

Н.Ю. Колбас

канд. биол. наук, доц., зав. каф. химии Брестского государственного университета
имени А.С. Пушкина

ПИРАНОАНТОЦИАНЫ: ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА

Пираноантоцианы – новый класс растительных пигментов. В статье обобщены данные о химической структуре, номенклатуре и классификации пираноантоцианов. Представлен анализ сведений о спектрофотометрических свойствах витизинов, пинотинов и портозинов. Рассматриваются механизмы синтеза пираноантоцианов в растительных объектах и продуктах их переработки. Приводятся данные об органолептических свойствах пираноантоцианов и влиянии на их pH раствора и наличия окислителей.

Пираноантоцианы – фенольные соединения растительного происхождения, относящиеся к классу флавоноидов (подкласс пиранофлавоноиды).

Первые сведения о пираноантоцианах были представлены в работе P.J. Cameira dos Santos с соавторами (1996). Новый класс пигментов был ими выделен из фильтратов красного вина [1]. Затем пираноантоцианы были идентифицированы в биохимическом составе *Allium cepa* L. (листовые чешуи луковиц фиолетовых сортов) [2], *Fragaria ananassa* Duch. (плоды) [3], *Vitis vinifera* L. (плоды) [1], *Ribes nigrum* L. (семена) [4] (рисунк 1), а также в составе виноматериалов, фруктовых и овощных соках. В настоящее время идентифицировано и описано более 75 этих соединений.

Химическая структура

По химической структуре пираноантоцианы – это полигидрокси- и полиметоксипроизводные катиона 2-фенил-пиранобензопирилума (2-фенил-пиранохроменкатиона) (таблица 1). В отличие от антоцианов, пираноантоцианы имеют дополнительный сопряженный гетероцикл (кольцо *D*). При этом возможно наличие заместителей в самом кольце *D* и ими чаще являются метил-радикал, остатки фенола, катехола, гваякола и сирингола [1–5].

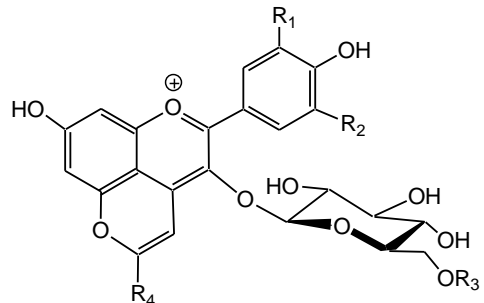
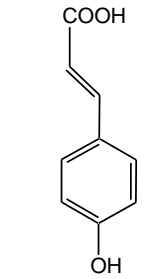
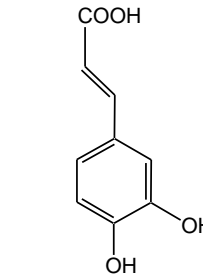
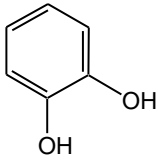
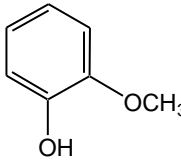
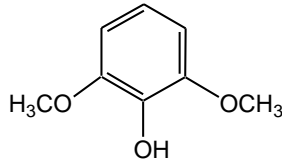
Таким образом, пираноантоцианы являются производными шести основных антоцианов: дельфинидина, мальвидина, пеларгонидина, пеонидина, петунидина и цианидина, что отражено в их номенклатуре (подписи к рисунку 1).

Пираноантоцианы чаще находятся в гликозидированном состоянии, но в отличие от антоцианов только в виде С-3-гликозидов. Углеводная составляющая представлена глюкозой [1–4, 6], реже рутинозой [6] и софорозой [7]. Кроме того, некоторые пираноантоцианы имеют ацильный компонент, который соединен с кислородом ОН-группы остатка глюкозы и образован остатками уксусной, малоновой кислот, а также гидроксикоричных кислот (*p*-кумаровой и кофейной) [1–4, 6]. Отметим, что гидрофильность органических кислот не может уменьшить способность самих пираноантоцианов растворяться в воде.

Некоторые пираноантоцианы (например, портозины) образуют димеры с другими флавоноидами (катехином, эпикатехином, этилкатехином и др.) [8, 12].

В основу классификации пираноантоцианов положен тип заместителя кольца *D* и особенности синтеза. В соответствии с этим выделяют 4 группы: витизины (тип *A*, тип *B* и оксовитизины), гидроксифенилпираноантоцианы (пинотины) [1, 4, 13, 14], портозины (или винилфлаванолпираноантоцианы) [8] и розацианины [5]. Особенности структуры витизинов и пинотинов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Структура витизинов и портозинов

 Базовая структура пираноантоцианов	 p-кумаровая кислота		 кофейная кислота		 катехол			 гваякол		 синиргол	
Название	Аббревиатура	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	[M ⁺] m/z	λ _{max} , нм	Источник	Литература		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Витизины											
<i>Витизины А</i>											
карбоксипиранопеларгонидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PyrPg3G</i>	H	H	H	COOH	501	510	<i>Fragaria sp</i> (плоды)	[3]		
карбоксипираноцианидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PyrCn3G</i>	OH	H	H	COOH	517	506	лук, вишневый сок	[2, 6, 10]		
карбоксипираноцианидин 3- <i>O</i> -рутинозид	<i>PyrCn3Rut</i>	OH	H	Остаток рамнозы	COOH	663	510	вишневый сок	[10]		
карбоксипираноцианидин 3- <i>O</i> -глюкозил-рутинозид	<i>PyrCn3GRut</i>	OH	H	Остаток рутинозы	COOH	825	510	вишневый сок	[10]		
карбоксипираноцианидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)	<i>PyrCn3acG</i>	OH	H	CH ₃ COO-	COOH	559	507	вино	[11]		
карбоксипираноцианидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)	<i>PyrCn3cmG</i>	OH	H	*	COOH	661	507	вино	[11]		
карбоксипираноцианидин 3- <i>O</i> -(6"-малонил-глюкозид)	<i>PyrCn3mlG</i>	OH	H	COOHCH ₂ COO-	COOH	603	507	лук	[2]		
карбоксипиранодельфинидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PyrDp3G</i>	OH	OH	H	COOH	533	507	вино	[12]		

