

УДК 543.61 + 663.253

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И КАЧЕСТВА ВИН

© 2024 г. З. А. Темердашев^{а, *}, А. Г. Абакумов^а, О. Н. Шелудько^б, Ю. Ф. Якуба^б, Т. Г. Цюпко^а

^а Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,
ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия

^б Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия
ул. 40-летия Победы, 39, 350040 Краснодар, Россия

* E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Представлен обзор литературы и нормативных документов по идентификации и определению органических соединений, формирующих компонентный состав и потребительские свойства вин. Отмечено, что возможности, информативность и универсальность современных хроматографических методов в сочетании с математическим обеспечением значительно повысили степень автоматизации и достоверность получения данных по идентификации и определению широкого спектра компонентов в вине. Обсуждаются условия определения высоких и низких концентраций органических соединений, входящих в компонентный состав и обуславливающих качественные и региональные характеристики вин. Для решения задач идентификации и определения компонентов, ответственных за достоинства и недостатки винодельческой продукции, наибольшее применение находят различные методы газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии, обеспечивающие достоверное определение относительно летучих компонентов. Нелетучие компоненты вин определяют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными способами детектирования, а также высокоэффективного капиллярного электрофореза. Проанализированы основные подходы к установлению профиля и региональной принадлежности вин по компонентному составу, сочетающие возможности современных аналитических методов с методами статистического анализа, — множественный регрессионный анализ, общие линейные модели, многомерное шкалирование, ковариационный и канонический анализ, методы классификации и машинного обучения, нейронные сети. Продемонстрированы примеры их использования на практике.

Ключевые слова: вина, компонентный состав, качество, региональная принадлежность, методы статистического анализа.

DOI: 10.31857/S0044450224100014, EDN: TFXUJH

Площадь виноградников в мире с 2017 г. стала относительно стабильной и оценивается в 7.3 млн га, из которых 80% приходится на технические сорта винограда, применяемые в виноделии [1]. В 2022 г. мировое производство вина оценивалось в 260 млн гл, производство винодельческой продукции в Российской Федерации составляло 6.5 млн гл. Мировое потребление вина, согласно информации Международной организации по виноградарству и виноделию (МОВВ), оценивается в 236 млн гл, в России — 10.5 млн гл и составляет 4% от мирового объема. Производство вина в России способно удовлетворить спрос

потребителей на 60%, но российское виноделие сталкивается на внутреннем рынке страны с достаточно жесткой конкуренцией экспортеров. Основопологающей составляющей запаса конкурентоспособности является стабильное качество вина независимо от внешней среды, включая колебания климатических условий года урожая. МОВВ в 2023 г. актуализировала сборник международных методов анализа вина и суслу, который играет важную роль в гармонизации методов анализа, регламентирует различные приемы, подходы к анализу испытуемых образцов [2]. Многие выращивающие виноград страны, в том числе

Российская Федерация, включили методы анализа вина и суслу МОВВ в перечень национальных стандартов. Аналитический контроль качества вина в Российской Федерации обеспечивается официальными нормативными документами, во многом гармонизированными с директивами МОВВ, а с 2022 г. действует ГОСТ Р 59570-2021, распространяющийся на винодельческую продукцию из винограда *Vitis vinifera* L. и гибридов, полученных скрещиванием сортов *Vitis vinifera* L. с сортами винограда других видов рода *Vitis* [3].

Предложить единый подход к оценке качества виноградного сырья и готовых вин весьма проблематично, на их типичность и индивидуальность влияет множество факторов — регион возделывания, климатические условия, время и способ уборки винограда, способы ферментации, технологические обработки, выдержка в бутылке или контакт с древесиной дуба. Аутентичность пищевых продуктов, особенно продуктов с добавленной стоимостью (вино, оливковое масло и др.), была и остается одной из наиболее важных проблем, с которыми сталкиваются и потребители, и ученые. Процедура анализа вин предусматривает использование различных схем подготовки проб и детектирование различными методами анализа. Авторы работы [4] сформулировали основные требования к оценке подлинности и качества вина, включающие применение современных методов анализа, которые совместно с методами многомерного анализа будут способствовать обнаружению фальсификаций вина.

Химический состав винограда и изготавливаемой из него винодельческой продукции, примеры установления натуральных и фальсифицированных вин, подходов к комплексной идентификации и создания системы оценки качества винодельческой продукции по элементному составу обсуждены в обзоре [5]. Проанализированы основные подходы к установлению региональной принадлежности вин, включающие достижения современных аналитических приборов с передовыми методическими разработками и возможностями методов математического моделирования, продемонстрированы примеры их использования на практике.

Для контроля органического компонентного состава виноградного сырья и винодельческой продукции аналитики чаще всего используют хроматографические методы [6–8]. Достижимая информативность и универсальность этих методов, гибридных аппаратных решений с современным программным обеспечением позволяют повысить степень автоматизации процесса анализа и достоверность полученных данных [9]. Отметим также, что для оценки содержания нормируемых веществ в вине Международный кодекс энологиче-

ской практики предусматривает преимущественно хроматографические методы анализа [10, 11].

Сложность анализа вин обусловлена многими факторами — агротехникой, типом почвы, сортом винограда, необходимостью контроля применяемых технологий переработки и составов вспомогательных материалов [12, 13]. В сельскохозяйственном обороте виноградарства находятся более 4000 сортов винограда, большинство из которых используется для промышленного виноделия и составляет довольно широкий спектр компонентов — более 1000 веществ с концентрациями от нг/л до г/л.

В настоящем обзоре обсуждаются вопросы идентификации и определения входящих в компонентный состав вин органических соединений, формирующих их основные потребительские (аромат и вкус) свойства. Проанализированы основные подходы к установлению защищенного наименования происхождения и региональной принадлежности вин по компонентному составу, сочетающие возможности современных аналитических методов с методами статистического анализа, продемонстрированы примеры их использования на практике.

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА WIN

Летучие органические соединения. Вкусовые и ароматические свойства вина во многом формируются летучими органическими соединениями (ЛОС) [14]. В состав ЛОС входят спирты, альдегиды предельного ряда, эфирные соединения, кислоты (от C_2 до C_{12}), терпены и карбонильные соединения.

Спирты в вине образуются в результате декарбоксилирования/дезаминирования аминокислот (65%) и сахаров (35%) при выдержке вина [15], их содержание зависит от штамма дрожжей, температуры брожения, pH суслу, аэрации, сорта и зрелости ягод винограда [16]. В продукции виноделия этиловый спирт содержится в пределах 10–15 об. % [17]. Концентрация остальных спиртов в вине колеблется от 300 до 600 мг/л, из которых доля изоамилового спирта обычно составляет более 50% [18]. Изомерные спирты обладают более приятным запахом, чем спирты нормального строения, а вторичные спирты имеют более слабый запах [19]. Бутиловый, амиловый и гексиловый спирты придают вину типичный сивушный запах и жгучий вкус [20]. Изоамиловый и фенилэтиловый спирты повышают интенсивность запаха, влияя на аромат вина, и придают цветочные, медовые и фруктовые ноты [14, 20]. В винах присутствуют и другие многоатомные спирты — глицерин, 2,3-бутандиол, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль

и их ацетатные эфиры в незначительных количествах. Евросоюз нормирует содержание 1,2-пропиленагликоля в сухих, полусухих, полусладких и сладких винах на уровне не более 150 мг/л, в шампанских — 300 мг/л [21].

Карбонильные соединения в вине представлены альдегидами и кетонами. Альдегиды предельного ряда — компоненты вторичных продуктов спиртового брожения — придают вину резкий аромат, привкус и горечь [18]. Предельные альдегиды — изомасляный, изовалериановый, капроновый и каприновый — формируют аромат вин [22]. Акролеин и кротоновый альдегид создают неприятный запах и жгучий вкус вин. Постоянный компонент вина — фурфурол до 30 мг/л придает приятный аромат ржаного хлеба, большие его концентрации приводят к неприятным тонам во вкусе [23]. На ацетальдегид (этаналь) приходится 85–90% от суммы всех альдегидов [24], в вине присутствуют также продукты его конденсации — диацетил и ацетоин [25]. Содержание последних характеризует качество исходного сырья для получения вина, их избыток свидетельствует о низком качестве виноградного сусла [25]. Кетоны образуются при окислении липидов и ферментации, внося небольшой вклад в аромат вина из-за высокого порога чувствительности. Содержание диацетала от 5 до 7 мг/л придает неприятный привкус и маслянистый молочный запах вину, а от 1 до 4 мг/л может придать желаемый маслянистый или ирисочный аромат [15].

Эфирные соединения способствуют получению вин с фруктовыми и/или цветочными ароматами и образуются в период брожения. Они представляют собой наиболее важные ферментативные ароматические соединения, влияющие на вкус [14, 26]. Этиловые эфиры карбоновых кислот с короткой и средней длиной цепи (C_2 – C_{10}) и ацетаты спиртов с короткой цепью (C_4 – C_6) обнаруживаются в вине в концентрациях, превышающих их порог чувствительности (несколько мкг/л) [27].

Кислоты (от C_2 до C_{12}) образуются при винном брожении в концентрациях от 500 до 1000 мг/л [28]. Уксусная кислота составляет более 90% от общего содержания летучих кислот, отвечает за уксусоподобный запах и отрицательно влияет на качество вина при концентрациях выше 0.7–1.1 г/л [29]. Винная, яблочная, лимонная, янтарная, капроновая, каприловая и каприновая кислоты являются также распространенными компонентами вина и, как правило, ухудшают его органолептические свойства [30, 31].

Терпены отвечают за фруктовый и цветочный аромат, уровни их содержания в винограде и вине зависят от сорта винограда, зрелости ягод, географического региона и метода виноделия [32, 33]. Могут встречаться в виде углеводов (α -терпенин), спиртов (линалоол), альде-

гидов (линалал), кетонов (геранилацетон) и/или сложных эфиров (геранилацетат). Сесквитерпеновые соединения в винах (α -кадиол, γ -эвдесмол, фарнезол, неролидол) ассоциируются с древесными, пряными, сладкими, цветочными, и свежими запахами [34].

Основной источник *летучих фенолов* — микробиологическая трансформация дрожжами из гидроксикоричных кислот вина [26]. Низкие содержания летучих фенолов придают молодым красным винам особенный характер выдержки, передавая ароматные ноты специй, дыма и кожи [35].

Нелетучие органические соединения. В нелетучий профиль вин по органическим соединениям входят полифенолы, органические кислоты, аминокислоты и биогенные амины, отвечающие в основном за вкусовые характеристики, кроме того, нелетучая винная матрица влияет на интенсивность одорантов [36].

Полифенолы важные компоненты винограда и вина, влияющие на цвет, терпкость и горечь, участвуют в окислении, во взаимодействии белков и процессах старения вина [37]. Флавоноиды — наиболее важная группа полифенолов в винах — состоят из флавонолов, флаванолов, флавонов, халконов, дубильных веществ и антоцианидинов [38]. Флаванолы встречаются в виде катехина, эпикатехина, эпигаллокатехина и эпикатехин-3-О-галлата в мономерной форме и проантоцианидинов или негидролизующихся танинов в полимерной форме и вносят вклад в цвет, терпкость и горечь вин.

Антоциановые пигменты состоят из антоцианидинов и антоцианов, являются основными водорастворимыми пигментами, присутствующими в окрашенном винограде и красном вине. Наиболее распространенными основными антоцианами являются изомеры дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвинидина, находящиеся в гликозилированной и агликозилированной формах, уровни их содержаний колеблются от 90 до 700 мг/л [39].

Витамины и витаминоподобные вещества играют важную роль в формировании органолептических свойств молодого вина. Входят в состав ферментов, катализирующих процессы обмена углеводов, азотистых веществ (аминокислот), жирных кислот (пантотеновая кислота), пуриновых и пиримидиновых оснований (фолиевая кислота) [40].

Аминокислоты представляют основную часть соединений азота в вине (25–30%), являются источником азота и ароматических соединений [41]. В виноградном сусле идентифицированы 32 аминокислоты — нейтральные: глицин, α -аланин, β -аланин, валин, лейцин, изолейцин, серин, треонин; серосодержащие: цистин, цистеин, метионин; двухосновные: аспарагиновая, глутаминовая, γ -аминомасляная кислоты, аспарагин

и глутамин; основные: лизин, аргинин, гистидин; ароматические: фенилаланин, тирозин и гетероциклические: триптофан, пролин, оксипролин [42]. Общее содержание азотистых веществ в ягодах винограда формируют глицин, аргинин, валин, серин, треонин, лизин, фенилаланин, гистидин, тирозин, пролин, глутаминовая кислота и триптофан (от 600 до 2400 мг/л). Большую часть свободных аминокислот суслу составляют пролин, треонин, глутаминовая кислота, α -аланин, аргинин, меньшую — серин, триптофан, глицин, валин, лейцин, аспарагиновая кислота и цистеин. Аминокислоты, прежде всего незаменимые (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин и триптофан), определяют пищевую ценность белков. В зависимости от технологии переработки винограда аминокислоты могут также образовывать в вине нежелательные соединения — этилкарбамат, биогенные амины и карболины (из триптофана) [43]. Со “сладким” вкусом крабов и других морепродуктов связано наличие аланина, пролина, глицина и аргинина.

