8. *SanPiN 2.3.2.1293-03. Gigienicheskie trebovaniya po primeneniyu pischevyh dobavok* [SanPin 2.3.2.1293-03. Hygienic requirements for the use of food additives]. Moscow, 2003. 416 p.

FSBEI HVE «Far East State Agrarian University»,
675005, Blagoveshchensk City, Polytechnique, 86.
Phone: 8 (4162) 44-65-44,
e-mail: dalgau@tsl.ru

*Дата поступления: 22.06.2014*

УДК 663.253.34

**В.П. Севодин, В.И. Шестернин, Ю.М. Кузовников, В.Н. Хмелев**

# СОСТАВ И СТРУКТУРА АНТОЦИАНОВ ВИН ИЗ РАННИХ СОРТОВ ВИНОГРАДА АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Из ранних сортов винограда, культивируемого в Алтайском крае, различными способами получены вина. Особенностью получения вин было применение ультразвуковой и ферментативной обработки мезги винограда. Сухие вина имели значительные визуальные различия. Ферментативная обработка мезги повышала интенсивность окраски вин. Ферментативный гидролиз выполняли с помощью препарата Rapidase CR. Ультразвуковая обработка мезги способствовала накоплению полифенолов и антоцианов. Ультразвуковая обработка мезги перед брожением значительно влияет на количество мономерной фракции антоцианов. Для проведения ультразвуковой обработки использовали аппарат с частотой колебаний (22000±1650) Гц при интенсивности излучения 150000 Вт/м$^2$. В работе изучались два варианта ультразвуковой обработки исходной мезги. Образец, полученный купажом виноградов, при низком содержании фенольных и красящих веществ имел значительную интенсивность окраски. Определена дегустационная оценка сухих вин. Найдено количественное соотношение красящих веществ вин. Выделен и идентифицирован мажорный антоциан винограда. Для выделения антоциана использовалась одномерная восходящая хроматография на бумаге. В качестве подвижной фазы применяли н-бутанол : уксусная кислота : вода (40:12:29). На хроматограмме присутствовало шесть зон, однако одна из них являлась доминирующей. При проведении кислотного гидролиза антоциана на хроматограмме присутствует две зоны со значительно различающимся Rf. В масс-спектре присутствует ион 493 m/z [M], соответствующий молекулярной массе мальвидин-3-О-глюкозида. В отрицательной области масс-спектра имеется ион 509 m/z, образованный псевдооснованием моноглюкозида мальвидина. При записи ЯМР-спектра для растворения вещества использовали CH3OD + CF3COOH. ЯМР-спектр вещества совпадал с литературными данными для мальвидин-3-О-глюкозида.

Виноград, вино, окраска, антоцианы, бумажная хроматография, ЯМР, мальвидин-3-О-глюкозид.

**Введение**

Туристско-рекреационный комплекс является одним из составляющих потенциала развития Алтайского края. По этой причине продвижение туристских маршрутов является не только направлением туризма, но ещё и масштабным проектом социально-экономического развития как муниципальных образований, так и Алтайского края в целом. Выращивание винограда и производство из него вин, возможность посещения плантаций и винзаводов, где можно приобрести вино из местного винограда, является одним из важных факторов, создающих положительный образ региона.

Несмотря на сложные климатические условия Алтайского края, сверхранние и ранние сорта винограда вызревают и дают стабильные урожаи. Это позволяет многие десятилетия развивать любительское виноградарство и образует предпосылки для создания винодельческой отрасли Алтайского края с собственной сырьевой базой, производящей продукцию, ориентированную на первом этапе на внутренний рынок региона [1].

Основными факторами, определяющими возможность промышленного возделывания винограда в Алтайском крае, являются: продолжительность вегетационного периода, сумма активных температур и морозостойкость [2]. Важную роль при этом играют осадки в виде снега. В северных районах при понижении температуры почвы до –5 °С и недостаточном снеговом покрове происходит подмерзание и даже гибель корневой системы европейских сортов винограда. Поэтому для промышленного культивирования необходимо использовать сорта с высокой зимостойкостью, которые могут перезимовать только под слоем снега (без дополнительного укрытия). К ним относятся распространенные гибриды трех основных групп винограда Vitis labrusca, Vitis vinifera и Vitis amurensis

(например, Жемчуг Саба, Тукай, Амирхан, Алешенькин, Цветочный, Тамбовский белый, Гибрид Шатилова, Память Шатилова, Вардува, Зилга, Фиолетовый ранний, Мускат Донской, Загадка Шарова, Мадлен Анжевин, Пино ранний, Маленгер ранний, Агат Донской, Катыр, Краса Севера, Муромец, Память Домбковской, Родина, Русвен, Русский ранний). Однако межвидовые гибриды характеризуются склонностью к перегрузке урожаем и имеют высокую кислотность (более 10 г/дм$^3$) при сахаронакоплении до 180–200 г/дм$^3$ [2–6].