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
карбоксыпиранодельфинидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)	<i>PyrDp3acG</i>	ОН	Н	CH ₃ COO-	COOH	575	509	вино	[11]
карбоксыпиранодельфинидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)	<i>PyrDp3cmG</i>	ОН	ОН	*	COOH	679	511	вино	[11]
карбоксыпиранопеонидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PyrPn3G</i>	OCH ₃	Н	Н	COOH	531	509	вино	[11,12]
карбоксыпиранопеонидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)	<i>PyrPn3acG</i>	OCH ₃	Н	CH ₃ COO-	COOH	573	510	вино	[11]
карбоксыпиранопеонидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)	<i>PyrPn3cmG</i>	OCH ₃	Н	*	COOH	677	511	вино	[11]
карбоксыпиранопетунидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PyrPt3G</i>	OCH ₃	ОН	Н	COOH	547	508	вино	[11,12]
карбоксыпиранопетунидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)	<i>PyrPt3acG</i>	OCH ₃	ОН	CH ₃ COO-	COOH	589	509	вино	[11]
карбоксыпиранопетунидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)	<i>PyrPt3cmG</i>	OCH ₃	ОН	*	COOH	693	510	вино	[11]
карбоксыпираномальвидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PyrMv3G</i>	OCH ₃	OCH ₃	Н	COOH	561	514	вино	[11, 17]
карбоксыпираномальвидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)	<i>PyrMv3acG</i>	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃ COO-	COOH	603	516	вино	[11,12]
карбоксыпираномальвидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)	<i>PyrMv3cmG</i>	OCH ₃	OCH ₃	*	COOH	707	513	вино	[11,12]
<i>Витизины В</i>									
пираномальвидин 3- <i>O</i> -глюкозид	<i>PuMv3G</i>	OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	517	490	вино	[11]
пираномальвидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)	<i>PuMv3acG</i>	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃ COO-	Н	559	494	вино	[11]
пираномальвидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)	<i>PuMv3cmG</i>	OCH ₃	OCH ₃	*	Н	663	497	вино	[11]
<i>Пинотины</i>									
Цианидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилфенол	<i>Cn3G4vPh</i>	ОН	Н	Н	(а)	565	504	Апельсиновый сок	[13]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Дельфинидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилфенол	<i>Dp3G4vPh</i>	ОН	ОН	Н	(а)	581	504	вино	[14]
Дельфинидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Dp3acG4vPh</i>	ОН	ОН	CH ₃ COO-	(а)	623	506	вино	[14]
Дельфинидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Dp3cmG4vPh</i>	ОН	ОН	*	(а)	727	506	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилфенол	<i>Pn3G4vPh</i>	OCH ₃	Н	Н	(а)	579	499	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Pn3acG4vPh</i>	OCH ₃	Н	CH ₃ COO-	(а)	621	504	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Pn3cmG4vPh</i>	OCH ₃	Н	*	(а)	725	505	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилфенол	<i>Pt3G4vPh</i>	OCH ₃	ОН	Н	(а)	595	504	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Pt3acG4vPh</i>	OCH ₃	ОН	CH ₃ COO-	(а)	636	506	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Pt3cmG4vPh</i>	OCH ₃	ОН	*	(а)	741	507	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилфенол	<i>Mv3GvPh</i>	OCH ₃	OCH ₃	Н	(а)	609	504	вино	[1, 14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Mv3acGvPh</i>	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃ COO-	(а)	651	507	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Mv3cmGvPh</i>	OCH ₃	OCH ₃	*	(а)	755	509	вино	[1, 14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6"-кофеил-глюкозид)-4-винилфенол	<i>Mv3cafGvPh</i>	OCH ₃	OCH ₃	**	(а)	771	532	вино	[1, 14]
Цианидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилкатехол	<i>Cn3G4vCt</i>	ОН	Н	Н	(б)	581	504	Апельсиновый сок	[13]
Дельфинидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилкатехол	<i>Dp3G4vCt</i>	ОН	ОН	Н	(б)	597	510	вино	[14]
Дельфинидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Dp3acG4vCt</i>	ОН	ОН	CH ₃ COO-	(б)	639	512	вино	[14]

