

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА И ПОДЛИННОСТИ НЕКОТОРЫХ ВИНОГРАДНЫХ СОКОВ

В. И. Дейнека<sup>1</sup>, И. П. Блинова<sup>1</sup>, С. Л. Макаревич<sup>2</sup>, Т. Е. Нужных<sup>1</sup>,  
Я. Ю. Саласина<sup>1</sup>, Л. А. Дейнека<sup>1</sup>, В. Ф. Селеменев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

<sup>2</sup>Белгородский филиал ФГБУ «ВНИИЗЖ»

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию: 12.08.2022 г.

**Аннотация.** Обращенно-фазовая ВЭЖХ была использована для определения качества виноградных соков трех торговых марок: «Добрый», «Я» и «SANTAL». Компоненты соков разделяли на колонке марки Symmetry C18 в градиентном режиме с использованием двух компонентов: растворов, содержащих 6 и 30 об. % ацетонитрила и 10 об.% муравьиной кислоты в воде. По обнаружению в соках 3-глюкозидов пяти основных антоцианидинов (дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина) и по отсутствию их 3,5-диглюкозидов установлено, что все три образца соков приготовлены из винограда вида *Vitis vinifera* с производными мальвидина и пеонидина в качестве основных компонентов. По характеристическим затянутым пикам, начинающимся около мертвого времени, сделан вывод о том, что во всех исследованных соках антоцианы в значительной мере превратились в полимерные формы вследствие хранения исходного материала и термической обработки сока. Сок марки «SANTAL» отличался от остальных образцов не только наибольшей концентрацией полимерных форм антоцианов, но и наибольшей площадью пиков пираноантоцианов, которые были дифференцированы по характеристическому гипсохромному сдвигу максимумов абсорбции соответствующих пиков. При этом вследствие высокой оптической плотности фона, обусловленного полимерными антоцианами, спектры поглощения пираноантоцианов (как и самих антоцианов) находили по разности спектров в максимуме абсорбции пика и после его окончания. И полимерные антоцианы и пираноантоцианы вносят вклад в суммарную антиоксидантную емкость соков, поэтому по методу Фолина-Чокальтеу и по гашению свободных радикалов дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) сок «SANTAL» уступает только соку марки «Я», но превосходит сок марки «Добрый». Отметим, что метод Фолина-Чокальтеу и метод по гашению радикалов ДФПГ показали близкие результаты при пересчете на кофейную кислоту. Наконец, для контроля подлинности соков были сопоставлены хроматограммы, записанные при 320 нм, позволяющие детектировать характеристические для винограда каftarовую и коутаровую кислоты при практически полном отсутствии хлоргеновой (5-кофеоилхинной) кислоты.

**Ключевые слова:** виноградный сок, обращенно-фазовая ВЭЖХ, антоцианы, фенольные кислоты, антиоксидантные свойства

Большинство известных к настоящему времени сортов винограда, выращиваемых не только в странах Средиземноморья, но и в других регионах мира для производства фруктов, соков и, главным образом, вина, классифицируются как *V. vinifera* L. subsp. *vinifera* (или *sativa*), получены из диких форм *V. vinifera* L. subsp. *sylvestris* (Gmelin) Hegi [1]. Но, к сожалению, успешное выращивание *V. vinifera* требует многочисленных фитосанитарных обработок

для борьбы с болезнями винограда на различных стадиях развития растения [2]. Другие виды винограда, например, из Северной Америки *V. rupestris*, *V. riparia* или *V. berlandieri*, используются в качестве селекционного подвоя из-за их устойчивости к патогенам виноградной лозы. В этом отношении наиболее эффективным оказался вид *V. labruska* L. – самый известный и распространенный вид американского винограда, с которым связаны многие сорта, включая Конкорд, Изабеллу и др. [3]. Скрещивание *V. vinifera* с другими видами проявляется в биосинтезе в плодах не только 3-глюкозидов маль-

© Дейнека В. И., Блинова И. П., Макаревич С. Л., Нужных Т. Е., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А., Селеменев В. Ф., 2022

видина и других антоцианидинов, но и 3,5-диглюкозидов этих же антоцианидинов [4]. Так, например, в РФ широко выращивается гибридный сорт винограда «Молдова», ставший главным столовым виноградом на рынке РФ [5].