Поскольку известно, что до 80 % пищевых продуктов покупаются лишь на основании цветового восприятия [7], при производстве вина в Алтайском крае наряду с такими мажорными составляющими, как кислотность и сахаристость, важнейшее значение имеют минорные компоненты, ответственные за окраску вин. При недостатке соответствующих компонентов красные вина могут соответствовать категории розовых вин.

Основную роль в формировании цвета красных вин играют антоцианы и их агликоны (антоцианидины) [8]. Эти красящие вещества винограда представлены в основном D-глюкозидами мальвидина, цианидина, дельфинидина, пеонидина, петунидина и пеларгонидина (по некоторым данным, пеларгонидин не входит в состав антоцианидинов винограда [9]), а так же их эфирами с производными бензойной и гидроксикоричных кислот и уксусной [9, 10]. Общее число антоцианов в винограде достигает двадцати и более, а качественный состав может использоваться при идентификации сорта и вина [8, 11].

Поскольку окраска вина определяется комплексом антоцианов вина, а также зависит от технологии получения вина, pH вина, состава структур антоцианов, состава копигментов, наличия обесцвечивающих агентов, катионов металлов, самоассоциации антоцианов [12], целью исследования является изучение составляющих окраски вин, полученных по различным технологиям вин.

**Объект и методы исследования**

При проведении исследований использовался виноград Загадка Шарова и Зилга, собранный 11 сентября 2013 г. в с. Сростки (52º 25´ северной широты и 85º 42´ восточной долготы) Алтайского края, из которого позднее изготавливались сухие вина с применением тепловой обработки мезги, кондиционирования сусла по содержанию сахара и брожения на мезге в течение 8 суток.

Поскольку из опыта авторов (на примерах урожаев 2009–2012 годов) известно, что вина из винограда Загадка Шарова обладают невысоким содержанием антоцианов и имеют достаточно слабую интенсивность окраски, для увеличения показателей цвета применялись различные способы дополнительного воздействия (тепловая обработка, ферментация, ультразвуковое воздействие и др.).

Поскольку технологии микровиноделия при изготовлении сухого столового вина имели некоторые отличительные особенности, удалось выделить пять наиболее типичных по качеству вин:

– 1-е – сортовое вино из винограда Загадка Шарова без дополнительной обработки (кроме тепловой);

– 2-е – вино из винограда Загадка Шарова, мезга которого до тепловой обработки подвергалась ферментации в течение 4 часов, при температуре 40 °С и периодическом перемешивании среды, с использованием ферментного препарата «Рапидаза ЦР» (Rapidase CR) из расчета 0,03 см$^3$/дм$^3$ сусла;

– 3-е – вино из винограда Загадка Шарова, мезга которого до тепловой обработки подвергалась воздействию ультразвуковых колебаний высокой интенсивности;

– 4-е – вино из винограда Загадка Шарова, мезга которого после тепловой обработки подвергалась воздействию ультразвуковых колебаний высокой интенсивности;

– 5-е – купаж сусел виноградов Загадка Шарова и Зилга (1:1).

Использование винограда Зилга обусловливается близким с виноградом Загадка Шарова периодом созревания и высокой титруемой кислотностью сусла (около 11 г/дм$^3$).

Вина имели титруемую кислотность 5,5–6,9 г/дм$^3$, остаточную сахаристость 0,8–1,2 г/дм$^3$ и объемную долю этилового спирта 11,5–12,3 %.

Для осуществления высокоинтенсивного ультразвукового воздействия на стадии обработки сусла использовался ультразвуковой аппарат серии «Волна-М» модели УЗТА-1/22-ОМ, разработанный в лаборатории акустических процессов и аппаратов Бийского технологического института [13]. Продолжительность воздействия составляла 3 минуты, частота формируемых ультразвуковых колебаний (22000±1650) Гц при интенсивности излучения 150000 Вт/м$^2$.

