

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-5-10

УДК (UDC) 543.422

## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ АНТОЦИАНОВ В ВИНАХ<sup>1</sup>

© Елена Игоревна Кононенко, Татьяна Григорьевна Цюпко,  
Ольга Борисовна Воронова

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия; e-mail: len.kononenko@mail.ru

*Статья поступила 4 октября 2017 г.*

В работе представлены результаты исследования комплексообразования  $\text{Al}^{3+}$  с антоцианами красных вин (цианидин-3-O-глюкозидом и дельфинидин-3-O-глюкозидом). На примерах дельфинидина-3-O-глюкозида и пеларгонидина-3-O-глюкозида показано, что к образованию комплексного соединения с  $\text{Al}^{3+}$  способны только дигидроксилированные формы антоцианов, в то время как недигидроксилированные антоцианы подобные комплексы образовывать не могут. В выбранных условиях определены суммарные содержания дигидроксилированных антоцианов в винах, изготовленных из различных сортов винограда (в пересчете на цианидин-3-O-глюкозид), которые изменяются от 8,7 мг/дм<sup>3</sup> для вина «Каберне» ЗАО «Кубанская лоза» до 27,1 мг/дм<sup>3</sup> для вина, изготовленного из сорта винограда «Саперави». Наибольшие содержания данных форм антоцианов получены для вин, изготовленных из сортов винограда «Саперави», «Красностоп» и «Каберне». Для выявления взаимосвязи между содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов в исследуемых винах определены суммарные содержания последних методом pH-дифференциальной спектрофотометрии. Установлено, что доля дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных форм антоцианов составила 9 – 14 %. Установлена высокая степень корреляции между суммарными содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов (расчетный и теоретический коэффициенты корреляции составляют 0,98 и 0,63 соответственно при  $n = 10$ ;  $\alpha = 0,05$ ). Определены взаимосвязи суммарных содержаний антоцианов (как мономерных, так и дигидроксилированных) и спектральных характеристик (интенсивности окраски и оттенка), рекомендованных Международной организацией виноделия и виноградарства (МОВВ) при оценке качества вин. Показано, что для вин с наибольшими содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов характерны более высокие значения интенсивности окраски.

**Ключевые слова:** антоцианы; цианидин-3-O-глюкозид; дельфинидин-3-O-глюкозид; вино; интенсивность окраски; оттенок; спектрофотометрия.

## FEATURES OF THE DETERMINATION OF DIHYDROXYLATED ANTHOCYANINS IN WINES<sup>2</sup>

© Elena I. Kononenko, Tatiana G. Tsiupko, and Olga B. Voronova

Kuban State University, Krasnodar, Russia; e-mail: len.kononenko@mail.ru

*Submitted October 4, 2017.*

The results of the investigation of the complexation of  $\text{Al}^{3+}$  with anthocyanins of red wines (cyanidin-3-O-glucoside and delphinidin-3-O-glucoside) present in the work. By examples of delphinidin-3-O-glucoside and pelargonidine-3-O-glucoside, only dihydroxylated forms of anthocyanins are capable of forming a complex with  $\text{Al}^{3+}$ , while non-hydroxylated anthocyanins of such complexes can not form. In the selected conditions, the total contents of dihydroxylated anthocyanins in wines made from different grape varieties (in terms of cyanidin-3-O-glucoside) are determined, which vary for red wines

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-01254) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

<sup>2</sup> The studies were carried out within the framework of the RFBR project No. 17-03-01254 with the use of scientific equipment of the CCU “Ecological and Analytical Center” of the Kuban State University, a unique identifier RFMEFI59317X0008.