Популярность фруктовых соков, в том числе и виноградного, определяется высокой питательной ценностью [6-8]. В этом отношении уместно вспомнить, что известный во всем мире «французский парадокс» связывают с культурой употребления сухого красного виноградного вина [9]. По поводу основной причины эффекта на организм человека существуют разночтения – эффект связывают с фенольными соединениями, такими как антоцианы [10] и/или ресвератрол [11]. Но в таком случае и виноградный сок должен приводить к тому же эффекту, что и изготовленное из него вино, поскольку в процессе приготовления красного вина неоткуда взяться росту концентрации ни антоцианов, ни ресвератрола. Во всем мире потребление виноградного сока увеличилось с 1.07 кг на человека в 1970 году до 2,1 кг в 2011 году [12], и в 2022 году предполагается годовой доход в сегменте виноградного сока 4.52 миллиарда долларов (<https://www.statista.com/>). При этом в Европе для производства виноградного сока используют сорта вида *V. vinifera*, тогда как в США – сок получают главным образом из винограда сорта Конкорд (*V. labruska*), а в Бразилии для этих целей используют как американские сорта *V. labruska*, так и межвидовые гибриды – Изабелла, Бордо и Конкорд [13]. Коммерческая значимость виноградного сока обусловила необходимость обнаружения фальсификации напитка [14].

Цель настоящей работы – оценка доступных на белгородском рынке виноградных соков по антоциановому комплексу и по антиоксидантным свойствам.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для перевода всех форм антоцианов во флавилиевую к 9 мл соков прибавляли 1 мл 1 М водного раствора HCl и полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 20 ч для последующего анализа методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Для определения антоцианов и фенольных кислот использовали хроматограф Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором. Для записи хроматограмм и использовали градиентные режимы с двумя компонентами – (А) 6 об. % ацетонитрила и 10 об. % муравьиной кислоты в воде; (Б) 30 об. % ацетонитрила и 10 об. % муравьиной кислоты в воде:

Режим 1. 0 мин – 0% Б, 20 мин – 100% Б; 21 мин – 0% Б; 30 мин – 0% Б.

Режим 2. 0 мин – 0% Б, 10 мин – 0% Б; 30 мин – 100% Б; 31 мин – 0% Б; 40 мин – 0% Б.

Хроматографическая колонка 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм с предколонкой 10×4.6 мм Kromasil 100-5C18. Хроматограммы записывали, хранили и обрабатывали с использованием ПО Agilent ChemStation, используя MS Excell и MS Paint.

Антиоксидантные свойства определяли по методу Фолина-Чокальтеу [15] и по гашению свободных радикалов дифенилпикрилгидразида [16].

Спектрофотометрические исследования выполняли на спектрофотометре Shimadzu UV 2550 в кварцевых кюветах используя рекомендации [17].

### Обсуждение результатов

Для определения качества виноградного сока или для установления фальсификации методом ВЭЖХ необходимо выбрать надежные маркеры подлинных растительных материалов.

Образец сока, приготовленный из плодов *V. vinifera*, должен содержать 3-глюкозиды (3Glu) пяти основных антоцианидинов – дельфинидина (Dp), цианидина (Cy), петунидина (Pt), пеонидина (Pn) и мальвидина (Mv). Также, обычно в меньших количествах к ним добавляются продукты их ацилирования уксусной и *para*-кумаровой кислотами, и, реже – кофейной кислотой [18]. Ацилирование сильно увеличивает липофильность антоцианов, поэтому хроматографический анализ выполняют в градиентном режиме [19]. Если сок приготовлен из гибридных виноградов, то к указанным выше 3-глюкозидам добавляются 3,5-диглюкозиды [18] и продукты их ацилирования.

Однако определение антоцианов не обеспечивает надежности установления отсутствия фальсификации, поскольку к виноградному соку могут быть добавлены и соки других фруктов, не содержащие антоцианов. Мы предлагаем параллельно исследовать фенольные кислоты, среди которых в плодах большинства видов *Vitis*, включая *V. vinifera* и *V. labrusca* (но не *V. rotundifolia*) основными являются кафтаровая (кофеоилвинная) и коутаровая (*para*-кумароилвинная) кислоты [20]. Комбинация кафтаровой и коутаровой кислот в растительных объектах встречается редко, тогда как изомерные хлорогеновые кислоты – значительно чаще – в том числе и в яблочном соке, как основной добавке при фальсификации виноградного сока [21]. Предложенный в настоящей работе вариант градиентного элюирования позволяет обнаружить обе указанные кислоты, рис. 1.

