

УДК 53.089.68

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОБНАРУЖЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В КРАСНЫХ ВИНАХ

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

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

*aprelev@vniiftri.ru,
davydova@vniiftri.ru,
smirnov-va@vniiftri.ru,
priadka@vniiftri.ru,
lavrov@vniiftri.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является идентификация соков и сокосодержащих напитков на наличие синтетических красителей простыми и доступными в исполнении методами. Настоящая статья посвящена разработке метода обнаружения синтетических красителей в красных винах.

Ключевые слова: синтетические красители, пищевые красители, напитки, вина.

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DETECTING SYNTHETIC DYES IN RED WINES

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

FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region

*aprelev@vniiftri.ru,
davydova@vniiftri.ru,
smirnov-va@vniiftri.ru,
priadka@vniiftri.ru,
lavrov@vniiftri.ru*

Currently, an acute problem is the identification of juices and juice drinks for the presence of synthetic dyes by simple and available methods. This article is devoted to the development of a method for the determination of synthetic dyes in red wines.

Key words: synthetic dyes, food dyes, drinks, wines.

Введение

В настоящее время актуальной проблемой является идентификация вина и плодовых соков, поступающих на потребительский рынок. Многими исследованиями установлено, что главным источником поступления свободных радикалов и антиоксидантов в организм человека благодаря высокому содержанию фенольных соединений являются алкогольные напитки (вина), чай, кофе, соки, овощи и фрукты. Недостаточность методов контроля пище-

вых продуктов не позволяет своевременно фиксировать отклонение от нормы и выявлять некачественную продукцию. Стратегия повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года и современные тенденции рынка требуют установления дополнительных критериев качества продуктов, в том числе их идентификационных признаков, чему должна предшествовать серьёзная научная работа. Лишь после этого возможна разработка методов и методик измерений с участием специалистов из разных областей [1].

Объекты и методология исследований

Окрашенные плоды отличаются наличием антоцианов — соединений, обуславливающих их окраску и обладающих высокой антиоксидантной активностью. Антоцианы — окрашенные растительные гликозиды, содержащие в качестве агликона антоцианиды замещённые 2-фенилхромены, относящиеся к флаваноидам. Антоцианы имеют несколько форм изомеров. Экспериментальное исследование проводилось при величине pH от 3 до 4, которая соответствует величине pH натурального красного вина [3], в образцах натуральных вин и фальсификатов вина, созданных намеренно в лабораторных условиях. Общая формула антоцианидинов представлена на рис. 1. В зависимости от того, какие функциональные группы находятся в активных центрах молекулы, антоцианидины имеют различные свойства и химическое строение. Таблица 1 включает перечень основных антоцианидинов и состав функциональных групп для каждого из них.

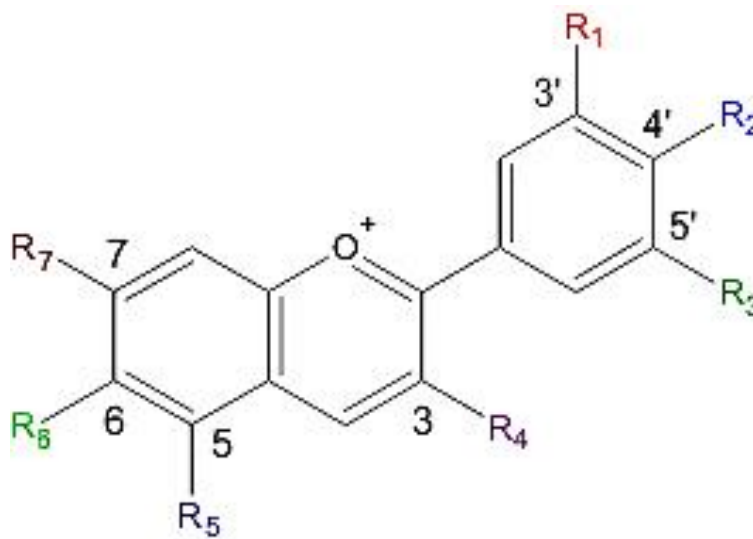


Рис. 1. Общая структурная формула антоцианидинов

Таблица 1

Общая структура антоцианидинов

Антоцианидин	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	R₆	R₇
Аурангинидин	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH
Цианидин	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Дельфинидин	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH
Европинидин	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH
Лютеолинидин	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH
Пеларгонидин	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Мальвидин	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Пеонидин	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Петунидин	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Розинидин	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃