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ВИН К ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Лимитирующей стадией хроматографического определения аналитов в вине является подготовка проб к анализу. Широкий диапазон определяемых содержаний аналитов в вине требует разработки индивидуальных или “универсальных” схем подготовки проб для проведения корректного анализа. Сложность пробоподготовки зависит также от класса и свойств определяемых аналитов. При определении одного аналита или органических соединений одного класса на уровне средних их содержаний в вине преимущественно применяют технику разбавления, фильтрации, прямого ввода в хроматограф, методы жидкостно-жидкостной (ЖЖЭ) и/или твердофазной экстракции (ТФЭ). К таковым можно отнести анализы вин и виноматериалов хроматографическими методами, включенными МОБВ в 2023 г. в сборник международных методов анализа вина и суслу [2].

Пробоподготовка образцов вина при определении метанола заключается в дегазации напитка и добавлении внутреннего стандарта, после чего проводится газохроматографический анализ с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) на капиллярной колонке, покрытой Carbowax 20M (OIV-MA-AS312-03A). Твердофазная экстракция с колонками с октилсвязанным диоксидом кремния и ионообменной смолой применяется при одновременном разделении и определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) органических кислот (OIV-MA-AS313-04). ВЭЖХ-определение антоцианов в красном и розовом винах по методике OIV-MA-AS315-11 проводится

без разбавления на колонке с обращенной фазой и УФ-детектированием в видимой области. Прозрачные вина детектируют на приборе непосредственно, а мутные образцы предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0.45 мкм. Определение органических кислот в диапазонах концентраций от 0.1 до 20 мг/л методом ионной хроматографии проводят с разбавлением образцов, ионообменные колонки делят большинство органических кислот и анионов, а кондуктометрическому детектированию не мешают фенольные соединения (OIV-MA-AS313-16). Электрофоретическое определение основных органических кислот (винной, яблочной и молочной) вин проводят после дегазации, разбавления и добавления внутреннего стандарта, методика описана в OIV-MA-AS313-19. Определение общего содержания ацетальдегида (свободного и связанного с диоксидом серы) в диапазоне от 0.2 до 80 мг/л в вине по методике OIV-MA-AS313-24 проводят после дериватизации 2,4-динитрофенилгидразином с элюированием методом ВЭЖХ, с детектированием при длине волны 365 нм. Прямым введением образца вина с добавлением внутреннего стандарта в покрытую связанной полярной фазой капиллярную колонку определяют летучие соединения методом ГХ-ПИД по методике OIV-MA-AS315-27. Такую процедуру пробоподготовки применяют также при определении этанола, этилацетата, метанола, бутан-2-ола, 2-метилпропан-1-ола, изоамилацетата, бутан-1-ола, 2-метилбутан-1-ола, 3-метилбутан-1-ола, пропан-1-ола, пентан-1-ола, ацетоина, этиллактата, гексан-1-ола, 3-этоксипропанола, этилоктаноата, фурфуральдегида, (2R,3R)-бутан-2,3-диола, (2R,3S)-бутан-2,3-диола, пропан-1,2-диола, бутиролактона, диэтилсукцината, гексановой кислоты (полуколичественный), 2-фенилэтанола, диэтилмалата, октановой (полуколичественный) и декановой (полуколичественный) кислот. Жидкостно-жидкостная экстракция пропан-1,2-диола и бутан-2,3-диола этиловым эфиром с высаливанием K_2CO_3 из вин проводится для последующего определения методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на полярной колонке по методике OIV-MA-AS315-28. Определение этилкарбамата в вине по методике OIV-MA-AS315-04 включает введение в образец внутреннего стандарта пропилкарбамата и разбавление водой с последующей твердофазной экстракцией. Этилкарбамат и пропилкарбамат из вин элюируют дихлорметаном, концентрированный на вращающемся испарителе элюат анализируют методом ГХ-МС. После дериватизации *o*-фталевого альдегида, предусмотренной методикой OIV-MA-AS315-18, биогенные амины в винах и виноградном сусле определяют методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором на колонке C_{18} . Подготовка образцов при определении

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ глицерина (OIV-MA-AS311-09) методом ГХ с масс-спектрометрией изотопных соотношений заключается в фильтрации вин на фильтре с пора-ми 0.2 мкм и разбавлении этанолом в соотношении 1 : 4. Для ВЭЖХ с масс-спектрометрией изотопных соотношений образец вина фильтруют на фильтре с пора-ми 0.2 мкм, затем разбавляют водой.

Анализ литературы показал, что подготовка вин к анализу может осуществляться сочетанием или усовершенствованием методов ЖЖЭ и ТФЭ анали-тов, а также с применением разработанных новых подходов. В последние годы широко применяют методы твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) с использованием волокон с различными покры-тиями для ГХ-МС-идентификации анали-тов на ка-пиллярных колонках с различными стационарны-ми фазами, а также ТФМЭ для концентрирования ЛОС из равновесной паровой фазы для определе-ния летучих компонентов. Газодиффузионная мик-роэкстракция при ВЭЖХ-определении алифатиче-ских аминов в напитках представляется конкурент-носпособной альтернативой существующим подхо-дам, поскольку значительно упрощает подготов-ку проб. Различные примеры использования альтер-нативных схем пробоподготовки вин к анализу в сочетании с хроматографическим определением анали-тов описаны ниже.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Методы газовой хроматографии (ГХ) в целом обеспечивают разделение и достоверное опреде-ление летучих и относительно летучих компонен-тов в винодельческой продукции. Нелетучие ком-поненты вин могут определяться методами ГХ, ГХ-МС только после их дериватизации, или пред-почтительны методы ВЭЖХ.

Авторы обзора [44] обсудили принципы ор-ганизации исследований по оценке содержаний ЛОС в винах, извлеченных ТФМЭ, с последую-щим ГХ-МС-анализом и обработкой результатов методами многомерного анализа. Особо отмечены достоинства ТФМЭ для эффективной экстракции анали-тов из вин. Акцентируется внимание на уста-новлении оптимальных временных и температур-ных условий для фаз уравнивания и экстраги-рования, выборе подходящей системы концентри-рования экстрагируемых и определяемых веществ. Показано, что доступность волокон с различными адсорбирующими полимерными покрытиями де-лает ТФМЭ универсальным методом, пригодным для извлечения различных классов ЛОС из раз-ных матриц. Отмечается перспективность приме-нения волокон, покрытых полидиметилсилоксан-ом, а в последнее время — комбинаций различ-ных адсорбирующих полимеров на основе поли-винилбензола и карбовакса, пригодных для извле-чения более широкого спектра анали-тов. Большой объем получаемых данных по летучим соединени-

ям с использованием таких схем анализа представ-ляет собой ценное хранилище информации о ком-понентах вин. Особый акцент сделан на важность применения методов многомерного анализа дан-ных (регрессионных моделей и методов распозна-вания образов) для оценки взаимосвязи между ви-ноградарством и виноделием, установления про-филя аромата, подлинности или географическо-го происхождения вина. Представлен анализ при-меняемых для этих целей статистических методов, для каждого анализируются достоинства и недо-статки с упором на критические моменты, связан-ные с обработкой и размером доступного набо-ра данных. Применение методов на основе искус-ственного интеллекта обсуждается как инноваци-онное для оценки подлинности и географической принадлежности сортовых вин [44].

Методы ГХ широко применяются при опреде-лении ЛОС в винах. Например, авторы работы [45] для оценки ароматических профилей образ-цов вин, произведенных путем естественной ферментации, применяли метод твердофазной микроэкстракции-газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ТФМЭ-ГХ-МС). Для ТФМЭ анали-тов использовали волокна из полидиметил-силоксана, ГХ-МС-идентификацию проводили на капиллярной колонке со стационарной фазой из полиэтиленгликоля (ПЭГ) с высокой поляр-ностью. Были идентифицированы 38 летучих соединений альдегидов (2), спиртов (7), сложных эфиров (13), кислот (3), терпенов (13).

Авторы работы [46] характеризуют полисахари-ды как важные и сложные макромолекулы, и оцен-ка их влияния на качество вина требует междис-циплинарного подхода. Винные полисахариды вы-деляли из вин осаждением этанолом. Осадки рас-творяли в сверхчистой воде и лиофилизировали для получения общего количества растворимых по-лисахаридов. После их дериватизации определяли аналиты методами ГХ-МС или ВЭЖХ. По резуль-татам определения состава и структурных характе-ристик основных полисахаридов в вине обсужде-ны механизмы их воздействия на структуру и состав матрицы, влияющие на стабилизацию и форми-рование органолептических свойств напитка. Ав-торы пришли к выводу, что для изучения профи-ля и определения винных полисахаридов необхо-димы современные аналитические методы коли-чественной оценки содержания анали-тов, включая эффективные экстракционные способы, это поз-волит энологам регулировать содержание полиса-харидов различными приемами виноделия и улуч-шать качество вина.

В работе [47] предложена методика определе-ния глицерина в виноградном сусле, соке и их кон-центратах на фоне значительного содержания са-харов и органических кислот методом газоадсорб-ционной хроматографии прямым вводом в колонку

с Chromosorb W45 или Chromosorb 101. Предел обнаружения глицерина зависел от методики определения и используемого оборудования, включая колонку, подготовку пробы и т. д. Одними исследователями найдено 1.9% глицерина, а другими — от 4 до 4.39%.

Для определения альдегидов, характеризующих качество и натуральность винных дистиллятов, разработана [48] ГХ-МС-методика определения альдегидов в дистиллятах виноградных выжимок с пределом обнаружения 0.7 нг/л, пределом определения ниже 20 нг/л и погрешностью менее 10%. Исследуемые образцы выжимок разбавляли, дериватизировали *O*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламином, аналиты извлекали ТФМЭ на покрытых двумя неподвижными фазами пленках волокон с различной толщиной: полидиметилсилоксан-дивинилбензол, 65 мкм, и ПЭГ, 60 мкм, затем проводили ГХ-МС-анализ. Аналиты разделяли на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой, состоящей из 5% бифенила и 95% полидиметилсиласана (HP-5MS). Детектировали в режиме регистрации селективных ионов (SIM) на приборе, оснащенный источником электронной ионизации. Методика позволила количественно определить разветвленные альдегиды, алифатические альдегиды, алкены и алкадиены в образцах дистиллятов виноградных выжимок. Удалось идентифицировать двадцать соединений, среди них короткоцепочечные альдегиды, имеющие резкие нотки (пропаналь, бутаналь, альдегиды Стрекера) и длинноцепочечные альдегиды, характеризующиеся запахом жира.

Методами ГХ и ГХ-МС с ТФЭ идентифицированы пять летучих компонентов вина — 3-метил-1-бутанол, 2-фенилэтанол, моноэтилбутандиоат, октановая и гексановая кислоты с пределом обнаружения аналитов 0.01 мг/л [49]. ЛОС вина концентрировали на Porapak Q, извлекали дихлорметаном и анализировали вина Кьянти Классико и Рислинг-Сильванер методом ГХ-МС с использованием источника электронной ионизации в режиме SIM на 30-метровой колонке. С помощью колонки HP-5MS идентифицировали 2,4,6-триброманизол, который дает “затхлый или закупоренный” запах при дегустации вина. Пробоподготовка включала трехкратную жидкостную экстракцию аналита пентанэтилацетатом и обработку экстракта NaOH для удаления кислых мешающих компонентов. Затем органическую фазу после концентрирования анализировали. Изучены пороги восприятия и условия загрязнения 2,4,6-триброманизолом вина в процессе виноделия, хранения и выдержки в бутылках. “Затхлый” запах ощущался в вине при концентрации 2,4,6-триброманизола 4 нг/л [50].

Авторы работы [51] предложили технику анализа аромата вина прямой инъекцией пробы в га-

зовый хроматограф без предварительной экстракции аналита на капиллярной колонке с неподвижной жидкой фазой, состоящей из нитротерефталевой кислоты с пришитыми полиэтиленгликолями с использованием программируемого температурного испарителя-инжектора. Такая процедура не требует применения растворителя и возможно проведение быстрого скрининга. Однако для обеспечения стабильности и работоспособности хроматографов желательна предварительная обработка анализируемых образцов сорбционными материалами или применение ТФЭ.

На примере данных элементного анализа, ГХ-определения спиртов, общего содержания кислот, сухих веществ и золы авторы работы [52] методами распознавания образов классифицировали по химическому составу 49 образцов немецких белых вин Рейнского и Мозельского 1970 и 1971 гг. производства. Визуальный анализ данных не позволил авторам выявить признаки их дифференциации. С использованием методов классификационного анализа стало возможным разделить вина по годам урожая и винодельческим регионам. Классификация вин по соотношениям их химических свойств оказалась более информативной, чем по значениям индивидуальных показателей.

