хинонов имеет высокий Eh (714 мВ) и приводит к увеличению окислительно-восстановительного потенциала вина во втором образце из-за их большей концентрации.

При брожении на щепе (образец 1) наблюдали изменение оптических характеристик виноматериала по сравнению с контролем (рис. 2), что, по-видимому, связано с замедлением окислительных процессов за счет сорбции красящих оттенка окраски (образец 1 – 2,4 нм; образец 2 – 2,1 нм). Эти оптические характеристики явля-

ются критериальными показателями дегустационной оценки винной продукции. По этим особенностям можно судить о типе вина, его качестве, возрасте и наличии недостатков.

Другим подтверждением протекания процесса сорбции красящих и фенольных соединений на поверхности щепы служат результаты измерения содержания фенольных соединений по отношению к контролю. Измерения показали снижение фенольных веществ более чем в 3 раза (с 1,915 в образце 2 до 0,539 мг/100 $см^3$ в образце 1, в том числе содержание мономерных – с 0,479 (образец 2) до 0,141 (образец 1) и полимерных с 1,436 (образец 2) до 0,398 мг/100 $см^3$ (образец 1)).

a ***b***

Рис. 2. Окраска виноматериала на третьи сутки брожения:
a – бродящего на древесной щепе (образец 1); b –контрольный (образец 2)

Fig. 2. Color of wine material on the third day of fermentation:
a – fermentation on wood chips (sample 1); b – control wine material (sample 2)

Данные о компонентном составе фенольных соединений в экстрактах сока и виноматериалов были получены на основе хроматографирования эфирной фракции образцов путем извлечения выбранного ионного тока (EIC, extractedionchromatogram) из полного ионного тока (TIC). Экстрагировать фенольные соединения из растительного сырья можно различными методами и растворителями. Для таких образцов, как кожица и мякоть яблок (а также и винограда[7]) используют водно-спиртовые и водно-ацетоновые смеси [30, 31]. Для анализа жидких сред (яблочные соки и вино) возможно применение адсорбции полифенолов на полиамиде [30, 31] или экстракция диэтиловым эфиром или этилацетатом [32 и др.]. Поэтому в эксперименте выбран именно этот растворитель.

Компонентный состав фенольных соединений в виноматериалах приведен в сравнении с ранее полученными данными для сока из яблок сорта Красноярский снегирек [23] и представлен в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что в составе сока было идентифицировано 15 фенольных соединений. В их состав входят фенолкарбоновые кислоты (3), дигидрохалконы (3), флаван-3-олы (2), флавонолы и их гликозиды (7).

Обнаруженные в соке три фенолкарбоновые кислоты (хлорогеновая, кофейная, паракумарилхинная), характеризуются, по данным литературных источников, антимикробным [12, 28], противоопухолевым [13, 14] и антиоксидантным [9–11] действиями. Эти кислоты частично сохраняются в виноматериалах и оказывают положительное воздействие на здоровье человека. Однако кофейная кислота в виноматериалах не была обнаружена, что может быть связано со снижением ее концентрации в результате окисления и взаимодействия с компонентами вина, что согласуется с литературными данными. Известно, что она чаще встречается в виде эфиров с органическими кислотами (хинной, яблочной, винной) [35]. Присутствие хлорогеновой кислоты (эфир кофейной и хинной кислот) служит этому подтверждением.

Из дигидрохалконов в соке найдены характерный для сидровых сортов яблок флоридзин [36–38], флоретин и 2'-О-ксилозидфлоретина. Эти же соединения найдены в составе виноматериалов после окончания брожения.