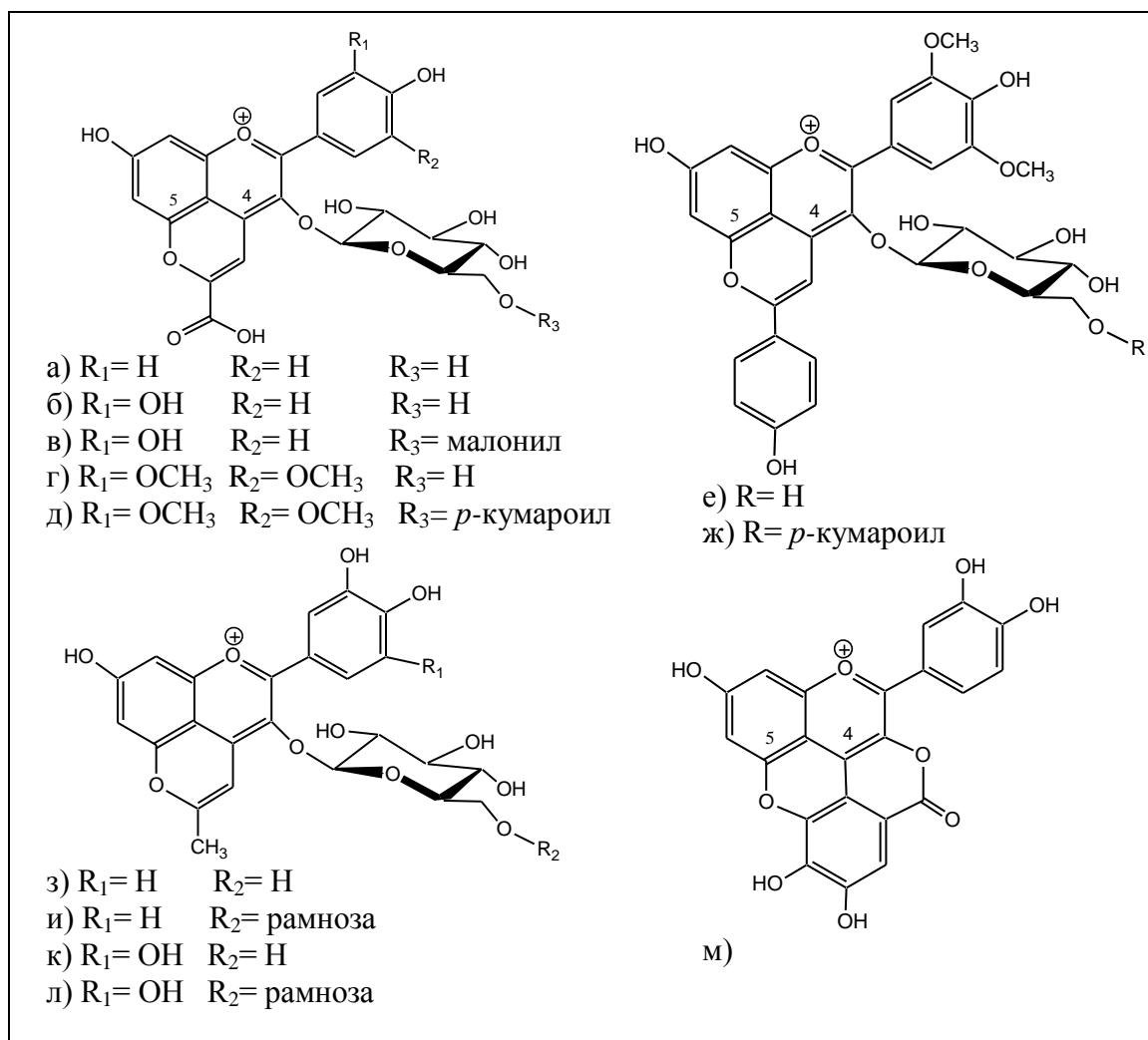
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пеонидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Dp3cmG4vCt</i>	ОН	ОН	*	(б)	743	514	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилкатехол	<i>Pn3G4vCt</i>	ОСН ₃	Н	Н	(б)	595	504	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Pn3acG4vCt</i>	ОСН ₃	Н	СН ₃ СОО-	(б)	637	506	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Pn3cmG4vCt</i>	ОСН ₃	Н	*	(б)	741	508	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилкатехол	<i>Pt3G4vCt</i>	ОСН ₃	ОН	Н	(б)	611	510	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Pt3acG4vCt</i>	ОСН ₃	ОН	СН ₃ СОО-	(б)	653	512	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Pt3cmG4vCt</i>	ОСН ₃	ОН	*	(б)	757	516	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилкатехол	<i>Mv3GvCt</i>	ОСН ₃	ОСН ₃	Н	(б)	625	512	вино	[1, 14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6''-ацетил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Mv3acGvCt</i>	ОСН ₃	ОСН ₃	СН ₃ СОО-	(б)	667	514	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6''-кумароил-глюкозид)-4-винилкатехол	<i>Mv3cmGvCt</i>	ОСН ₃	ОСН ₃	*	(б)	771	514	вино	[14]
Цианидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилгваякол	<i>Cn3G4vGu</i>	ОН	Н	Н	(в)	595	520	Земляничный, апельсиновый и малиновый сок	[7, 13]
Цианидин 3- <i>O</i> -рутинозид-4-винилгваякол	<i>Cn3Rut4vGu</i>	ОН	Н	Остаток рамнозы	(в)	741	520	Земляничный и малиновый сок	[7]
Цианидин 3- <i>O</i> -софорозид-4-винилгваякол	<i>Cn3Soph4vGu</i>	ОН	Н	Остаток глюкозы	(в)	757	520	Земляничный и малиновый сок	[7]
Цианидин 3- <i>O</i> -глюкозилрутинозид-4-винилгваякол	<i>Cn3GRut4vGu</i>	ОН	Н	Остаток рутинозы	(в)	903	520	Земляничный и малиновый сок	[7]
Пеларгонидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилгваякол	<i>Pg3G4vGu</i>	Н	Н	Н	(в)	579	520	Земляничный и малиновый сок	[7]

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Дельфинидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилгваякол	<i>Dp3G4vGu</i>	ОН	ОН	Н	(в)	611	502	вино	[14]
Пеонидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилгваякол	<i>Pn3G4vGu</i>	ОСН ₃	Н	Н	(в)	609	499	вино	[14]
Петунидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-гваякол	<i>Pt3G4vGu</i>	ОСН ₃	ОН	Н	(в)	625	502	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-гваякол	<i>Mv3GvGu</i>	ОСН ₃	ОСН ₃	Н	(в)	639	504	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6"-ацетил-глюкозид)-4-гваякол	<i>Mv3acGvGu</i>	ОСН ₃	ОСН ₃	Н	(в)	681	506	вино	[14]
Мальвидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)-4-гваякол	<i>Mv3cmGvGu</i>	ОСН ₃	ОСН ₃	Н	(в)	755	508	вино	[14]
Пеларгонидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилсирингол	<i>Pg3G4vSyr</i>	Н	Н	Н	(г)	609	520	Землянич- ный и ма- линовый сок	[7]
Цианидин 3- <i>O</i> -глюкозид-4-винилсирингол	<i>Cn3G4vSyr</i>	ОН	Н	Н	(г)	625	520		
Цианидин 3- <i>O</i> -рутинозид-4-винилсирингол	<i>Cn3Rut4vSyr</i>	ОН	Н	Остаток рамнозы	(г)	771	520	Землянич- ный и ма- линовый сок	[7]
Цианидин 3- <i>O</i> -софорозид-4-винилсирингол	<i>Cn3Soph4vSyr</i>	ОН	Н	Остаток глюкозы	(г)	787	520	Землянич- ный и ма- линовый сок	[7]
Цианидин 3- <i>O</i> -глюкозилрутинозид-4-винилсирингол	<i>Cn3GRut4vSyr</i>	ОН	Н	Остаток рутинозы	(г)	933	520	Землянич- ный и ма- линовый сок	[7]