from 8.7 mg/dm<sup>3</sup> for Cabernet Kuban Vine Company to 27.1 mg/dm<sup>3</sup> for wine made from the Saperavi grape variety. The greatest contents of these forms of anthocyanins were obtained for wines made from the grape varieties of Saperavi, Krasnostop and Cabernet. To determine the relationship between dihydroxylated anthocyanins and monomeric forms, the total content of monomeric forms of anthocyanins in the investigated wines is determined by the method of pH-differential spectrophotometry. It was found that the share of these forms of anthocyanins in the total content of monomeric forms was 9 – 14 %. Between the total contents of dihydroxylated and monomeric forms of anthocyanins, a high degree of correlation was obtained ( $r_c = 0.98$ ;  $r_t = 0.63$  for  $n = 10$ ;  $\alpha = 0.05$ ). The relationships between the total contents of anthocyanins (both monomeric and dihydroxylated) with spectral characteristics (color intensity and shade) were determined by the recommended IOVV in evaluating the quality of wines. It is shown that for wines with the highest content of dihydroxylated and monomeric forms of anthocyanins, higher color intensities are characteristic.

**Keywords:** anthocyanins; wine; spectrophotometry.

Антоцианы — природные красители, ответственные за цвет фруктов, ягод и овощей, а также произведенных из них продуктов. Большое количество антоцианов, содержащихся в красных винах, переходит в вино из кожицы винограда в ходе процессов винификации. Данная группа соединений не только формирует окраску вин, но и, обладая антиоксидантными свойствами, благотворно влияет на человеческий организм. Антоцианы винограда и вина представлены различными гликозидами шести основных агликонов: мальвидина, цианидина, пеонидина, петунидина, пеларгонидина и дельфинидина. Содержания отдельных форм антоцианов в винах различны. Красные вина содержат 16 – 133 мг/дм<sup>3</sup> мальвидин-3-О-глюкозида, 0,96 – 2,4 мг/дм<sup>3</sup> дельфинидин-3-О-глюкозида, 0,34 – 15 мг/дм<sup>3</sup> цианидин-3-О-глюкозида, 1,27 – 25 мг/дм<sup>3</sup> петунидин-3-О-глюкозида, 0,4 – 1,94 мг/дм<sup>3</sup> пеларгонидин-3-О-глюкозида, 1,27 – 21 мг/дм<sup>3</sup> пеонидин-3-О-глюкозида [1 – 3]. Качественный и количественный состав антоцианов, присутствующих в винах, зависит от множества факторов, характеризующих сорт винограда, географическое происхождение и технологию изготовления вина [4]. Тот факт, что перечень регламентируемых нормативными документами показателей для вин недостаточен для их идентификации по сортовой принадлежности, географическому происхождению и выдержке, вынуждает исследователей вести поиск дополнительных параметров, позволяющих провести идентификацию вин по данным признакам. Во многих исследованиях авторы предлагают использовать содержание антоцианов в качестве химического маркера, позволяющего различать сорта винограда, из которых изготовлено вино, а также как один из показателей, совокупность которых позволяет определить выдержку и региональную принадлежность вина [4 – 6].

В настоящее время антоцианы в винах определяют в основном спектрофотометрическими и хроматографическими (ВЭЖХ) методами. Ограниченнная доступность стандартных образцов каждой формы антоцианов представляет сущ-

ственную проблему при их идентификации методом ВЭЖХ, что препятствует широкому применению метода. Перспективным направлением является идентификация вин на основе совокупности суммарных показателей. Так, метод рН-дифференциальной спектрофотометрии применяют для определения суммарного содержания мономерных антоцианов, при этом не требуется использовать стандартные образцы антоцианов, что является неоспоримым достоинством метода. Однако полученная информация не позволяет однозначно судить о подлинности вин. В связи с этим возникает необходимость разработки методик, позволяющих определять отдельные формы антоцианов. Здесь стоит обратить внимание на спектрофотометрические методики определения суммарных содержаний дигидроксилированных форм антоцианов — цианидина, дельфинидина, петунидина и их производных. Определение основано на образовании окрашенных комплексных соединений с Al, Fe, Cu, Sn, Mg и Mo [7]. Наиболее часто в качестве комплексообразователя используют Fe<sup>3+</sup> [8] или Al<sup>3+</sup> [9, 10].