Относительно высокая стоимость оценки подлинности ледяного вина становится актуальной проблемой в виноделии. Разработана [53] методика нецелевого анализа ледяного вина для определения летучих и полуметучих компонентов различных классов. Для хроматографического разделения и идентификации аналитов использована комбинация автоматизированного метода ТФМЭ-ГХ-МС. Для паровой фазы ТФМЭ соединений из образцов ледяного вина использовали волокно с дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксаном (50/30 мкм). После инкубации и экстракции образца аналиты термически десорбировали в инжектор хроматографа в течение 2 мин при 260°C и переносили в колонку. Масс-спектрометр был оснащен времяпролетным анализатором с максимальной скоростью сбора данных 500 спектров/с. Разделение аналитов проводили на капиллярной колонке с неподвижной фазой 5% фенил-95% диметилполисилоксана. Полный ионный ток в диапазоне m/z 35–450 сканировали в течение 5 мин. Целевые соединения идентифицировали методом линейного температурно-программируемого индекса удерживания загруженных на волокно алканов C_8 – C_{20} и поиском в библиотеке масс-спектров. При разработке методики использованы в качестве стандартных образцов 17 соединений с различными временами удерживания, охватывающими компоненты различной полярности и летучести, отобранные по всей хроматограмме тестируемого (эталонного) ледяного вина.

Относительное стандартное отклонение при $n = 7$ оптимизированного метода анализа вина колебалось от 3.2% по β -дамасценону до 9.0% по γ -бутиролактону для всех соединений. Повторяемость значений индекса удерживания зондов и времен удерживания целевых аналитов лежала в диапазоне 0.1–0.56%.

ЛОС и обонятельные профили сухих красных вин сорта Мерло из восточного предгорья горы Хелан изучали методом газовой хроматографии-офлактометрии/масс-спектрометрии и количественным описательным анализом [54]. Девятнадцать ЛОС были установлены как незаменимые, влияющие на ароматические характеристики вина. На волокне с дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксаном проводили ТФМЭ ароматических веществ с последующим ГХ-МС-определением на капиллярной колонке из плавленого кварца в режиме полного сканирования (m/z 35–300) с источником электронной ионизации с температурой источника 230°C.

По концентрациям металлов и ЛОС в 87 образцах сухих красных вин — Каберне, Мерло, Пинонуар, а также белых вин — Рислинг, Шардоне и Совиньон Блан российского производства регрессионным анализом оценили вклад металлов и летучих соединений в среднее значение выставленных экспертами сенсорных оценок [55]. Органолептические характеристики ЛОС в красных винах были в два выше соответствующего вклада металлов, а в белых — в три раза. Изменчивость сенсорной оценки красных вин, обусловленная содержаниями металлов и ЛОС, оказалась сопоставимой, а вклад летучих соединений в сенсорные характеристики белых вин оказался более значимым. Построенные прогностические модели рекомендуются к использованию для оценки сенсорных свойств красных и белых вин по концентрациям ЛОС и металлов.

Эффективность ТФМЭ с применением четырех волокон — полидиметилсилоксана, дивинилбензола, карбоксена, а также полидиметилсилоксан/дивинилбензол/карбоксена оценена при определении ЛОС в белом и красном вине [56]. Волокно с полидиметилсилоксан/дивинилбензол/карбоксеном оказалось более подходящим для получения информативного летучего профиля вин. Лучшие условия экстракции аналитов достигались за 40 мин при 35°C. Проанализировано белое вино, созданное из традиционных белых сортов винограда и выдержанное в дубовых бочках. Хроматографический анализ вин проводили на капиллярной колонке с ГХ-ПВД. ЛОС идентифицировали сравнением времен их удерживания с временами удерживания стандартов. Удовлетворительные данные по воспроизводимости получены для 40 ЛОС белого вина.

Авторы работы [57] изучили активные ароматические компоненты вина Шираз после их ТФМЭ с различными типами волокон с газохроматографической офлактометрией и криогенной ловушкой. Использовали ГХ-ПВД, оснащенный обонятельным портом. ЛОС разделяли на капиллярной колонке со стационарной фазой ПЭГ с высокой полярностью и высокими верхними температурными пределами. Во время анализа данных газохроматографической офлактометрией пики аромата, обнаруженные тремя или более экспертами, считались значимыми сильными одорантами. Соединения идентифицировали методом ГХ-МС в режиме электронной ионизации при 230°C. Данные масс-спектров обрабатывали с использованием программы автоматизированной системы масс-спектральной деконволюции и идентификации (AMDIS), а также библиотеки NIST MS версии 2.0f. Многокомпонентность и принадлежность ЛОС в образцах вин к различным классам показали необходимость более эффективного и/или улучшенного способа их разделения. Авторы акцентировали также внимание на целесообразности развития многомерного хроматографического разделения с подходами деконволюции для более полной и однозначной идентификации соединений, ответственных за аромат вина.

Перспективность применения многомерной ГХ для изучения биологического кислотопоножения и определения молочной кислоты в вине продемонстрирована в работе [58]. Исследования проводились с винами, приготовленными на винодельне в регионе Дао (Северная Португалия). Изменения структуры аромата вина в период малолактической ферментации изучали методами многомерной хроматографии. Для энантиоселективного ГХ-анализа использовали оригинальную капиллярную колонку, покрытую пленкой толщиной 0.25 мкм 15% гептакис(2,3-ди-О-метил-6-О-трет-бутилдиметилсилил)- β -циклодекстрина. Энантиомногомерный ГХ-МС/МС-анализ проводили на газовом хроматографе с детектором — ионной ловушкой, соединенной с основной колонкой линией передачи с открытым разделенным интерфейсом. Контролировали изменения энантиомерного соотношения хиральных соединений во время малолактической ферментации, которые ранее для этой стадии не изучались. Все стереоизомеры (бутан-2,3-диол, а также впервые обнаруженные в винах мезо-бутан-2,3-диол и пентан-2,4-диол) имели разные сенсорные нотки, а пентан-2,4-диол показал ароматическое воздействие.

По мнению авторов обзора [59], любое вино содержит сотни летучих соединений, но только небольшая часть ЛОС активно способствует формированию аромата. Исходя из этого посыла, разработаны сравнительно быстрые и простые ме-

тоды ГХ-МС-определения ключевых компонентов с использованием целевого аналитического подхода. В обзоре обсуждаются ценность, возможности и трудности, связанные с оценкой вклада химических соединений в аромат и вкус вина, установление взаимосвязи между органолептическими свойствами вина и составом ЛОС по результатам, полученным методом количественной газовой хроматографии-ольфактометрии.

Для экстракции и последующего ГХ-определения ЛОС в белых и красных винах предложено использовать безводный сульфат магния [60]. Спиртово-глицериновый слой с ароматическими соединениями отделяли дегидратацией с $MgSO_4$. Степени экстракции аналитов составляли от 75 до 120%, за исключением 2-фенилэтанола и γ -бутиролактона, извлечение которых из красных вин было ниже 60%, и моноэтилсукцината — в среднем 50 и 60% из белых и красных вин соответственно. ГХ-МС-анализ проводили на капиллярной колонке с пришитыми полиэтиленгликолями (WAX) с использованием источника электронной ионизации в режиме SIM в диапазоне от 40 до 300 а.е.м. Аналиты определяли в режиме мониторинга выбранных ионов. Значения пределов обнаружения и определения оказались ниже 0.05 мг/л. Соединения идентифицировали сравнением их относительного времени удерживания и массовой фрагментации с компьютерным сопоставлением с библиотечными данными, а также масс-спектрами, полученными из домашней библиотеки эталонных веществ. Разработанная экстракционная методика позволяет быстро определять летучие вещества в белых и красных винах.

Авторы работы [61] предложили быстрый и простой метод определения α - и β -туионов в алкогольных напитках с ТФЭ с последующим ГХ-детектированием. Разработанная методика характеризуется высокой степенью извлечения аналитов (свыше 98%), низким пределом обнаружения 0.033 мг/л и высокой точностью определения (погрешность менее 1.8%).

Разработан [62] метод автоматической паровозной экстракции в трубке для определения ацетальдегида, этилацетата, диацетила и других летучих соединений в вине и пиве. Метод с высокой точностью обеспечивает количественный перенос летучих соединений из пробы в ловушку паровозной экстракции. Изучены различные способы ТФЭ аналитов из анализируемых объектов. Показано, что стандартный сорбент легко насыщается парами этанола, не обеспечивает количественное восстановление аналитов, присутствующих в пробе. Смолы со средней полярностью оказались достаточно эффективными для восстановления, но при этом необходим учет различных методологических аспектов (разбавление образцов, объемы образцов

и др.), которые должны тщательно контролироваться. ГХ-МС-анализ вин проводили на капиллярной колонке с пришитыми полиэтиленгликолями (WAX), масс-спектрометрическое детектирование осуществлялось в режиме электронной ионизации. Метод применим для определения ацетальдегида, диацетила, этилацетата и других легколетучих соединений в диапазоне от 0.01 до 0.1 мг/л с воспроизводимостью 10%.

Аромат вина — важный показатель качества и может быть связан с характеристиками исходного сырья, а также с особенностями производственного процесса. Методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием авторы работы [63] идентифицировали 334 летучих соединения в бразильских винах Мерло — сложные эфиры (94), спирты (80), кетоны (29), кислоты (29), альдегиды (23), терпены (23), лактоны (16), фураны (14), соединения серы (9), фенолы (7), пирролы (5), C13-ноизопреноиды (3), пираны (2). Анализ проводили с использованием полярных колонок (полиэтиленгликоль)/среднеполярных колонок (50% фенил 50% диметилариленилсилоксан). Статистическими методами проведена дифференциация вин Мерло и вин из других сортов винограда, позволившая установить различие по содержаниям этилдодеканоата, гексан-1-ола, этилнаноата, этилгексаноата, этилдеканата, дегидро-2-метил-3(2H)тиофенона, 3-метилбутановой кислоты, этилтетрадеканоата, метилоктаноата, бутан-1,4-диола и 6-метил-1-октанола.

Проведена [64] комплексная оценка 18 отобранных коммерческих ледяных вин с различной интенсивностью аромата, подвергнутых органолептическому описательному анализу, и результатов определения в них 79 ЛОС — этиловых эфиров, ацетатных эфиров, жирных кислот, спиртов, монотерпенов и ноизопреноидов. Определение проводили методом ТФМЭ-ГХ-МС. ТФМЭ аналитов проводили волокном, покрытым дивинилбензолом/карбоксенном/полидиметилсилоксаном. Для ГХ-МС-анализа использовали капиллярную колонку с пришитыми полиэтиленгликолями (INNOWAX). Фураноны, *n*-алкилалконы, летучие вещества дуба и 3-меркаптогексанол концентрировали ТФЭ и определяли методом ГХ-МС/МС. Анализ проводили на неполярной капиллярной колонке HP-5MS, подходящей для определения следовых количеств кислых и основных соединений. Идентифицированные компоненты использовали для исследования характерных ароматов, в которых композиционные различия между винами сопоставляли с сенсорными характеристиками. Методом наименьших квадратов установили, что некоторые высшие спирты, лактоны, сложные эфиры, терпены, фуранол и гомофуранеол положительно коррелируют с “медовым” ароматом,

а сотолон, лактоны, β -дамасценон и полученные из дуба летучие вещества положительно связаны с ароматами “карамель” и “сухофрукты”. Исследования по восстановлению аромата подтвердили, что терпены, включая β -линалоол, *цис*-/*транс*-оксид розы, β -цитронеллол и нерол, могут значительно усиливать “медовый”, “цветочный” и “персиковый/абрикосовый” ароматы, но ослаблять “карамельный” аромат.

В обзоре [65] анализируются возможности различных вариантов ТФМЭ-ГХ-МС, используемых для определения летучих веществ, формирующих вкусовые и ароматические свойства винограда и вина. Обсуждаются способы ТФМЭ волокон с полидиметилсилоксан/дивинилбензолом для определения нескольких классов аналитов без растворителя, позволяющие разрабатывать высокочувствительные методики количественного определения. Для ГХ-МС-анализа исследуемых объектов применяли методы электронной и химической (как в положительном, так и отрицательном режиме) ионизации. Отмечено, что с увеличением спектра доступных стандартных образцов разрабатываются новые приложения ТФМЭ-ГХ-МС и методы определения профиля определенных классов соединений виноградного аромата (терпены, ноизопреноиды и др.) и вкуса могут найти широкое применение на практике.

С использованием планирования экспериментов с окончательным планом скрининга и методологии поверхности отклика предложен метод ТФМЭ в свободном пространстве для определения летучих компонентов вин [66]. В оптимизированных условиях проводили анализ 70 образцов вина из 6 моносортовых греческих сортов белого и красного вина с защищенным наименованием происхождения и защищенным географическим указанием. Идентифицированы и определены (полуколичественно) 100 летучих метаболитов в широком диапазоне концентраций в зависимости от сорта. Жирные кислоты и соответствующие им этиловые эфиры найдены в белых винах в более высоких концентрациях, а высшие спирты — в красных винах. С применением многомерного статистического анализа оценены различия между сортами вин. Выявлены характерные для классификации вин вещества-маркеры — изоамиловый спирт, терпеновые соединения (Хо-триенол, оксид нерола, мирценол и альфа-терпинеол).

Содержание летучих компонентов в винах из старых лоз Шенен Блан в Южной Африке оценено методом комплексной двумерной ГХ [67]. Аналиты извлекали ТФМЭ, а для их идентификации применяли высокоскоростную времяпролетную МС с высоким разрешением. Методом главных компонент (РСА) проведена дифференциация данных идентифицированных 277 соединений в винах, которая показала, что ре-

зультаты исследований сложно связать с методами виноделия (выдержка вина в контакте с древесиной дуба) или происхождением винограда.