Примечание: * – остаток *p*-кумаровой кислоты; ** – остаток кофейной кислоты; (а) – фенол; (б) – катехол; (в) – гваякол; (г) – сирингол



а) карбоксипиранопеларгонидин 3-*O*-глюкозид плодов *Fragaria ananassa* Duch. [3]; пигменты *Allium cepa* L.: б) карбоксипираноцианидин 3-*O*-глюкозид, в) карбоксипираноцианидин 3-*O*-(6''-малонил-глюкозид) [2]; пигменты *Vitis vinifera* L.: г) карбоксипираномальвидин 3-*O*-глюкозид, д) карбоксипираномальвидин 3-*O*-(6''-кумароил-глюкозид), е) мальвидин 3-*O*-глюкозид-4-винилфенол, ж) мальвидин 3-*O*-(6''-кумароил-глюкозид)-4-винилфенол [1]; пигменты семян *Ribes nigrum* L.: з) метилпираноцианидин 3-*O*-глюкозид, и) метилпираноцианидин 3-*O*-рутинозид, к) метилпиранодельфинидин 3-*O*-глюкозид, л) метилпиранодельфинидин 3-*O*-рутинозид [4]; м) розацианин *B* пигмент лепестков *Rosa hybrida* L. [5].

Рисунок 1. – Пираноантоцианы

При идентификации первого пираноантоциана методом ВЭЖХ-ESI-MS на спектре молекулярных масс выявлен фрагмент (m/z^+) 447,5 Da, который теоретически соответствует агликону, но при этом превышает m/z^+ известных антоцианидинов. Таким образом, было высказано предположение, что пигменты являются производными антоцианидинов с дополнительным участком [1]. Молекулярные массы молекулярных ионных фрагментов ($[M^+]$, m/z^+) некоторых пираноантоцианов представлены в таблице 1. Портозины из-за особенностей своей структуры имеют довольно большую молекулярную массу их фрагментов [8, 12, 14]. На хроматограммах пики пираноантоцианов имеют большее время удерживания, чем антоцианы и выходят позже [12, 15].

Спектральная характеристика

Максимумы поглощения витизинов А лежат в пределах от 506 до 516 нм, витизинов В – 490–497 нм, пинотинов – 499–520 нм (таблица 1), портозинов – 501–508 нм.

Пираноантоцианы имеют окраску от желтой и красно-оранжевой до синей и она зависит от рН среды, строения исходного антоциана и кислоты [16]. Так пеларгонидин 3-*O*-глюкозид и 5-карбоксопиранопеларгонидин 3-*O*-глюкозид плодов *Fragaria ananassa* при рН=1,1 имеют желтую окраску, а при рН=6,9 – красную, слабые различия для двух этих соединений отмечены лишь в цветовой контрастности [3].

При увеличении рН среды с 1,0 до 5,0 практически 80% от исходного количества антоцианов меняют свою структуру и образуют бесцветное соединение – карбинол [17], что в свою очередь снижает интенсивность окраски. В то время как при изменении рН интенсивность окраски растворов карбоксопираноантоцианов почти не меняется. Вероятно, это связано как раз с защитным действием нового пиранового кольца, которое блокирует нуклеофильную атаку молекул воды и затрудняет образование карбинола. Также пираноантоцианы проявляют высокую устойчивость к обесцвечивающему действию оксида серы (IV) [14].

У всех пираноантоцианов независимо от их природы при рН=3,6 (соответствует рН вина и многих соков) коэффициент молярной экстинкции больше, чем у соответствующих антоцианов (таблица 2). Для мальвидин-3-*O*-глюкозида резкое снижение экстинкции наблюдается при рН=3,6 по сравнению с рН=1,0, что указывает на снижение интенсивности окраски раствора антоциана. Значение экстинкции витизина А при изменении рН практически не меняется.

Таблица 2 – Коэффициент молярной экстинкции (ϵ) мальвидин-3-*O*-глюкозида и его производных [17, 18, 19]

Вещество	Максимум поглощения (λ), нм	ϵ_1 (рН=1,0)	ϵ_2 (рН=3,6)
мальвидин-3- <i>O</i> -глюкозид	528	28000	3613
мальвидин 3- <i>O</i> -(6"-кумароил-глюкозид)	536	30200	3986
карбоксопираномальвидин-3- <i>O</i> -глюкозид (витизин А)	514	8987	8918
пираномальвидин-3- <i>O</i> -глюкозид-(+)катехин	506	14823	14855
пираномальвидин-3- <i>O</i> -глюкозид-(-)эпикатехин	506	6083	8025
пираномальвидин-3- <i>O</i> -глюкозид-(+)дикатехин	514	4511	6845

Максимумы поглощения растворов карбоксопираноантоцианов также сдвинуты в более длинноволновую область (гипсохромный сдвиг) (таблица 1). Таким образом, их окраска более интенсивная и стабильная, чем у соответствующих антоцианов.

Спектрометрические свойства портозинов различны. Их растворы демонстрируют батохромный сдвиг и имеют более синюю окраску [20].