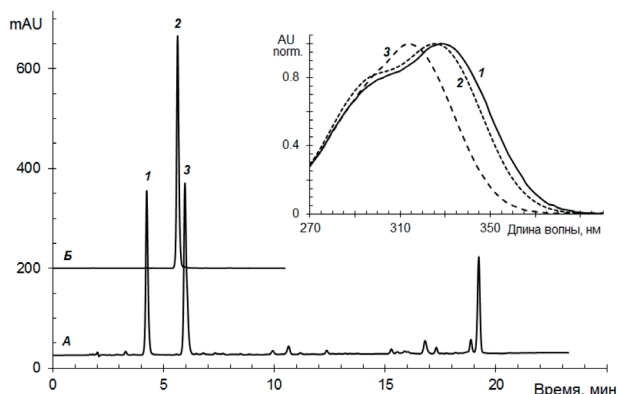


Рис. 1. Разделение кафтаровой (1) хлорогеновой (2) и коутаровой (3) кислот. Обозначения: А – хроматограмма экстракта кожуры плодов *V. vinifera*, Б – хроматограмма раствора хлорогеновой (5-кофеоилхинной) кислоты. Хроматограммы записаны при длине волны 320 нм. Градиент 1.

При этом хлорогеновая кислота (основная фенольная кислота яблок и получаемого из них сока [22]) отделяется от этих кислот; и все три кислоты могут быть дифференцированы по параметрам УФ-спектров, записанных в кювете детектора (вставка на рис. 1). Это позволяет легко обнаружить добавки яблочного сока к виноградному.

#### Виноградный сок марки *Добрый*

Хроматограммы виноградного сока записывали после добавления 10 мл 1 М раствора HCl к 90 мл сока с выдерживанием полученного раствора вне доступа прямого солнечного света в течение не менее 20 ч. Такая выдержка позволяет перейти во флавилиевую остальных формам антоцианов, существовавшим в исходном соке. Во всемирно признанной методике дифференциальной спектрофотометрии почему-то ограничиваются выдержкой образца в течение не более 40 мин [17]. Однако при такой выдержке оптическая плотность возрастает не более чем на 2 %, тогда как за 20 ч рост составляет примерно на 16%. Дело в том, что в исходном соке при pH около 3.3 антоцианы существуют не только во флавилиевой (окрашенной) форме, но и в неокрашенных или слабо окрашенных формах: псевдооснования, *цис*-халконной и *транс*-халконной [23]. При подкислении псевдооснование и *цис*-халконная форма очень быстро превращаются во флавилиевую форму, но самой медленной стадией является переход *транс*-халконной в *цис*-халконную.

На рис. 2 показана хроматограмма подкисленного образца сока «Добрый», записанная при 320 (А) нм и 526 (Б<sub>1</sub>) нм после указанной выше выдержки. На рис. 2 приведена также хроматограм-

ма исходного сока (Б<sub>2</sub>), записанная при 526 нм, на которой высоты пиков антоцианов существенно меньше, чем для подкисленного варианта.

В целом, на хроматограмме Б<sub>1</sub> обнаружены пики 3-глюкозидов от дельфинидина до мальвидина (пики 1 – 5), включая мальвидин-3-(*пара*-кумароилглюкозид (пик 6), что указывает на приготовление сока из плодов вида *V. vinifera*. Кроме того, около мертвого времени появляется группа пиков с сильно размытым тылом, характерная для полимерных форм антоцианов, которая осложняет количественное определение мономерных антоцианов на фоне полимерных [24].

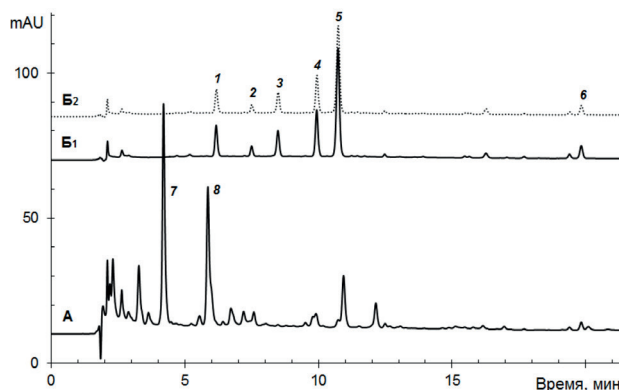


Рис. 2. Разделение фенольных соединений (хроматограмма А, записанная при 320 нм) и антоцианов (хроматограммы Б, записанные при 526 нм) подкисленного и выдержанного 20 ч сока (Б<sub>1</sub>) и не подкисленного исходного сока (Б<sub>2</sub>) марки «Добрый». Обозначения: 1 – Dp3Glu; 2 – Cy3Glu; 3 – Pt3Glu; 4 – Pn3Glu; 5 – Mv3Glu; 6 – Mv3(CoumGlu); 7 – кафтаровая кислота; 8 – коутаровая кислота. Градиент 1.