Для качественного определения антоцианов получали экстракт из размороженной выжимки (хранившейся в морозильной камере при температуре –18 °С 2 месяца после ее отделения прессованием от бродящего сусла при получении вина) винограда Загадка Шарова, который далее использовался при хроматографии на бумаге. Извлечение антоцианов (влажность 81 %) осуществляли 70 % этанолом, содержащим 0,1 % соляной кислоты, при температуре 50 ºС и периодическом перемешивании. По истечении часа экстракт сливали и вновь экстрагировали этанолом. Порции экстракта объединяли, фильтровали и выпаривали под вакуумом при температуре 40 ºС. Упаренный этанольный экстракт наносили на листы промытой и высушенной при комнатной температуре хроматографической бумаги (MunkTell Chrom. – Paper, FN7). Промывку бумаги осуществляли разбавленной соляной кислотой в течение 3–5 часов с последующим промыванием ее дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Исследование осуществлялось методом одномерной восходящей хроматографии. Для хроматографирования использовались следующие системы растворителей: № 1 – н-бутанол : уксусная кислота : вода (40:12:29); № 2 – н-бутанол : уксусная кислота : вода (4:1:5) – верхний слой; № 3 – вода : концентрирован-

ная соляная кислота (97:3); № 4 – уксусная кислота : соляная кислота : вода (15:3:82) [14, 15]. После разделения зону вырезали, измельчали и незамедлительно элюировали подкисленным соляной кислотой этанолом. Полученный элюат упаривали и подвергали вторичному хроматографированию в том же растворителе, затем необходимую зону вновь элюировали, концентрировали и хроматографировали на бумаге, определяя однокомпонентность антоциана.

Кислотный гидролиз выполняли следующим образом. К 1 мл раствора антоциана добавляли 7 капель 6 н. HCl и помещали на кипящую водяную баню, после 10 минут отбирали пробу, наносили на хроматографическую бумагу и разделяли в системе № 1.

Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker AVANCE III 600 MHz (Германия). Для растворения вещества использовали: (CH3OD + CF3COOH (5 %)). $^{1}$H спектры записаны на частоте 600,31 МГц, $^{13}$C спектры – на частоте > 150,96 МГц.

При определении составляющих окраски вин применялся спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (Япония). Показатель процент цвета, образованный полимерами, отражает процент окраски вина, созданный полимерными красящими веществами (в том числе полимерными антоцианами, устойчивыми к диоксиду серы), и рассчитывается как отношение интенсивности окраски вина обработанного диоксидом серы к интенсивности окраски вина, при этом выражается в процентах. Интенсивность окраски рассчитывается как сумма поглощения вина при длине волны 420 и 520 нм. Оттенок окраски вина рассчитывается как отношение поглощения вина при длине волны 420 нм к поглощению длины волны 520 нм. Интенсивность и оттенок окраски являются безразмерными величинами.

**Результаты и их обсуждение**

Результаты исследования составляющих окраски (физико-химических показателей) и дегустационная оценка (органолептических показатели) вин представлены в табл. 1.

Значения содержания антоцианов вина 4 выше контрольного, однако общее содержание полифенолов, а также интенсивность окраски вина значительно ниже. К тому же вино 4 имеет меньший процент цвета, образованный полимерами, что говорит о молодости вина. Интересным является также то, что образец 4 имеет наибольшее количество мономерных антоцианов среди всех образцов и самый большой процент мономерной фракции в вине.

Таблица 1

Составляющие окраски и дегустационная оценка вин

| Показатель | 1-е | 2-е | 3-е | 4-е | 5-е |
|---|---|---|---|---|---|
| Содержание мономерных антоцианов [10], мг/дм$^3$ | 61 | 32 | 60 | 93 | 34 |
| Содержание красящих веществ [16], мг/дм$^3$ | 80 | 61 | 80 | 95 | 40 |
| Общее содержание полифенолов [16], мг/дм$^3$ | 1312 | 1078 | 1493 | 1016 | 883 |
| Процент цвета образованный полимерами [10], % | 41,9 | 60,5 | 39,8 | 34,8 | 43,3 |
| Интенсивность окраски [17] | 4,11 | 5,46 | 4,61 | 1,78 | 3,06 |
| Оттенок окраски [17] | 0,76 | 0,83 | 0,73 | 0,94 | 0,86 |
| Общий балл дегустационной оценки | 7,6 | 6,0 | 7,2 | 7,6 | 6,0 |

Максимальное содержание полифенолов наблюдалось в образце 3 полученном с использованием ультразвукового облучения. Эти данные еще раз подтверждают увеличение содержания полифенолов при применении ультразвука. Однако, вероятно, эти изменения происходят при применении ультразвука до тепловой обработки за счет увеличения концентрации неокрашенных полифенолов. Образец 3 также при большем общем содержании полифенолов имел меньший процент цвета, образованный полимерами, а также меньший оттенок, что говорит о сохранности мономерных соединений и молодости вина.

