

УДК 543.614.3

СПОСОБ ОБНАРУЖЕНИЯ ЦИАНИДИН-3-О-ГЛЮКОЗИДА В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ, СОКАХ И КРАСНЫХ ВИНАХ

А.В. Апрельев, Е.В. Давыдова, В.А. Смирнов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

aprelev@vniiftri.ru,

davydova@vniiftri.ru

В статье содержится краткое описание разработанного способа обнаружения цианидин-3-о-глюкозида в безалкогольных напитках и соках, численных значений оптической плотности натуральных соков, содержащих цианидин-3-о-глюкозида и натуральных красителей на его основе, применяемых в пищевой промышленности при производстве вина, соков, сокосодержащих напитков и в кондитерских изделиях.

Ключевые слова: натуральные красители, пищевые красители, напитки, соки и сокосодержащие напитки.

METHOD FOR DETECTING CYANIDINE-3-O-GLUCOSIDE IN NON-ALCOHOLIC DRINKS, JUICES AND RED WINE

A. V. Aprelev, E. V. Davydova, V. A. Smirnov

FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region

aprelev@vniiftri.ru,

davydova@vniiftri.ru

Painted fruits are distinguished by the presence of anthocyanins — compounds that determine their color and have high antioxidant activity. The paper describe developments of libraries of spectra of artificial dyes used as additives in drinks and food products and of spectra of natural juices (containing anthocyanins) in the wavelength range of the visible part of the spectrum from 400 to 760 nm. A group of specialists of VNIIFTRI conducted a study of changes in the extrema of the optical density of natural juice at pH values from 1 to 10. The resulting wave graphs of the function of the optical density of natural wine samples at various pH values propagating along the Ox axis, plotted at a fixed point in time ($t = \text{const}$) have all types of shift of the absorption band.

Key words: natural dyes, food colors, drinks, juices and juice drinks.

В настоящее время актуальной проблемой является идентификация соков, сокосодержащих напитков и вин на наличие синтетических красителей простыми и доступными в исполнении методами выявления присутствия красителей синтетического происхождения в анализируемом образце напитка.

Ниже рассмотрен доступный и дешёвый метод определения цианидин-3-о-глюкозида.



Рис. 1.

Возросший объём исследований данной группы соединений в последние десятилетия обусловлен использованием природных антоцианов плодов и ягод как альтернативных источников синтетических красителей. Так как антоцианы окрашивают ягоды и листья растений в самые различные оттенки, это их свойство было использовано для получения натуральных красителей пищевых продуктов. Используются антоцианы (E163), которые получают из кожицы винограда, черники, голубики, красной капусты, гибискуса и чёрной моркови.

Цианидин является естественным органическим соединением. Это особый тип антоцианидина (версия гликозида, называемая антоцианинами). Это пигмент, найденный во многих красных, чёрных ягодах и плодах, таких как виноград, ежевика, малина, а также слива, некоторые яблоки, красный лук и др. Окрашенные плоды отличаются наличием антоцианов — соединений, обуславливающих их окраску и обладающих высокой антиоксидантной активностью.

Одними из самых технологичных продуктов являются напитки, поскольку введение в них новых ингредиентов не представляет большой сложности.

Антоцианы обуславливают окраску натуральных соков, вин, сиропов, наливок, фруктового мармелада, варенья, ликёров и других изделий, приготовленных из плодово-ягодного сырья. Натуральный антоциановый краситель находит широкое применение в следующих направлениях:

- реализация в розничной торговой сети в качестве натурального красителя в разных формах (жидкой, порошкообразной);
- при производстве безалкогольных напитков;
- при производстве широкого спектра кондитерской продукции (мармелад, суфле и другая желейная продукция);
- при производстве мучных кондитерских изделий.

Способ обнаружения цианидин-3-о-глюкозида в безалкогольных напитках и соках необходим для контроля качества продуктов переработки и выявления фальсификации плодовой и ягодной продукции на предмет использования искусственных красителей.