Окраска антоцианов и антоцианидинов обуславливается их чувствительностью к рН: в кислой среде (рН < 3) антоцианы (и антоцианидины) существуют в виде пирилиевых солей красного цвета; при повышении рН до 4–5 происходит присоединение гидроксид-иона с образованием бесцветного псевдооснования; при дальнейшем повышении рН до 6–7 происходит отщепление воды с образованием хиноидной формы синего цвета, которая, в свою очередь, при рН 7–8 отщепляет протон с образованием пурпурного фенолята, и, наконец, при рН выше 8 фенолят хиноидной формы гидролизует с разрывом хроменого цикла и образованием соответствующего жёлтого халкона.

Приготовление напитков, сиропов, экстрактов и концентратов ненадлежащего качества, как правило, имеет технологический характер и осуществляется путём разбавления, а также полной или частичной замены натуральных ингредиентов на эссенции, подсластители, красители и другие добавки, в том числе синтетического характера. Маскируют утрату первоначальных органолептических свойств и введением повышенных концентраций сахара и пищевых кислот, а также красителей для восстановления интенсивности цвета. Поэтому в большинстве случаев подобная деятельность не приводит к существенному изменению массовой доли сухих веществ. Для обнаружения указанных способов изменения качества готовой продукции определяют массовую концентрацию приведённого экстракта, т.е. сумму всех экстрактивных веществ за вычетом сахара [2]. В число основных физико-химических показателей, используемых при проведении экспертизы, входят массовая доля сухих веществ (%), кислотность и стойкость.

При идентификации и экспертизе качества определяют массовую долю сухих веществ и кислотность, подтверждают достоверность информации о составе сырья путём исследований на наличие красителей, консервантов,

подсластителей. Использование натуральных ингредиентов в составе сырья подтверждают на основе исследований характерных групп соединений (органических кислот, сахаров, антоцианов, флавоноидов и др.), присущих конкретному виду природного сырья.

Исследования, проведённые в последние годы в нашей стране и за рубежом, позволяют сделать вывод о том, что антоциановый профиль можно считать «отпечатками пальцев» окрашенных пигментами плодов. Согласно проведённым исследованиям основным антоцианом окрашивающих плодов является цианидин-3-О-глюкозид.

ФГУП «ВНИИФТРИ» разработал обнаружение наличия синтетических красителей в красных винах по величине оптической плотности. Преимущества предлагаемого метода:

- экспресс-анализ, который позволяет за одну минуту обнаружить синтетический краситель в напитке;
- высокая экономичность и, соответственно, небольшой вклад производимых измерений в себестоимость единицы контролируемой продукции (экономическая целесообразность);
- воспроизводимость на любой стадии производства, розлива, транспортировки и продажи напитка.

Аналитический результат достигается осуществлением спектрофотометрирования испытуемого образца и проведением сравнительного анализа характеристических кривых, полученных в ходе спектрофотометрирования, натурального образца цианидина-3-О-глюкозида, а также ряда синтетических красителей, что повышает точность анализа с учётом конкретных условий проведения испытания.

Спектрофотометрия — это метод, применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов абсорбционного молекулярного анализа, который основан на использовании специальных спектральных приборов — спектрофотометров, позволяющих регистрировать световые потоки в широком интервале изменения длин волн от ~ 185 до ~ 1100 нм, т.е. в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра, и обеспечивающих высокую степень монохроматичности света (0,2–5 нм), проходящего через анализируемую среду.