Таким образом, ультразвуковая обработка мезги перед брожением значительно влияет на количество мономерной фракции антоцианов, общее содержание антоцианов и полифенолов вин. Так как в большинстве случаев вина северных регионов имеют малый потенциал для улучшения с возрастом (дегустационная оценка молодых вин выше, чем выдержанных), в связи с меньшим процентом цвета, образованного полимерами, ультразвуковая обработка жирной мезги, вероятно, позволяет продлить период молодости вин.

Минимальное содержание мономерной фракции антоцианов присутствовало в образце 2, полученном с использованием ферментного препарата. Несмотря на то, что вино 2 имеет низкое содержание мономерных антоцианов и общих полифенолов, оно имеет большую среди всех образцов интенсивность окраски, что можно соотнести с высоким процентом полимеров (более 60 %).

Купажное вино с использованием винограда Зилга в связи с гармонизацией кислого вкуса является предпочтительным при получении вин из винограда Загадка Шарова. Несмотря на низкое содержание как фенольных, так и красящих веществ образец 5 имеет значительную интенсивность окраски.

Следует отметить также, что ультразвуковая и ферментативная обработка сусла увеличила титруемую кислотность вин Загадка Шарова в среднем на 1 г/дм$^3$, а также изменила pH образцов, что в настоящей работе является положительным моментом.

Следует особо отметить, что образцы 1 и 2 после 7 месяцев выдержки помутнели, а вина 3, 4 и 5, приготовленные с использованием воздействия ультразвуковыми колебаниями высокой интенсивности и сепажной технологии, остались кристально прозрачными.

Таким образом, виноматериал, полученный с применением ферментативной обработки мезги

винограда Загадка Шарова, может способствовать образованию тонов выдержанных вин и усилению интенсивности окраски. В свою очередь, ультразвуковая обработка жирной мезги способствует накоплению полифенолов и увеличивает дегустационную оценку.

В зависимости от вида винограда изменяется и качественный состав антоцианов, поэтому важным является качественное определение мажорных антоцианов.

Так, при различных условиях разделения экстракта выжимки на хроматограмме присутствовало до шести различных зон, одна из которых по насыщенности цвета являлась доминирующей (рис. 1). После проведения третьего рехроматографирования этой зоны получено 35 мг чистой фракции мажорного антоциана.

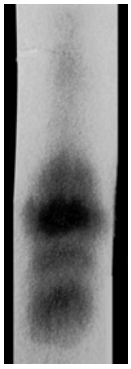

Рис. 1. Хроматограмма экстракта в подвижной фазе № 1

Идентификацию вещества осуществляли совокупностью методов: хроматографией на бумаге, ультрафиолетовой и видимой спектроскопией, а также жидкостной хромато-масс-спектроскопией и методом ядерного магнитного резонанса.

Значения Rf антоцианов винограда Загадка Шарова и литературные данные для мальвидин-3-О-глюкозида (рис. 2) в различных системах растворителей представлены в табл. 2.

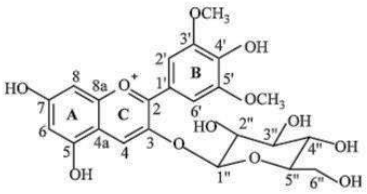


Рис. 2. Мальвидин-3-О-глюкозид

Таблица 2

Значения Rf×100 антоцианов винограда Загадка Шарова и литературные данные для мальвидин-3-О-глюкозида в различных системах растворителей

| Номер зоны от старта | Подвижная фаза | | | |
|---|---|---|---|---|
| | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 |
| 1 (минорная) | 25 | – | – | – |
| 2 (минорная) | 29 | – | – | – |
| 3 (мажорная) | 32 | 38 | 05 | 28 |
| 4 (минорная) | 38 | – | – | – |
| 5(минорная) | 45 | – | – | – |
| 6 (минорная) | 58 | – | – | – |
| Мальвидин-3-О-глюкозид [15] | – | 38 | 06 | 29 |

При проведении кислотного гидролиза по окончании хроматографирования в системе № 1 на контрольной хроматограмме присутствовало одна зона с $Rf_1$ = 0,34, на хроматограмме с гидролизатом присутствовало две зоны с $Rf_1$ = 0,33, $Rf_2$ = 0,64. Верхняя зона соответствует гидролизовонному мальвидину (антоцианидину).