Авторы работы [68] сравнили возможности определения летучих и полулетучих веществ методом комплексной двумерной ГХ с детектированием методом масс-спектрометрии высокого разрешения с различными схемами ТФЭ в трех молодых южноафриканских красных винах. Полученные ранее результаты ТФМЭ в свободном пространстве показали, что не все важные ЛОС вина извлекаются по этой методике. ТФЭ с обращенно-фазовым материалом позволяет удалить многие полярные ЛОС, присутствующие в относительно высоких концентрациях, из матрицы образца, а после их удаления расширяется спектр определяемых неполярных высококипящих одорантов. С использованием предложенного способа пробоподготовки число идентифицированных сложных эфиров увеличилось с 42 до 80, карбонильных соединений — с 38 до 42, ацеталей — с 6 до 10 и т. д. Идентифицированы 214 соединений из различных классов ЛОС — эфиры, спирты, альдегиды и кетоны, кислоты, ацетали, фураны и лактоны, серо- и азотсодержащие соединения, терпены и летучие фенолы. Методика определения терпенов, лактонов и летучих фенолов оказалась полезной, позволяющей установить многочисленные ЛОС в винах Пино-таж.

В работе [69] изучены дифференцирующие профили ЛОС крепленых вин Испании с защищенным наименованием по происхождению, идентифицированные после ТФМЭ в свободном пространстве, ГХ-МС-определения и хеометрической обработки данных. Из идентифицированных 345 летучих соединений 28 выделены для дифференциации профилей между биологическим, окислительным или смешанным типами выдержки. Специфические эфиры и метионол отнесены к биологическому типу старения, более высокие содержания бензальдегида, наоля, фурфурола, этилпирувата, диэтилмалата — к окислительному, а лактоны — к смешанному.

Значение активности запаха использовали для выявления различий между выдержанными традиционными, а также альтернативными технологиями получения вин [70]. ЛОС в винах, полученных при выдержке в бочках, дубовой щепе и клепках, определяли методом сорбционно-экстракционной ГХ-МС. Анализ данных методами РСА, ортогональных проекций на латентные структуры (ОPLC) и кластерный анализ позволил выявить различие между красными винами по времени их выдержки. Спирты, эфиры и соединения дуба вносят основной вклад в аромат, их значения активности запаха выше в образцах клепок через три месяца, чем в образцах из двух других систем выдержки.

ЛОС в девяти моносортных винах из сортов винограда Корвина, Корвиноне, Рондинелла, Молинара, Оселета, Рабосо, Хорватина, Санджовезе и Каберне-Совиньон определяли [71] ТФЭ-аналитов на сорбенте со средней полярностью и слабым катионообменником с последующим ГХ-МС-анализом с разделением на капиллярной колонке с пришитыми полиэтиленгликолями (WAX). Масс-спектрометр работал в режиме электронной ионизации при 70 эВ с температурой источника ионов 250°C, масс-спектры получали в режиме сканирования. Определены 46 ЛОС в образцах вин, включая спирты, C₆-соединения, сложные эфиры, терпены и ноизопреноиды, кислоты и бензоиды. В винах из Корвины наблюдали повышенные содержания монотерпенолов — линалоола, α-терпинеола и гераниола, а также C₆-спиртов. Относительно высокие уровни монотерпеновых спиртов обнаружены в винах Корвиноне, а в Оселета наблюдали максимум концентрации терпинен-4-ола, а также *цис*- и *транс*-изомеров оксида линалоола. Ароматическая оценка вин показала более высокие значения для “цветочной”, “фруктовой” и “спелой фруктовой” серии для вин Корвина и Корвиноне. Между разными сортами вина наблюдали серьезные различия в фенольном составе.

Роль ГХ и ольфактометрии в оценке аромата вина обсуждена в обзоре [72]. Использование ольфактометрии в сочетании с методами многомерного анализа с применением одномерной и двумерной газовой хроматографии позволило идентифицировать низкие содержания соединений и выявить вещества, играющие важную роль в формировании аромата вина [72]. Комплексная двумерная газовая хроматография с ольфактометрическим обнаружением позволила проводить целевой анализ вин в случаях, когда несколько фракций содержат все пахнущие соединения, а также выявить микрокомпоненты, отвечающие за аромат вина — изомеры борнеола, с пределом обнаружения 50 нг/л.

Введением 3-алкил-2-метоксипиразинов, относящихся к классу активирующих запахов и качество вина из сортов винограда Рислинг Рейнский и Каберне Фран, исследовано влияние различных вариантов закрытия и упаковки, а также света и температуры хранения на концентрацию 3-изобутил-2-метоксипиразина, 3-изопропил-2-метоксипиразина и 3-втор-бутил-2-метоксипиразина [72]. Исследования проводили в течение 18 месяцев методом изотопного разбавления с ТФМЭ на волокне с дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан в свободном пространстве и последующим ГХ-МС-анализом с разделением на капиллярной колонке 5MS. Концентрации аналитов во время выдержки бутылок варьировались в зависимости от варианта закрытия/упаковки, при этом наибольшее их снижение

наблюдалось в картонных коробках. Установлены разные скорости деградации сложных эфиров, формирующих аромат вина. Установлено также, что укупорочные и упаковочные материалы часто являются причиной необратимых дефектов вкуса и аромата из-за присутствия в продукте отдельных представителей полихлорфенолов и полихлоранизолов на уровне 0.1 мг/л. При таком контроле рекомендуется использование ТФЭ-пробоподготовки, хотя для этих целей может подойти и жидкостная.

Масс-спектрометрическое исследование отношений стабильных изотопов легких элементов (IRMS/SIRA) применяют для решения прикладных задач по изучению винограда и готовой винодельческой продукции, нормированию показателей качества винодельческой продукции, проведению контрольно-надзорных и экспертных мероприятий, производственной и торговой деятельности, а также оценке соответствия данных с агроклиматическими условиями выращивания винограда и технологическими особенностями его переработки. В работе [74] предложен метод идентификации виноградного сусла сравнением δ¹³C проанализированного экстрагированного сахара методом EA-IRMS со значением для пролина, определенным GC-C-IRMS δ¹³C после экстракции и дериватизации. По мнению авторов, значения δ¹³C и δ¹⁵N пролина можно рассматривать в качестве потенциального географического маркера происхождения виноградного сусла.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ВЭЖХ широко применяют в анализе винодельческой продукции за счет доступности, высокой чувствительности, воспроизводимости и стабильности получаемых результатов при определении широкого спектра органических соединений, особенно труднолетучих. Директивы МОВВ также рекомендуют данный метод для определения карбоновых кислот, красителей, углеводов, аминокислот, консервантов в винах [75].

ВЭЖХ с диодно-матричным (ДМД) и флуоресцентным (ФЛ) детектированием, а также методы статистического анализа применены для оценки содержания фенольных соединений в 16 винах сорта Каберне Совиньон из различных винодельческих районов Балканского региона [76]. Содержание фенольных соединений устанавливали методом ВЭЖХ-ДМД прямым вводом предварительно отфильтрованного через мембранный фильтр образца вина. Идентификацию и определение фенольных соединений проводили по градуировочным графикам с использованием стандартных растворов галловой, кофейной, *n*-кумаровой, феруловой, ванилиновой, сиреневой и эллаговой кислот, (+)-катехина,

процианидина В2, (–)-эпикатехина, эпигаллокатехин галлата, кверцетина, морина, рутина, нарингина, кемферола, лютеолина, апигенина, кверцетин-3-глюкозида, мальвидин-3-глюкозида и цианидин-3-глюкозида. Общее содержание гидроксикоричных кислот оказалось максимальным в винах из винодельческого субрегиона Жупа, Сербия (43–45 мг/л), общих флавоноидов (флаван-3-олов, флавонолов, флавонов и флаванонов) в вине из субрегиона Катажина Эстейт, Болгария (167 мг/л), а общих антоцианов в вине из субрегиона Шумадия, Сербия (1463 мг/л). Кластерный анализ данных показал, что содержание фенольных соединений в винах Каберне Совиньон зависит от агроклиматических факторов, энологической практики на различных винодельнях и вегетационного периода в исследованных балканских регионах. Районы в балканских регионах со схожими агроклиматическими характеристиками показали близкое расстояние кластеризации, указывающее на схожий профиль фенольных соединений в протестированных красных винах.

Фенольный состав и антиоксидантную активность вина и ферментированных выжимок из винограда Каберне Совиньон, собранного на трех стадиях созревания, оценивали методом ВЭЖХ-МС/МС по содержаниям катехина, эпикатехина, кверцетина, а также *n*-кумаровой, галловой и сиреневой кислот [77]. Разделение осуществляли в режиме обращенно-фазовой жидкостной хроматографии на сорбенте C_{18} . Фенольные соединения идентифицировали сравнением их времен удерживания и масс-спектров (режим MRM) с соответствующими стандартами. Вино и ферментированные выжимки получали после длительной мацерации при спонтанном и инокулированном брожении полностью созревшего винограда. При сравнении компонентного состава вина и ферментированных выжимок, полученных из сорта Везезонского, полностью спелого и перезрелого винограда, установили, что наибольшее содержание катехина имеется в вине (40.13 ± 3.25 мг/л), а в ферментированных выжимках — кверцетина (10.96 ± 0.14 мг/кг). Наблюдали снижение концентрации фенольных соединений в вине, произведенном из пораженного *Botrytis Cinerea* винограда, особенно по кверцетину.

Метод ВЭЖХ-УФ-МС применили для установления фенольного профиля для сортовой дискриминации пяти греческих сортов красного винограда [78]. Девяносто образцов винограда сезонов 2017 и 2018 гг. проанализировали после экстракции аналитов органическими растворителями. Проантоцианидиновый профиль флаван-3-олов определяли как в кожуре, так и в семенах, а антоцианиновый профиль устанавливали только в экстрактах кожуры. Достоверные различия в профилях проантоцианидина и антоцианина между об-

разцами разных сортов наблюдали для экстрактов из кожуры. Мальвидин-3-О-глюкозид — преобладающий пигмент во всех проанализированных образцах винограда, за исключением экстрактов из кожуры Коцифали, где пеонидин-3-О-глюкозид оказался наиболее распространенным антоцианом. Экстракты из кожуры Мавротрагано богаче дельфинидином и петунидин-3-О-глюкозидами, а Агиоргитико и Ксиномавро содержали максимум мальвидин-3-О-глюкозида.

Возможности методов ГХ-МС, ВЭЖХ-МС, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и МС с индуктивно связанной плазмой в сочетании с хеометрической обработкой данных для изучения эволюции полифенолов в процессе формирования и созревания красного вина обсуждены в обзоре [79]. Анализируются превращения полифенолов красных вин, связанные с виноделием и хранением. Показана возможность применения полифенольных образов красных вин в качестве инструмента для отслеживания и аутентичности напитка. Отмечено, что стадия сбора урожая, температура, продолжительность мацерации-брожения и способ винификации входят в число приоритетных влияющих на качество получаемого продукта факторов.

Классификация по полифенольному профилированию вин по данным ВЭЖХ-УФ-МС/МС-анализа с хеометрической обработкой данных предложена в работе [80]. ВЭЖХ-УФ-МС/МС-анализ вин проводился в обращенно-фазовом режиме для определения полифенолов. Количественная обработка данных методами РСА и дискриминантного анализа позволила выявить основные закономерности, открывающие новые возможности для установления по полифенольным профилям качества винодельческой продукции.

Для оценки дескрипторов качества вин предложен быстрый метод определения жирных кислот путем их дериватизации дансилхлоридом с последующим детектированием проточно-инжекционным методом с tandemной масс-спектрометрией [81]. Аналиты определяли методом множественного мониторинга реакций гибридным масс-спектрометром с тройным квадруполом/линейной ионной ловушкой. Источником ионизации служил электроспрей в положительном режиме. Идентифицированы путресцин, этаноламин, гистамин и тирамин. Содержание аналитов зависит от методов виноделия, причем яблочно-молочная ферментация — это важный этап винификации. Найденные в пробах концентрации аналитов не превышали 10 мг/л, поэтому их потребление не представляет особого беспокойства с точки зрения здоровья. Предлагаемый метод позволяет проводить быстрый скрининг данного семейства биологически активных соединений в винах для оценки качества.

Весьма перспективным представляется применение ВЭЖХ-МС/МС для фитохимического исследования фенольных компонентов белого и красного сортов винограда Серсисал и Тинта Негра на разных стадиях созревания [82]. Фенольные соединения определяли в системе ВЭЖХ-ДМД, оснащенной колонкой C_{18} . Обнаружение аналитов с помощью ДМД проводили сканированием в диапазоне от 210 до 520 нм с разрешением 1.2 нм. Идентифицированы 40 фенольных соединений — три гидроксibenзойные и восемь гидроксикоричных кислот, четыре флаванола, пять флавононов, восемь флавонолов, четыре стильбена и восемь антоцианинов. Десять фенольных соединений (протокатеховая кислота-глюкозид, *n*-гидроксibenзоилглюкозид, ваниллоилпентозид, каftarовой кислоты, *n*-кумаровая кислота-эритрозид, производное гексозы нарингенина, эриодиктиол-глюкозид, таксифолин-пентозид, кверцетин-глюкуронид-глюкозид, малилированный кемпферол-глюкозид и димер ресвератрола (рестризол)) были идентифицированы впервые в винограде *Vitis vinifera* L. Содержания этих соединений в сорте Серсисал в зрелом состоянии составляли 40% фенольного состава, а в Тинта Негра — 0.8%. Преобладающие классы фенольных соединений в сорте Серсисал — гидроксикоричные кислоты и флавонолы (около 80%), а в сорте Тинта Негра содержатся 84% антоцианов.

