

М. А. БОКУЧАВА, В. И. СОЛНЫШКИН, Г. З. ГРИГОРАШВИЛИ

**ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ
СТАБИЛИЗАЦИИ БЕТАЦИАНОВ ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ**

(Представлено академиком А. И. Опарным 10 III 1971)

Замена синтетических красителей, применяемых в пищевой промышленности, связана с проявлением их токсичности, которой не обладают природные пигменты. Одним из наиболее перспективных красителей могут быть красящие вещества столовой свеклы. Однако бетацианы являются неустойчивыми соединениями, что осложняет их практическое применение.

Ранними работами было показано, что фенольные вещества могут быть ингибиторами свободнорадикальных и ферментативных реакций (¹⁻³). Было установлено стабилизирующее действие танино-катехинового комплекса (ТКК) чайного листа на легкоокисляемые вещества и показана возможность стабилизации окраски свекольного сока ТКК чая (⁴). На основе этих исследований был разработан промышленный способ производства стабильного, богатого витамином Р, красного свекольно-чайного красителя (⁵). Были выявлены и изучены наиболее богатые красящими веществами сорта столовой свеклы, представляющие собой сырье для производства (⁶).

Настоящая работа ставит целью ближе изучить механизм и образование комплексных соединений в процессе стабилизации бетацианов столовой свеклы полифенолами чая.

Путем очистки и лиофилизации был получен суммарный концентрат пигментов из столовой свеклы. С помощью электрофореза на бумаге был выделен бетанин. В видимой области значение λ 538 м μ совпадает с данными ранее проведенных работ (⁷).

Инфракрасный спектр бетанина приведен на рис. 1А. Полосы поглощения 470, 620, 660 см⁻¹ относятся к колебаниям глюкозного остатка; 930, 1020, 1060 см⁻¹ — к бензольному, пирроловому и пиридиновому кольцам; 1420 см⁻¹ — к группе $>C=CH_2$; 1580 см⁻¹ — к группировке —CO—NH.

Спектральные характеристики подтверждают, что пигмент, очищенный электрофоретически, соответствует структуре бетанина. В процессе электрофореза освобождаются группы COOH и NH₂ пиридинового кольца, образуя группировку —CO—NH.

Инфракрасный спектр очищенного препарата ТКК приведен на рис. 1Б и имеет 14 полос поглощения, относящихся в основном к группировкам OH и связям CO в сложной структуре. Аналогичный спектр, полученный нами для кристаллического эпикатехингаллата (ЭКГ), показывает 19 полос поглощения. Значения основных полос препарата ТКК и ЭКГ совпадают.

С целью выяснения оптимального соотношения бетацианов и ТКК, при котором наблюдается высокая стабильность красителя, суммарный концентрат пигментов смешивали с препаратом ТКК чайного листа в различных соотношениях. Смесь выдерживали сутки и определяли количественно отдельные катехины по методу Запрометова (⁸). Выяснилось,

что высокая стабильность бетацианов с полифенолами наблюдается при 60% содержании концентрата пигментов в растворе (в пересчете на сухое вещество) и 40% полифенолов. При этом на образование комплекса используется 21,9% суммы катехинов (рис. 2). Растворы во время хранения были стабильными, а при действии повышенной температуры сохраняли окраску.

Инфракрасные спектры комплекса бетанина с ТКК (рис. 3А) показывают, что в спектре полностью исчезают полосы поглощения ТКК.

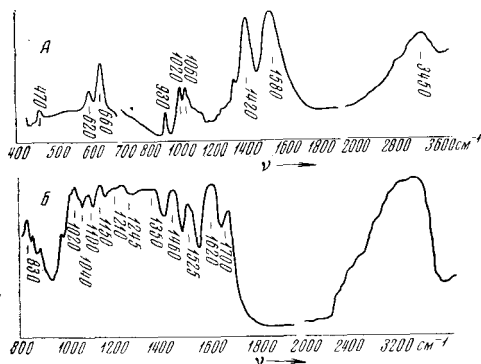


Рис. 1. И.-к. спектр бетанина (А), очищенного методом электрофореза на бумаге, $V = 750$ в, п чайного танина (Б)

Механизм стабилизации может заключаться в хемосорбции бетанина на поверхности полифенолов. В случае ТКК комплексные связи прочнее, чем с ЭКГ. Это подтверждается полосами поглощения $640\text{--}660\text{ см}^{-1}$, а также широкой смещенной полосой 1570 см^{-1} . Аналогичный результат дают инфракрасные спектры комплекса бетанина с ЭКГ (рис. 3Б), но в них наблюдается полоса поглощения 1220 см^{-1} , которую можно отнести к свободным связям —CO , не участвующим в образовании комплекса. Кинетика устойчивости комплекса в водном растворе была проверена методом Н—D-обмена. Для предотвращения мицеллообразования готовились растворы комплекса бетанина с полифенолами при концентрации 0,2%. Инфракрасные спектры снимались в области $1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ в кюветках из CaF_2 с контурным окошком из полистирола толщиной 100 мк ($^\circ$). Интенсивные полосы комплекса в этой области после растворения в D_2O смещаются на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$. В процессе кинетики Н—D-обмена проявляются полосы $1220\text{--}1290\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к смещенным полосам $1210\text{--}1245\text{ см}^{-1}$ в и.-к. спектре полифенолов (рис. 4А). График кинетики дейтерирования комплекса во времени представлен на рис. 4Б.