Таблица 3

Изменение состава фенольных соединений сока и готовых виноматериалов

Table 3

Composition of phenolic compounds of juice and wine materials

Фенольное соединение	Брутто	TR(MS), мин	[M+H]+теор.	$УФ_{max}$, нм	Сок	Образец вина	
						1	2
Фенолкарбоновые кислоты:							
хлорогеновая кислота (1)	$C_{16}H_{18}O_9$	4,1	355,102	326	+	+	+
кофейная кислота (3,4-диоксикоричная кислота) (2)	$C_9H_8O_4$	5,0	181,050	325	+	–	–
паракумаровая кислота (оксикоричная кислота) (3)	$C_{16}H_{18}O_8$	6,1	339,107	312	+	+	+
Производные дигидрохалконов:							
2'-О-ксилозид-флоретина (4)	$C_{26}H_{32}O_{14}$	14,2	569,187	284	+	+	+
флоридзин (5)	$C_{21}H_{24}O_{10}$	15,1	437,144	284	+	+	+
флоретин (2,4,6,4'-тетрагидроксидигидро-халкон) (6)	$C_{15}H_{14}O_5$	15,4	275,091	286	+	+	+
Флаван-3-олы:							
(+)-катехин (7)	$C_{15}H_{14}O_6$	9,5	291,086	278	+	–	+
(-)-эпикатехин (8)	$C_{15}H_{14}O_6$	12,6	291,086	278	+	+	+
Флавонолы и их гликозиды:							
кверцетин (9)	$C_{15}H_{10}O_7$	17,2	303,050	372	+	+	+
3-О-глюкозид-кверцетина (изокверцитрин) (10)	$C_{21}H_{20}O_{12}$	13,1	465,103	354	+	+	+
3-О-галактозид кверцетина (11)	$C_{21}H_{20}O_{12}$	13,4	465,103	355	+	+	+
3-О-ксилозид кверцетина (12)	$C_{20}H_{18}O_{11}$	13,3	435,092	356	+	–	+
3-О-арабинозид кверцетина (13)	$C_{20}H_{18}O_{11}$	13,9	435,092	354	+	+	+
3-О-рамнозид кверцетина(кверцитрин) (14)	$C_{21}H_{20}O_{11}$	14,6	449,108	350	+	+	+
3-О-рутинозид кверцетина (рутин) (15)	$C_{27}H_{30}O_{16}$	12,5	611,161	356	+	+	+

Из идентифицированных флаван-3-олов в соке и контрольном виноматериале (образец 2) обнаружены (+)катехин (7) и его изомер (-)эпикатехин (8), в образце 1, сброженном на щепе, – только (-)эпикатехин. Отсутствие (+)катехина (7) может быть связано со снижением его концентрации ниже пороговой чувствительности прибора за счет сорбции на щепе. По литературным данным, эти соединения склонны к ди- и полимеризации [39]. (+)Катехин образует два димера: продельфинидин и процианидин В3. Эти соединения, взаимодействуя с белками, могут приводить к образованию коллоидных помутнений в соке и вине [40].

Известно, что флаванолы образуют большое число разнообразных гликозидов, которые чаще всего представлены производными кверцетина, кемферола и мерицетина [1]. По полученным данным, в образцах присутствуют кверцетин (9) и пять его гликозидов: 3-*О*-глюкозид кверцетина (10), 3-*О*-галактозид кверцетина (11), 3-*О*-ксилозид кверцетина (12), 3-*О*-арабинозид кверцетина (13), 3-*О*-рамнозид кверцетина (кверцитрин) (14), 3-*О*-рутинозид кверцетина (рутин) (15). Эти соединения относятся к физиологически активным фитонутриентам, способствуя долголетию, выносливости и укреплению иммунитета, поскольку ингибируют окисление холестерина и являются факторами, снижающими риск развития сердечно-сосудистых и ряда других заболеваний [39, 41].

По нормируемым показателям оба образца вин соответствовали требованиям ГОСТ Р 31820 «Сидры. Общие технические условия». Однако яблочное вино, сброженное на щепе (образец 1), получило более высокую дегустационную оценку – 8,9 балла, в сравнении с контролем (образец 2) – 8,2 балла (по 10 бальной шкале). Образец 1 отличался более светлой соломенной окраской и хорошо выраженным сортовым ароматом яблок. Вкус мягкий, гармоничный с легкой горчинкой, характерной для сидра.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что все исследованные сорта мелкоплодных яблок, выращиваемых в Прибайкалье, являются перспективным сырьем для производства соков и вина, имеют оригинальные вкусовые характеристики и высокое содержание биологически активных веществ (фенольные соединения, витамин С).

В составе сока из яблок сорта Красноярский снегирек идентифицировано 15 полифенольных соединений, представленных фенолкарбоновыми кислотами (3), дигидрохалконами (3), флаван-3-олами (2) и флавонами (7). Наличие этих веществ свидетельствует о высокой физиологической ценности продукта.