Влияние нескольких методов экстракции аналитов — ТФЭ, быстрой, доступной и безопасной экстракции (QuEChERS) и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) изучали для концентрирования мелатонина в винах [83]. ВЭЖХ-ФЛ применили для определения мелатонина в винах и оценки эффективности выхода различными методами экстракции. Идентификацию и определение мелатонина проводили на колонке с хромасилом. Наиболее эффективной оказалась ДЖЖМЭ с диспергатором — ацетонитрилом, в качестве растворителя использовали хлороформ для экстракции со степенью экстракции от 95 до 104% и концентрирования мелатонина в восемь раз.

Официальная методика MOVV OIV MAAS-312-06 [2] предусматривает установление подлинности виноградного сусла достаточно трудоемким определением стабильных изотопов углерода $\delta^{13}C$ после ферментации и дистилляции. Альтернативная методика, основанная на изотопном анализе $\delta^{13}C$ основных сахаров виноградного сусла жидкостной хроматографией с масс-спектрометрией изотопных соотношений (LC-IRMS), предложена авторами работы [84], в которой диапазон изменения соотношения изотопов углерода составил от -29.8 до -21.9‰ с корреляцией 0.780. Методика позволяет установить фальсификацию виноградного сусла глюкозой и фруктозой из растений группы C4,

а также установить географическое происхождение напитка.

Методика ВЭЖХ-ДМД-определения антоцианов и антоцианидинов в диком винограде *Vitis sylvestris* Gmelin из Тунджели (Турция), разработанная авторами работы [85], позволила идентифицировать из антоцианов дельфинидин-3-О-глюкозид, цианидин-3-О-глюкозид, пеларгонидин-3-О-глюкозид и мальвидин-3-О-глюкозид. Из антоцианидинов определили дельфинидин, цианидин, пеларгонидин и мальвидин-3-О-глюкозид с максимальным содержанием последнего. Аналиты определяли методом ВЭЖХ-ДМД на колонке с обращенной фазой с защитными картриджами C-18. Идентификацию и количественную оценку аналитов проводили по времени удерживания, площадям пиков и УФ-спектру при 360 и 520 нм с использованием кверцетина и мальвидин-3-О-глюкозида в качестве внешних стандартов.

Методом ВЭЖХ-ДМД идентифицированы и определены антоцианы в ягодах на кончиках и плечах грозди винограда рода *Vitis vinifera* в течение 30 дней до сбора урожая — мальвидин, пеонидин, петунидин, дельфинидин и цианидин, а также флавонолы — кверцетин, мирицетин, кемпферол, ларицитрин и сиренгитин [86]. Антоцианы и флавонолы идентифицировали и определяли на аналитической колонке на основе диоксида кремния с концевыми колпачками с селективностью по C_{18} . Аналиты экстрагировали из ягод смесью метанол—муравьиная кислота—вода (10 : 5 : 85). Концентрация антоцианов в ягодах с плечиков стабилизировалась за 30 дней до сбора урожая, а в ягодах с кончиков продолжала расти. Производные шести флавонолов (кверцетин, мирицетин, кемпферол, ларицитрин, изорамнетин и сирингетин) обнаружены в кожуре и мякоти внутри кластера. Динамика содержания антоцианов (от 400 до 515 мг/кг в кончиках и от 598 до 574 мг/кг в плечах) и флавонолов (от 19 до 29.3 мг/кг в кончиках и в плечах от 22.7 до 29.4 мг/кг) в период созревания подтвердила рост концентрации полифенолов.

В работе [87] сравнивали содержания антоцианов в образцах ягод винограда пятнадцати сортов Тейнтурье (сорта винограда с красной мякотью), собранных из генного банка, расположенного в Венгрии. Профили антоцианов, экстрагированных отдельно из кожицы и сока, изучены методом ВЭЖХ-ДМД. Структура антоцианов значительно различалась в кожуре и соке для всех исследованных сортов. У сортов *Vitis vinifera* преобладающим антоцианом в кожуре был мальвидин-3-О-глюкозид, а основным пигментом сока — пеонидин-3-О-глюкозид. Пигментный состав кожуры оказался сложнее, чем сока. Полученные результаты помогают выбрать подходящие сор-

та Тейнтюрье с нужными антоцианами для пищевых красителей или виноделия.

Разработана [88] экспрессная методика ВЭЖХ-ДМД-определения антоцианов в кожуре красного греческого винограда *Vitis vinifera* L. с пределами определения от 0.20 до 0.60 мг/кг и пределами обнаружения от 0.06 до 0.12 мг/кг. Проанализированы 16 образцов из регионов и официальных ампелографических коллекций Греции, собранных в течение вегетационного периода 2020 г. Среднеквадратичное отклонение внутрисуточных и междневных определений аналитов ниже 6.2 и 8.5% соответственно. Иерархическим кластерным анализом установили заметные различия в содержании антоцианов среди сортов.

Методом ВЭЖХ-ДМД и спектрофотометрическими методами оценены значения антиоксидантной активности колючего винограда *Vitis davidii* Foex в трех красных (Цюньцзы № 1, Цюньцзы № 2 и Ляньтан) и одном белом (Байюй) сортах дикорастущих растений Южного Китая [89]. Сорт Цюньцзы № 1 содержал большее количество фенолов, флавоноидов, флаванолов и антоцианов и проявлял максимальную антиоксидантную активность. Из всех фенольных соединений только (+)-катехин идентифицирован во всех образцах, а из основных фенольных кислот максимальны содержания гидроксилированных кислот.

Авторы работы [90] разработали методику установления полных профилей органических кислот (по содержаниям хинной, глюконовой, шикимовой, гликолевой, уксусной, молочной, муравьиной и галактуроновой кислот) во фруктовых соках и алкогольных напитках с пределами обнаружения 0.5 мг/л методом подавленной ионной хроматографии с использованием нового химически модифицированного сверхразветвленного анионита. Ионно-хроматографические исследования проводили с гидроксидом калия в качестве элюента. Колонку из нержавеющей стали использовали в качестве корпуса для неподвижной фазы и суспензии, набитой под давлением 400 бар.

Метод ВЭЖХ-МС/МС применили для метаболомического профилирования 51 образца красного вина сортов Каберне Совиньон, Мерло и Пино Нуар различного географического происхождения [9]. Хроматографическое разделение проводили на аналитической колонке с обращенной фазой C_{18} . Для поиска наиболее характерных маркеров использовали процедуры автоматического анализа и обработки данных. Соединения идентифицировали с применением автоматизированного алгоритма выделения соединений (признаков) для обработки отдельных данных МС с учетом фона. Изучение структуры данных и построение моделей классификации проводили методами PCA и PLS-DA. Валидированная дискриминантная модель на записанных в режиме поло-

жительной ионизации данных правильно классифицировала 96% образцов вин. Элементную композицию потенциальных маркеров в винах устанавливали сканированием полного ионного тока ионов-прекурсоров. Дополнительную информацию по идентификации получали корреляцией фрагментов, полученных с помощью точных масс-спектров с диссоциацией, индуцированной столкновениями ионов-предшественников.

Сочетание методов ВЭЖХ и спектрометрии позволило изучить сопигментацию (усиления окраски) и антисопигментацию экстрактов винограда [91]. Спектры поглощения экстрактов пигментов регистрировали в диапазоне от 190 до 800 нм. ВЭЖХ-анализ проводили на колонке C_{18} . Элюент контролировали детектором с фотодиодной матрицей при 520 нм для антоцианов и 280 нм для других фенолов. Для оценки эффекта копигментации исследовали вклад различных фракций винограда (кожуры, мякоти и семян) в сортах Шираз, Санджовезе и Пино Нуар. Предложен метод постколоночной реакции, позволивший оценить реакционную способность каждого антоциана винограда в реакциях с реагентами: чистыми соединениями (кверцетин и кофейная кислота) и экстрактами срезов винограда (семена, кожура семильона, мякоть семильона). Некоторые экстракты уменьшали интенсивность цвета, что позволило предположить, что конкурирующие равновесия важны для копигментации и возможна “антикопигментация”. Флавонолы, по-видимому, являются лучшими кофакторами копигментации, а концентрация 3-О-глюкозида кверцетина коррелирует с силой копигментации. Эффект сопигментации характерен для многих компонентов вина и приводит к многочисленным оттенкам, модифицируя способы окраски.

Содержание охратоксина А в продуктах спиртового брожения потенциально опасно для организма человека и может приводить к почечной недостаточности. Мониторинг охратоксина А при алкогольном брожении винного сусла проводили методом ВЭЖХ-ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 333$ нм, $\lambda_{\text{эм}} = 460$ нм) [92]. Применяли аналитическую колонку с фазой C_{18} , подвижная фаза — смесь ацетонитрил—вода—уксусная кислота (50 : 49 : 1), элюируемая со скоростью 1 мл/мин. Количественную оценку содержания охратоксина А проводили по площади пиков удерживания токсина и градуировочному графику. ВЭЖХ-ФЛ-исследование ферментации охратоксином А показало частичную детоксикацию за счет сорбции на кожуре винограда и минеральных сорбентах при спиртовом брожении.

Особенности определения и идентификации органических кислот в пробах вина обсуждены в обзоре [93]. Проведен анализ данных по органическим кислотам с упором на их присутствие в раз-

личных продуктах питания, включая вина, их свойства и воздействие на организм человека, потенциальные корреляции с другими компонентами вина. Отмечено, что анализируемая матрица, в которой органические кислоты присутствуют, сложна и существенно усложняет анализ. Авторы обзора рекомендуют особое внимание уделять подготовке проб к анализу, сравниваются методы разделения и идентификации с учетом пределов обнаружения и определения, полноты извлечения из анализируемой матрицы, концентрации аналитов, продолжительности анализа. Представлено сравнение методов определения органических кислот, основными из которых являются капиллярный электрофорез или ВЭЖХ.

Предложена [94] методика определения уксусной, муравьиной, лимонной, винной, молочной, яблочной, янтарной, щавелевой и фумаровой кислот в алкогольных и безалкогольных напитках методом обращено-фазовой (ОФ) ВЭЖХ на колонке C_{18} с подвижной фазой 5 мМ Li_2SO_4 при рН 3.00 и скорости 0.5 мл/мин с кондуктометрическим детектированием. Диапазоны определяемых содержаний аналитов составили: для винной, яблочной, молочной, уксусной 5–200 мг/л; для лимонной и фумаровой 2–200 мг/л; для янтарной 10–400 мг/л; 15–400 мг/л для щавелевой и 20–200 мг/л для муравьиной кислот. Пределы обнаружения аналитов составили: 1 мг/л для винной, муравьиной, яблочной и фумаровой; 2 мг/л для молочной, уксусной и лимонной; 5 мг/л для янтарной и 10 мг/л для щавелевой кислот. Продолжительность анализа алкогольных напитков составила 30–40 мин, а относительное стандартное отклонение результатов анализов не превышало 5%.

Профиль уксусной, лимонной, молочной, яблочной, винной и янтарной кислот в 15 винах Пино Нуар с разных виноградников устанавливали методом ВЭЖХ-ДМД [95]. Хроматографическое разделение проводили на колонке C_{18} в режиме изократического разделения с подвижной фазой 20 мМ раствором дигидрофосфата калия при рН 1.6 и скорости потока 0.8 мл/мин. Элюированные соединения идентифицировали сравнением времен удерживания со стандартными образцами. Метод также применили для установления профиля кислот виноградных соков и вин из сортов винограда Бордо, выращенных в долине Напа (Калифорния, США) и Болгери (Тоскана, Италия). Концентрация органических кислот в винах колебалась для винной, молочной и уксусной кислот примерно в 2 раза; для яблочной и лимонной кислот в 3 раза; в 4 раза для янтарной кислоты.

Изучали содержания индивидуальных полифенолов, биогенных аминов и аминокислот их предшественников в винах Вердельо урожаев с 2010 по 2015 гг. с помощью ОФ ВЭЖХ [96]. Фенольные соединения в винах Вердельо иденти-

фицировали методом ВЭЖХ-ДМД на обращено-фазовой колонке сравнением времен удерживания отдельных аутентичных стандартных соединений и УФ-спектров. Биогенные амины и аминокислоты определяли методом с ВЭЖХ-УФ-Вид (с регистрацией светопоглощения в видимой области спектра). Тирамин, гистамин, 2-фенилэтиламин, триптамин и их аминокислоты-предшественники определяли без дериватизации ионно-парной ВЭЖХ на колонке C_{18} с обращенной фазой. Аналиты идентифицировали сравнением времени удерживания аутентичных стандартных соединений и УФ-спектров при 215 нм. Количественную оценку проводили по градуировочным графикам с соответствующими стандартами. Оценивали также общее содержание фенолов, общее количество дубильных веществ и антиоксидантную способность. Идентифицированы двадцать шесть полифенолов, четыре биогенных амина и четыре аминокислоты. В винах Вердельо урожая 2011, 2014 и 2015 гг. найдены самые высокие содержания полифенолов (145 мг/л), аминокислот (52.0 мг/л) и биогенных аминов (7.27 мг/л) соответственно. Методом РСА установлено, что за классификацию вин Вердельо по винтажу отвечают эпикатехин, галловая кислота, фенилэтиламин, гистидин, кафтаровая кислота, фенилаланин, гистамин и кемпферол-3-О-рутинозид.

