

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ АНТОЦИАНОВ В КАЧЕСТВЕ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФРУКТОВЫХ ВИН

Макаров С.С.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)»,
Российская Федерация, г. Москва

Аннотация. Настоящая работа посвящена исследованию профилей антоцианов фруктовых вин из малины и черной смородины с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. В результате проведенных исследований определены характерные соотношения антоцианов для подлинных вин из малины и черной смородины. Показано, что определение профилей антоцианов фруктовых вин позволяет существенно повысить эффективность идентификационной экспертизы.

Ключевые слова. Фруктовые вина, показатели качества, антоциановые профили, идентификация.

USE OF ANTHOCYANINS PROFILES AS THE INDEX OF IDENTIFICATION OF FRUIT WINES

Makarov S.S.

FSBEI HE «K.G. Razumovsky Moscow State University of technologies and management (the First Cossack University)», Russian Federation, Moscow

Abstract. This paper is devoted to the study of profiles of anthocyanins of fruit wines from raspberry and black currant with the use of high-performance liquid chromatography in combination with mass spectrometry. As a result of the research, the characteristic ratios of anthocyanins for authentic wines from raspberry and black currant were determined. It is shown that the determination of profiles of anthocyanins of fruit wines can significantly improve the efficiency of identification examination.

Keywords. Fruit wines, quality indicators, anthocyanin profiles, identification.

Вопросам качества и безопасности винодельческой продукции уделяется большое внимание, как со стороны государственных контролирующих органов, так и со стороны научных организаций. В последнее время разработан ряд новых методик, позволяющих выявлять некачественную и фальсифицированную продукцию. Особенно много разработок посвящено идентификации виноградных вин и коньяков [1-3]. Проблема оценки качества и идентификации фруктовых вин до настоящего времени не решена, что является одной из причин присутствия на рынке большого количества фальсифицированной продукции. Сложности в идентификации фруктовых вин обусловлены, прежде всего, большим разнообразием видов фруктового сырья, используемого для их производства. В тоже время перечень контролируемых показателей физико-

химического состава фруктовых вин, содержащийся в нормативной документации [4] ограничен, что не позволяет с достаточной степенью точности определить фальсифицированную продукцию.

Важнейшим показателем качества фруктового вина являются его цвет, который создается присутствующими антоцианами. Известно, что каждый вид фруктов и ягод имеет определенный набор антоцианов, присущий только этому виду. Основываясь на данном факте, в работе предложено использовать антоциановый профиль для определения качества и идентификации вин из малины и черной смородины.

Объектами исследований служили образцы столовых фруктовых вин из малины и черной смородины, приобретенные в торговых точках г. Москвы и приготовленные из свежего сырья в лабораторных условиях (контроль).

В исследуемых образцах определяли массовую концентрацию фенольных веществ с реактивом Фолина-Чокальтеу, сумму мономерных антоцианов методом рН-дифференцированной спектрофотометрии [5].

Качественный состав антоцианов определяли методом ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией по модифицированной методике [6]. При определении профиля антоцианов использовалась система ультраэффективной жидкостной хроматографии «Ultimate 3000», оснащенная дегазатором, трехканальным насосом, термостатом колонок, термостатируемым автосамплером, диодно-матричным детектором и тройным квардупольным масс-спектрометрическим детектором Thermo TSQ Endura (США).

В результате исследований установлено, что все образцы товарной продукции имели значительно более низкие концентрации фенольных веществ и суммы антоцианов по сравнению с контрольными образцами. Данный факт, по-видимому, обусловлен, прежде всего, технологическими особенностями производства, связанными с использованием разбавления водой высоко кислотных соков и дополнительным внесением сахара для достижения необходимых кондиций в готовой продукции. Одной из причин снижения концентрации антоцианов в фруктовых винах в процессе длительного хранения может быть также их окисление и образование соединений с танинами.

Идентификация и профиль антоцианов контрольных образцов малинового и черносмородинового вина представлены в таблицах 1 и 2.

В результате исследований установлено (таблица 1), что для подлинных малиновых вин характерным является содержание пяти основных цианидинов: цианидин-3-софорозида (22-24 %), цианидин-3-самбубиозида (20-23 %), цианидин-3-глюкозида (17-22 %), цианидин-3-глюкозилрутинозид (10-14 %) и цианидин-3-рутинозида (8-10 %). Суммарное содержание этих соединений в сортовых винах из малины должно составлять не менее 77 %.

Было установлено, что для подлинных вин из черной смородины характерным является содержание суммы дельфинидин-3-рутинозида и дельфинидин-3-глюкозида в диапазоне 53 ± 5 % и содержание цианидин-3-глюкозида – от 28 % до 35 % (таблица 2).