Цианидин является полифенольным пигментом, найденным в растениях. Ранее было выяснено, что цианидин защищает нервные клетки от A β 25-35-индуцированной токсичности путём снижения окислительного стресса и ослабления апоптоза, опосредованного как митохондриальным апоптотическим путём, так и ER-стрессовым путём. Цианидин — это порошок характерного красновато-фиолетового цвета.

Цианидины представляют собой подкласс тёмных пигментов, обнаруженный в сине-чёрных плодах и ягодах, а также в некоторых пурпурных овощах, и известный как антоцианины. Цианидины могут считаться наиболее фармацевтически эффективным субкомпонентом антоцианина, так как обладают более высокой скоростью абсорбции, минимальной задержкой и наибольшей клинической значимостью из всех антоцианинов. Существует значительный интерес к идентификации (выявлению) натуральных красителей, которые характеризуются большим признанием потребителей, чем синтетические красители, особенно при их использовании в пищевых и других продуктах, которые употребляются внутрь организма. Диапазон цветов, получаемых с использованием натуральных красителей, является в настоящее время не столь обширным, как диапазон цветов, получаемых с использованием синтетических красителей. Исследуемый в данной работе цианидин-3-о-глюкозид содержится в ягодах и овощах, имеющих разные оттенки красного цвета (таблица 1).

Таблица 1

Нахождение в природе цианидина как природного красителя

Название	Сокращённое название	R1	R2	R3	R4	Нахождение в природе
Цианидин	CydE 163a	OH	H	Soph Gal Glu Ara Rut Xyl-rut Glu-rut	H	Клубника, вишня, арония, брусника, черника, клюква, ежевика, гранат, малина, слива, черешня, виноград, чёрная смородина, красная смородина, жимолость

Натуральные антоцианидины имеют свободную валентность у кислорода в пиреновом кольце. Благодаря положительному заряду антоцианидины в кислом растворе ведут себя как катионы, а в щелочном растворе — как анионы и образуют соли с основаниями. В зависимости от значения pH среды изменяется и окраска:

- при pH = 1,86 ± 0,01 — ярко-красный цвет (антоциан представлен в виде бензопириновых солей);
- при pH = 4,0 ± 0,01 — оранжевый цвет (антоциан представлен в виде псевдооснования);
- при pH = 7,0 ± 0,01 — синий цвет (антоцианы представлены в виде солей-фенолятов);
- при pH = 9,0 ± 0,01 — жёлтый цвет (антоцианы представлены как халконы).

Сахара обычно присоединены в 3-положение и образуются в распространённый вид антоцианов 3-глюкозиды. (рис. 2).

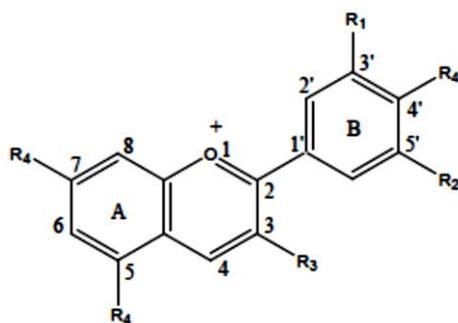


Рис. 2. Флавилиум катион

Основными методами идентификации антоцианов являются спектрофотометрические и хроматографические. Антоцианы по максимумам светопоглощения разделились на три группы:

- производные пеларгонидина;
- группа цианидина (производные цианидина и пеонидина);
- группа дельфинидина (производные дельфинидина, петунидина и мальвидина).

В этом ряду максимумы абсорбции батохромно смещаются по мере добавления OH- или OCH₃-групп в положении 3 и 5 кольца В, причём внутри групп дифференциация соединений по электронным спектрам практически не используется (рис. 2).