Цель данной работы — выявление особенностей определения суммарного содержания дигидроксилированных форм антоцианов в винах и установление его взаимосвязи с суммарным содержанием мономерных форм антоцианов и цветовыми характеристиками вин.

В работе использовали стандартные препараты антоцианов производства Sigma-Aldrich: хлорид цианидина (чистота ≥98 %), хлорид дельфинидина (чистота ≥95 %) и хлорид пеонидина (чистота ≥96,5 %). В качестве объектов исследования выбраны образцы красных и розовых сухих и полусладких виноградных вин, изготовленных из сортов винограда «Каберне», «Саперави», «Мерло», «Красностоп», «Пино-Нуар», а также фруктовое вишневое вино.

Вина анализировали с использованием спектрофотометров Agilent 8453 и LEKI SS2107. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра-иономера «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом.

**Определение дигидроксилированных форм антоцианов.** Для определения дигидроксилированных антоцианов в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносили аликвоту анализируемого образца вина/стандартного вещества, добавляли 7,6 см<sup>3</sup> 96 %-ного раствора этилового спирта, 0,8 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора ацетата натрия, 0,6 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора хлорида алюминия в 40 %-ном водном растворе этилового спирта и доводили объем полученного раствора до метки этиловым спиртом. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре без доступа света в течение 15 мин, как рекомендуется в статье [10], и получали спектры поглощения растворов (кювета  $l = 10$  мм) в диапазоне длин волн 350 – 700 нм. Содержание антоцианов рассчитывали по предварительно построенной градуировочной зависимости в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид — преобладающий дигидроксилированный антоциан в вине.

**Определение антоцианов рН-дифференциальным методом** основано на структурном преобразовании антоцианов, происходящем при изменении pH за счет их перехода из цветной оксениевой формы (pH 1,0) в бесцветную лейкоформу (pH 4,5) [11]. Буферный раствор с pH 1,0 представляет собой смесь растворов хлорида калия и соляной кислоты, буферный раствор с pH 4,5 — подкисленный раствор ацетата натрия. Образцы вин разбавляли буферными растворами в соотношении 1:25. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 15 мин, после чего измеряли значения оптической плотности растворов в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм на длинах волн 520 и 700 нм. Разница в абсорбции антоциановых пигментов для данных значений pH пропорциональна концентрации мономерных форм антоцианов, которую рассчитывают относительно вещества-стандарта — цианидин-3-О-глюкозида.

**Определение цветовых характеристик вин (интенсивности окраски и оттенка).** Цветовые характеристики вин определяли по методу, рекомендованному МОВВ [12]. Для этого измеряли значения оптической плотности исследуемых вин в кювете с толщиной оптического слоя 1 мм на длинах волн 420, 520 и 620 нм. Интенсивность окраски ( $I$ ) рассчитывали как сумму значений оптических плотностей раствора на данных длинах волн, умноженную на 10, а оттенок ( $N$ ) — как отношение аналитических сигналов на длинах волн 420 и 520 нм.

Способность антоцианов образовывать комплексы с металлами связана с наличием в β-кольце их структуры гидроксильных групп в положениях 3 и 5 [10, 13, 14]. В эту группу антоцианов входят орто-дигидроксилированные формы —

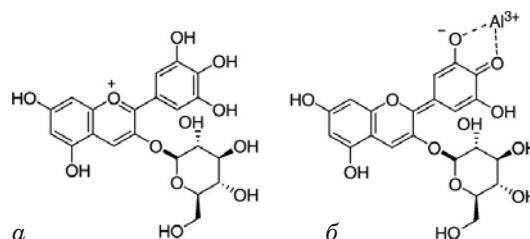
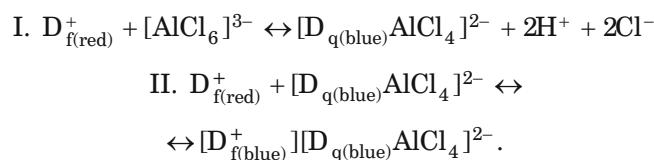


Рис. 1. Структурные формулы катиона дельфинидина (a) и комплексного иона дельфинидина с Al<sup>3+</sup> (б)

цианидин, дельфинидин и петунидин. В качестве примера на рис. 1 приведены структурные формулы катиона дигидроксилированного дельфинидина и его псевдооснования, образующего комплекс с Al<sup>3+</sup>. Мальвидин, пеларгонидин и пеноидин подобные комплексы с Al<sup>3+</sup> образовывать не могут.