Цветовые характеристики во время хроматографирования, до и после обработки парами аммиака, а также максимум поглощения видимой области выделенного антоциана (537 нм) сходятся с литературными данными для мальвидин-3-О-глюкозида [18]. При добавлении $AlCl_3$ к раствору антоциана изменения в спектре вещества не наблюдаются.

Сигналы спектра ЯМР вещества (табл. 3 и 4) сверяли с [19–24]. Все сигналы $^1$H спектра выделенного антоциана коррелируют с сигналами $^{13}$C спектра и сходятся с литературными данными.

Зависимость спектра гетероядерной корреляции (HMBC) ЯМР образца: C2 – H4; C3 – H4; C7 – H8; C3’ – H3’; C5’ – H5’; C4’ – H2’; C4’ – H6’ согласуется с литературными данными [24].

В положительной области масс-спектра присутствует пик со значением 493 m/z (0,35) [M]+, который совпадает с молекулярной массой мальвидин-3-О-глюкозида. В отрицательной области имеется пик 509 m/z (0,40) $[M+OH–H]^-$, образованный псевдоосновании моноглюкозида мальвидина.

Таким образом, впервые совокупностью методов идентифицирован мажорный антоциан винограда Загадка Шарова, который является мальвидин-3-О-глюкозидом, что позволяет сравнивать хроматические характеристики вин Загадка Шарова с винами европейского происхождения.

Таблица 3

$^1$H спектр ЯМР мажорного антоциана винограда Загадка Шарова (образец) и литературные данные для мальвидин-3-О-глюкозида

| Положение | [19] | [20] | [21] | [22] | [23] | Образец |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 8,80 | 8,94 | 8,91 | 8,95 | 8,94 | 9,00 |
| 6 | 6,59 | 6,60 | 6,58 | 7,18 | 6,72 | 6,65 |
| 8 | 6,86 | 6,83 | 6,83 | 6,95 | 7,02 | 6,94 |
| 2’,6’ | 7,71 | 7,87 | 7,84 | 8,15 | 7,93 | 7,95 |
| $OCH_3$ | 3,87 | 3,91 | 3,94 | 3,79 | 3,90 | 3,97 |

Окончание табл. 3

| Положение | [19] | [20] | [21] | [22] | [23] | Образец |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1’’ | – | 5,25 | 5,30 | 5,39 | 5,35 | 5,32 |
| 2’’ | – | 3,30–3,71 | 3,62 | 3,35 | 3,45 | 3,62 |
| 3’’ | – | 3,30–3,71 | 3,55 | 3,25 | 3,40 | 3,53 |
| 4’’ | – | 3,30–3,71 | 3,43 | 3,10 | 3,25 | 3,39 |
| 5’’ | – | 3,30–3,71 | 3,55 | 3,95 | 3,48 | 3,55 |
| 6А’’ | – | 3,84 | 3,91 | 4,10 | 3,73 | 3,65 |
| 6В’’ | – | 3,65 | 3,72 | 3,80 | 3,52 | 3,88 |

Таблица 4

$^{13}$С спектр ЯМР мажорного антоциана винограда Загадка Шарова (образец) и литературные данные для мальвидин-3-О-глюкозида

| Положение | [23] | [21] | Образец |
|---|---|---|---|
| 2 | 162,48 | 164,1 | 163,7 |
| 3 | 145,06 | 146,2 | 145,5 |
| 4 | 136,55 | 137,5 | 137,1 |
| 4a | 113,26 | 114,2 | 113,2 |
| 5 | 158,77 | 160,3 | 158,9 |
| 6 | 103,00 | 104,0 | 103,3 |
| 7 | 170,10 | 172,2 | 170,2 |
| 8 | 94,89 | 95,9 | 95,2 |
| 8a | 157,13 | 158,6 | 158,6 |
| 1’ | 119,23 | 120,3 | 118,8 |
| 2’,6’ | 109,96 | 111,2 | 110,5 |
| 3’ | 149,51 | 150,6 | 149,6 |
| 4’ | 145,87 | 147,3 | 145,8 |
| 5’ | 149,51 | 150,6 | 149,6 |
| $OCH_3$ | 56,50 | 57,6 | 57,2 |
| 1’’ | 103,25 | 104,5 | 103,7 |
| 2’’ | 74,52 | 75,5 | 74,8 |
| 3’’ | 76,82 | 79,3 | 78,0 |
| 4’’ | 69,76 | 71,6 | 71,0 |
| 5’’ | 78,12 | 78,8 | 78,7 |
| 6А’’ | 61,54 | 62,7 | 62,0 |
| 6В’’ | 61,54 | 62,7 | 62,1 |

Изучен состав антоцианов и показатели окраски натуральных сухих вин из ранних сортов винограда, культивируемого в Алтайском крае. Показано, что ультразвуковая обработка сусла увеличивает содержание полифенолов, кислотность и улучшает стабильность вин. Идентифицирован как мальвидин-3-О-глюкозид мажорный антоциан винограда Загадка Шарова.