Таблица 1

Идентификация и профиль антоцианов в малиновом вине

Антоцианин	Rt (±0.2)	UV/Vis max, нм (±2 нм)	m/z	Детектируемый ион	Содержание, % от суммы антоцианов
1	2	3	4	5	6
Цианидин-3-софорозид	18.0	280, 516	611.17 287.06	[M] ⁺ [M – софороза] ⁺	23,9±1,7
Цианидин-3-глюкозилрутинозид	18.5	280, 518	757.24 595.18 287.06	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺ [M – глюкоза – рутиноза] ⁺	14,0±1,1
Цианидин-3-латириозид	20.0	280, 518	581.17 287.06	[M] ⁺ [M – латириоза] ⁺	0,3±0,1
Цианидин-3-самбубиозид	20.7	280, 516	581.17 287.06	[M] ⁺ [M – самбубиоза] ⁺	21,3±1,9
Цианидин-3-ксилозилрутинозид	21.1	280, 522	727.23 595.18 287.06	[M] ⁺ [M – ксилоза] ⁺ [M – ксилоза – рутиноза] ⁺	7,9±0,5
Цианидин-3-глюкозид	21.6	280, 518	449.12 287.06	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺	16,8±1,2
Пеларгонидин-3-софорозид	22.2	278, 502	595.18 271.05	[M] ⁺ [M – софороза] ⁺	1,3±0,2
Цианидин-3-рутинозид	22.9	280, 518	595.18 449.12 287.06	[M] ⁺ [M – рамноза] ⁺ [M – рутиноза] ⁺	10,1±0,7
Пеларгонидин-3-глюкозилрутинозид	23.4	278, 504	741.25 579.17 271.05	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺ [M – глюкоза – рутиноза] ⁺	0,9±0,1
Пеларгонидин-3-глюкозид	26.6	278, 504	433.13 271.05	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺	2,2±0,2
Пеларгонидин-3-ксилозилрутинозид	27.2	278, 504	711.25 579.17 271.05	[M] ⁺ [M – ксилоза] ⁺ [M – ксилоза – рутиноза] ⁺	0,6±0,1
Пеларгонидин-3-рутинозид	27.8	278, 506	579.17 433.13 271.05	[M] ⁺ [M – рамноза] ⁺ [M – рутиноза] ⁺	0,4±0,1

При сравнении антоциановых профилей контрольных образцов с профилями образцов товарной продукции установлено, что большинство образцов соответствовали контрольным. Однако среди вин, отобранных из торговли были обнаружены образцы, которые имели в своем составе антоцианы, не свойственные исходному сырью. Так среди вин из малины присутствовал образец, содержащий в своем составе до 62 % цианидин-3-ксилозил(ферулоил-глюкозил)галактозид, что не характерно для малины. Среди вин из черной смородины был выявлен образец, в составе антоцианов которого присутствовали цианидин-3-самбубиозид-5-глюкозид, цианидин-3,5-диглюкозид и цианидин-3-самбубиозид, характерные для бузины. Кроме того, во всех исследованных образцах черносмородиновых вин, приобретенных в торговых сетях, обнаружены 5-карбоксипираноантоцианы, которых нет в исходном сырье и в контрольном

образце. Известно, что это соединение может образовываться в процессе длительного хранения и, следовательно, может служить маркером выдержки вина.

Таблица 2

Идентификация и профиль антоцианов в черносмородиновом вине

Идентифицированный антоциан	Rt (±0.2)	UV/Vis max, нм (±2 нм)	m/z	Детектируемый ион	Содержание, % от суммы антоцианов
1	2	3	4	5	6
Дельфинидин-3- глюкозид	17.3	276, 525	465.11 303.05	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺	10,0±0,7
Дельфинидин-3- рутинозид	18.2	276, 525	611.17 465.11 303.05	[M] ⁺ [M – рамноза] ⁺ [M – рутиноза] ⁺	42,8±2,5
Цианидин-3-глюкозид	22.4	280, 516	449.12 287.06	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺	9,7±0,7
Цианидин-3- рутинозид	23.7	280, 518	595.18 449.12 287.06	[M] ⁺ [M – рамноза] ⁺ [M – рутиноза] ⁺	35,1±2,2
Петунидин-3- рутинозид	26.0	280, 532	625.19 479.13 317.12	[M] ⁺ [M – рамноза] ⁺ [M – рутиноза] ⁺	0,9±0,6
Пеларгонидин-3- глюкозид	27.0	278, 500	433.13 271.05	[M] ⁺ [M – глюкоза] ⁺	0,3±0,1
Пеонидин-3- рутинозид	31.1	280, 518	609.18 463.12 301.08	[M] ⁺ [M – рамноза] ⁺ [M – рутиноза] ⁺	0,1±0,05
Цианидин-3- (кофеоилглюкозид)	44.0	280, 325, 515	611.15 287.06	[M] ⁺ [M – кофеоилглюкоза] ⁺	0,7±0,1
Дельфинидин-3-(п- кумароилглюкозид)	45.9	276, 310, 525	611.15 303.05	[M] ⁺ [M – п- кумароилглюкоза] ⁺	0,4±0,1

Полученные результаты могут быть положены в основу дальнейших исследований по разработке методики оценки качества фруктовых вин с применением современных высокоэффективных инструментальных методов анализа – высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

Литература

1. Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Кузьмина Е.И., Шилкин А.А., Зякун А.М. Определение подлинности вин с помощью изотопной масс-спектрометрии // Пищевая промышленность. 2011. № 9. С. 30-31.
2. Панасюк А.Л., Бабаева М.В., Жирова В.В. Разработка критериев подлинности белых вин // Технологии XXI века в легкой промышленности – (Технологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности)

- ленности), Электронное научное издание. 2013. Вып. 7. Код доступа: http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat1/section2/10.pdf
3. Песчанская В.А., Осипова В.П., Захаров М.А. Оценка качества винодельческой продукции с использованием ГЖХ-МС // Виноделие и виноградарство. 2016. № 5. С. 12-14.
 4. ГОСТ 33806-2016 Вина фруктовые столовые и виноматериалы фруктовые столовые. Общие технические условия. Введен 01.01.2018. М.: Стандартинформ, 2016. 7 с.
 5. ГОСТ 32709-2014 Продукция соковая. Методы определения антоцианов. Введен 2016-01-01. М.: Стандартинформ, 2014. 17 с.
 6. Перова И.Б., Жогова А.А., Черкашин А.В., Эллер К.И., Раменская Г.В., Самылина И.А. Биологически активные вещества плодов калины обыкновенной // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48. № 5. С. 32-39.