Таблица 2

Экстремумы оптической плотности в зависимости от величины pH исследуемого образца натуральных соков

Номер образца	Величина pH	Батохромный сдвиг, нм	Гипсохромный сдвиг, нм	Гиперхромный сдвиг, нм	Гипохромный сдвиг, нм
1	1	—	13,0	Коэффициент экстинкции исследованного вина изменяется от 45 до 52	
2	2	—	9,0		
3	3	—	3,0		

Продолжение таблицы 2

Номер образца	Величина рН	Батохромный сдвиг, нм	Гипсохромный сдвиг, нм	Гиперхромный сдвиг, нм	Гипохромный сдвиг, нм
4	3,5	—	—	Коэффициент экстинкции исследованного вина изменяется от 45 до 52	
5	4	281,0	—		
6	5	362,0	—		
7	6	307,0	—		

Полученные графики волны функции величины оптической плотности образцов натурального вина при различных значениях рН, распространяющейся вдоль оси Ox , построенные в фиксированный момент времени ($t = \text{const}$), имеют все типы смещения полосы поглощения (рис. 3, 4).

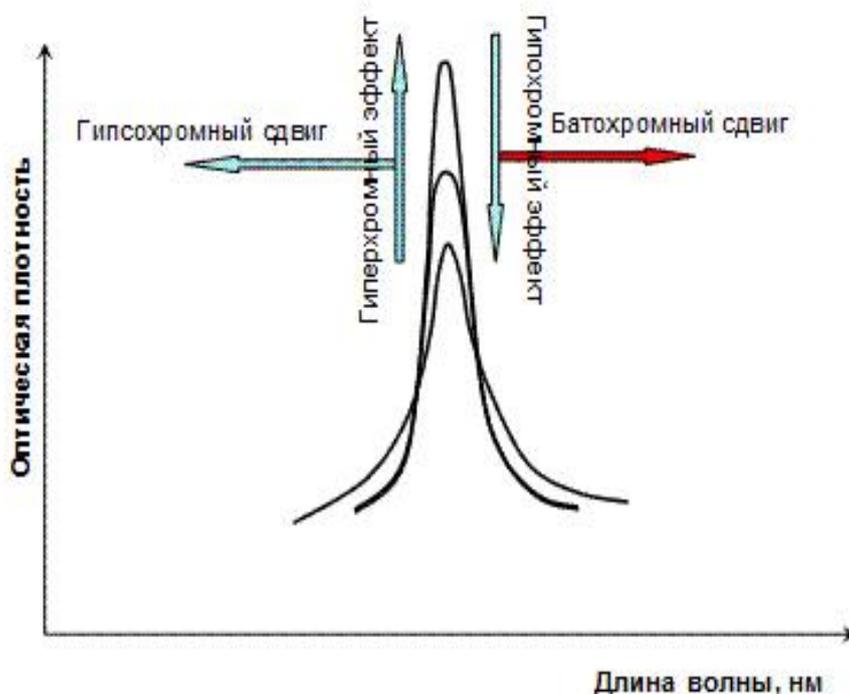


Рис. 3. Типы смещений полосы поглощения

В ходе исследования выявлено, что процесс брожения не влияет на величину оптической плотности антоцианидинов, в соответствии с этим можно использовать полученные кривые оптической плотности и значения коэффициентов экстинкции для идентификации как натуральных соков, так и вин из натурального ягодного сырья, содержащего антоцианы.