Маленький пик перед пиком 8 на хроматограмме А не является пиком хлорогеновой кислоты по электронному спектру поглощения, т.е. фальсификация яблочным соком отсутствует.

Антиоксидантные свойства в пересчете на кофейную кислоту оказались равными 0.00238 и 0.00242 моль/л по методу Фолина-Чокальтеу и по гашению ДФПГ, соответственно.

#### Виноградный сок марки *Я*

Хроматограммы этого виноградного сока записывали так же, как и предыдущего. При этом были получены хроматографические профили соков, представленные на рис. 3.

Хроматограммы свидетельствуют о том, что и эта марка сока приготовлена из плодов винограда вида *V. vinifera*, поскольку основные пики соответствуют 3-глюкозидам пяти основных для винограда

антоцианидинов с преобладанием Mv3Glu и Pn3Glu. Отметим, что площади этих пиков примерно вдвое превышают площади таких же пиков на хроматограмме виноградного сока марки «Добрый»; при этом и концентрация полимерных антоцианов, на что указывает большое отклонение сигналов от стартовой базовой линии, в соке марки «Я» существенно больше. Следовательно, сок марки «Я» примерно вдвое более концентрированный по антоцианам по сравнению с соком марки «Добрый».

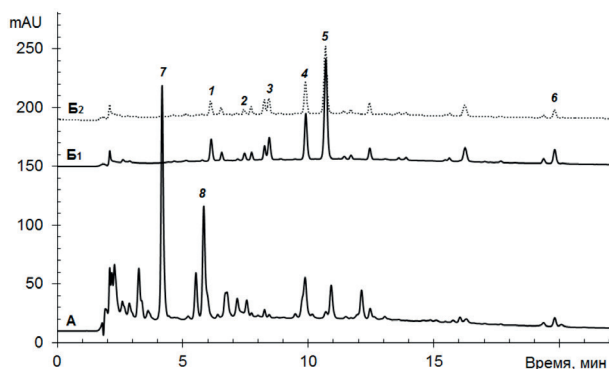


Рис. 3. Разделение фенольных соединений (хроматограмма А, записанная при 320 нм) и антоцианов (хроматограммы Б, записанные при 526 нм) подкисленного и выдержанного 20 ч сока (Б1) и не подкисленного исходного сока (Б2) марки «Я». Обозначения: 1 – Dp3Glu; 2 – Cy3Glu; 3 – Pt3Glu; 4 – Pn3Glu; 5 – Mv3Glu; 6 – Mv3(CoumGlu); 7 – кафтаровая кислота; 8 – коутаровая кислота. Градиент 1.

Появившиеся на хроматограмме новые небольшие пики между пиками Cy3Glu и Pt3Glu не относятся (судя по электронным спектрам поглощения и по отсутствию характеристического уширения пиков, рис. 4) к 3,5-диглюкозидам. Следовательно, этот экспериментальный факт подтверждает негибридное происхождение винограда, использованного для приготовления сока марки «Я».

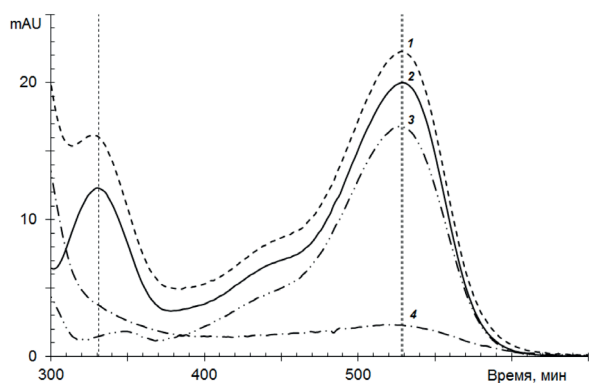


Рис. 4. Разностные электронные спектры поглощения пика 3а (2) и пика 5 (3) на рис. 3 и спектры, использованные для расчета спектра пика 3а (1) и (4)

К сожалению, использование спектров, записанных в кювете детектора, может привести к ошибочным выводам вследствие их наложения на спектры полимерных антоцианов, существенно поднимающих уровень сигнала на протяжении длительного времени от старта хроматограммы. Для более корректного анализа в работе предложено использование разностных спектров – между спектром вещества в максимуме пика и спектром фона у начала (или в конце) пика, рис. 4.