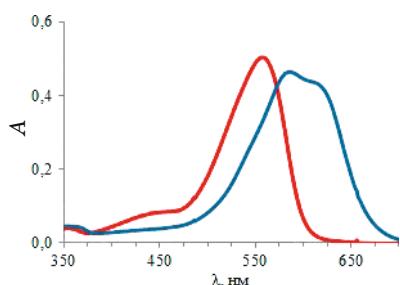
Образование дельфинидинового комплекса с алюминием можно представить в виде двухстадийного процесса [15]:



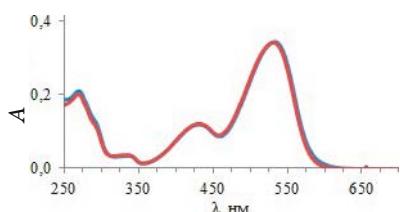
На первой стадии катион флавилиума дельфинидина красного цвета D<sup>+</sup><sub>f(red)</sub> в присутствии Al<sup>3+</sup> теряет ионы H<sup>+</sup> и превращается в псевдооснование синего цвета, образующее с Al<sup>3+</sup> сложный ион [D<sub>q(blue)</sub>AlCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. На второй стадии этот ион связывается с другим катионом флавилиума дельфинидина, завершая образование комплекса [D<sup>+</sup><sub>f(blue)</sub>][D<sub>q(blue)</sub>AlCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Содержания антоцианов в винах, изготовленных из различных сортов винограда, могут различаться в 10 и более раз, поэтому комплексообразование проводили в избытке Al<sup>3+</sup>. Время развития окраски составило 15 мин. Проведение реакции комплексообразования в среде этилового спирта позволяет дополнительно стабилизировать катион флавилиума антоцианов и исключает возможность протекания конкурирующих реакций гидролиза, приводящих к образованию практически бесцветных халконов [15].

Сравнение спектров поглощения спиртовых растворов дигидроксилированных антоцианов — цианидина и дельфинидина — со спектрами этих антоцианов в присутствии Al<sup>3+</sup> показывает батохромный сдвиг на 10 – 20 нм, который вызван образованием металло-антоцианового комплекса. Для примера на рис. 2 приведены спектры дельфинидина ( $c = 4$  мг/дм<sup>3</sup>) в присутствии и в отсутствие Al<sup>3+</sup>. При увеличении концентрации дельфинидина интенсивность полосы возрастает, а ее форма сохраняется. Батохромный сдвиг,



**Рис. 2.** Спектры поглощения спиртовых растворов дельфинидина (красный цвет) и дельфинидина в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  (синий цвет)



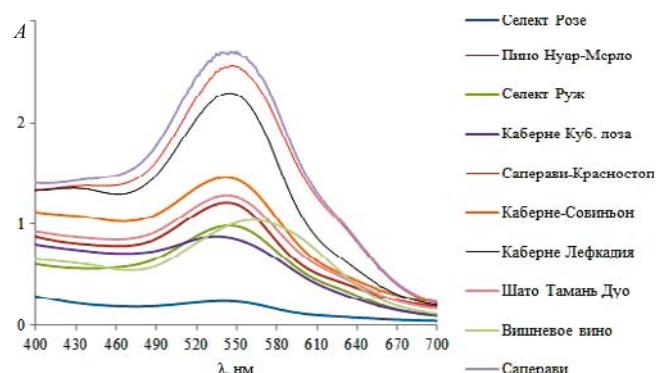
**Рис. 3.** Спектры поглощения спиртовых растворов пеларгонидина (красный цвет) и пеларгонидина в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  (синий цвет)

наблюдаемый в спектрах поглощения дигидроксилированных форм антоцианов в присутствии  $\text{Al}^{3+}$ , можно использовать как аналитический тест на наличие дигидроксилированных форм антоцианов.

