

УДК 663.813:634.11

ББК 42.355

3-99

*Зябкина Наталья Георгиевна, кандидат технических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии технологического факультета, Майкопского государственного технологического университета, т.: 8-918-422-55-40, раб. (8772) 52-33-58.*

*Шовгенова Сима Аслановна, ст. преподаватель кафедры бродильных производств и виноделия технологического университета, Майкопского государственного технологического университета, т.: 8-918-220-55-05, раб. (8772) 57-12-84.*

*Агеева Наталья Михайловна, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией стабилизации, химии и микробиологии вина Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства.*

### ПУТИ СИНТЕЗА ПАТУЛИНА И МЕХАНИЗМ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ В СОКЕ ЯБЛОК (рецензирована)

*Определена массовая концентрация микотоксинов патулина и афлатоксинов А и G в соке яблок в зависимости от типа их повреждения. Установлена более значительная концентрация патулина по сравнению с афлатоксинами и в яблоках, поврежденных плесневыми грибами. Предложен путь синтеза патулина и механизма его взаимодействия с аминокислотами.*

*Ключевые слова:* микотоксины, патулин, афлатоксины, аминокислоты, сок яблок, плодородное вино, механизм, химические свойства.

*Ziabkina Natalia Georgievna, Master of Science, Assistant Professor of general and inorganic chemistry department, technological faculty, Maykop State Technological University, home phone 53-49-0, mobile phone 8-918-422-55-40, work phone 52-33-58.*

*Shovgenova Sima Aslanovna, senior teaching instructor of ferment production and vine-growing department, technological faculty, Maykop State Technological University, home phone 55-26-68 mobile phone 8-918-220-55-05, work phone 57-12-84.*

*Ageeva Natalia Michailovna, Doctor of Science, the head of stabilization, chemistry and microbiology of wine laboratory of The North-Caucasus Research Institute of horticulture and viticulture.*

### THE METHODS OF PATULIN SYNTHESIS AND MECHANISM OF ITS INTERACTION WITH APPLE JUICE AMINO ACIDS

*Mass concentration of patulin micotoxins and aflatoxins A and G in apple juice correlated to type of their damage has been identified. It has been determined that mould-damaged apples tend to have more significant concentration of patulin in comparison with aflatoxins. The authors propose the method of patulin synthesis and the mechanism of its interaction with amino acids.*

*Keywords:* mycotoxins, patulin, aflatoxins, amino acids, apple juice, fruit wine, mechanism, chemical properties

Известно, что содержание микотоксинов - патулина и афлатоксинов А и G - важные показатели качества соков и плодовых вин, однако в настоящее время этот показатель недостаточно исследован.

В литературе имеются лишь противоречивые данные о концентрации микотоксинов в соке из плодов с различными повреждениями. Кроме того, отсутствуют объективные данные о роли вредителей садов в образовании микотоксинов.

Отсутствуют также четкие данные о пути и механизмах образования патулина и взаимодействия его с аминокислотами, а, следовательно, и роли в изменении качественных показателей вина.

В этой связи тема исследование путей синтеза и превращения микотоксинов является весьма актуальной проблемой.

Цель настоящей работы состояла в определении концентрации в соках и плодовых винах, приготовленных из яблок с различными типами повреждений, а также в исследовании путей синтеза микотоксина патулина и механизма его взаимодействия с аминокислотами.

Для достижения поставленной цели была определена массовая концентрация микотоксинов в соке яблок в зависимости от типа их повреждения. Контролем служили яблоки, неповрежденные вредителями и болезнями. Полученные данные представлены в виде таблицы 1.

Как видно из приведенных данных, в неповрежденных яблоках вредителями и болезнями микотоксины не обнаружены. В поврежденных яблоках концентрация их в зависимости от вида повреждения увеличивалась в следующей последовательности:

- яблоко, поврежденное механически;
- яблоко, поврежденное вредителями;
- яблоко, поврежденное плесневыми грибами.

Таблица 1. Массовая концентрация токсинов, в соке яблок в зависимости от типа повреждения яблок

Массовая концентрация токсинов мг/кг	Контроль	Яблоко поврежденное		
		механически	вредителями	плесневыми грибами
Патулин	нет	0,0018	0,0034	0,085
Афлатоксин А	нет	0,014	0,023	0,078
Афлатоксин В	нет	0,008	0,0016	0,026

Полученные данные показали также, что при любом виде повреждения яблок патулин был обнаружен в более значительных концентрациях, чем афлатоксины. В поврежденных плесневыми грибами яблоках его концентрация составила 0,085 мг/кг при норме не более 0,05 мг/кг (СанПин 2.3.2. 1078-01).

В связи с обнаружением токсинов возникают вопросы о механизме их образования в плодовых винах. По литературным данным афлатоксины продуцируются грибами *Aspergillus flavus* [1]. Патулин - грибами *Penicillium expansum* [2]. По одним литературным данным микотоксины синтезируются из довольно ограниченного числа продуктов основного метаболизма, таких, как ацетат, мевалонат, различными путями: конденсации, окисления, восстановления, алкилирования, циклизации. По другим литературным источникам существует также несколько путей биосинтеза микотоксинов [3]. Причем, как показали исследования с использованием ядерно-магнитного резонанса, биосинтез микотоксинов осуществляется также из простых по химическому строению промежуточных продуктов основного метаболизма, но других, таких, как органические кислоты и аминокислоты, в результате реакций конденсации, окисления, восстановления, алкилирования и циклизации [4].