Особое место среди пираноантоцианов занимают оксовитизины, т.к. в своей структуре они имеют не пирановое кольцо, а пираноновое кольцо (рисунок 2), а значит не содержат ион оксония (не образуют флавилиум катион), который характерен для структуры всех антоцианов и остальных пираноантоцианов. В связи с особенностями строения оксовитизины не имеют максимума поглощения при 520 нм, но при этом имеют схожие спектры с выраженным максимумом поглощения в УФ-области при длине волны 370 нм и являются стабильными желтоватыми пигментами. Впервые эти пигменты были выявлены в химическом составе старого вина типа портвейн [21, 22].

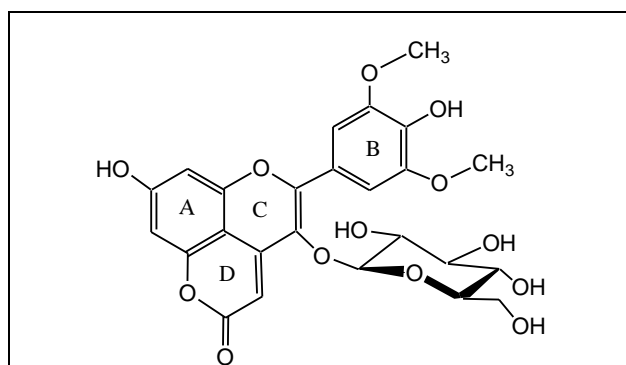
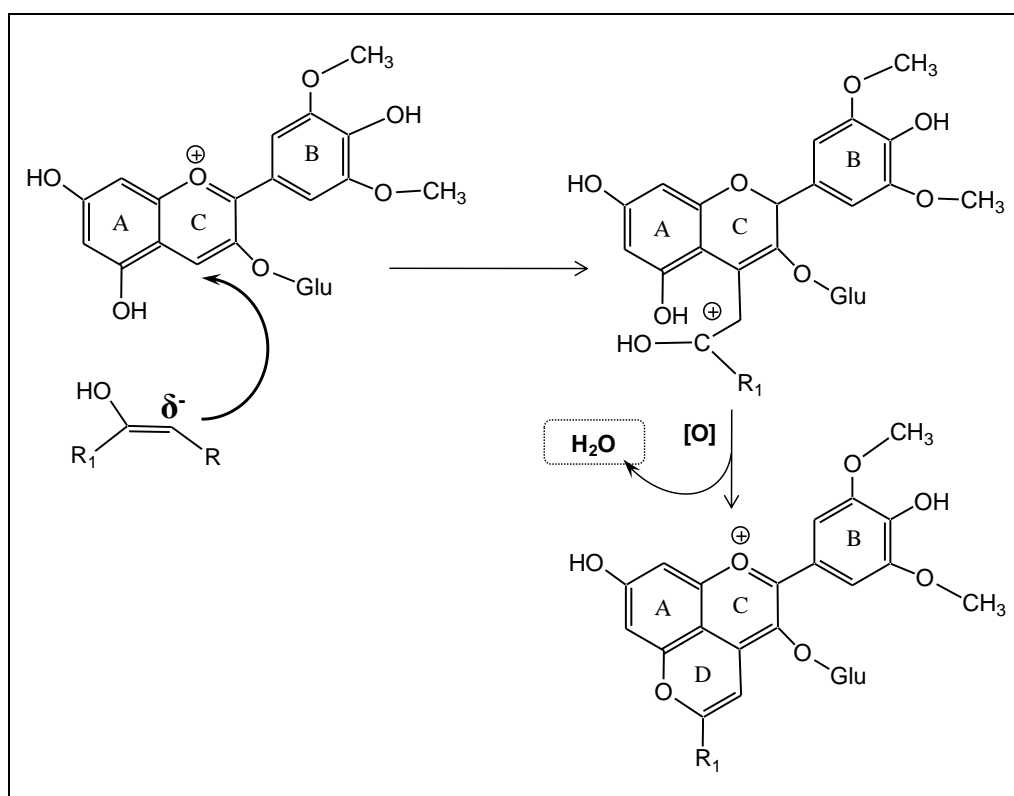


Рисунок 2. – Структура оксикорхизина А (пиранономальвидин 3-О-глюкозида) [21]

Синтез пираноантоцианов

Образование пираноантоцианов происходит при окислении ацилсодержащих антоцианов, либо при окислении антоцианов в присутствии органических кислот, в частности пировиноградной, гидроксикоричных кислот, а также в присутствии ацетальдегида. Механизм реакции образования витизинов включает 2 этапа. На первом этапе происходит связывание антоцианов с кислотами посредством связи С–С, которая образуется в положении С-4 антоциана. На втором этапе происходит моноциклизация в положении С-5 антоциана с последующим окислением. Таким образом, формируется дополнительный гетероцикл (цикл D) витизинов (рисунок 3) [4, 19]. Известно, что пировиноградная кислота в большом количестве образуется в процессе брожения.



При $R_1 = H$ – пиранономальвидин (витизин В), $R_1 = COOH$ – карбоксипиранономальвидин (витизин А), Glu – остаток глюкозы

Рисунок 3. – Механизм образования витизина [19]

Все витизины имеют антоциановое ядро, при этом новое пирановое кольцо по отношению к нему представляет собой карбоксильную группу. С этим связано второе название этого типа пигментов – 5-карбоксопираноантоцианы [6].

Отмечено, что другие метаболиты *Saccharomyces* spp., такие как α -кетоглутаровая кислота, диацетил, ацетон могут выступать в качестве предшественников при образовании пираноантоцианов, в то время как другие кислоты-метаболиты такие как лимонная, молочная и уксусная не вступают в реакцию [23].