На примере пеларгонидина показана неспособность недигидроксилированных форм антоцианов к образованию комплекса с  $\text{Al}^{3+}$ . Спектры пеларгонидина и в присутствии, и в отсутствие  $\text{Al}^{3+}$  неразличимы, батохромный сдвиг не наблюдается (рис. 3).

При сравнении спектров поглощения вин в присутствии и в отсутствие  $\text{Al}^{3+}$  наблюдается батохромный сдвиг, аналогичный сдвигу в спектрах поглощения исследуемых дигидроксилированных антоцианов в присутствии  $\text{Al}^{3+}$ , что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования.

В различных сортах винограда, а также в произведенных из него винах содержания антоцианов, в том числе, и дигидроксилированных форм различны. Спектры поглощения вин в ди-



**Рис. 4.** Спектры поглощения вин в присутствии  $\text{Al}^{3+}$

пазоне длин волн 400 – 700 нм в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  имеют максимумы поглощения различной интенсивности приблизительно на одной и той же длине волны 540 нм независимо от сорта вина (рис. 4). Так, оптическая плотность ( $\lambda = 540$  нм) вина «Селект Розе» составляет 0,236, а вина «Саперави» — 2,695.

В отличие от виноградных вин, фруктовые и ягодные вина содержат другой комплекс антоцианов. Например, антоцианы ягод вишни представлены глюкозилрутинозидами, софорозидами и рутинозидами цианидина [16]. В спектре поглощения вишневого вина в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  наблюдается максимум при  $\lambda = 560$  нм, отличный от максимума поглощения, характерного для виноградных вин.

Суммарные содержания компонентов принято определять относительно вещества-стандарта. Общепринятым для винодельческой и соковой продукции является цианидин-3-О-глюкозид. Для определения дигидроксилированных антоцианов в образцах вин была построена градиурочная зависимость для цианидин-3-О-глюкозида в диапазоне концентраций от 1 до 25 мг/дм<sup>3</sup>. Правильность методики проверяли путем анализа образцов красных и розовых вин методом «введено – найдено» (табл. 1). Относительная погрешность определения добавки вещества-стандarta (цианидин-3-О-глюкозида) к образцу вина составила не более 23 %.

Главными особенностями определения дигидроксилированных форм антоцианов в винах

**Таблица 1.** Результаты спектрофотометрического определения дигидроксилированных антоцианов в винах методом «введено – найдено»

Вино	Содержание дигидроксилированных антоцианов, мг/дм <sup>3</sup>	Добавка цианидин-3-О-глюкозида		Относительная погрешность определения добавки, %
		Введено, мг/дм <sup>3</sup>	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	
«Каберне NR» розовое	3,0	4,0	6,1	23
«Каберне Inkerman»	7,5	6,0	12,3	20
«Каберне NR»	6,6	6,0	11,2	23
«Мерло Massandra»	5,3	6,0	9,9	23

являются проведение реакции комплексообразования в спиртовой среде, чтобы свести к минимуму протекание конкурирующих реакций гидролиза, и значительный избыток  $\text{Al}^{3+}$  по сравнению с содержанием дигидроксилированных форм антоцианов в винах, которое изменяется в широких пределах.

С учетом этих особенностей определены суммарные содержания дигидроксилированных форм антоцианов в кубанских винах (табл. 2).