## Список литературы


1. Вагнер, В.А. Исследование французских сортов винограда, произрастающих на территории ОАО «Алтайский винзавод» / В.А. Вагнер, Ю.И. Юсупова // Современные проблемы техники и технологии пищевых производств: 14-я Междунар. научно-практ. конф., г. Барнаул, 29 ноября 2013 г. – Барнаул, 2013. – 261 с.
2. Макарова, Г.А. Хозяйственно-биологическая оценка сортов винограда в условиях умеренно засушливой и колочной степи Алтайского края: дис. ... канд. с.-х. наук: 06.01.07 / Макарова Галина Александровна. – Барнаул, 2007. – 174 с.
3. Шаров, Р.Ф. Справочная книга виноградаря Сибири / Р.Ф. Шаров. – Барнаул: Алтайская правда, 1991. – 157 с.
4. Апарнева, М.А. Технологическая оценка красных сортов винограда, культивируемых на Алтае / М.А. Апарнева, В.П. Севодин // Техника и технология пищевых производств. – 2013. – № 2. – С. 107–111.
5. Печенина, А.А. Оценка качества белых сортов винограда, культивируемых на Алтае / А.А. Печенина, В.П. Севодин // Техника и технология пищевых производств. – 2013. – № 3. – С. 129–132.
6. Апарнева, М.А. Качество винных напитков из красных сортов винограда Алтайского края / М.А. Апарнева, В.П. Севодин // Техника и технология пищевых производств. – 2013. – № 4. – С. 31–34.
7. Скорикова, Ю.Г. Полифенолы плодов и овощей и формирование цвета продуктов / Ю.Г. Скорикова. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 232 с.
8. Кишковский, З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 312 с.
9. Смирнов, Е.В. Пищевые красители. Справочник / Е.В. Смирнов. – СПб.: Профессия, 2009. – 352 с.
10. Wrolstad, R.E. Current protocols in food analytical chemistry / R.E. Wrolstad // Food Analytical Chemistry. – N. Y.: John Wiley & Sons Inc., 2001.
11. Скорбанова, Е.А. Определение чистосортности вин из винограда Vitis vinifera / Е.А. Скорбанова, П.Д. Рында, Н.Ф. Кайряк // Виноделие и виноградарство. – 2006. – № 1. – С. 24–25.

12. Timberlake, F.C. Anthocyanins – occurrence, extraction and chemistry / F.C. Timberlake // Food Chemistry. – 1980. – № 5. – P. 69–80.

13. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности / В.Н. Хмелев и др. – Барнаул: АлтГТУ, 2007. – 400 с.

14. Валуйко, Г.Г. Идентификация антоцианов винограда / Г.Г. Валуйко, Л.М. Германова // Виноделие и виноградарство СССР. – 1969. – № 6. – С. 19–25.

15. Танчев, С.С. Антоцианы в плодах и овощах / С.С. Танчев. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – 304 с.

16. Методы технохимического контроля в виноделии / под ред. В.Г. Гержиковой. – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.

17. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел / под ред. Н.А. Мехузла. – М.: Пищевая промышленность, 1993. – 319 с.

18. Bakker, J. Isolation, Identification, and Characterization of New Color-Stable Anthocyanins Occurring in Some Red Wines / J. Bakker, C.F. Timberlake // J. Agric. Food Chem. – 1997. – № 45. – P. 35–43.

19. Cheminat, A. PMR investigation of 3-O-(-D-glucosyl)malvidin structural transformations in aqueous solutions / A. Cheminat, R. Brouillard // Tetrahedron Letters. – 1986. – № 27. – P. 4457–4460.

20. Pale, E. Anthocyanins from Bambara Groundnut (Vigna subterranea) / E. Pale, M. Nacro, M. Vanhaelen, R. Vanhaelen-Fastre // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1997. – № 45. – P. 3359–3361.

21. Mas, T. DNA triplex stabilization property of anthocyanins / T. Mas, J. Susperregui, B. Berke et al. // Phytochemistry. – 2000. – № 53. – P. 679–687.