Батохромное смещение максимума абсорбции в разностном спектре пика 3а относительно спектра пика Mv3Glu (с наиболее длинноволновым спектром среди всех 3-глюкозидов) от 528 до 529 нм является свидетельством о полимерном характере соответствующего сорбата. Это также подчеркивается дополнительной полосой поглощения с максимумом поглощения около 330 нм.

При этом сок марки «Я» проявил наивысшие антиоксидантные свойства в пересчете на кофейную кислоту – 0.0068 и 0.0052 моль/л по методу Фолина-Чокальтеу и по гашению ДФПГ, соответственно.

#### Виноградный сок марки Santal

Исследования показали, что этот образец сока содержит экстракт плодов винограда с наибольшей среди исследованных образцов степенью превращения исходного сока. Для записи хроматограмм в этом случае использовали иной вариант градиентного элюирования, на первом этапе которого используется изократический режим, а затем добавляется градиентный, рис. 5.

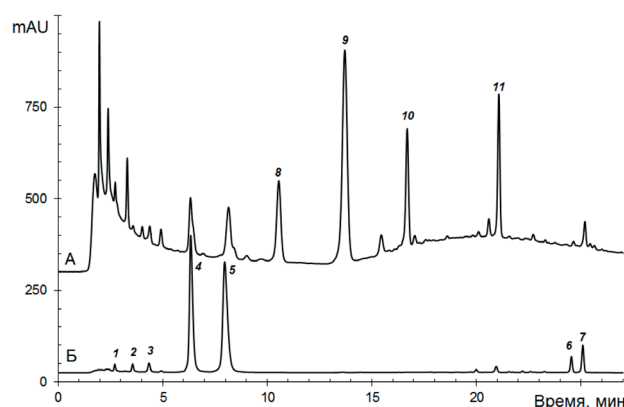


Рис. 5. Разделение антоцианов подкисленного и выдержанного 20 ч сока (А) марки «Santal» и экстракта плодов бескосточкового винограда *V. vinifera* (Б). Обозначения: 1 – Dp3Glu; 2 – Cy3Glu; 3 – Pt3Glu; 4 – Pn3Glu; 5 – Mv3Glu; 6 – Pn3(CoumGlu); 7 – Mv3(CoumGlu); 8-11 – пираноантоцианы. Градиент 2.



На хроматограмме сока марки «Santal» наблюдается большой затянутый пик, начинающийся в мертвом времени колонки с постепенно уменьшающейся интенсивностью до начала градиента. И после окончания изократического участка в образце остается большое содержание полимерных антоцианов, проявляющееся в характерном для градиентного режима выпуклом изменении нулевой линии, рис. 5. При этом на исходные 3-глюкозиды пяти антоцианидинов приходится лишь незначительная доля суммарного поглощения света.

Кроме того, на хроматограмме появляются пики, отсутствовавшие на хроматограммах двух предыдущих марок соков. Их электронные спектры поглощения, которые могут быть получены только выше предложенным разностным способом, представлены на рис. 6.

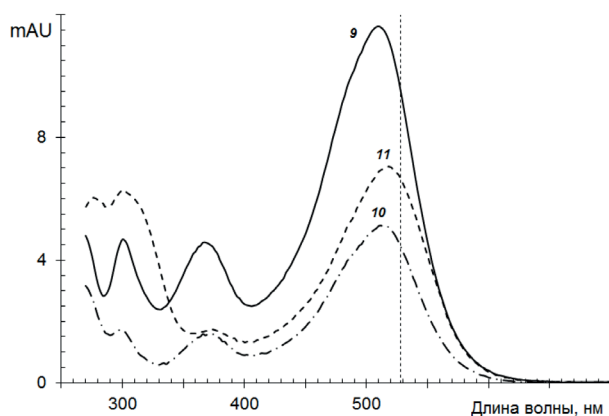


Рис. 6. Разностные электронные спектры поглощения пираноантоцианов на рис. 5. Номера спектров соответствуют номерам пиков.

Гипсохромный сдвиг максимума абсорбции по сравнению с 528 нм указывает на то, что появившиеся пики – пираноантоцианы. Это первый образец, относящийся к виноградному соку, исследованный в нашей лаборатории с таким большим содержанием пираноантоцианов.