В своих экспериментах Н. Fulcrand с соавторами (1996) показали, что гидроксифенилпираноантоцианы (пинотины) являются результатом циклизации гликозидированного антоциана и винилфенола. Винилфенол в свою очередь, является продуктом декарбоксилирования кумаровой кислоты и может быть образован из эфира коричной кислоты под действием фермента декарбоксилазы *Saccharomyces* spp. [24]. Субстратная специфичность фермента выражается в декарбоксилировании также и феруловой кислоты, при этом он не действует на кофейную и синапиновую кислоты. В исследовании [25] доказана возможность протекания прямой реакции между гидроксикоричными кислотами и антоцианами, при наличии электронодонорного субзаместителя в ароматическом кольце гидроксикоричной кислоты, необходимого для стабилизации промежуточного иона карбения (рисунок 4). Кроме того было установлено, что реакция между антоцианами и винилфенолами протекает очень быстро, и завершается в течение нескольких часов.

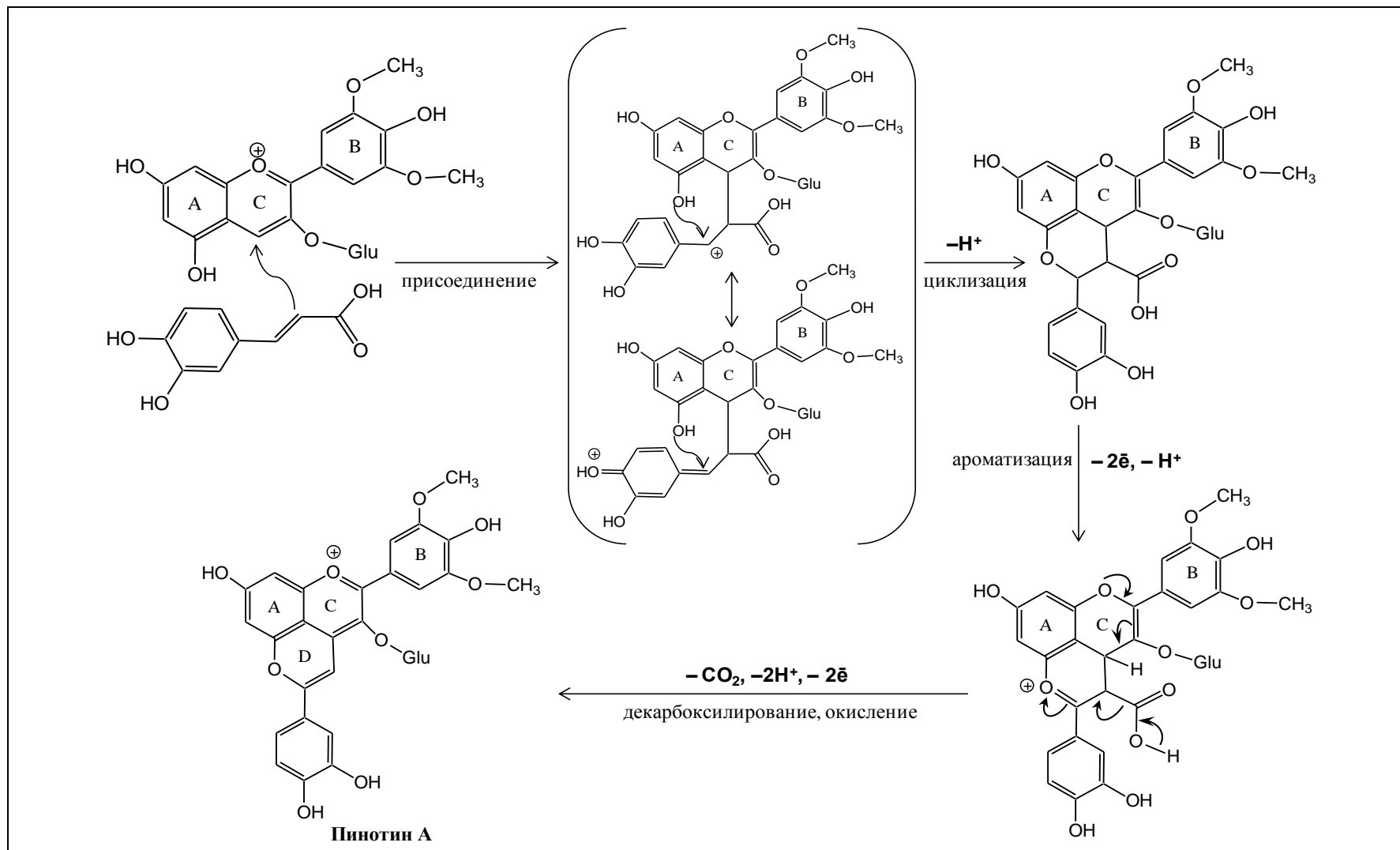
Еще одна группа пираноантоцианов – портозины, имеющие различные свойства. Впервые эти пигменты были выделены из портвейна. Они образуются в результате реакции между 5-карбоксопираноантоцианом и одним из винилфлаванолов (винилкатехина, винилэпикатехина и винилпроцианидина В2) [9]. Эта группа иллюстрирует разнообразие возможных реакций, в которых пираноантоцианы сами участвуют в образовании новых пигментов.

Пираноантоцианы могут быть образованы и в результате дициклизации: первое кольцо его скелета соответствует дополнительному кольцу пираноантоцианов, второе кольцо сформировано реакцией этерификации между гидроксогруппой С-3 флавилиум-катиона и карбоксильной группой галловой кислоты [5]. Несмотря на изменения в структуре, целостность флавилиум-катиона сохраняется, а полученные таким образом комплексы являются достаточно стабильными.

С учетом вышеописанных путей образования пираноантоцианов, можно предположить, что структура новых пигментов будет идентифицирована в перспективе.

Во время хранения растительной продукции антоцианы в той или иной степени постоянно деградируют. В то время как, количество пираноантоцианов увеличивается как во время хранения, так и в процессе первичной обработки растительной продукции. Это еще одно различие между антоцианами и пираноантоцианами. При этом некоторые авторы отмечают обратную корреляцию между концентрациями образованных пираноантоцианов и деградированных антоцианов [6].