22. Выделение и очистка антоцианов винограда Vitis vinifera L. сорта Изабелла / А.В. Птицын, А.П. Каплун, Э.И. Мухтаров, В.И. Швец // Биотехнология. – 2007. – № 2. – С. 13–20.

23. Atanasova, V. Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product / V. Atanasova, H. Fulcrand, C.L. Guerneve et al. // Tetrahedron Letters. – 2002. – № 48. – P. 6151–6153.

24. Pedersen, A.T. NMR of anthocyanins: assignments and effects of exchanging aromatic protons / A.T. Pedersen, O.M. Andersen, D.W. Aksnes, W. Nerdal // Magnetic resonance in chemistry. – 1993. – № 31. – P. 972–976.

Бийский технологический институт (филиал),
ФГБОУ ВПО Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова,
659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.
Тел.: (3854) 43-22-85,
e-mail: info@bti.secna.ru

**SUMMARY**

**V.P. Sevodin, V.I. Shesternin, Yu.M. Kuzovnikov, V.N. Khmelev**

## THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ANTHOCYANINS IN WINES PRODUCED FROM EARLY VARIETIES OF GRAPES GROWN IN THE ALTAI TERRITORY

Different ways were used to produce wines from early varieties of grapes cultivated in the Altai territory. The peculiarity of wine production was the use of ultrasonic and enzymatic treatment of the grape pulp. Dry wines had significant visual differences. The color intensity of wine was increased by enzymatic treatment of pulp. Enzymatic hydrolysis was carried out using Rapidase CR preparation. Ultrasonic treatment of pulp contributed to accumulation of polyphenols and anthocyanins. Ultrasonic treatment of pulp before fermentation considerably influenced the quantity of monomeric fraction of anthocyanins. To carry out ultrasonic treatment the apparatus with the frequency of generated ultrasonic vibrations of 22000 ± 1650 Hz and the radiation intensity of 150000 W/m$^2$ was used. Two variants of ultrasonic treatment of original pulp were studied. The sample produced by a blend of grapes, with a low content of phenol and coloring substances, had high color intensity. The taste evaluation of dry wines was done. The proportion of coloring substances in wines was found. The basic anthocyanin of grape was identified. The anthocyanin was isolated with one-dimensional ascending paper chromatography. The mobile phase used was n-butanol: acetic acid: water (40:12:29). The chromatogram had six areas, but one of them was dominant. The chromatogram had two areas with significantly different Rf when carrying acid hydrolysis of anthocyanin. The mass spectrum showed the ion 493 m/z [M] corresponding to the molecular weight of malvidin-3-O-glucoside. Ion 509 m/z, formed by pseudobase of malvidin monoglucoside was found in the negative region of the mass spectrum. When recording NMR for substance discolving $CH_3OD$ + $CF_3COOH$ was used. NMR spectrum of the medium coincided with the literature data for malvidin-3-O-glucoside.

Grape, wine, color, anthocyanins, paper chromatography, NMR, malvidin-3-O-glucoside.

## References

1. Vagner V.A.,Yusupova Yu.I. Issledovanie frantsuzskih sortov vinograda, proizrastayuschih na territorii OAO «Altayskiy vinzavod» [Study of French grape varieties, growing on territory of enterprise «Altai winery»]. *Materialy nauchno-prakticheskoi konferentsii«Sovremennye problemy tekhniki i tekhnologii pishchevykh proizvodstv»* [Proc. of the International Scientificpractical conference "Modern problems ofengineering and technologyof food production"], Barnaul, 2013.pp. 150-152.

2. Makarova G.A. *Khoziaistvenno-biologicheskaia otsenka sortov vinograda v usloviiakh umerenno zasushlivoi i kolochnoi stepi Altaiskogo kraia*.Diss.kand.sel.-khoz. nauk [Economical-biological assessment of grape varieties in moderately dry prairie of Altai territory. Cand.agricultural sci. diss.]. Barnaul, 2007. 174 p.

3. Sharov R.F. *Spravochnaya kniga vinogradarya Sibiri* [Reference book of wine-grower of Siberia]. Barnaul, Altayskaya pravda, 1991.157 p.

4. Aparneva M.A., Sevodin V.P. Tehnologicheskaya otsenka krasnyih sortov vinograda, kultiviruemyih na Altae [Technological assessment of red grape varieties cultivate in Altai]. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2013, no. 2, pp. 107 – 111.

5. Pechenina A.A., Sevodin V.P. Otsenka kachestva belyih sortov vinograda, kultiviruemyih na Altae [Assessment of quality of white grape varieties cultivate in Altai]. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2013, no. 3, pp. 129 – 132.