Несмотря на высокое количество продуктов превращения исходных мономерных антоцианов сок марки «SANTAL» проявил достаточно высокие антиоксидантные свойства в пересчете на кофейную кислоту – 0.0036 и 0.0034 моль/л по методу Фолина-Чокальтеу и по гашению ДФПГ, соответственно.

Таким образом, все три марки виноградных соков, исследованные в настоящей работе, были приготовлены из соков виноградов *V. vinifera*. Основное различие между соками марок «Добрый», «Я» и «Santal» состоит в продуктах превращений антоцианов в процессах хранения и технологической переработки исходного растительного материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Виноградные соки марок «Добрый», «Я» и «SANTAL» приготовлены из натурального винограда вида *Vitis vinifera*. Различие между соками состоит в неодинаковой степени превращения мономерных антоцианов в полимерные формы и (для сока марки «SANTAL») в пираноантоцианы. При этом и полимерные формы и пираноантоцианы обладают антиоксидантными свойствами, обеспечивая высокое качество напитку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terral J.-F., Tabard E., Bouby L., Ivorra S., Pastor T., Figueiral I., Picq S., Chevance J.-B., Jung C., Fabre L.2, Tardy C., Compan M., Bacilieri R., Lacombe T., This P. // *Annals of Botany*. 2010. Vol. 105, pp. 443-455.
2. Roviello V., Caruso U., Dal Poggetto G., Naviglio D. // *Sustainability*. 2021. Vol. 13, 12472.
3. Celik H., Kose B., Cangı R. // *Hort. Sci. (Prague)*. 2008. Vol. 35, pp. 162-170.
4. He F., Liang N.N., Mu L., Pan Q.-H., Wang J., Reeves M.J., Duan C.-Q. // *Molecules*. 2012. Vol. 17, pp. 1571-1601.
5. Магомедов Г.Г., Магомедова У.С. // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2015. Т. 17. № 5. С. 138-142.
6. Bhardwaj R.L., Nandal U., Pal A., Jain S. // *Fruits*. 2014. Vol. 69, pp. 391-412.
7. Bendaali Y., Vaquero C., González C., Morata A. // *Food Sci. Nutr*. 2022. Vol. 10, pp. 1768-1779.
8. Иванова Н.Н., Хомич Л.М., Перова И.Б., Эллер К.И. // *Вопросы питания*. 2018. Т. 87. № 6. С. 95-105.
9. Ferrières J. // *Heart*. 2004. Vol. 90, pp. 107-111.
10. Cerletti C., De Curtis A., Bracone F., Digesù C., Morganti A.G., Iacoviello L., de Gaetano G., Donati M.B. // *Br. J. Clin. Pharmacol*. 2017. Vol. 83, pp. 103-106.
11. Catalgol B., Batirel S., Taga Y., Ozer N.K. // *Frontiers in Pharmacology*. 2012. Vol. 3, 141.
12. Muche B.M., Speers R.A., Rupasinghe H.P.V. // *Frontiers in Nutrition*. 2018. Vol. 5, 100.
13. Cosme F., Pinto T., Vilela A. // *Beverages*. 2018. Vol. 4, 22.
14. Borges E.M., Volmer D.A., Brandelero E., Neves Gelinski J.M.L., Gallimberti M., Barbosa Jr. F. // *Food Anal. Methods*. 2016. Vol. 9, pp. 362-369.
15. Blainski A., Lopes G.C., Palazzo de Mello J.C. // *Molecules*. 2013. Vol.18, pp. 6852-6865
16. Kedare S.B., Singh R.P. // *J. Food Sci. Technol*. 2011. Vol. 48, pp. 412-422 17.
17. Giusti M.M.; Wrolstad R.E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible

spectroscopy // Curr. Protoc. Food Anal. Chem. 2001. Unit F.1.2.

18. He F., Mu L., Yan G.-L., Liang N.-N., Pan Q.-H., Wang J., Reeves M.J., Duan C.-Q. Biosynthesis of Anthocyanins and Their Regulation in Colored Grapes // *Molecules*. 2010. 15. 9057-9091

19. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Дейнека Л.А., Блинова И.П. // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 612-618.

20. Singleton V.L., Zaya J., Trousdale E.K. // *Phytochem*. 1986. Vol. 25. pp. 2127-2133.

21. Oliveira B.G., Tosato F., Folli G.S., de Leite J.A., Ventura J.A., Endringer D.C., Filgueiras P.R., Romão W. // *Microchem. J.* 2019. Vol. 149, 104033.