Качество белых вин Саватиано с защищенным географическим указанием из разных регионов Атики (Греция) оценили по профилям летучих и фенольных соединений методами ГХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС в сочетании с описательным сенсорным анализом [97]. Фенольные компоненты — фенольные кислоты, флавоноиды и стильбены идентифицированы методом ВЭЖХ-МС/МС. Компоненты разделяли в обращено-фазовом режиме с последующей электрораспылительной ионизацией компонентов, аналиты регистрировали в режиме ММР. Фенольные соединения определяли с использованием стандартов. Разделенные по регионам летучие и органолептические характеристики вин подтвердили, что субрегиональные различия, обусловленные главным образом характеристиками почвы, влияют на аромат вина. Вина из восточной части Атики имели более высокое содержание эфиров, терпенов и высших спиртов, а также фруктовые и цветочные характеристики. Вина из северной части Атики имели более высокую интенсивность минеральных, ореховых и травянистых нот. Разделение вин по концентрациям фенольных соединений оказались малообоснованным, но была выявлена связь между содержанием фенольных кислот, флавоноидами и исследуемыми территориями.

Весьма интересным представляется применение метода газодиффузионной микроэкстракции для определения метиламина, диметиламина

и этиламина в сброженных напитках [98]. Метод включает экстракцию аминов газодиффузионной микроэкстракцией и предколоночную дериватизацию аминов фенилизотиоцианатом с последующим ВЭЖХ-УФ-анализом. Метод успешно применен для определения аминов в португальских белых, красных и розовых винах с пределами обнаружения аналитов в диапазоне от 12 до 46 мкг/л, пределами определения от 39 до 153 мкг/л. Метод позиционируется конкурентоспособной альтернативой существующим подходам и значительно упрощает подготовку проб.

Авторы работы [99] описали методику ВЭЖХ-ДМД-определения гистамина, метиламина, этиламина, тирамина, путресцина, кадаверина, фенэтиламина и изоамиламина. Она позволяет проводить легкую дериватизацию вина, определять биогенные амины и обеспечивает полную деградацию избыточных реагентов дериватизацией за счет ОФ-разделения методом ВЭЖХ-УФ-ВИД аминокислот, образующихся в реакции аминокислот с диэтилэтоксиметиленмалонатом. Методика определения биогенных аминов апробирована на реальных образцах вин с долины Роны и предложена МОБВ в качестве эталонной. Предложенная схема предпочтительнее, чем существующие методы до- или постколоночной дериватизации ортофталевым альдегидом по причине меньших затрат на расходные материалы, а аналиты более устойчивы во времени. Методика ВЭЖХ-определения гистамина, тирамина, путресцина, кадаверина и других компонентов в оптимизированных условиях анализа характеризуется пределом обнаружения аналита 0.1 мг/л.

Авторами работы [100] предложено ВЭЖХ-определение маннопротеинов, способствующих улучшению качества различных типов вин. Для удаления дрожжевых клеток и других частиц вина центрифугировали, затем фильтровали через гель-фильтр и одноразовые хроматографические фильтры. После ТФЭ образцы фильтровали через нейлоновые фильтры и анализировали методом ВЭЖХ-УФ-ВИД. Винные полисахариды выделяли методом эксклюзионной хроматографии, проводили кислотный гидролиз с последующим удалением кислоты анионообменной ТФЭ и моносахариды определяли ионно-эксклюзионной ВЭЖХ. По сравнению с известными методиками здесь используются малые объемы образцов, имеется возможность параллельной обработки нескольких проб, отсутствуют стадия осаждения и четкое различие между маннопротеинами и другими винными полисахаридами.

Методами ВЭЖХ-МС/МС и ВЭЖХ-МС с ионизацией электрораспылением определены 26 фенольных соединений в экстракте виноградных выжимок красного винограда *Vitis vinifera* L.

сорта Мальбек — 13 низкомолекулярных полифенолов и 13 антоцианов [101]. Идентифицированы и определены неантоцианы (галловая кислота, тирозол, (+)-катехин, (–)-эпикатехин, кофейная, сиреневая, *n*-кумаровая и феруловая кислоты, полидатын, пикетатанол, транс-ресвератрол, кверцетин-3-глюкозид и кверцетин), нефлавоноиды (гидроксibenзойная и гидроксикоричная кислоты, стильбены), флавоноиды (флавонолы и флавонолы) и другие соединения. Аналиты разделены по времени их элюирования с использованием спектров с чистыми стандартами. Флавоноиды (+)-катехин и (–)-эпикатехин, а также сиреневая кислота оказались наиболее распространенными соединениями в образцах винограда с концентрациями от 1731 до 3387 мкг/г, за ними — галловая кислота, кверцетин и кверцетин-3-глюкозид. Концентрация стильбеновых соединений полидатына и пикетатанола колебалась от 12 до 39 мкг/г соответственно. Из фенольных соединений максимальные концентрации обнаружены у флаванолов — (+)-катехина и (–)-эпикатехина, из антоцианов — мальвидин-3-О-глюкозида. Стильбеновый аналог ресвератрола с более высокой антиоксидантной активностью пикетатанол впервые идентифицирован и определен в экстракте виноградных выжимок сорта Мальбек.

Методом ОФ ВЭЖХ определили содержание органических кислот и углеводов в винах [102]. Анализируемые пробы или их растворы предварительно очищали от мешающих примесей на картриджах для ТФЭ. Для анализа образцов использовали спектрофотометрический и рефрактометрический детекторы и колонку для разделения органических кислот с соответствующей предколоночкой, а также колонки с аминопропильной неподвижной фазой для разделения углеводов с соответствующей предколоночкой. Органические кислоты разделяли в градиентном режиме элюирования. Для градуировки прибора использовали стандартные образцы органических кислот и углеводов. Методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием определяли щавелевую, винную, муравьиную, яблочную, молочную, уксусную, лимонную, янтарную, фумаровую и пропионовую кислоты, а ВЭЖХ с рефрактометрическим детектором — глюкозу, лактозу, мальтозу, маннозу, сахарозу, фруктозу и подсластители (ксилитол и сорбитол). Пределы обнаружения составили 0.05–2.8 мг/л для жидких органических кислот и 4×10^{-5} – 2×10^{-3} мас. % для твердых. Пределы обнаружения углеводов и подсластителей составили 0.1–0.6 г/л для жидких проб и для твердых 0.1–0.6 мас. %.

Работа [103] посвящена разработке методики определения биогенных аминов и свободных аминокислот в сулах, винах и игристых винах методом ВЭЖХ-МС/МС с предколоночной деривати-

зацией аналитов дансилхлоридом. Хроматографическое разделение производных аналитов проводили на обращенно-фазовой колонке C_{18} с предколонкой C_{18} . ВЭЖХ-МС/МС-детектирование использовали для определения содержания аналита в образцах на основе мониторинга множественных реакций. Источник ионов электроспрея использовали в режиме положительных ионов. С использованием регрессионной модели определяли концентрации 22 биогенных аминов и 12 свободных аминокислот. Различия в содержаниях аналитов между изученными сортами винограда Пино Нуар и Ксарелло позволили построить дерево классификации образцов по этим двум признакам.

Хорошо сбалансированный аминокислотный состав игристого вина в процессе выдержки может обогатить вкусовые характеристики и достичь оптимального состояния. Методами ВЭЖХ-МС и ГХ-МС изучена роль аминокислот и летучих ароматических соединений, а также их влияние на вкусовые характеристики и свойства пены белых и розовых игристых вин [104]. Система ГХ-МС включала обонятельный детектор, была оснащена капиллярной колонкой с полиэтиленгликолем высокой полярности и неполярной капиллярной колонкой с широким диапазоном применения и низким уносом неподвижной фазы (5%-фенил 95%-метилполисилоксан). Данные масс-спектрометрии с электронной ионизацией получали в диапазоне масс m/z 35–350 с интервалом 0.2 с в выбранном режиме ионного мониторинга. Ароматические соединения идентифицировали сравнительным анализом времен и индексов удерживания, характеристик аромата и масс-спектров в соответствии со стандартами, доступными в библиотеке масс-спектров NIST 17.0. В образцах вин аминокислоты определяли методом ВЭЖХ-МС. Хроматографическое разделение аналитов достигалось использованием градиента подвижного растворителя. Масс-спектрометрические измерения проводили с источником электрораспылительной ионизации при напряжении 5.5 кВ в режиме множественного мониторинга реакций по характеристичным для аминокислот ионам-продуктам. Основные свободные аминокислоты определяли с использованием внешних стандартов. Содержание аминокислот (кроме пролина) снижалось на 11–23% в обоих игристых винах во времени. Также в обоих образцах вин при выдержке снижалось содержание этилоктаноата, определяющего наибольшую активность по запаху. С увеличением выдержки менялись также связанные с шипучестью вкусовые особенности.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) является широко используемым методом анализа

вин. Простота в эксплуатации и универсальность позволяют КЗЭ составить альтернативу другим методам разделения, например ВЭЖХ [105]. Объектами КЗЭ можно считать полифенолы, ароматические вторичные метаболиты, повсеместно распространенные в растительном сырье и насчитывающие более 8000 веществ с весьма разнообразной структурой, представляющих семейство биоактивных фитохимических соединений в пищевых продуктах. Тип полифенолов и уровни концентрации в пищевых продуктах зависят не только от исходного сырья, но и от множества параметров, таких как климатические условия, водные ресурсы, площадь выращивания, методы выращивания, управление почвой и степень созревания и т.д. Авторы работы [106] представили обзор методов КЗЭ для анализа вина, которые стали инструментом разделения и идентификации высокополярных соединений, трудно разделяемых ВЭЖХ. Анализируя современное состояние электрофоретического определения природных соединений, авторы работы [106] пришли к выводу, что вино необходимо рассматривать как функциональный продукт питания. Наиболее репрезентативными соединениями вина названы фенольные соединения, аминокислоты, белки, элементарные соединения, микотоксины и органические кислоты.

Быстрое развитие аппаратуры для высокоэффективного капиллярного электрофореза (ВЭКЭ) и появление новых аналитических методик способствовали активному применению метода для определения ионогенных компонентов вина. Возможность ВЭКЭ определять аргинин, треонин и пролин в винах в течение 30 мин с пределом обнаружения 1–5 мг/л без пробоподготовки описана в работе [107]. Исследована подвижность свободных аминокислот в зависимости от состава буферного раствора и pH. Установлен диапазон концентраций аргинина, треонина и пролина, характерный для белых и красных вин, который может служить критерием подлинности. Разработана [108] экспрессная методика определения девяти аминокислот вместе с серотонином в винах и винтажах методом КЗЭ с лазерно-индуцированной флуоресценцией. Разделения аналитов достигли на капилляре из кварца с фоновым электролитом из карбонатного буферного раствора (20 мМ, pH 9.2) с приложением напряжения 20 кВ. Прямую гидродинамическую инъекцию вина проводили после микроволновой дериватизации аналитов 5-(4,6-дихлортриазинил)аминофлуоресцеином, а флуоресценция индуцировалась Ag-ионным лазером 488 нм. Градуировочные функции линейны ($R^2 > 0.9990$) для всех аналитов с пределами обнаружения в диапазоне 7–50 нг/мл.

Структура взаимодействий аминокислот и ЛОС изучена в 150 образцах натуральных сухих красных и белых вин, произведенных в Краснодарском

крае, Россия, в 2010–2013 гг. Методами регрессионного, канонического, ковариационного и факторного анализа, а также РСА проведена сравнительная оценка вклада ЛОС и аминокислот в сенсорные свойства вин [109]. ЛОС и аминокислоты выбраны с учетом их приоритетного вклада в сенсорные свойства вин. Концентрацию ЛОС (ацетальдегид, этилацетат, метанол, общее содержание высших спиртов, уксусная кислота и фурфурол) и аминокислот (аргинин, пролин, треонин) в винах определяли методами ГХ и капиллярного электрофореза. Косвенное определение аргинина, пролина и треонина в образцах вин проводили при 254 нм с бензимидазол-фосфорнокислым электролитом. Образцы вина не разбавляли перед анализом, а разделяющее напряжение составляло 15 кВ с положительной полярностью на инъекционном конце. Аналиты идентифицировали по временам удерживания, а их содержания оценивали по градуировочным графикам. Статистические методы позволили выявить внутри- и межгрупповые корреляции между аминокислотами и ЛОС, а также группами соединений, формирующими сенсорные свойства вин.

Авторы работы [110] предложили способ разделения и методику электрофоретического определения органических кислот (щавелевой, муравьиной, винной, яблочной, лимонной, янтарной, молочной, уксусной, пропионовой, масляной) в винах в кварцевом капилляре с ведущим электролитом. Подготовка напитков к анализу включала фильтрацию и дегазирование, разбавление дистиллированной водой в 50 раз и центрифугирование. Компоненты идентифицировали по совпадению времен миграции кислоты в градуировочной смеси и анализируемом растворе. Диапазон линейности градуировочного графика составлял: для муравьиной кислоты от 1 до 30 мг/л; для всех остальных органических кислот от 1 до 50 мг/л. Использование ведущего электролита состава 5–20 ммоль/л бензойной кислоты, 8–10 ммоль/л диэтаноламина, 0.25–1.0 ммоль/л цетилтриметиламмония бромида и 0.05–0.5 ммоль/л трилона Б (рН 4.95–5.60) позволяло полностью разделить все компоненты за 5 мин и расширило перечень определяемых компонентов — муравьиной, пропионовой и масляной кислот.

