



## ХИМИЯ

УДК 544.032:547.8

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АНТОЦИАНОВОГО КОМПЛЕКСА НА ОКРАСКУ ЭКСТРАКТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ $pH$

### THE INFLUENCE OF THE ANTHOCYANIN COMPLEX COMPOSITION ON THE COLOR OF THE EXTRACTS AT HIGH $pH$ VALUES

Я.Ю. Кульченко, Л.А. Дейнека  
Ya.Yu. Kulchenko, L.A. Deineka

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: kulchenko.1992@mail.ru

#### Аннотация

Для 7 экстрактов растительных материалов, образованных антоцианами с различным строением получены растворы с различным  $pH$  в диапазоне от 1.0 до 12. При этом установлено, что экстракты, образованные не ацилированными антоцианами (экстракты плодов вишни, клюквы, каркаде и винограда сорта Молдова) не образуют растворов с синим цветом, пригодным для получения красителей. Показано, что в этом отношении ситуация не изменяется при замене агликонов на структуры, содержащие различное количество гидроксильных или метоксильных групп в кольце В. При появлении в смеси антоцианов, ацилированных замещенными коричневыми кислотами (экстракты плодов винограда вида лесной, являющегося подвидом *Vitis vinifera*, плодов паслена садового и пурпурных листьев декоративного батата) удастся получить растворы с широким спектром окраски, приемлемой для получения пищевых красителей.

#### Abstract

Extracts of 7 plant materials composed by anthocyanins with a different structure of the were obtained solutions with different  $pH$  in the range from 1.0 to 12. It was found that the extracts formed by not acylated anthocyanins (the fruit extracts of sour cherry, cranberry, blossoms of *Hibiscus sabdariffa* and grape cultivar Moldova) do not form solutions with blue color, suitable for the production of dyes. It is shown that in this respect the situation does not change when replacing aglycones to structures containing different numbers of hydroxyl or methoxy groups in ring B. When a mixture of anthocyanins, acylated with substituted cinnamic acids (extracts from the fruit of the *Vitis vinifera* subsp. *sylvestris*, garden nightshade and the purple leaves of ornamental sweet potato) it becomes possible to obtain solutions with a wide range of colors, acceptable for production of food dyes.

**Ключевые слова:** антоцианы,  $pH$ -зависимые формы, окраска растворов, ацилированные

**Key words:** anthocyanins,  $pH$ -dependant forms, solution color, acylated.

#### Введение

Антоцианами называют группу веществ обширного класса флавоноидов, особенность которых – наличие положительного заряда на атоме кислорода при графическом изображении во флавилиевой форме (1). Антоцианы заметно

отличаются от остальных флавоноидов хорошей растворимостью в воде и существованием различных *pH*-зависимых форм в растворах (рис.1).

Природные антоцианы являются гликозидами, в которых углеводные заместители присоединяются гликозидной связью к *ОН*-группе в положении 3 (если такая имеется в молекуле). Вещества с незамещенной *ОН*-группой в этом положении крайне неустойчивы и легко, быстро и практически необратимо превращаются в дикетопроизводные. Часто в природных источниках встречаются антоцианы, в которых гликозилирована гидроксильная группа в положении 5, реже – в других местах (7, 3, 4 или 5). С-гликозиды, часто встречающиеся в химии большинства видов флавоноидов, для антоцианов не характерны [Gould et al., 2009].

На флавилиевую форму в сильноокислых растворах (при *pH*<1) приходится почти 100 % от всех форм антоцианов. Эта форма антоцианов обеспечивает окраску различных частей растений в красные тона с различными оттенками. Окрашенность позволила рассматривать антоцианы в качестве важнейших природных красителей для пищевой промышленности, обладающих как присущей флавоноидам антиоксидантной активностью. Наконец, флавилиевая форма антоцианов обладает наивысшей устойчивостью при хранении растворов [Torskangerpoll, Andersen, 2005].