Некоторые авторы считают, что именно пираноантоцианы определяют изменение насыщенности окраски от фиолетовой до оранжево-коричневой при старении красного вина, не учитывая другие важные факторы, такие как копигментация [26] и образование полимерных пигментов. Другие авторы предполагают, что увеличение содержания пираноантоцианов во время хранения может служить биохимическим маркером в определении возраста красного вина [6]. Как было уже отмечено, что при рН=3,6 вклад антоцианов и пираноантоцианов в общую окраску раствора практически равнозначны. Таким образом, определяющим параметром в насыщенности окраски выступает концентрация пигментов. По данным М. Schwarz с соавторами (2003) [27]



Glu – остаток глюкозы

Рисунок 4. – Механизм образования пинотина А [адаптировано по 7, 25]

содержание пигментов мальвидин-3-*O*-глюкозида, витизина А и пинотина А при винном рН составляет 0,14, 0,03, и 0,07 мг/мл, соответственно. Из этих результатов можно сделать вывод о том, что именно пирантоантоцианы во многом определяют окраску красного вина. Тем не менее, принимая во внимание концентрацию антоцианов, пираноантоцианов и полимерных пигментов, общий вклад карбокси-пираноантоцианидинов в окраску стареющего красного вина незначителен и составляет менее 5%. Органолептические свойства пираноантоцианов не только обуславливают окраску продукции, но горьковатый слегка вяжущий вкус [15, 18].

Таким образом, на процесс формирования пираноантоциана влияют три фактора: строение исходного антоциана; строение молекулы, участвующей в циклизации, и время хранения раствора (продукта).

Необходимо отметить, что витизины А производные мальвидина пока идентифицированы только в химическом составе вина [27, 28]. Кроме вина, виноматериалов пираноантоцианы входят в состав фруктовых и овощных соков. При анализе апельсинового сока, полученного из красномякотных сортов *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, S. Hillebrand с соавторами (2004) идентифицировали гидроксифенилпираноцианидины [13], которые являются производными винилфенола, винилкатехола, винилгваякола. Необходимо отметить, что основными антоцианами исследованного сока являются 2 производных цианидина – цианидин 3-*O*-глюкозид и цианидин 3-*O*-(6''-малонилглюкозид), при этом в образовании пираноцианидина участвует лишь первый антоциан. Гидроксифенилпираноцианидины, имеющие сложную гликозидную составляющую, были выделены из морковного сока чернокорнеплодных сортов *Daucus carota* L. [29]. Имеются литературные данные по наличию 5-карбоксипираноантоцианов в ферментированных и неферментированных фруктовых соках. Так, в восстановленном вишневом соке выявлен аддукт цианидина и пировиноградной кислоты (карбоксипираноцианидин-3-*O*-гликозид). Это же соединение, а также 5-карбоксипиранопроизводные пеонидина (карбоксипиранопеонидин-3-*O*-гликозид и карбоксипиранопеонидин-3-*O*-рутинозид) были обнаружены в составе вишневого сока, подверженного ферментации [6]. О содержании пираноантоцианов в биохимическом составе растений упоминалось выше.

В настоящее время для большинства фенольных соединений доказана их положительная роль в профилактике и лечении многих заболеваний человека, таких как диабет, катаракта, различные формы рака, атеросклероз, глаукома, болезнь Альцгеймера, сердечнососудистые заболевания, миопия и др. При этом, литературные данные о биологической активности пираноантоцианов, их влиянии на здоровье человека и животных нами не найдены.

В предыдущих обзорах [30] нами была проанализирована зависимость антиоксидантной активности антоцианов от их структуры. Установлено, что степень антиоксидантной активности зависит от количества ОН-групп в структуре молекулы. Учитывая, что при образовании пираноантоцианов из антоцианов количество ОН-групп в структуре не уменьшается, можно предположить о наличии антиоксидантной способности у этих соединений. Несомненно, что предположение об антиоксидантной активности антоцианов требует экспериментального подтверждения.