22. Delage E., Bohuon G., Baron A., Drilleau J.-F. // *J. Chromatogr.* 1991. Vol. 555. Pp. 125-136.

23. Dangles O., Fenger J.-A. // *Molecules*. 2018. Vol. 23, 1970.

24. Дейнека Л.А., Сидоров А.Н., Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Блинова И.П. // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75. № 6. С. 510-515.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет*

*Дейнека В. И., д.х.н., профессор кафедры общей химии*

*E-mail: deineka@bsu.edu.ru*

*Belgorod state national research University*

*Deineka Viktor I. – PhD., DSci., Full Professor; Department of General Chemistry*

*E-mail: deineka@bsu.edu.ru*

*Блинова И. П., к.х.н., доцент кафедры общей химии*

*E-mail: blinova@bsu.edu.ru*

*Blinova I. P., PhD., Associate Professor; Dept. of General Chemistry*

*E-mail: bli-nova@bsu.edu.ru*

*Нужных, Т. Е., аспирант*

*Nuzhnykch T.E., postgraduate student*

*Саласина Я. Ю., к.х.н., старший преподаватель*

*E-mail: salasina@bsu.edu.ru*

*Salasina Ya. Yu., PhD., senior lecturer*

*E-mail: salasina@bsu.edu.ru*

*Дейнека Л. А., к.х.н., доцент кафедры общей химии*

*E-mail: deyneka@bsu.edu.ru*

*Deineka L. A., Associate Professor; Dept. of General Chemistry*

*E-mail: deyneka@bsu.edu.ru*

*ФГБУ «Белгородская межобластная ветеринарная лаборатория»*

*Макаревич С. Л., Инженер - химик II категории*

*E-mail: sergmazay@yandex.ru*

*FSBI "Belgorod Interregional Veterinary Laboratory"*

*Makarevich S. L., Chemical engineer category II*

*E-mail: sergmazay@yandex.ru*

*Воронежский государственный университет*

*Селеменев В. Ф., д.х.н., проф. каф. аналитической химии*

*E-mail: common@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University*

*Selemenev V. F., PhD., DSci., Full Professor; Dept. of Analytical Chemistry*

*E-mail: common@chem.vsu.ru*

## EVALUATION OF THE QUALITY AND AUTHENTICITY OF SOME GRAPE JUICES

**V. I. Deineka<sup>1</sup>, I. P. Blinova<sup>1</sup>, S. L. Makarevich<sup>2</sup>, T. E. Nuzhnyh<sup>1</sup>,  
Ya. Yu. Salasina<sup>1</sup>, L. A. Deineka<sup>1</sup>, V. F. Selemenev<sup>3</sup>**

*<sup>1</sup>Belgorod State National Research University*

*<sup>2</sup>Belgorod branch of VNIIZH*

*<sup>3</sup>Voronezh State University*

**Abstract.** Reverse-phase HPLC was used to determine the quality and authenticity of grape juices of three brands: "Dobry", "Ya" and "SANTAL". The juice components were separated on a Symmetry C18

column in a gradient mode using two components: solutions containing 6 and 30 vol. % acetonitrile and 10 vol.% formic acid in water. According to the detection of five main anthocyanidin (delphinidin, cyanidin, petunidin, peonidin and malvidin) 3-glucosides in juices and the absence of their 3,5-diglucosides, it was concluded that all three juice samples were prepared from *Vitis vinifera* grapes with malvidin and peonidin derivatives as the main components. According to the characteristic prolonged peaks starting around dead time, it is concluded that in all the studied juices, anthocyanins have largely turned into polymer forms due to storage of the starting material and heat treatment of the juice. The juice of the brand "SANTAL" differed from other samples not only by the highest concentration of polymer forms of anthocyanins, but also by the largest area of peaks of pyranoanthocyanins, which were differentiated by the characteristic hypsochromic shift of the absorption maxima of the corresponding peaks. At the same time, due to the high optical density of the background caused by polymer anthocyanins, the absorption spectra of pyranoanthocyanins (as well as the anthocyanins themselves) were found by the difference in the spectra at the peak absorption maximum and after its end. Both polymer anthocyanins and pyranoanthocyanins contribute to the total antioxidant capacity of juices, therefore, according to the Folin-Chocalteu method and the quenching of free radicals of diphenylpicrylhydrazyl (DPH), SANTAL juice is second only to the juice of the "Ya" brand, but surpasses the juice of the "Dobry" brand. It should be noted that the Folin-Chocalteu method and the method for quenching DPPH radicals showed similar results when expressed as caffeic acid equivalent. Finally, to control the authenticity of the juices, chromatograms recorded at 320 nm were compared, allowing the detection of caftaric and coumaric acids characteristic of grapes in the almost complete absence of chlorogenic (5-caffeoylquinic) acid.