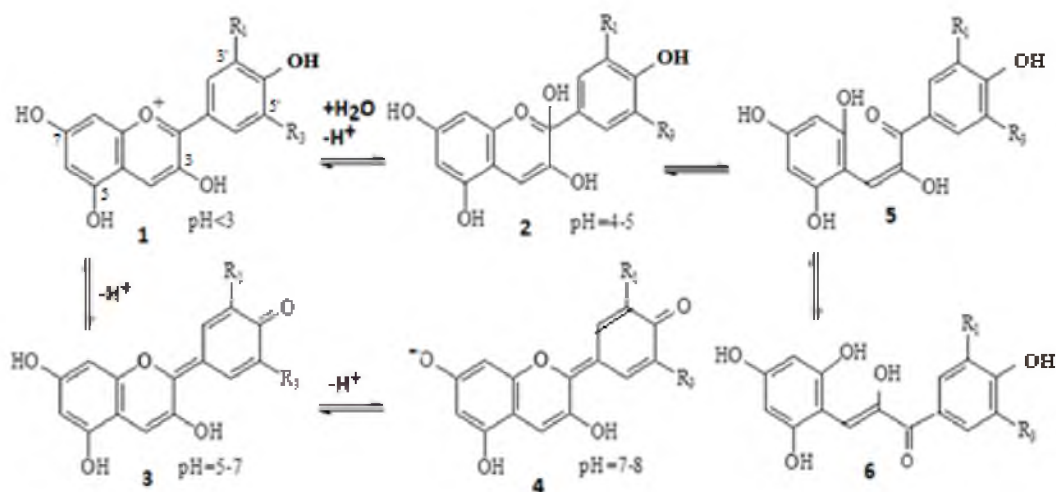


Рис. 1. Формы антоцианов в водных растворах с различным *pH*

Fig. 1. Anthocyanins forms in aqueous solutions at different *pH*

При повышении *pH* доля флавилиевой формы снижается практически до 0 (при *pH*>4.5), и образуется бесцветное псевдооснование (полуацеталь), (см. рис. 1: 2). Поскольку в природных экстрактах кроме мономерных веществ могут присутствовать и полимерные антоцианы, не теряющие окраску при таком изменении условий, то для определения мономерных антоцианов на фоне полимерных возможно при использовании дифференциального спектрофотометрического метода [Lee et al., 2005].

Другое направление превращения флавилиевой формы связывают с депротонированием, с образованием вначале незаряженных хиноидных структур (см. рис. 1: 3). В них сохраняется высокая степень сопряжения двойных связей, поэтому такие формы антоцианов также должны обладать окраской, но точных данных по таким формам антоцианов найти в литературе нам не удалось. Предполагается, что эти формы должны иметь окраску с более синими тонами по сравнению с антоцианами, и равновесные концентрации таких форм зависят от строения молекулы [Gould et al., 2009]. В ряде работ предполагается, что при дальнейшем повышении *pH* должны появиться синие заряженные хиноидные формы (см. рис. 1: 4), которые затем превращаются в желтые халконы через окрашенную в зеленый цвет смесь этих двух форм.

Если переход флавилиевой формы в псевдооснование является практически мгновенным, то раскрытие полуацетала (точнее полукетала) с образованием двух форм

слабо окрашенных в желтые тона халконов (см. рис. 1: 5 и 6) требует значительного времени, причем чаще самой медленной стадией в установлении равновесий считается реакция изомеризации *цис*-халкона в *транс*-халкон.

Таким образом, антоцианы могут находиться в нескольких различающихся цветом формах, но к настоящему времени кроме красной флавилиевой формы получены только синие, причем авторы цитируемых работ не могут объяснить причину их появления в одних случаях и отсутствия в других. Это стало обоснованием цели настоящей работы – проверка возможности расширения палитры окрасок на основе природных антоцианов за счет изменения *pH* в случае экстрактов с различным строением основных антоцианов.

### Объект и методы исследования

Растительный материал был выращен в Ботаническом саду в сезоне 2016 года или приобретен на рынке г. Белгорода.

Экстракцию антоцианов осуществляли настаиванием исходного материала в 0.1 М водном растворе соляной кислоты с последующим фильтрованием через бумажный фильтр.