Таким образом, пираноантоцианины являются производными антоцианов и составляют новый тип пигментов. Установлено, что пираноантоцианы имеют сложную химическую структуру, особенности которой предопределены, в том числе, условиями синтеза. Пираноантоцианы могут быть использованы в качестве стабильных красителей в пищевой и косметической индустрии. Однако, прежде чем обосновывать преимущества применения пираноантоцианинов, необходимо всесторонне изучить их влияние на здоровье человека. Кроме того, перспективной является разработка методики выделения и идентификации антоцианов различными аналитическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Detection and partial characterisation of new anthocyanin-derived pigments in wine / P.J. Cameira dos Santos [et al.] // J. Food Agric. Sci. – 1996. – Vol. 70, № 2. – P. 204–208.
2. Fossen, T. Anthocyanins from red onion, *Allium cepa*, with novel aglycone / T. Fossen, Ø.M Andersen // J. Phytochem. – 2003. – Vol. 62, № 8. – P. 1217–1220.
3. Anthocyanin from strawberry (*Fragaria ananassa*) with the novel aglycone, 5-carboxypyranopelargonidin / Ø.M. Andersen [et al.] // Phytochemistry. – 2004. – Vol. 65, № 4. – P. 405–410.
4. Lu, Y. Novel pyranoanthocyanins from black currant seed / Y. Lu, Y.S. Sun, L.Y. Foo // Tetrahedron Letters. – 2000. – № 41. – P. 5975–5978.
5. Structure of rosacyanin B, a novel pigment from the petals of *Rosa hybrida* / Y. Fukui [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2002. – № 43. – P. 2637–2639.
6. Rentsch, M. Pyranoanthocyanins – an overview on structures, occurrence, and pathways of formation / M. Rentsch, M. Schwarz, P. Winterhalter // Trends in Food Science and Technology. – 2007. – Vol. 18, № 10. – P. 526–534.
7. Identification of novel pyranoanthocyanins in berry juices / M.J. Rein [et al.] // Eur. Food Res. Technol. – 2005. – Vol. 220, 3–4. – P. 239–244.
8. The impact of oxygen exposure before and after bottling on the polyphenolic composition of red wines / J. Wirth [et al.] // Food Chem. – 2010. – Vol. 123, № 1. – P. 107–116.
9. New Family of Bluish Pyranoanthocyanins / N. Mateus [et al.] // J. Biomedicine and biotechnology. – 2004. – Vol. 5, № 5. – P. 299–305.
10. Isolation and identification of 5-carboxypyrananthocyanins in beverages from cherry (*Prunus cerasus* L.). / M. Rentsch [et al.] // Innovative Food Sci and Emerging Technologies. – 2007. – Vol. 8. – P. 333–338.
11. Nixdorf, S.L. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity / S.L. Nixdorf, I. Hermosín-Gutiérrez // Analytica Chimica Acta. – Vol. 659, № 1–2. – P. 208–223.
12. Are pyranoanthocyanins involved in sensory effect in red wines? / C. Quagliari [et al.] – 39th World Congress of Vine and Wine, Bento Gonçalves, Brazil, October 24–28 // BIO Web of Conferences [Электронный ресурс]. – Vol. 7. – 2016. – Режим доступа: https://www.bio-conferences.org/articles/bioconf/pdf/2016/02/bioconf-oiv2016_02007.pdf. – Дата доступа: 14.11.2016.
13. Hillebrand, S. Characterization of anthocyanins and pyranoanthocyanins from blood orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbec) juice / S. Hillebrand, M. Schwarz, P. Winterhalter // J. Agric. Food Chem. – 2004. – Vol. 52, № 24. – P. 7331–7338.
14. Spectral features and stability of oligomeric pyranoanthocyanin-flavanol pigments isolated from red wines / J. He [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2010. – Vol. 58, № 16. – P. 9249–9258.
15. Variation of pyranoanthocyanins in red wines of different varieties and vintages and the impact of pinotin A addition on their color parameters / M. Rentsch [et al.] // European Food Research and Technology. – 2009. – Vol. 229, № 4. – P. 689–696.
16. Gauche, C. Effect of pH on the copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts with organic acids / C. Gauche, E. da Silva Malagoli, M.T. Bordignon Luiz // Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.) – 2010. – Vol. 67, № 1. – P. 41–46.
17. Mazza, G. In Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains / G. Mazza, E. Miniati. – CRC Press : Boca Raton – 1993. – P. 149–199.
18. Structures and colour properties of new red wine pigments / A.E. Håkansson [et al.] // J. Tetrahedron Lett. – 2003. – Vol. 44, № 26. – P. 4887–4891.

19. De Freitas, V. Formation of pyranoanthocyanins in red wines: a new and diverse class of anthocyanin derivatives / V. De Freitas, N. Mateus // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – Vol. 401, № 5. – P. 1463–1473.
20. A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines / N. Mateus [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – Vol. 51, № 7. – P. 1919–1923.
21. Oxovitisins: A New Class of Neutral Pyranone-anthocyanin Derivatives in Red Wines / J. He [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2010. – Vol. 58, № 15. – P. 8814–8819.
22. Oxidative formation and structural characterisation of new α -pyranone (lactone) compounds of non-oxonium nature originated from fruit anthocyanins / J. He [et al.] // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 127, № 3. – P. 984–992/
23. Romero, C. Interactions between grape anthocyanins and pyruvic acid, with effect of pH and acid concentration on anthocyanin composition and color in model solutions / C. Romero, J. Bakker. – *J. Agric. Food Chem.* – 1999. – Vol. 47, № 8. – P. 3130–3139.
24. A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins / H. Fulcrand [et al.] // *Phytochemistry.* – 1998. – Vol. 47, № 8. – P. 1401–1407.
25. Schwarz, M. Pathway leading to the formation of anthocyaninevinylphenol adducts and related pigments in red wines / M. Schwarz, T.C. Wabnitz, P. Winterhalter // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – Vol. 51, № 12. – P. 3682–3687.
26. Колбас, Н.Ю. Механизмы копигментации антоцианов / Н.Ю. Колбас // Вучонья запіскі Брэсцкага ўніверсітэта. – Естэственнаўч. сер. Вып. 10. – Ч. 2. – 2014. – С. 30–38.
27. Vitisin A content in Chilean wines from *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon and contribution to the color of aged red wines / M. Schwarz [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – Vol. 51, № 21. – P. 6261–6267.
28. Rossouw, M. The phenolic composition of South African Pinotage, Shiraz and Cabernet Sauvignon wines / M. Rossouw, J. Marais // *South African Journal of Enology and Viticulture.* – 2004. – Vol. 25. – P. 94–104.
29. Schwarz, M. Isolation and identification of novel pyranoanthocyanins from black carrot (*Daucus carota* L.) juice / M. Schwarz, V. Wray, P. Winterhalter // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – Vol. 52, № 16. – P. 5095–5101.
30. Колбас, Н.Ю. Изучение взаимосвязи «структура–антиоксидантная способность» на примере антоцианов / Н.Ю. Колбас // сб. матер. межвуз. науч.-методич. конф. «Менделеевские чтения-2012», 28 февраля 2012 г., Брест. Гос. ун-т имени А.С. Пушкина; под общ. ред. Н.С. Ступень. – Брест : БрГУ, 2012. – С. 48–53.

N.Y. Kolbas Pyranoanthocyanins: chemical structure, spectral characteristic, specificity of formation

Pyranoanthocyanes are a new class of plants pigments. Aspects on the chemical structure, nomenclature and classification of pyranoanthocyanins are suggested in this review. Analysis of the data on the spectrophotometric properties of vitisines, pinotines, and portosins is presented here. Mechanisms for the synthesis of pyranoanthocyanins in plant and their processing products are considered. The sensory properties of pyranoanthocyanins and the effect of pH solution and oxidants are analyzed in the article.