Показано повышение качественных характеристик вина, полученного брожением на древесной щепе (на 0,7 балла дегустационная

оценка выше по сравнению с контролем). Изменились оптические характеристики вина – интенсивность окраски снизилась на 0,382 нм (образец 1 – 0,115 нм; образец 2 – 0,507 нм), а оттенок окраски показал изменение на 0,3 нм (образец 1 – 2,4 нм; образец 2 – 2,1 нм).

Продолжительность процесса брожения при использовании древесной щепы сократилась на 72 ч.

При брожении на щепе общее содержание фенольных веществ снизилось в 3 раза (с 1,915 в образце 2 до 0,539 мг/100 $см^3$ в образце 1, в том числе содержание мономерных форм – с 0,479 (образец 2) до 0,141 (образец 1) и полимерных – с 1,436 (образец 2) до 0,398 мг/100$см^3$ (образец 1)).

Изменился состав фенольных соединений в сравнении с контролем в виноматериале, сброженном на щепе: не выделены 3-(+)катехин (7) и О-арабинозидкверцетина (13).

В целом можно отметить высокую перспективность использования приведенных сортов яблок в производстве высококачественных белых натуральных вин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вечер А.С., Юрченко Л.А. Сидры и яблочные игристые вина (химия и технология). М.: Пищевая промышленность. 1976. 134 с.

2. Агеева Н.М. Стабилизация виноградных вин: теоретические аспекты ипрактические рекомендации: монография. Краснодар: Северо-Кавказский зональный науч.-исслед. ин-т садоводства и виноградарства Россельхозакадемии, 2007. 251 с.

3. Древова С.С., Гураль Л.С., Ткаченко Д.П. Оптимальные методы оценки белковых помутнений игристых вин // Пищевая наука и технология. 2015. Т. 9. N 2. С. 56–63.

4. Pocock K.F., Waters E.J. Protein haze in bottled white wines: how well do stability tests and bentonite fining trials predict haze formation during storage and transport? // Australian Journal of Grape and Wine Research, 2006. Vol. 12. Issue 3. P. 212–220. https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2006.tb00061.x

5. Muhlack R.A., O'Neill B.K., Waters E.J., Colby C.B. Optimal conditions for controlling haze-forming wine protein with bentonite treatment: investigation of matrix effects and interactions using a factorial design // Food and Bioprocess Technology. 2016. Vol. 9. Issue 6. P. 936–943. https://doi.org/10.1007/s11947-016-1682-5

6. Lambri M, Dordoni R, Silva A, De Faveri DM. Odor-active compound adsorption onto bentonite in a model white wine solution. *Chem. Eng Trans.* 2013;32:1741–1746.
https://doi.org/10.3303/ACOS1311021

7. Marangon M., Luchetta M., Duan D., Stockdale V.J., Hart A., Rogers P.J., et al. Protein removal from a Chardonnay juice by addition of carrageenan and pectin // Australian Journal of Grape and Wine Research. 2012. Vol. 18. N 2. P. 194–202. https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2012.00187.x

8. Гержикова В.Г., Аникина Н.С., Погорелов Д.Ю., Червяк С.Н., Михеева Л.А. Оценка эффективности поликомпонентных сорбентов методом ранжирования // Научные труды Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства. 2015. Т. 8. С. 243–248

9. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. Structure – Antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids // Free Radical Biology and Medicine. 1996. Vol. 20. N 7. P. 933–956. https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)02227-9

10. Piazzon A., Vrhovsek U., Masuero D., Mattivi F., Mandoj F., Nardini M. Antioxidant activity of phenolic ac-ids and their metabolites: synthesis and antioxidant properties of the sulfate derivatives of ferulic and caffeic acids and of the acyl glucuronide of ferulic acid // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. Vol. 60. N 50. P. 12312–12323. https://doi.org/10.1021/jf304076z

11. Ferreira I.C.F.R., Barros L., Abreu R.M.V. Antioxidants in wild mushrooms // Current Medicinal Chemistry. 2009. Vol. 16. N 2. P. 1543–1560. https://doi.org/10.2174/092986709787909587

12. Alves M.J., Ferreira I.C.F.R., Froufe H.J.C., Abreu R.M.V., Martins A., Pintado M. Antimicrobial activity of phenolic compounds identified in wild mushrooms, SAR analysis and docking studies // Journal of Applied Microbiology. 2013. Vol. 115. N 2. P. 346–357. https://doi.org/10.1111/jam.12196

13. Yagasaki K., Miura Y., Okauchi R., Furuse T. Inhibitory effects of chlorogenic acid and its related compounds on the invasion of hepatoma cells in culture // Cytotechnology. 2000. Vol. 33. N 1-3. P. 229–235.