Необходимое значение *pH* получали добавлением водных растворов гидроксида натрия, используя прибор ЭКСПЕРТ-*pH* с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-1.

Электронные спектры записывали в кварцевых кюветах на спектрофотометре Shimadzu UV-2550.

### Результаты и их обсуждение

При изменении *pH* экстракта плодов вишни 0.1 М водным раствором соляной кислоты в растворе происходит заметное изменение (рис. 2). Вначале, вплоть до *pH* 4.5 наблюдается в основном ослабление интенсивности окраски вследствие перехода флавилиевой формы в псевдооснование. Однако заметно, что спектры неэквивалентны даже в длинноволновой области, что может указывать на образование хиноидных структур, но в небольшой концентрации. При дальнейшем повышении *pH* в электронных спектрах появляется полоса с максимумом абсорбции около 580 нм, но окраску образующегося раствора трудно признать приемлемой для получения красителей (рис. 3а).

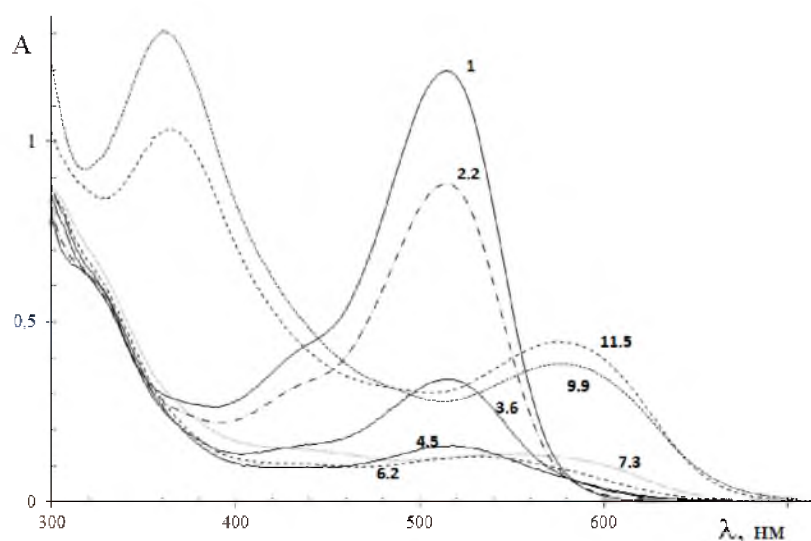


Рис. 2. Электронные спектры экстрактов плодов вишен при различных *pH*  
 Fig. 2. Electron spectra of sour cherry fruits at different *pH*

Отметим отсутствие вариантов с синей окраской раствора в данном случае. Возможно, что появление синей окраски связано со спецификой строения антоцианов.

Антоциановый комплекс плодов вишни содержит только не ацилированные замещенные коричневыми кислотами соединения: цианидин-3-глюкозилрутинозид, цианидин-3-рутинозид и в небольших концентрациях цианидин-3-софорозид, цианидин-3-глюкозид и несколько производных пеонидина.

Аналогичные результаты были получены и для экстракта плодов клюквы, содержащего 3-галактозиды, 3-глюкозиды и 3-арабинозиды цианидина и его метилированного аналога – пеонидина (см. рис. 2б). Следовательно, метилирование *ОН*-групп в кольце *B* не сказывается на окраске образующихся в растворе форм. Известно, что цветки розы не обладают синей окраской из-за отсутствия биосинтеза производных дельфинидинового ряда. Однако, и для каркаде, красная окраска которого обусловлена в основном 3-самбубиозидами дельфинидина и цианидина, также не удалось получить форм с чисто синей окраской (см. рис. 3в). Не удивительно, что не удастся получить приемлемых окрасок для антоцианов плодов винограда сорта «Молдова», содержащего в качестве основных 2 производных мальвидина: 3-глюкозид и 3,5-диглюкозид (см. рис. 3г).