Известно также, что биосинтез таких микотоксинов, как афлатоксины, ократоксины и патулин осуществляется поликетидным методом [4]. Этот путь является главным для биосинтеза самой большой группы микотоксинов. В его основе лежит линейная конденсация кофермента ацетил-С<sub>6</sub>А с тремя и более молекулами кофермента малонил-С<sub>6</sub>А с одновременным декарбоксилированием, но без обязательного восстановления промежуточных β-дикарбонильных соединений [4].

Однако, как уже указывалось выше, в литературе отсутствуют четкие данные о пути и механизме образования патулина и его роли в изменении качественных показателей вина, в том числе, и количества аминокислот. В этой связи нами предпринята попытка на основе анализа собственных и литературных данных оценить возможные пути синтеза патулина.

Патулин (другие названия - клаватин, клавицин, клавиформин, микоин С, мукоин, пеницидин) по химической природе является 4 - гидроксифуропираном (рис. 1).

Как видно из рисунка 1 патулин в своей структуре имеет 2 функциональные группы: гидроксильную и карбонильную, которые определяют его реакционную способность и химические свойства.

1. Гидроксильная группа - OH, подобно фенолам должна проявлять кислые свойства, но более явные, вследствие р-π-сопряжения электронной пары атома кислорода пиранового кольца.

2. Карбонильная >C = O, которая обладает отрицательным мезомерным эффектом (-M), вследствие чего на кислороде увеличивается частичный отрицательный заряд, а на углероде частичный положительный заряд, что обеспечивает, по-видимому, взаимодействие с аминокислотами.

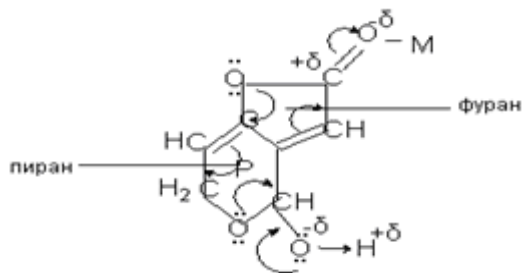


Рис. 1. Химическая структура патулина

В этой связи проанализируем реакционную способность патулина, исходя из его структуры.

Наличие двух электронных пар на атомах кислорода обеспечивает проявление основных свойств, то есть понижение кислотности растворов, в которых содержится патулин.

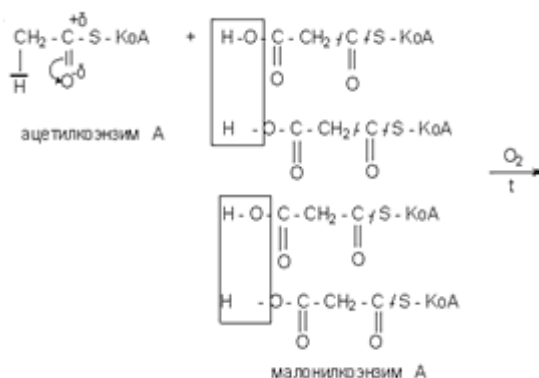
Возможный путь синтеза патулина приведен на рис. 2.

Реакционная способность и химические свойства патулина практически не изучены. Однако, как показали наши исследования, при его наличии в соке снижается концентрация аминокислот, следовательно, логично было предположить, что патулин вступает в реакцию с аминокислотами. По нашему мнению, возможен следующий механизм взаимодействия патулина с аминокислотами, который мы рассмотрели на примере аминокислот: треонин, аланин и серин. На рис. 3 показано взаимодействие патулина с треонином, вследствие чего ее концентрация уменьшается в 3 раза.

В этой реакции электронодонорный заместитель  $\text{CH}_3$ , вследствие положительного индуктивного эффекта увеличивает электронную плотность на атоме азота аминогруппы  $\text{NH}_2$ , что и приводит к высокой реакционной способности патулина и треонина.

Практически в 2 раза уменьшается концентрация аланина, принадлежащего к числу активных аминокислот плодовых вин. Схема взаимодействия патулина с аланином, раскрывающая возможные пути изменения качества вина при наличии плесневых грибов, приведена на рис. 4.

Снижение концентрации серина происходит, возможно, по электроно-акцепторному механизму, который показан на рис. 5.





Таким образом, представленные пути взаимодействия патулина с аминокислотами свидетельствуют о том, что его присутствие существенно изменяет концентрацию таких важных компонентов вин, как аминокислоты, снижая тем самым биологическую ценность продукта.

**Литература:**

1. Гугучкина Т.И. Теоретические исследования микотоксинов // Виноделие и вино-градарство. - 2003. №1. - С. 26.
2. Applebaum, R.S , Marth. E.N. *Mycopathologia*. 1981. V. 76. P. 103-114.
3. Продуцирование патулина плесенью *Penicillium expansum* в виноградном соке // *Sci. alim*. 1993. V. 13. №1. P. 149-154.
4. Tateo F., Bononi M . Исследование содержание охратоксина А в винах. Первые данные, касающиеся отбора проб красных вин из бутылок // *Bulletin O.I.V*. 2001. №849. V. 74. P. 772-782.