**Keywords:** grape juice, reverse-phase HPLC, anthocyanins, phenolic acids, antioxidant properties

## REFERENCES

1. Terral J.-F., Tabard E., Bouby L., Ivorra S., Pastor T., Figueiral I., Picq S., Chevance J.-B., Jung C., Fabre L., Tardy C., Compan M., Bacilieri R., Lacombe T., This P., *Annals of Botany*, 2010, Vol. 105, pp. 443-455.
2. Roviello V., Caruso U., Dal Poggetto G., Naviglio D., *Sustainability*, 2021, Vol. 13, 12472.
3. Celik H., Kose B., Cangi R., *Hort. Sci. (Prague)*, 35, 2008 (4): 162-170.
4. He F., Liang N.N., Mu L., Pan Q.-H., Wang J., Reeves M.J., Duan C.-Q., *Molecules*, 2012, Vol. 17, pp. 1571-1601
5. Magomedov G.G., Magomedova U.S. // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk*, tom 17, №5, 2015. S. 138-142.
6. Bhardwaj R.L., Nandal U., Pal A., Jain S., *Fruits*, 2014, vol. 69, pp. 391-412.
7. Bendaali Y., Vaquero C., González C., Morata A., *Food Sci. Nutr.*, 2022, Vol. 10, pp. 1768-1779.
8. Ivanova N.N., Homich L.M., Perova I.B., Eller K.I., *Voprosy pitaniya*. Tom 87, № 6, 2018. C. 95-105.
9. Ferrières J., *Heart*, 2004 Vol. 90, pp. 107-111.
10. Cerletti C., De Curtis A., Bracone F., Digesù C., Morganti A.G., Iacoviello L., de Gaetano G., Donati M.B., *Br. J. Clin. Pharmacol.*, 2017, Vol. 83, pp. 103-106.
11. Catalgol B., Batirel S., Taga Y., Ozer N.K., *Frontiers in Pharmacology*, 2012, Vol. 3, 141.
12. Muche B.M., Speers R.A., Rupasinghe H.P.V., *Frontiers in Nutrition*, 2018, Vol. 5, 100.
13. Cosme F., Pinto T., Vilela A., *Beverages*, 2018, Vol. 4, 22.
14. Borges E.M., Volmer D.A., Brandelero E., Neves Gelinski J.M.L., Gallimberti M., Barbosa Jr. F., *Food Anal. Methods*, 2016, Vol. 9 pp. 362-369.
15. Blainski A., Lopes G.C., Palazzo de Mello J.C. // *Molecules*, 2013, Vol. 18, pp. 6852-6865.
16. Kedare S.B., Singh R.P. *J. Food Sci. Technol.*, 2011, Vol. 48, pp. 412-422
17. Giusti M.M., Wrolstad R.E., *Curr. Protoc. Food Anal. Chem.*, 2001, Unit F.1.2.
18. He F., Mu L., Yan G.-L., Liang N.-N., Pan Q.-H., Wang J., Reeves M.J., Duan C.-Q., *Molecules*, 2010, Vol. 15, p. 9057-9091.
19. Deineka V.I., Kul'chenko Ya.Yu., Deineka L.A., Blinova I.P., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, Vol. 95, No. 4, pp. 799-805.
20. Singleton V.L., Zaya J., Trousdale E.K., *Phytochemistry*, 1986, Vol. 25, No. 9, pp. 2127-2133.
21. Oliveira B.G., Tosato F., Folli G.S., de Leite J.A., Ventura J.A., Endringer D.C., Filgueiras P.R., Romão W., *Microchem. J.*, 2019, Vol. 149, 104033.
22. Delage E., Bohuon G., Baron A., Drilleau J.-F., *J. Chromatogr.*, 1991, Vol. 555, pp. 125-136.
23. Dangles O., Fenger J.-A., *Molecules*, 2018, Vol. 23, 1970.
24. Deineka L.A., Sidorov A.N., Deineka V.I., Kul'chenko Ya.Yu., Blinova I.P., *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, Vol. 75, No. 6, pp. 754-758.