Группой специалистов ФГУП «ВНИИФТРИ» было проведено исследование изменения экстремумов оптической плотности натурального вина при значениях pH от 1 до 10 в образцах натуральных вин и фальсификатов вина. Полученные графики (рис. 3, 4) функции величины оптической плотности образцов натурального вина при различных значениях pH, распространяющейся вдоль оси Ox , построенные в фиксированный момент времени ($t = \text{const}$), имеют все типы смещения полосы поглощения.

При повышении полярности анализируемого образца вина за счёт увеличения величины pH раствора натурального вина длинноволновая *полоса*

поглощения претерпевает батохромный сдвиг. Величину батохромного и гипсохромного сдвигов определяли измерением как расстояния между парой соседних максимумов $y(x)$.

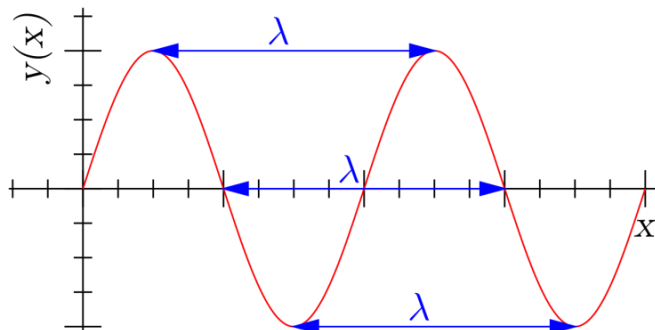


Рис. 2. Методы измерения длины волны λ

По нормативным документам, касающимся качества натуральных красных вин (ГОСТ и ТУ), величина водородного показателя натурального вина колеблется от 3,0 до 4,0. Графики зависимости оптической плотности от длины волны, а также величины смещения полосы поглощения по всем видам сдвигов рассматриваются как критерии определения натуральности вина.

На рисунке 3 представлены графики зависимости оптической плотности от длин волн натуральных вин каберне и изабелла и красителей Е 122, Е 180 и Е 124.

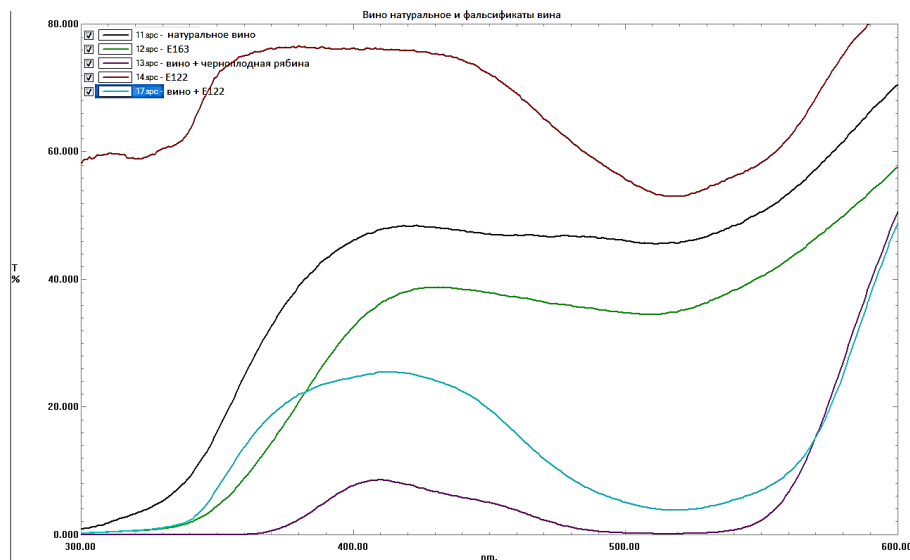


Рис. 3. Вино натуральное и фальсификаты вина

Красные вина из винограда сорта «изабелла» содержат диглюкозид мальвидол, который вызывает гипсохромный сдвиг, и экстремум величины оптической плотности вина из этого винограда отличается от экстремумов других натуральных вин. Особенность химического состава вина из винограда сорта «изабелла» необходимо знать и учитывать при анализе образцов вина на натуральность.