14. Heleno S.A., Ferreira I.C.F.R., Calhelha R.C., Esteves A.P., Martins A., Queiroz M.J.R.P. Cytotoxicity of *Coprinopsis atramentaria* extract, organic acids and their synthesized methylated and glucuronate derivatives // Food Research International. 2014. Vol. 55. P. 170–175. https://doi.org/10.1016/j. foodres.2013.11.012

15. Денисенко Т.А., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина – Чокальтеу // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. N 4. С. 373–380. https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.012

16. Дейнека В.И., Соломатин Н.М., Дейнека Л.А., Сорокопудов В.Н., Макаревич С.Л. Яблоки с красной мякотью как источник антоцианов // Химия растительного сырья. 2014. N 4. С. 163–168. https://doi.org/10.14258/jcprm.201404205

17. Степанова Н.Ю., Богатырев А.Н. Техно-

логическая оценка пригодности разных сортов яблок и малины для производства вина // Пищевая промышленность. 2015. N 8. С. 12–15.

18. Eisele T.A., Drake S.R. The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties // Journal of Food Composition and Analysis. 2005. Vol. 18. N 2–3. P. 213–221.

19. Раченко М.А., Шигарова А.М., Макарова Л.Е. Различия в количестве фенольных соединений в плодах яблонь, выращенных в Предбайкалье // Вестник ИрГСХА. 2016. N 72. С. 17–21.

20. Гусакова Г.С., Раченко М.А. Перспективы промышленного использования зимостойких сортов яблони Южного Прибайкалья // Вестник российской сельскохозяйственной науки. 2016. N 5. С. 52–56.

21. Гусакова Г.С., Раченко М.А., Евстафьев С.Н. Перспективы промышленной переработки семечковых культур Южного Прибайкалья: монография. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2016. 156 с.

22. Гусакова Г.С., Чеснокова А.Н., Супрун Н.П., Коваль А.Н., Кузьмин А.В. Изменение состава фенольных соединений в процессе брожения яблочного сока на древесной щепе // Фенольные соединения: свойства, активность, инновации: сборник научных статей по материалам X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты»; отв. ред. Н.В. Загоскина (Москва, 14–19 мая 2018 г.). М.: PRESS-BOOK.RU, 2018. С. 434-438

23. Гусакова Г.С., Чеснокова А.Н., Кузьмин А.В. Физико-химические показатели и состав фенольных соединений сока из яблок, культивируемых в Прибайкалье // Химия растительного сырья. 2018. N 2. С. 97–104. https://doi.org/10.14258/jcprm.2018023294

24. Пат. № 2648165, Российская Федерация. МПК C12G 1/00. Способ производства яблочного столового вина / Г.С. Гусакова, С.Н. Евстафьев, Н.П. Супрун; патентообладатель ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет; заявл. 22.09.2017: опубл. 22.03.2018, Бюл. № 9.

25. Методы технологического контроля в виноделии / под ред. В.Г. Гержиковой; 2-е изд., перераб. и доп. Симферополь: Таврида, 2009. 304 с.

26. Dibois M., Gilles K.A., Hamilton Y.K., Rebers P.A., Smith F. Colometric method for determination of sugars and related substances // Analytical Chemistry. 1956. Vol. 28. P. 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017

27. Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent // Methods in Enzymology. 1999. Vol. 299. P. 152–178. https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1

28. Alberto M.R., Rinsdahl C.M.A., de Nadra M.M.C. Antimicrobial effect of polyphenols from apple skins on human bacterial pathogens // Electronic Journal of Biotechnology. 2006. Vol. 9. N 3. P. 205–209. https://doi.org/10.4067/S0717-34582006000300006

29. Barcenilla J., Estrella I., Gomez-Cordoves C., Hermandez T., Hernandez L. The influence of yeasts on certain nonvolatile components of wine // Food Chemistry. 1989. Vol. 31. N 3. P. 177–187. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.073

30. Suárez B., Álvarez Á.L., García Y.D., del Barrio G., Picinelli-Lobo A., Parra F. Phenolic profiles, antioxidant activity and in vitro antiviral properties of apple pomace // Food Chemistry. 2010. Vol. 120. N 1. P. 339–342. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.073

31. Kunz T., Chesnokova A., Wietstock P., Lutsky V., Methner F.-J. Acylphloroglucinol glucoside from hops: isolation, identification and haze-activity // Brewing Science. 2012. Vol. 65. Issue 7. P. 65–71.