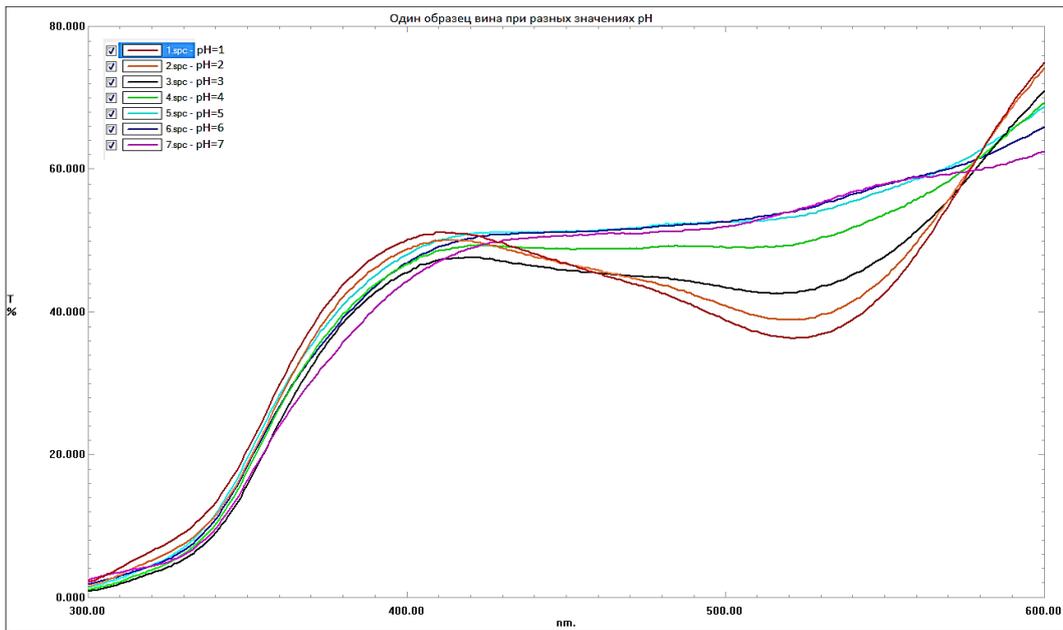


Рис. 4. Графики зависимости оптической плотности от длины волны образца красного сока при различных значениях pH (от 1 до 7)

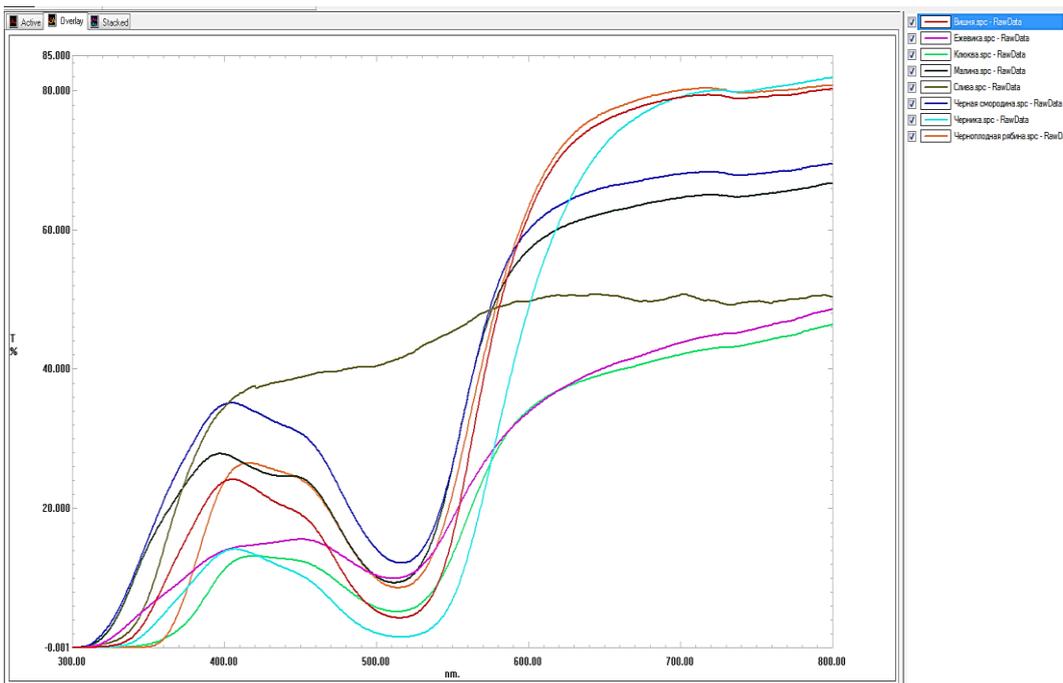


Рис. 5. Графики зависимости величины оптической плотности от длины волны различных видов красных соков