Из полученных результатов видно, что содержание дигидроксилированных форм антоцианов в винах изменяется от 2,3 для розового вина до 27,1 мг/дм<sup>3</sup> для вина, изготовленного из сорта винограда «Саперави». Наибольшие содержания данных форм антоцианов получены для вин, изготовленных из сортов винограда «Саперави», «Красностоп» и «Каберне». В винах, изготовленных из сортов винограда «Каберне-Совиньон», содержание как дигидроксилированных, так и мономерных форм значительно ниже. Доля дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов колеблется для всех вин в пределах от 9 до 14 %. Несколько отличается от других вин вино «Каберне» ЗАО «Кубанская лоза», для которого, несмотря на несколько заниженные содержания дигидроксилированных и мономерных форм, рассчитанная доля дигидроксилированных форм значительно выше, чем для других вин — 19 %. Наблюдается высокая степень корреляции между суммарными содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов ( $r_p = 0,98$ ;  $r_t = 0,63$  при  $n = 10$ ;  $\alpha = 0,05$ ). Таким образом, при разработке комплексной схемы оценки качества вин по суммарным показателям необходимо рассмат-

ривать не только абсолютные содержания дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов, но и долю дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов.

Для исследуемых образцов вин также были определены спектральные характеристики, рекомендованные МОВВ — интенсивность окраски ( $I$ ) и оттенок ( $N$ ) (см. табл. 2). Оттенок определяется отношением абсорбций на длинах волн 420 и 520 нм. Рост этой величины свидетельствует об увеличении содержания полимерных соединений в составе вина, что характерно для выдержаных вин. Изменение величины оттенка для изучаемых образцов вин незначительно и составляет 0,63 – 0,97. Интенсивность окраски может характеризовать сорт винограда, из которого изготовлено вино [17]. Для исследуемых вин значение  $I$  составило от 0,89 до 16,1. Для вин, содержащих значительное количество мономерных форм антоцианов, характерны наиболее высокие значения интенсивности окраски по сравнению с моносортовыми винами. Так, значение  $I$  для вина, изготовленного из сортов винограда «Саперави» и «Красностоп», в 1,2 раз меньше, чем для вина «Саперави». Аналогичное снижение интенсивности окраски наблюдается и при сравнении моносортовых вин «Каберне», для которых значение  $I$  находится в диапазоне 9,47 – 12,39, в то время как для вина «Шато Тамань Дуо», изготовленного из сортов винограда «Каберне» и «Мерло», это значение ниже и составляет 8,64.

Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что для определения дигидроксилированных форм антоцианов в винах реакцию комплексообразования необходимо проводить в среде этилового спирта в избытке  $\text{Al}^{3+}$ .

**Таблица 2.** Содержания дигидроксилированных и мономерных антоцианов и цветовые характеристики вин

Вино	Содержание антоцианов, мг/дм <sup>3</sup>		Доля дигидроксилированных форм антоцианов в мономерных, %	$I$	$N$
	Комплексообразование с $\text{Al}^{3+}$	pH-дифференциальный метод			
«Шато Тамань», «Селект Розе» («Красностоп анапский»)	2,3	18,0	13	0,89	0,82
«Фанагория», авторское вино «Пино Нуар-Мерло»	12,1	107	11	5,13	0,97
«Шато Тамань», «Селект Руж» «Красностоп анапский», «Мерло», «Санджовезе»)	9,8	86	11	6,89	0,63
«Кубанская лоза», «Каберне»	8,7	47	19	9,47	0,79
«Фанагория», авторское вино «Саперави-Красностоп»	25,5	244	10	14,50	0,63
«Фанагория», Cru Lermont «Каберне Совиньон»	14,6	105	14	8,73	0,78
«Лефкадия», «Ликурия. Каберне»	22,9	216	11	12,39	0,69
«Шато Тамань», «DUO.Каберне/Мерло»	12,8	104	12	8,64	0,76
«Вишневый сад», вино фруктовое «Вишневое»	9,6	82	12	6,67	0,70
«Юбилейная», «Саперави» премиум	27,1	292	9	16,10	0,67