В ходе работы натуральное красное вино было фальсифицировано в лабораторных условиях путём добавления натуральных красителей (черноплодной рябины и натурального красителя Е 163, полученного из шкурок винограда «изабелла»). При исследовании фальсификатов получены спектры, похожие по внешнему виду, но их экстремумы отличаются.

Экстремумы графиков оптической плотности красных вин с наличием синтетических красителей при значениях рН 3,0; 3,5 и 4,0 выходят за пределы контрольного диапазона.

Таким образом, установлено, что натуральные красные вина, соответствующие по показателям качества нормативным документам на вино и, в частности, по показателю величины рН, имеют характерные спектры и экстремум. Все значения экстремума оптической плотности исследуемого образца, которые не входят в этот диапазон длин волн (по батохромному и гипсохромному сдвигам), показывают наличие синтетического красителя в исследуемом образце вина.

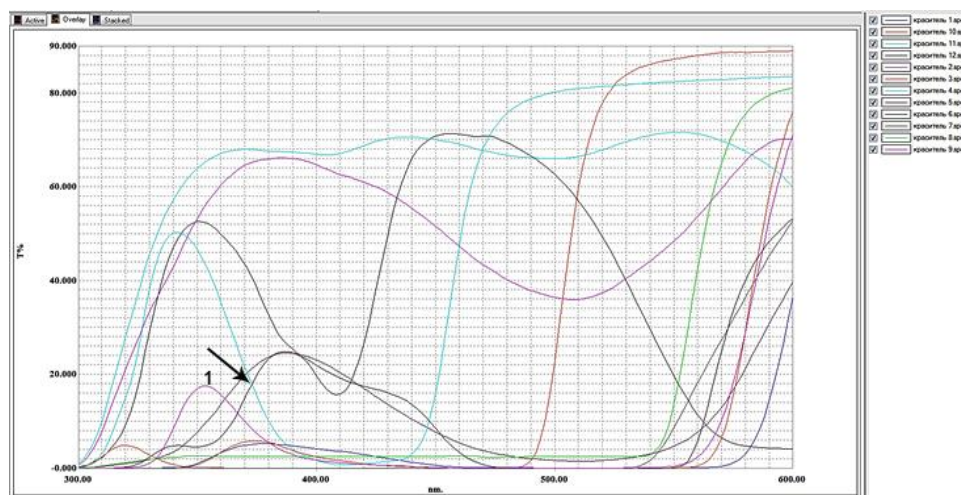


Рис. 4. Спектры синтетических и натурального красителей:
1 — спектр натурального образца цианидина-3-О-глюкозида

Выводы

1. Созданы база данных спектров искусственных красителей, применяемых в качестве добавок в напитки и пищевые продукты, и библиотека спек-

тров натуральных соков (содержащих антоцианы) в диапазоне длин волн видимой части спектра от 400 до 760 нм.

2. Разработан быстрый, малотрудоёмкий и экономически выгодный метод оценки натуральности напитков на основе спектрофотометрии в сравнении с ВЖЭХ, масс-спектрометрией и другими дорогостоящими методами анализа.



Литература

1. Оганесянц Л.А., Хуршутдян С.А., Галстян А.Г. Мониторинг качества пищевых продуктов — базовый элемент стратегии // Контроль качества продукции. 2018. № 4.
2. Панасюк А.Л., Славская С.Л., Егорова О.С., Харламова Л.Н. Антиоксидантные свойства и физиологическая ценность вин из красной и черно-плодной рябины // Хранение и переработка сельхоз сырья. 2006. № 12. С. 41–44.
3. Чупахина Г.Н., Масленников П.Н., Скрипник П.Н. Природные антиоксиданты. Экологический аспект. Калининград: Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 2011.
4. Ципко Т.Г. Аналитические решения при определении некоторых показателей безопасности и качества пищевых продуктов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Краснодар, 2012.
5. Aline Augusti Boligon Technical Evaluation of Antioxidant Activity // Medical chemistry. 2014. P. 517–522.