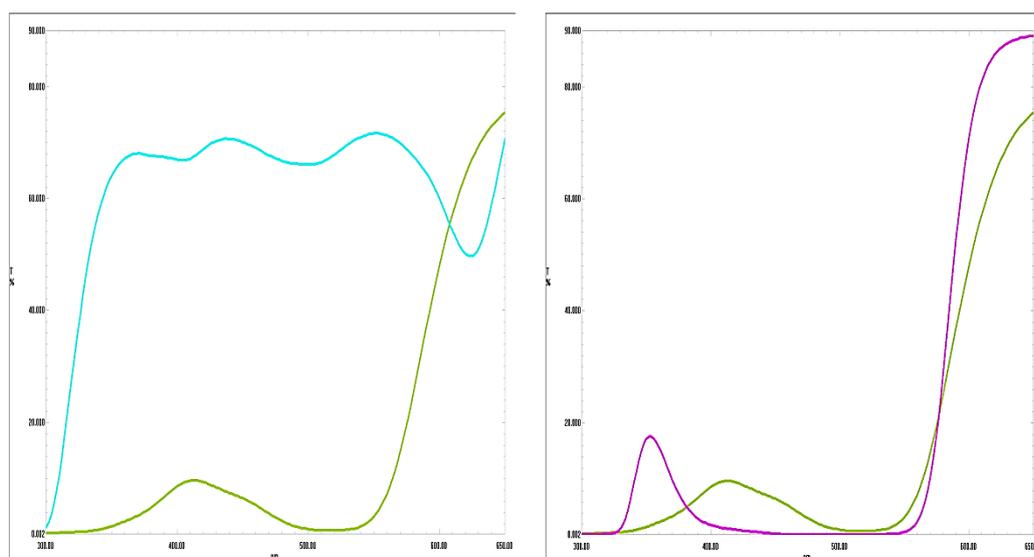


Рис. 6. Графики зависимости оптической плотности от длины волны для цианидин-3-о-глюкозида в безалкогольных напитках и соках и для синтетических красителей

На рисунке 6 представлены графики зависимости оптической плотности от длины для цианидин-3-о-глюкозида в безалкогольных напитках и соках (график зелёным цветом) и аналогичные графики для синтетических красителей, применяемых в соках и напитках. На графиках видны значительные отличия по форме спектра и диапазону длин волн между спектральными линиями натурального цианидин-3-о-глюкозида и применяемых красителей. Таким образом, описанный способ вполне применим для исследования качества напитков.

В процессе этой работы была создана база данных численных значений оптической плотности синтетических красителей, применяемых в пищевой промышленности при производстве вина, соков, сокосодержащих напитков и кондитерских изделий.



Литература

1. Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Розина Л.И., Летфуллина Д.Р. Антоцианы окрашенных фруктов и ягод и приготовленных из них плодовых виноматериалов // Виноделие и виноградарство. 2016. № 5. С. 15–19.
2. Карбовская Р.В., Борис И.И. Антоциановый состав ягодного и фруктового сырья — один из основных критериев аутентичности [Электронный ресурс]. URL: <https://test.org.ua/usefulinfo/food/info/130>.
3. Бесплатная библиотека Научно-практических Конференций LIBED.RU [Электронный ресурс]. URL: <http://libed.ru/knigi-nauka/421557-3-rossiyskaya-akademiya-nauk-in>.
4. Жбанова Е.В., Лукьянчук И.В., Пак Н.А. Антоцианы ягод земляники (обзор) [Электронный ресурс] // Современные научные исследования и инновации: электронный научно-практический журнал. 2016. № 3. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2016/03/64910>.