**Примечание.** В скобках указаны сорта винограда, из которых изготовлены вина.

Наблюдается высокая степень корреляции между суммарными содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов ( $r_p = 0,98$ ;  $r_t = 0,63$  при  $n = 10$ ;  $\alpha = 0,05$ ). Суммарные содержания дигидроксилированных или мономерных форм антоцианов, долю дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов, а также интенсивность окраски можно рассматривать при выборе характеристик для построения комплексной схемы оценки качества вин по суммарным показателям.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ianova-Petropoulos V., Ricci A., Nedelkovski D., et al.** Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines / Food Chem. 2015. Vol. 171. P. 412 – 420.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al.** Classification of red wines using suitable markers coupled with multivariate statistic analysis / Food Chem. 2016. Vol. 192. P. 1015 – 1024.
- Lingua M. S., Fabani M. R., Wunderlin D. A., et al.** From grape to wine: changes in phenolic composition and its influence on antioxidant activity / Food Chem. 2016. Vol. 208. P. 228 – 238.
- Hosu A., Cristea V. M., Cimpoiu C.** Analysis of total phenolic, flavonoids, anthocyanins and tannins content in Romanian red wines: Prediction of antioxidant activities and classification of wines using artificial neural networks / Food Chem. 2014. Vol. 150. P. 113 – 118.
- Pisano P. L., Silva M. F., Olivieri A. C.** Anthocyanins as markers for the classification of Argentinean wines according to botanical and geographical origin. Chemometric modeling of liquid chromatography-mass spectrometry data / Food Chem. 2015. Vol. 175. P. 174 – 180.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al.** Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data / Food Control. 2016. Vol. 62. P. 1 – 9.
- Castaneda-Ovando A., Pacheco-Hernandez L., Paez-Hernandez E., et al.** Chemical studies of anthocyanins: A review / Food Chem. 2009. Vol. 113. P. 859 – 871.
- Buchweitz M., Brauch J., Carle R., et al.** Application of ferric anthocyanin chelates as natural blue food colorants in polysaccharide and gelatin based gels / Food Res. Int. 2013. Vol. 51. N 1. P. 274 – 282.
- Moncada M. C., Moura S., Joao Melo M., et al.** Complexation of aluminum (III) by anthocyanins and synthetic flavylium salts A source for blue and purple color / Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 356. P. 51 – 61.
- Bernal F. A., Orduz-Diaz L. L., Coy-Barrera E., et al.** Exploitation of the complexation reaction of ortho-dihydroxylated anthocyanins with aluminum (III) for their quantitative spectrophotometric determination in edible sources / Food Chem. 2015. Vol. 185. P. 84 – 89.
- Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E.** Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants and wines by the pH-differential method: Collaborative study / J. AOAC Int. 2005. Vol. 88. N 5. P. 1269 – 1278.
- Мехузла Н. А.** Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. — М.: Пищевая пром-сть, 1993. — 318 с.
- Корулькин Д. Ю., Абилов Ж. А., Музычкина Р. А. и др.** Природные флавоноиды. — Новосибирск: Тео, 2007. — 232 с.
- Лапшова М. С., Дейнека В. И., Дейнека Л. А.** Исследование комплексов включения некоторых антоцианов с гидроксипропил-β-циклодекстрином / Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 139 – 146.
- Schreiber G. D., Swink A. M., Godsey T. D.** The chemical mechanism for  $Al^{3+}$  complexing with delphinidin: A model for the bluing of hydrangea sepals / J. Inorg. Biochem. 2010. Vol. 104. N 7. P. 732 – 739.
- Deineka L. A., Chulkov A. I., Deineka V. I., et al.** Anthocyanins of cherry fruit and related plants / Nauch. Vedom. 2011. N 9. P. 367 – 373 [in Russian].
- Anikina N. S., Konovets N. S.** Identification of high-quality wine materials and wines / Vinogradar. Vinod. Sb. Nauch. Tr. 2003. Special issue. P. 90 – 93 [in Russian].

for the bluing of hydrangea sepals / J. Inorg. Biochem. 2010. Vol. 104. N 7. P. 732 – 739.