32. Fernandez de Simon B., Perez-Ilzabe J., Hernandez T., Gomez-Gordoves C., Estrel I. HPLC Study of the Efficiency of Extraction of Phenolic Compounds // Chromatographia. 1990. Vol. 30. N 1-2. P. 35–37.

33. Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Егорова О.С. Изменение содержания органических кислот при производстве плодовых напитков и вин // Пиво и напитки. 2014. N 2. С. 36–38.

34. Иванченко К.В., Мухтаров Р.Я. Влияние изменения фенольно-кислотного показателя яблочного сусла на качественные показатели сидра газированного полуигристого // Научные труды Южного филиала Национального университета биоресурсов и природопользования Украины «Крымский агротехнологический университет». Серия: Технические науки. 2011. N 138. С. 113–119

35. Кишковский З.Н., Мержаниан А.А. Технология вина. М.: Легкая и пищевая пром-сть. 1984. 504 с.

36. Loyola E., Martin-Alvarez P.J., Herraiz T., Reglero G., Herraiz M. A contribution to the study of the volatile faction in distillates of wines made from Muscat grapes (Pisco) // Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung. 1990. Vol. 190. Issue 6. P. 501–505.

37. Manjarrez A., Llama M. Quantification of the volatile components of tequilas andmezcalsby gas chromatography // Rev. Soc. Quim. Mex. 1969. Vol. 13. P. 1–5.

38. Ли Э., Пигготт Дж. Спиртные напитки: Особенности брожения и производства; пер. с англ. под общ. ред. С.Л. Панасюка. СПб.: Профессия, 2006. 552 с.

39. Siebert K.J., Carrasco A., Lynn P.Y. Formation of Protein−Polyphenol Haze in Beverages // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1996. Vol. 44. Issue 8. P. 1997−2005. https://doi.org/10.1021/jf950716r

40. Rezk BM, Haenen GR, van der Vijgh WJ, Bast A. The antioxidant activity of phloretin: the disclosure of a new antioxidant pharmacophore in fla-

vonoids. *Biochemical and biophysical research communications*. 2002;295(1):9–13. https://doi.org/10.1016/s0006-291x(02)00618-6

41. Роговский В.С., Матюшин А.И., Шиманов-ский Н.Л. Перспективы применения препаратов кверцетина для профилактики и лечения атеросклероза // Международный медицинский журнал. 2011. Т. 17. N 3. С. 114–118.

REFERENCES

1. Vecher AS, Yurchenko LA. *Ciders and sparkling apple wines (chemistry and technology)*. Moscow: Pishchevaya promyshlennost'; 1976. 134 p. (In Russian)

2. Ageeva NM. *Stabilization of grape wines: theoretical aspects and practical recommendations.* Krasnodar: North Caucasian Zonal Scientific Research Institute of Gardening, Viticulture and Wine-making of the Russian Agricultural Academy; 2007. 251 p. (In Russian)

3. Drevova SS, Gural' LS, Tkachenko DP. Optimal methods for evaluating the protein clouding of sparkling wines. *Pishchevaya nauka i tekhnologiya* = Food Science and Technology 2015;9(2):56–63. (In Russian)

4. Pocock KF, Waters EJ. Protein haze in bottled white wines: how well do stability tests and bentonite fining trials predict haze formation during storage and transport? *Australian Journal of Grape and Wine Research.* 2006;12(3):212–220. https://doi.org/ 10.1111/j.1755-0238.2006.tb00061.x

5. Muhlack RA, O'Neill BK, Waters EJ, Colby CB. Optimal conditions for controlling haze-forming wine protein with bentonite treatment: investigation of matrix effects and interactions using a factorial design. *Food and Bioprocess Technology. 2*016;9(6):936–943. https://doi.org/10.1007/s11947-016-1682-5