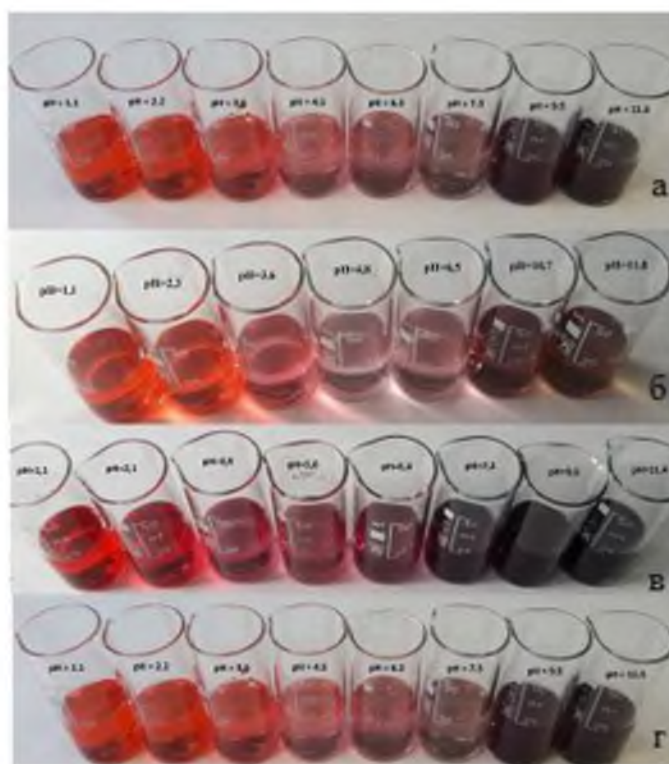


Рис. 3. Окраска экстракта неацилированных антоцианов плодов растений при различных *pH* (а – вишни, б – клюквы, в – чая каркаде и г – винограда сорта Молдова)

Fig. 3. Coloration of non-acylated anthocyanin solutions at different *pH* (а – sour cherry, б – cranberry, в – carcade tea and г – grape cultivar Moldova)

Однако, в случае плодов винограда вида лесной (являющегося подвидом *Vitis vinifera*) появились сиреневые, голубые и зеленые тона (рис. 4а). Особенность антоцианового комплекса плодов этого вида растения – наличие небольшого количества антоцианов, ацилированных *para*-кумаровой кислотой. Таким образом, можно выдвинуть рабочую гипотезу о том, что приемлемые цвета при повышении *pH* могут быть получены только для антоцианов ацилированных замещенными коричневыми кислотами.

И действительно, это предположение было подтверждено экспериментально – образованием красивых пурпурных, синих, зеленых тонов, которые могут быть получены при изменении *pH* экстрактов паслена декоративного (основной

компонент – петунидин-(3-*пара*-кумароилрутинозид)-5-глюкозид) и сложных ацилированных производных цианидина из пурпурных листьев декоративного батата.



Рис. 4. Окраска при различных *pH* экстрактов ацилированных антоцианов плодов растений (а - винограда лесного (подвид *Vitis vinifera*), б – паслена садового и в – пурпурных листьев декоративного батата)

Fig. 4. Coloration at different *pH* of extracts with acylated anthocyanins of а – fruits of the *Vitis vinifera* subsp. *sylvestris*, garden nightshade and б – the purple leaves of ornamental sweet potato

### Выводы

При изменении *pH* иные (кроме красного, характерного для флавилиевой формы) цвета могут быть получены, если антоциановый комплекс включает соединения, ацилированные замещенными коричневыми кислотами. Это позволяет рассчитывать на возможность создания целой линейки разноокрашенных красителей для пищевой промышленности.

### Список литературы

#### References

1. Gould K., Davies K.M., Winefield Ch. (ed.) 2009. Anthocyanins: Biosynthesis, Functions and Applications. Kindle Edition, 355.
2. Torskangerpoll K., Andersen Ø.M. 2005. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various *pH* values. *Food Chemistry*, 89 (3): 427–440
3. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. 2005. Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the *pH* Differential Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 88 (5): 1269–1278.