6. Aparneva M.A.,Sevodin V.P. Kachestvo vinnyih napitkov iz krasnyih sortov vinograda Altayskogo kraya [Assessment of wine drinks from of red grape varieties of Altai territory]. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2013, no. 4, pp. 31 – 34.

7. Skorikova Yu.G. *Polifenolyi plodov i ovoschey i formirovanie tsveta produktov* [Polyphenols fruit and vegetable and generation color of product]. Moscow, Publ. house "Food processing industry", 1973. 232 p.

8. Kishkovskiy Z.N., Skurihin I.M. *Himiya vina* [Chemistry of wine]. Moscow, Publ. house "Food processing industry", 1976. 312 p.

9. Smirnov E.V. *Pischevyie krasiteli. Spravochnik* [Food colorants.Reference book]. St Petersburg, Professija Publ., 2009. 352 p.

10. Wrolstad R.E. Current protocols in food analytical chemistry. *Food Analytical Chemistry*. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.

11. Skorbanova E.A., Ryinda P.D., Kayryak N.F. Opredelenie chistosortnosti vin iz vinograda Vitis vinifera [Detection of variety of the wine from grape of Vitis vinifera]. *Winemaking and viticulture*, 2006, no. 1, pp. 24 – 25.

12. Timberlake F.C. Anthocyanins – occurrence, extraction and chemistry. *Food Chemistry*, 1980, no. 5, pp. 69 – 80.

13. Hmelev V.N. *Ultrazvukovyie mnogofunktsionalnyie i spetsializirovannyie apparatyi dlya intensifikatsii tehnologicheskih protsessov v promyishlennosti* [Ultrasonic multifunctional and special apparatus for intensification of technological process in industry]. Barnaul,ASTU, 2007. 400 p.

14. Valuyko G.G.,Germanova L.M. Identifikatsiya antotsianov vinograda [Identification anthocyanin of grape]. *Winemaking and viticulture ofUSSR*, 1969, no. 6, pp. 19 – 25.

15. Tanchev S.S. *Antotsianyi v plodah i ovoschah* [Anthocyanin in fruit and vegetables].Moscow, Publ. house "Food processing industry", 1980.304 p.

16. Gerzhikovoy V.G.*Metodyi tehnicheskogo kontrolya v vinodelii* [Methods of technical control in winemaking]. Simferopol, Tavrida, 2002. 260 p.

17. Mehuzla N.A. *Sbornik mezhdunarodnyih metodov analiza i otsenki vin i susel* [Collection of international metods analysis and assessment of wine and must]. Moscow, Publ. house "Food processing industry", 1993.319 p.

18. Bakke J.,Timberlake C.F. Isolation, Identification, and Characterization of New Color-Stable Anthocyanins Occurring in Some Red Wines.*J.Agric. Food Chem*, 1997, no. 45, pp. 35 – 43.

19. Cheminat A., Brouillard R. PMR investigation of 3-O-(-D-glucosyl)malvidin structural transformations in aqueous solutions. *Tetrahedron Letters*, 1986, no. 27, pp. 4457 – 4460.

20. Pale E., Nacro M., Vanhaelen M., Vanhaelen-Fastre R. Anthocyanins from Bambara Groundnut (Vigna subterranea). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, no. 45, pp. 3359 – 3361.

21. Mas T.,Susperregui J., Berke B., Cheze C., Moreau S., Nuhrich A., Vercauteren J. DNA triplex stabilization property of anthocyanins. *Phytochemistry*, 2000, no. 53, pp. 679 – 687.

22. Ptitsyin A.V.,Kaplun A.P., Muhtarov E.I., Shvets V.I. Vyidelenie i ochistka antotsianov vinograda Vitis vinifera L. sorta Izabella [Izolation and purification anthocyanins of grape]. *Biotechnology*, 2007, no. 2, pp. 13 – 20.

23. Atanasova V., Fulcrand H., Guerneve C.L., Cheynier V., Moutounet M. Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product. *Tetrahedron Letters*, 2002, no. 48, pp. 6151 – 6153.

24. Pedersen A.T., Andersen O.M., Aksnes D.W., Nerdal W. NMR of anthocyanins: assignments and effects of exchanging aromatic protons. *Magnetic resonance in chemistry*, 1993, no. 31, pp. 972 – 976.

Biysk Technological Institute (Branch)
Altai State Technical University of I.I. Polzunov,
27, Trofimova, Biysk, Altay territory, 659305 Russia.
Phone: (3854) 43-22-85,
e-mail: info@bti.secna.ru

*Дата поступления: 23.05.2014*