Предложена [111] экспрессная методика определения белков в винах методом капиллярного гель-электрофореза. Процедура анализа состояла из пробоподготовки — обработки вина центробежным фильтрующим устройством, денатурации белковой фракции додецилсульфатом натрия и 2-меркаптоэтанола и капиллярного гель-электрофоретического определения белков. Такая процедура позволяет получить данные по молекулярной массе и полуколичественно определить белки в винах за 1 ч. Методика апробирована

при анализе различных вин с Канарских островов; она позволила дифференцировать белки в красном и белом винах с Тенерифе. Показана разница между электрофоретическими профилями по содержанию белка с молекулярной массой более 12 кДа при продолжительности анализа более 15 мин, концентрация которого в красном вине выше, чем в белом.

Новая методика электрофоретического определения свободного диоксида серы с прямым спектрофотометрическим детектированием аналита в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в вине и сидре разработана авторами работы [112]. Электрофоретическое разделение аналитов проводили в капилляре 32 см (эффективная длина 22 см) внутренним диаметром 0.05 мм и толщиной пленки 0.05 мкм. Капилляр с покрытием выбрали для ограничения электроосмотического потока и быстрой регистрации отрицательно заряженных ионов. Методика экспрессна (4 мин/инъекция) и характеризуется высокой чувствительностью (предел обнаружения 0.5 мг/л, предел определения 1.6 мг/л) при среднем стандартном отклонении 4.9%.

Массовая концентрация летучих кислот и свободный диоксид серы в 32 винах одновременно определяли полуавтоматическим методом, основанным на перапарации (разделении) в сочетании с онлайн-анализом капиллярным электрофорезом с косвенным УФ-детектированием [113]. Чувствительность и селективность метода выше, чем аналогов с прямым вводом образца: чувствительность выше в два и десять раз для ацетата и сульфита соответственно. Детектирование проводят без разбавления и фильтрации пробы, а открытый капилляр для индивидуального разделения и определения соединений упрощает систему капиллярного электрофореза. Методика позволяет одновременно определять в винах массовую концентрацию летучих кислот и свободный диоксид серы. Для свободного диоксида серы и массовой концентрации летучих кислот пределы обнаружения составили 1.25 и 5.00 мкг/мл, а пределы определения 4.12 и 16.50 мкг/мл соответственно.

Преимущества прямого электрофоретического определения в вине соединений, сложно концентрируемых ТФЭ, продемонстрированы в работе [114]. Авторы предложили метод разделения и определения полифенолов в вине без концентрирования. Система электрофореза оснащена капилляром длиной 43 см (эффективная длина 36.5 см), внутренним диаметром 75 мкм и быстро сканирующим детектором при 190–350 и 350–600 нм, для термостатирования использован блок Пельтье. Аналиты разделяли 25 мМ раствором тетрабората натрия при рН 3.0–3.9, в этих условиях время их миграции было незначительным. Прямой анализ оказался более точным, быстрым и технически более простым и был применен для изучения

образцов вин различного наименования по происхождению, локализованных на Тенерифе (Канарские острова).

Разработана методика электрофоретического определения восьми полифенолов в красных винах из США без применения токсичных органических модификаторов [115]. Для разделения аналитов использовали систему капиллярного электрофореза с детектором на диодной матрице диаметром 55 см × 50 мкм. Для разделения использовали капилляр с эффективной длиной 45 см. Полифенолы хорошо разделялись в капилляре с 40 мМ боратным буферным раствором при напряжении разделения 26 кВ в течение 15 мин при комнатной температуре. Методика определения полифенолов в красных винах валидирована с пределами обнаружения аналитов от 0.15 до 0.32 мкМ и относительными стандартными отклонениями миграции от 0.208 до 0.630%.

Авторы обзора [116] обратили внимание на возможности применения для капиллярного электрофореза микрочипов, предназначенных для определения фенолов, органических кислот, неорганических соединений, альдегидов, сахаров, спиртов и нейроактивных аминов в вине. В работе указана необходимость проведения комплексных исследований по классификации вин с помощью микросистем, а также корреляции данных с методиками ВЭКЭ. Нецелевой анализ вина микрочипами представляется перспективной областью исследований, которые могут обеспечить прогресс в области сортовой дискриминации — важной проблеме винного маркетинга.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИН С ЗАЩИЩЕННЫМ НАИМЕНОВАНИЕМ МЕСТА ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В ЕС качественным винам принято присваивать товарные знаки — защищенное обозначение происхождения, обозначение места происхождения, защищенное географическое указание [117]. Вина с защищенным географическим указанием и защищенным наименованием места происхождения стали производить и в Российской Федерации. Национальный стандарт ГОСТ Р 55242-2012 подразделяет их на разные категории [118]. Категория, в которую включены вина защищенных географических указаний и защищенных наименований места происхождения по месту производства, произведенные из винограда одного сорта с определенной вариабельностью по органолептическим качествам, в первую очередь вкусовым характеристикам, вызывает наибольший интерес у потребителей и производителей. Одной из основных причин вкусовой изменчивости вин является разница в условиях произрастания винограда — климатические условия, элементный состав почвы, технология возделывания [119, 120]. С другой стороны,

вина одного сорта могут различаться по вкусовым характеристикам, что может быть вызвано отличием мест произрастания винограда, технологией производства, сроком сбора сырья и т. д. [121, 122]. Когда между винами из разных сортов винограда наблюдаются определенные органолептические сходства — цвет, терпкий, кислый вкус и др., требуется контроль подлинности по их распознаванию как целого на основе анализа “образов” [123–125]. Компонентный состав напитков включает высшие спирты, эфиры, альдегиды, терпены, а также органические кислоты, металлы, аминокислоты, фенольные соединения, сахара и сложные эфиры высших кислот, формирующие букет и потребительские свойства вина [126, 127]. Выбор идентификационных показателей для установления региональной принадлежности вина во многом определяется территорией произрастания винограда, почвенно-климатическими условиями и протекающими на различных стадиях винификации процессами.

Органические профили вин по содержаниям фенольных соединений, аминокислот и ЛОС в основном используют для изучения аспектов безопасности напитка и формирования вкусоароматических характеристик [10, 17, 128–131]. Создание и развитие аналитических методов позволяют идентифицировать большее количество компонентов [132], которые в концентрациях выше порога их сенсорной чувствительности могут влиять на формирование аромата вина [133]. Приведенное в настоящем обзоре ретроисследование, в котором профиль летучих соединений рассматривается как возможный маркер подлинности, датируется 1995 г. В работе [134] дифференцированы испанские вина по географическому происхождению и сорту, по содержанию в них более ста летучих соединений. С другой стороны, спектр ЛОС в вине зависит от сорта винограда, определение конкретного ароматического соединения является достаточно сложной задачей [135]. На полифенольный состав вин существенно влияют генетические факторы и факторы окружающей среды, но наибольший вклад вносят технологии винофикации [136]. По этой причине аутентификация вин по полифенольному составу используется в большинстве случаев только как вспомогательный метод [136]. Аминокислотный профиль вин также зависит от многих факторов (климатических условий, времени мацерации, алкогольного брожения и т. д.), поэтому его использование в качестве маркера соответствия также проблематично [135]. Свободные аминокислоты в вине могут характеризовать его сорт и в сочетании с другими соединениями выступать в качестве переменных в многофакторном анализе при их идентификации [137].

Представленный анализ литературы указывает на формирование тенденции использования дан-

ных по компонентному составу для идентификации вин по сортовому и региональному признаку с применением методов статистического анализа (табл. 1). Статистический анализ в представ-

ных работах проводят методами PCA, дискриминантного и кластерного анализа. Они применимы при оценке профилей конкретных классов органических соединений (ЛОС, фенольных, аминокис-

Таблица 1. Исследования и аналитические методы для подтверждения географического и сортового происхождения вин на основе определения их органических профилей

Место происхождения (число образцов)	Определяемые характеристики	Метод анализа	Метод обработки данных	Идентификационный признак	Литература
Румыния (22)	Фенолы	ВЭЖХ-МС	PCA	Регион, сорт	[141]
Испания (23)	Полифенолы	ВЭЖХ	PCA, корреляционный анализ	Сорт	[142]
Италия (91)	Флавонолы, антоцианы	ВЭЖХ-ДАД-МС	PCA и кластерный анализ	Сорт	[143]
Уругвай (8)	Антоцианы	ВЭЖХ-УФ/Вид	Дискриминантный анализ	Сорт	[144]
Греция (35)	Кислоты, стильбены	ВЭЖХ-УФ/Вид	Дискриминантный анализ	Регион, сорт	[145]
Австрия (22)	Полифенолы	ВЭЖХ-МС	Дискриминантный анализ	Регион, сорт	[146]
Чили (248)	Флавонолы	ВЭЖХ-УФ-МС	Дискриминантный анализ и PCA	Сорт	[147]
Испания (90)	Полифенолы	ВЭЖХ-МС	PCA, PLS-DA	Регион	[148]
Аргентина (26)	Антоцианы	ВЭЖХ-МС	PLS	Регион, сорт	[149]
Турция (111)	Фенолы	ВЭЖХ	PLS-DA	Сорт	[150]
Канада (44)	Фенолы	УВЭЖХ-QToF-МС	One-way ANOVA	Сорт	[151]
Испания (22)	Спирты, кислоты, сложные эфиры, терпены, альдегиды, ацетоны	ГХ-МС	PCA, SIMCA	Регион, сорт	[134]
Испания (52)	Спирты, кислоты, сложные эфиры, альдегиды	ГХ-МС	Дискриминантный анализ	Сорт	[152]
Италия (93)	Терпены, спирты, ноизопреноиды	ГХ-МС	Дискриминантный анализ	Сорт	[153]
Южная Африка (334)	Спирты, эфиры, кислоты, альдегиды	ГХ-МС	ANOVA, PCA, дискриминантный, факторный	Регион, сорт	[154]
Бразилия (54)	Спирты, кислоты, альдегиды, сложные эфиры, кетоны, терпены, пираны, лактоны, фураны, соединения серы, ноизопреноиды.	HS-SPME в сочетании с GC×GC/TOFMS	Дискриминантный анализ и PCA	Сорт	[155]
Словакия (26)	Терпены, сложные эфиры, спирты	ГХ-МС	ANOVA и нейронные сети	Регион, сорт	[156]

лотных и др.) [63, 67, 69]. С привлечением современных хроматографических методов в последние годы идентифицированы и определены новые соединения, вносящие значительный вклад в потребительские свойства вин. При этом для установления сортовой и региональной принадлежности вин по основным классам органических соединений требуется расширение возможностей получения и обработки более значимого объема данных и информации по концентрациям веществ, которые должны помочь в оценке сложности и особенностей формирования потребительских свойств вин. Для построения прогностических моделей, учитывающих взаимосвязи основных классов органических соединений, требуются современные инструменты анализа данных, например среды программирования R [138], машинное обучение и нейронные сети [139, 140].

* * *

Хроматографические методы имеют заслуженный приоритет при установлении качественного и количественного компонентного состава вина, в первую очередь органического происхождения. Информативность и универсальность хроматографических методов и гибридных аппаратных решений позволяют успешно применять их для оценки качества вина, вплоть до установления его происхождения. Связанные с виноделием и аутентификацией винодельческой продукции вопросы имеют важное значение не только для исследователей, контролирующих органов, но и для потребителей. Качество винодельческой продукции включает пищевую ценность, безопасность потребления, отсутствие изменений и фальсификаций, подлинность, типичность и др.