6. Lambri M, Dordoni R, Silva A, De Faveri DM. Odor-active compound adsorption onto bentonite in a model white wine solution. *AIDIC Conference Series*. The Italian Association of Chemical Engineering. 2013;32:1741–1746. https://doi.org/10.3303/ACOS 1311021

7. Marangon M, Luchetta M, Duan D, Stockdale VJ, Hart A, Rogers PJ, et al. Protein removal from a Chardonnay juice by addition of carrageenan and pectin. *Australian Journal of Grape and Wine Research.* 2012;18(2):194–202. https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2012.00187.x

8. Gerzhikova VG, Anikina NS, Pogorelov DYu, Chervyak SN, Mikheeva LA. Estimation of efficiency of polycomponent"s sorbents by ranking method. *Nauchnye trudy Severo-Kavkazskogo zonal'nogo nauchno-issledovatel'skogo instituta sadovodstva i vinogradarstva.* = Proceedings of North Caucasian Zonal Scientific Research Institute of Gardening, Viticulture and Wine-making of the Russian Agricultural Academy. 2015;8:243–248. (In Russian)

9. Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. Structure – Antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*. 1996;20(7):933–956. https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)02227-9

10. Piazzon A, Vrhovsek U, Masuero D, Mattivi F, Mandoj F, Nardini M. Antioxidant activity of phenolic acids and their metabolites: synthesis and antioxidant properties of the sulfate derivatives of ferulic and caffeic acids and of the acyl glucuronide of ferulic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012;60(50):12312–12323. https://doi.org/10.1021/jf304076z

11. Ferreira ICFR, Barros L, Abreu RMV. Antioxidants in wild mushrooms. *Current Medicinal Chemistry.* 2009;16(2):1543–1560. https://doi.org/10.2174/092986709787909587

12. Alves MJ, Ferreira ICFR, Froufe HJC, Abreu RMV, Martins A, Pintado M. Antimicrobial activity of phenolic compounds identified in wild mushrooms, SAR analysis and docking studies. *Journal of Applied Microbiology*. 2013;115(2):346–357. https://doi.org/10.1111/jam.12196

13. Yagasaki K, Miura Y, Okauchi R, Furuse T. Inhibitory effects of chlorogenic acid and its related compounds on the invasion of hepatoma cells in culture. *Cytotechnology*. 2000;33(1-3):229–235.

14. Heleno SA, Ferreira ICFR, Calhelha RC, Esteves AP, Martins A, Queiroz MJRP. Cytotoxicity of *Coprinopsis atramentaria* extract, organic acids and their synthesized methylated and glucuronate derivatives. *Food Research International*. 2014;55:170–175. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.11.012

15. Denisenko TA, Vishnikin AB, Tsiganok LP. Spectrophotometric determination of phenolic compounds sum in plants using aluminum chloride, 18-molybdodiphosphate and Folin – Ciocalteu reagents. *Analitika i kontrol* = Analytics and Control. 2015;19(4):373–380. (In Russian) https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.012

16. Deineka VI, Solomatin NM, Deineka LA, Sorokopudov VN, Makarevich SL. Red-flesh apples as a source of anthocyanins. *Khimija rastitel'nogo syr'ja.* = Chemistry of plant raw materials. 2014;4:163–168. (In Russian) https://doi.org/10.14258/jcprm.201404205

17. Stepanova NYu, Bogatyrev AN. Technological Suitability Evaluation of Different Varietes of Apples and Raspberries for Wine. *Rastitel'noe syr'e i produkty ego pererabotki* = Plant raw materials and products of its processing. 2015;8:12–15. (In Russian)

18. Eisele TA, Drake SR. The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2005;18(2–3):213–221.

19. Rachenko MA, Shigarova AM, Makarova LE. Differences in the number of phenolic compounds in the fruits of apple trees grown in the Prebaikalia. *Vestnik IrGSKhA.* = Proceedings of Irkutsk Agricultural Academy. 2016;72:17–21. (In Russian)

20. Gusakova GS, Rachenko MA. Industrial use perspectives of winter-hardy varieties apple from Southern Baikal region. *Vestnik rossiiskoi sel'skokhozyaistvennoi* nauki = Vestnik of Russian agricultural science. 2016;5:52–56. (In Russian)