- Дейнека Л. А., Чулков А. И., Дейнека В. И. и др.** Антоцианы плодов вишни и родственных растений / Научные ведомости. 2011. № 9. С. 367 – 373.
- Аникина Н. С., Коновец Н. С.** Идентификация сортовых виноматериалов и вин / Виноградарство и виноделие: сб. научн. тр. 2003. Спецвыпуск. С. 90 – 93.

## REFERENCES

- Ianova-Petropoulos V., Ricci A., Nedelkovski D., et al.** Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines / Food Chem. 2015. Vol. 171. P. 412 – 420.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al.** Classification of red wines using suitable markers coupled with multivariate statistic analysis / Food Chem. 2016. Vol. 192. P. 1015 – 1024.
- Lingua M. S., Fabani M. R., Wunderlin D. A., et al.** From grape to wine: changes in phenolic composition and its influence on antioxidant activity / Food Chem. 2016. Vol. 208. P. 228 – 238.
- Hosu A., Cristea V. M., Cimpoiu C.** Analysis of total phenolic, flavonoids, anthocyanins and tannins content in Romanian red wines: Prediction of antioxidant activities and classification of wines using artificial neural networks / Food Chem. 2014. Vol. 150. P. 113 – 118.
- Pisano P. L., Silva M. F., Olivieri A. C.** Anthocyanins as markers for the classification of Argentinean wines according to botanical and geographical origin. Chemometric modeling of liquid chromatography-mass spectrometry data / Food Chem. 2015. Vol. 175. P. 174 – 180.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al.** Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data / Food Control. 2016. Vol. 62. P. 1 – 9.
- Castaneda-Ovando A., Pacheco-Hernandez L., Paez-Hernandez E., et al.** Chemical studies of anthocyanins: A review / Food Chem. 2009. Vol. 113. P. 859 – 871.
- Buchweitz M., Brauch J., Carle R., et al.** Application of ferric anthocyanin chelates as natural blue food colorants in polysaccharide and gelatin based gels / Food Res. Int. 2013. Vol. 51. N 1. P. 274 – 282.
- Moncada M. C., Moura S., Joao Melo M., et al.** Complexation of aluminum (III) by anthocyanins and synthetic flavylium salts A source for blue and purple color / Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 356. P. 51 – 61.
- Bernal F. A., Orduz-Diaz L. L., Coy-Barrera E., et al.** Exploitation of the complexation reaction of ortho-dihydroxylated anthocyanins with aluminum (III) for their quantitative spectrophotometric determination in edible sources / Food Chem. 2015. Vol. 185. P. 84 – 89.
- Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E.** Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants and wines by the pH-differential method: Collaborative study / J. AOAC Int. 2005. Vol. 88. N 5. P. 1269 – 1278.
- Mekhuzla N. A.** Collection of international methods for the analysis and evaluation of wines and musts. — Moscow: Pishch. promyshl., 1993. — 318 p. [in Russian].
- Korul'kin D. Yu., Abilov Zh. A., Muzychkina R. A., et al.** Natural flavonoids. — Novosibirsk: Teo, 2007. — 232 p. [in Russian].
- Lapshova M. S., Deineka V. I., Deineka L. A.** Investigation of inclusion complexes of some anthocyanins with hydroxypropyl-β-cyclodextrin / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2014. N 4. P. 139 – 146 [in Russian].
- Schreiber G. D., Swink A. M., Godsey T. D.** The chemical mechanism for  $Al^{3+}$  complexing with delphinidin: A model for the bluing of hydrangea sepals / J. Inorg. Biochem. 2010. Vol. 104. N 7. P. 732 – 739.
- Deineka L. A., Chulkov A. I., Deineka V. I., et al.** Anthocyanins of cherry fruit and related plants / Nauch. Vedom. 2011. N 9. P. 367 – 373 [in Russian].
- Anikina N. S., Konovets N. S.** Identification of high-quality wine materials and wines / Vinogradar. Vinod. Sb. Nauch. Tr. 2003. Special issue. P. 90 – 93 [in Russian].