Отсчет велся от базовой линии до максимума полосы. Полоса 1440 см^{-1} относится к деформационным колебаниям группы —CH , а ее рост в процессе Н—D-обмена указывает на разрушение структуры комплекса и освобождение групп. Рост полос $1220\text{--}1290\text{ см}^{-1}$, дающих прямую зависимость во времени, подтверждают, что дейтерирование гидрофильных группировок освобождает связи —CO комплекса. Аналогичные опыты, проведенные для комплекса бетанина с ЭКГ, не дают подобной зависимости, а появляющаяся полоса 1250 см^{-1} нестабильна.

Хроматографической и электрофоретической очисткой свекольного сока был выделен бетанин, который в процессе стабилизации с полифенолами чая образует сложные комплексы, регистрируемые инфракрасными спектрами методом определения содержания количественной суммы катехинов, а также дейтерированием растворов комплекса. Наивысшая стабильность комплекса наблюдается при соотношении бетацианов к полифенолам как 3 : 2.

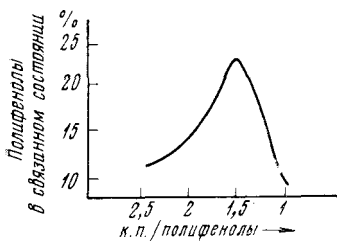


Рис. 2

Рис. 2. Количество связанных полифенолов при различных соотношениях к бетанинам в водном растворе

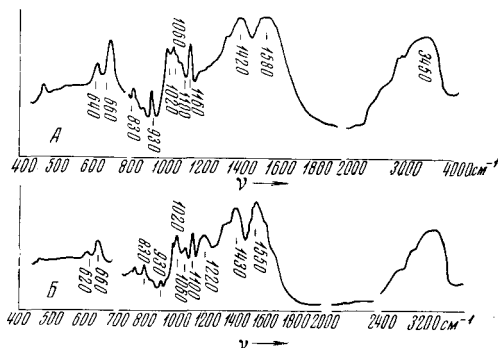


Рис. 3

Рис. 3. И.-к. спектры комплексов бетанина с танином (А) и с ЭКГ (Б) при концентрации 0,5 мг на 100 мг КВг

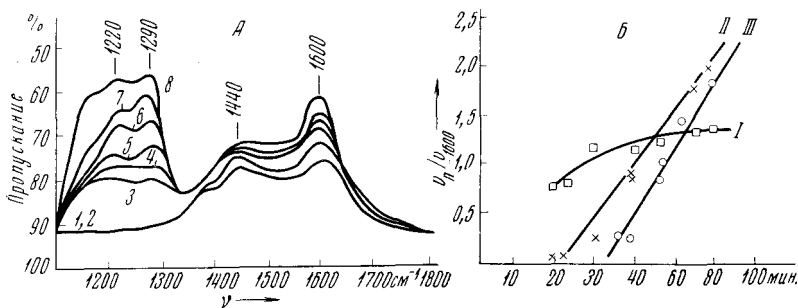


Рис. 4. Кинетика дейтерирования 0,2% растворов комплекса в D_2O . А: 22 (1), 30 (2), 38 (3), 54 (4), 62 (5), 70 (6), 78 (7), 86 (8) мин. Б — зависимость развития полос группы $-CH_2$ и CO комплекса во времени, I, II, III — $n = 1440; 1290; 1220$

Устойчивость красного свекольно-чайного красителя также может быть связана с образованием стабильного комплекса бетанинов с полифенолами.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 III 1971

Институт биохимии растений
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Oragin, A. Kurssanov, Biochem. Zs., 209, 181 (1929). ² М. А. Бокучава, Биохимия, 12, в. 1, 59 (1947). ³ Н. М. Эмануэль, Сборн. Фенольные соединения и их биологические функции, «Наука», 1968. ⁴ М. А. Бокучава, Г. Н. Прудзе, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1, 124 (1970). ⁵ М. А. Бокучава, Г. Н. Прудзе, Способ производства витаминсодержащего пищевого красителя красного цвета, Авт. свид. № 206780 с приоритетом от 29 апреля 1966, Бюлл. изобр., № 1 (1968). ⁶ Г. З. Григорашвили, М. А. Бокучава, Сообщ. АН ГрузССР, 61, 1 (1971). ⁷ Torsen Nilsson, Horticulture, 20 (10) (1966). ⁸ М. Н. Запрометов, Физиол. раст., 5, в. 3, 298 (1958). ⁹ Л. В. Абагуров, П. Завадский, Я. М. Варшавский, Молекулярная биология, 2, № 1, 136 (1968).