21. Gusakova GS, Rachenko MA, Evstaf'ev SN. *Prospects for the industrial processing of pome crops in the southern Baikal region.* Irkutsk: Irkutsk National Research Technical University; 2016.156 p. (In Russian)

22. Gusakova GS, Chesnokova AN, Suprun NP, Koval' AN, Kuzmina AV. Izmemenie sostava fenol'nykh soedinenii v protsesse brozheniya yablochnogo soka na drevesnoi shchepe = Changes in the composition of phenolic compounds during the fermentation of apple juice on wood chips. In: *Fenol'nye soedineniya: svoistva, aktivnost', innovatsii: sbornik nauchnykh statei po materialam X Mezhdunarodnogo simpoziuma "Fenol'nye soedineniya: fundamental'nye i prikladnye aspekty"* = Phenolic compounds: properties, activity, innovations: Proceedings of the X International Symposium "Phenolic compounds: fundamental and applied aspects". 14–19 May 2018, Moscow. Moscow: PRESS-BOOK.RU, 2018:434-438. (In Russian)

23. Gusakova GS, Chesnokova AN, Kuzmina AV. Physicochemical characteristics and phenolic composition of juice from apples cultivated in the Baikal region *Khimiya Rastitelnogo Syrya.* = Chemistry of plant raw materials. 2018;2:97–104. (In Russian) https://doi.org/10.14258/jcprm.2018023294

24. Gusakova GS, Evstaf'ev SN, Suprun NP. Method of producing apple table wine. Patent RF, no. 2648165; 2017. (In Russian)

25. Gerzhikova VG. *Methods of technical chemistry control in winemaking.* Simferopol': Tavrida; 2009. 304 p. (In Russian)

26. Dibois M, Gilles KA, Hamilton YK, Rebers PA, Smith F. Colometric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*. 1956;28:350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017

27. Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. *Methods in Enzymology*. 1999;299: 152–178. https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1

28. Alberto MR, Rinsdahl CMA, de Nadra MMC. Antimicrobial effect of polyphenols from apple skins on human bacterial pathogens. *Electronic Journal of Biotechnology.* 2006;9(3):205–209. https://doi.org/10.4067/S0717-34582006000300006

29. Barcenilla J, Estrella I, Gomez-Cordoves C, Hermandez T, Hernandez L. The influence of yeasts on certain nonvolatile components of wine. *Food Chemistry*. 1989;31(3):177–187. https://doi.org/10.1016/0308-8146(89)90056-3

30. Suárez B, Álvarez ÁL, García YD, del Barrio G, Picinelli-Lobo A, Parra F. Phenolic profiles, antioxidant activity and in vitro antiviral properties of apple pomace. *Food Chemistry*. 2010;120(1): 339–342. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.073

31. Kunz T, Chesnokova A, Wietstock P, Lutsky V, Methner F-J. Acylphloroglucinol glucoside from hops: isolation, identification and haze-activity. *Brewing Science.* 2012;65(7):65–71.

32. Fernandez de Simon B, Perez-Ilzabe J, Hernandez T, Gomez-Gordoves C, Estrel I. HPLC Study of the Efficiency of Extraction of Phenolic Compounds. *Chromatographia.* 1990;30(1-2):35–37.

33. Panasyuk AL, Kuzmina EI, Egorova OS. Change Organic Acid Content of Various Fruit Raw Material for Producing Beverages and Wines. *Pivo i napitki* = Beer and beverages. 2014;2:36–38. (In Russian)

34. Ivanchenko KV, Mukhtarov RY. Influence of change phenolic-acid index of apple must on high-quality characteristics of semi sparkling cider. *Nauchnye trudy Yuzhnogo filiala Natsional'nogo universiteta bioresursov i prirodopol'zovaniya Ukrainy "'Krymskii agrotekhnologicheskii universitet". Seriya: Tekhnicheskie nauki.* = Proceedings of the Southern branch of the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine "Crimean Agrotechnological University". Series: Engineering. 2011;138: 113–119. (In Russian)

35. Kishkovskii ZN, Merzhanian AA. *Wine Technology*. Moscow: Legkaya i pishchevaya promyshlennost'; 1984. 504 p. (In Russian)

36. Loyola E, Martin-Alvarez PJ, Herraiz T, Reglero G, Herraiz M. A contribution to the study of the volatile faction in distillates of wines made from Muscat grapes (Pisco). *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung.* 1990;190(6):501–505.

37. Manjarrez A., Llama M. Quantification of the volatile components of tequilas andmezcalsby gas chromatography. *Rev. Soc. Quim. Mex.* 1969;13:1–5.

38. Lea AGH, Piggot JR, *Fermented Beverage Production*. New-York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003. (Russ. ed.: Li E, Piggott D. *Spirtnye napitki: Osobennosti brozheniya i proizvodstva*. St. Petersburg: Professiya; 2006. 552 p.)

39. Siebert KJ, Carrasco A, Lynn PY. Formation of Protein−Polyphenol Haze in Beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1996;44(8): 1997−2005. https://doi.org/10.1021/jf950716r

40. Rezk BM, Haenen GR, van der Vijgh WJ, Bast A. The antioxidant activity of phloretin: the disclosure of a new antioxidant pharmacophore in flavonoids. *Biochemical and biophysical research communications*. 2002;295(1):9–13. https://doi.org/10.1016/s0006-291x(02)00618-6

41. Rogovsky VS, Matyushin AI, Shimanovsky NL. The prospects of quercetinum and its derivatives administration for prevention and treatment of atherosclerosis. *Mezhdunarodnyi meditsinskii zhurnal.* = International medical journal. 2011;17(3): 114–118. (In Russian)

Критерии авторства

Супрун Н.П., Гусакова Г.С., Раченко М.А., Чеснокова А.Н., Чупарина Е.В., Немчинова А.И., Макаров С.С. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Супрун Н.П., Гусакова Г.С., Раченко М.А., Чеснокова А.Н., Чупарина Е.В., Немчинова А.И., Макаров С.С. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Contribution

Natalya P. Suprun, Galina S. Gusakova, Maxim A. Rachenko, Alexandra N. Chesnokova, Elena V. Chuparina, Alena I. Nemchinova, Sviatoslav S. Makarov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Natalya P. Suprun, Galina S. Gusakova, Maxim A. Rachenko, Alexandra N. Chesnokova, Elena V. Chuparina, Alena I. Nemchinova, Sviatoslav S. Makarov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гусакова Галина Семеновна,
к.с-х.н., доцент,
кафедра химии и пищевой технологии
им. профессора В.В. Тутуриной,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉e-mail: gusakova58@mail.ru

Супрун Наталья Петровна,
аспирант,
кафедра химии и пищевой технологии
им. профессора В.В. Тутуриной,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: suprun_np@mail.ru

Раченко Максим Анатольевич,
к.б.н., заведующий оранжереей,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
e-mail:bigmks73@rambler.ru

Чеснокова Александра Николаевна,
к.х.н., заведующая лабораториями,
кафедра химии и пищевой технологии
им. профессора В.В. Тутуриной,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: chesnokova@istu.edu

AUTHORS' INDEX

Galina S. Gusakova,
Cand. Sci. (Agriculture), Associate Professor,
Department of Chemistry and Food Technology,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉e-mail: gusakova58@mail.ru

Natalya P. Suprun,
Postgraduate Student,
Department of Chemistry and Food Technology,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: suprun_np@mail.ru

Maxim A. Rachenko,
Cand. Sci. (Biology), Head of Orangery,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: bigmks73@rambler.ru

Alexandra N. Chesnokova,
Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratories,
Department of Chemistry and Food Technology
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: chesnokova@istu.edu

Чупарина Елена Владимировна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033 г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
Российская Федерация,
e-mail: lchup@igc.irk.ru

Немчинова Алена Игоревна,
аспирант,
кафедра химии и пищевой технологии
им. профессора В.В. Тутуриной,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: sibvin@list.ru

Макаров Святослав Станиславович,
магистрант,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: makarov@mail.ru

Elena V. Chuparina,
Cand. Sci. (Chemistry),Senior Researcher,
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: lchup@igc.irk.ru

Alena I. Nemchinova
Postgraduate Student,
Department of Chemistry and Food Technology,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: sibvin@list.ru

Sviatoslav S. Makarov
Master student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: makarov@mail.rumakarov@mail.ru