Методы идентификации и контроля винодельческой продукции совершенствуются, динамично развиваются инструментальная, испытательная база и математическое (программное) обеспечение, которые позволяют повысить точность, надежность проводимых исследований и расширяют спектр определяемых показателей. При реальной или относительной доступности измерений повышается степень автоматизации анализа и достоверность обработки данных современными методами машинного обучения, нейронными сетями, включая искусственный интеллект, которые позволяют идентифицировать вина с защищенным наименованием места происхождения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00056) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградарство и виноделие: информационное издание. М.: ФГБНУ “Росинформагротех”, 2022. 160 с.
2. OIV-MA-INT-00-2023. Compendium of international methods of Wine and must analysis. https://www.oiv.int/sites/default/files/publication/2023-05/Compendium%20MA%20complet_EN.pdf (дата обращения 03.04.2024).
3. ГОСТ Р 59570-2021. Продукция винодельческая. Идентификация компонентов в части определения природы этанола и других соединений физико-химического состава. М.: Стандартинформ, 2021. 106 с.
4. *Arvanitoyannis I.S.* Managing wine quality (Book Chapter) / V. 1: Viticulture and Wine Quality. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 279. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102067-8.00001-4>
5. *Temerdashev Z.A., Abakumov A.G., Kaunova A.A., Shelud'ko O.N., Tsyupko T.G.* Assessment of quality and region of origin of wines // J. Anal. Chem. 2023. V. 78. № 12. P. 1724. <https://doi.org/10.1134/S1061934823120171>
6. *Esteki M., Simal-Gandara J., Shahsavari Z., Zandbaaf S., Dashtaki E., van Vander Heyden Y.* A review on the application of chromatographic methods, coupled to chemometrics, for food authentication (chromatography-chemometrics in food authentication) // Food Control. 2018. V. 93. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.06.015>
7. *Sagratini G., Maggi F., Caprioli G., Cristalli G., Ricciutielli M., Torregiani E., Vittori S.* Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marche and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME-GC-MS and HPLC-MS // Food Chem. 2012. V. 132. P. 1592. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.108>
8. *Kvasnicka F.* Capillary electrophoresis in food authenticity // J. Sep. Sci. 2005. V. 28. P. 813. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500054>
9. *Vaclavik L., Lacina O., Hajslova J., Zeigenbaum J.* The use of high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 685. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.018>

10. <https://www.oiv.int/ru/standards/international-code-of-oenological-practices/annexes/maximum-acceptable-limits/maximum-acceptable-limits> (дата обращения 03.04.2024).
11. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение // Успехи химии. 2006. № 4. С. 366. (Yashin Ya.I., Yashin A.Ya. Analytical chromatography. Methods, instrumentation and applications // Russ. Chem. Rev. 2006. T. 75. № 4. P. 329.) <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH003607>
12. Gambetta J.M., Bastian S.E.P., Cozzolino D., Jeffery D.W. Factors influencing the aroma composition of chardonnay wines // J. Agric. Food Chem. 2014. V. 62. № 28. P. 6512. <https://doi.org/10.1021/jf501945s>
13. Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L. Changes in the contents of micro- and trace elements in wine due to winemaking treatments // Vitis. 2004. V. 43. P. 41.
14. Longo R., Carew A., Sawyer S., Kemp B., Kerslake F. A review on the aroma composition of Vitis vinifera L. Pinot noir wines: origins and influencing factors // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2021. V. 61. P. 1589. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2106181>
15. Jackson R.S. Wine Tasting: A Professional Handbook. 2nd Ed. San Diego, USA: Academic Press, 2009. 512 p.
16. Joshi V.K., Attri B.L., Panesar P.S., Abrol G.S., Sharma S., Thakur A.D., Selli S., Kelebek H., Reddy L.V. Specific features of table wine production technology / Science and Technology of Fruit Wine Production. 2016. P. 295. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800850-8.00007-7>
17. Perestrelo R., Silva C., Câmara J.S. Madeira wine volatile profile. A platform to establish Madeira wine aroma descriptors // Molecules. 2019. V. 24. № 17. P. 3028. <https://doi.org/10.3390/molecules24173028>
18. Cretin B.N., Dubourdieu D., Marchal A. Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines // LWT. 2018. V. 87. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.075>
19. Río Segade S., Škrab D., Pezzuto E., Pissoni M.A., Giacosa S., Rolle L. Isomer composition of aroma compounds as a promising approach for wine characterization and differentiation: A review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2024. V. 64. № 2. P. 334. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2106181>
20. Pisarnitskii A.F. Formation of wine aroma: Tones and imperfections caused by minor components // Appl. Biochem. Microbiol. 2001. V. 37. P. 552. <https://doi.org/10.1023/A:1012390731145>
21. Waterhouse A.L., Sacks G.L., David W., Jeffery D.W. Understanding Wine Chemistry. USA: John Wiley & Sons, 2016. P. 472.
22. Marrufo-Curtido A., de-la-Fuente-Blanco A., Sáenz-Navajas M.-P., Ferreira V., Bueno M., Escudero A. Sensory relevance of strecker aldehydes in wines. Preliminary studies of its removal with different type of resins // Foods. 2021. V. 10. Article 1711. <https://doi.org/10.3390/foods10081711>
23. Abalos D., Vejarano R., Morata A., González C., Suárez-Lepe J.A. The use of furfural as a metabolic inhibitor for reducing the alcohol content of model wines // Eur. Food Res. Technol. 2011. V. 232. P. 663. <https://doi.org/10.1007/s00217-011-1433-9>
24. Савчук С.А. Контроль качества и идентификация подлинности коньяков хроматографическими методами // Партнеры и конкуренты. 2006. № 8. С. 18.
25. Guymon J.F., Crowell E.A. The formation of acetoin and diacetyl during fermentation, and the levels found in wines // Am. J. Enol. Vitic. 1965. V. 16. P. 85. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.2.85>
26. Belda I., Ruiz J., Esteban-Fernández A., Navascués E., Marquina D., Santos A., Moreno-Arribas M.V. Microbial contribution to wine aroma and its intended use for wine quality improvement // Molecules. 2017. V. 22. Article 189. <https://doi.org/10.3390/molecules22020189>
27. Culleré L., Cacho J., Ferreira V. An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55. P. 876. <https://doi.org/10.1021/jf062432k>
28. Liu P.-T., Duan C.-Q., Yan G.-L. Comparing the effects of different unsaturated fatty acids on fermentation performance of saccharomyces cerevisiae and aroma compounds during red wine fermentation // Molecules. 2019. V. 24. P. 538. <https://doi.org/10.3390/molecules24030538>
29. Jackson R.S. Chemical Constituents of Grapes and Wine. Wine Science. San Diego, USA: Academic Press, 2008. P. 270. <https://doi.org/10.1016/b978-012373646-8.50009-3>
30. Baumes R. Wine Aroma Precursors. Wine Chemistry and Biochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2009. P. 251.
31. Wang Y., Wei Y., Pan Q. Advance in research on the accumulation and regulation of C₁₃-norisoprenoid derivatives in grape berry and wine // Int. J. Fruit Sci. 2021. V. 38. P. 264. <https://doi.org/10.7506/spkx1002-6630-20190729-397>
32. Perestrelo R., Silva C., Silva P., Câmara J.S. Unraveling Vitis vinifera L. grape maturity markers based

- on integration of terpenic pattern and chemometric methods // *Microchem. J.* 2018. V. 142. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.017>
33. *Baron M., Prusova B., Tomaskova L., Kumsta M., Sochor J.* Terpene content of wine from the aromatic grape variety 'Irsai Oliver' (*Vitis vinifera* L.) depends on maceration time // *Open Life Sci.* 2017. V. 12. P. 42. <https://doi.org/10.1515/biol-2017-0005>
 34. *Zhang H., Pan Q.* Advances in understanding the formation mechanism of terpenoids during winemaking and factors influencing it // *Shipin Kexue/Food Sci.* 2021. V. 42. P. 249. <https://doi.org/10.7506/spkx1002-6630-20200802-024>
 35. *Milheiro J., Filipe-Ribeiro L., Vilela A., Cosme F., Nunes F.M.* 4-Ethylphenol, 4-ethylguaiacol and 4-ethylcatechol in red wines: Microbial formation, prevention, remediation and overview of analytical approaches // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2019. V. 59. P. 1367. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1408563>
 36. *Sáenz-Navajas M.-P., Campo E., Avizcuri J.M., Valentin D., Fernández-Zurbano P., Ferreira V.* Contribution of non-volatile and aroma fractions to in-mouth sensory properties of red wines: Wine reconstitution strategies and sensory sorting task // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 732. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.042>
 37. *Garrido J., Borges F.* Wine and grape polyphenols — A chemical perspective // *Food Res. Int.* 2013. V. 54. P. 1844. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.08.002>
 38. *Gutiérrez-Escobar R., Aliaño-González M.J., Cantos-Villar E.* Wine polyphenol content and its influence on wine quality and properties // *Molecules.* 2021. V. 26. Article 718. <https://doi.org/10.3390/molecules26030718>
 39. *De Villiers A., Vanhoenacker G., Majek P., Sandra P.* Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1054. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.087>
 40. *Evers M.S., Roullier-Gall C., Morge C., Sparrow C., Gobert A., Alexandre H.* Vitamins in wine: Which, what for, and how much? // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2021. V. 20. P. 2991. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12743>
 41. *Pereira V., Pereira A.C., Pérez Trujillo J.P., Cacho J., Marques J.C.* Amino acids and biogenic amines evolution during the estufagem of fortified wines // *J. Chem.* 2015. V. 2015. Article 494285. <https://doi.org/10.1155/2015/494285>
 42. *Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D.* The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments. Handbook of Enology. 2nd Ed. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., 2006. 450 p.
 43. *Guo Y.-Y., Yang Y.-P., Peng Q., Han Y.* Biogenic amines in wine // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2015. V. 50. P. 1523. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12833>
 44. *Tufariello M., Pati S., Palombi L., Grieco F., Losito I.* Use of multivariate statistics in the processing of data on wine volatile compounds obtained by HS-SPME-GC-MS // *Foods.* 2022. V. 11. P. 910. <https://doi.org/10.3390/foods11070910>
 45. *Sorrentino A., Boscaino F., Cozzolino R., Volpea M.G., Ionata E., Guerrieri S., et al.* Characterization of free volatile compounds in fiano wine produced by different selected autochthonous yeasts // *Chem. Eng. Trans.* 2013. V. 32. P. 1837. <https://doi.org/10.3303/CET1332307>
 46. *Zhai H.-Y., Li S.-Y., Zhao X., Lan Y.-B., Zhang X.-K., Shi Y., Duan C.-Q.* The compositional characteristics, influencing factors, effects on wine quality and relevant analytical methods of wine polysaccharides: A review // *Food Chem.* 2023. V. 403. Article 134467. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134467>
 47. *Sehovic D., Petravik V., Marik V.* Glycerol and wine industry. Glycerol determination in grape must and wine // *Chem. Ind.* 2004. V. 53. P. 505.
 48. *Lopez-Vazquez C., Orriols I., Perello M.C., de Revel G.* Determination of aldehydes as pentafluorobenzyl derivatives in grape pomace distillates by HS-SPME-GC/MS // *Food Chem.* 2012. V. 130. P. 1127. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.140>
 49. *Wada K., Shibamoto T.* Isolation and identification of volatile compounds from a wine using solid phase extraction, gas chromatography, and gas chromatography/mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45. № 11. P. 4362. <https://doi.org/10.1021/jf970157j>
 50. *Chatonnet P., Bonnet S., Boutou S., Labadie M.-D.* Identification and Responsibility of 2,4,6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. № 5. P. 1255. <https://doi.org/10.1021/jf030632f>
 51. *Villén J., Señoráns F.J., Reglero G., Herráiz M.* Analysis of wine aroma by direct injection in gas chromatography without previous extraction // *J. Agric. Food Chem.* 1995. V. 43. P. 717. <https://doi.org/10.1021/jf00051a029>
 52. *Kwan W.O., Kowalski B.R.* Classification of wines by applying pattern recognition to chemical composition data // *J. Food Sci.* 1978. V. 43. № 4. P. 1320. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1978.tb15299.x>
 53. *Setkova L., Risticvic S., Pawliszyn J.* Rapid headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic-time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine

- volatile fraction. I. Method development and optimization // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1147. № 2. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.02.058>
54. Sun L., Zhang Z., Xia H., Zhang Q., Zhang J. Typical aroma of Merlot dry red wine from Eastern Foothill of Helan Mountain in Ningxia, China // *Molecules*. 2023. V. 28. № 15. Article 5682.
<https://doi.org/10.3390/molecules28155682>
 55. Халафян А.А., Теме́рдашев З.А., Абакумов А.Г., Якуба Ю. Ф. Хемометрическая оценка вклада металлов и летучих соединений в сенсорные свойства некоторых натуральных виноградных вин // *Журн аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 8. С. 746.
<https://doi.org/10.31857/S0044450221080077>
 (Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Abakumov A.G., Yakuba Y.F. Chemometric estimation of the contributions of metals and volatile compounds to the sensory properties of some natural grape wines // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 8. P. 1016.
<https://doi.org/10.1134/S1061934821080074>.)
 56. Torrens J., Riu-Aumatell M., López-Tamames E., Buxaderas S. Volatile compounds of red and white wines by headspace-solid-phase microextraction using different fibers // *J. Chromatogr. Sci.* 2004. V. 42. P. 122.
<https://doi.org/10.1093/chromsci/42.6.310>
 57. Chin S.-T., Eyres G.T., Marriots P.J. Cumulative solid phase microextraction sampling for gas chromatography-olfactometry of Shiraz wine // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1255. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.084>
 58. Fernandes L., Relva A.M., Gomes da Silva M.D.R., Costa Freitas A.M. Different multidimensional chromatographic approaches applied to the study of wine malolactic fermentation // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 995. P. 161.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00517-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00517-X)
 59. Francis I.L., Newton J.L. Determining wine aroma from compositional data // *Aust. J. Grape Wine Res.* 2005. V. 11. № 2. P. 114.
<https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2005.tb00283.x>
 60. Angioni A., Pintore G.M., Caboni P. Determination of wine aroma compounds by degidration followed by GC/MS // *J. AOAC Int.* 2012. V. 95. № 3. P. 813.
<https://doi.org/10.5740/jaoacint.11-313>
 61. Dawidowicz A.L., Dybowski M.P. Fast determination of α - and β -thujone in alcoholic beverages using solid-phase extraction and gas chromatography // *Food Control*. 2012. V. 25. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.10.045>
 62. Zapata J., Mateo-Vivaracho L., Lopez R., Ferreira V. Automated and quantitative headspace in-tube extraction for the accurate determination of highly volatile compounds from wines and beers // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1230. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.037>
 63. Welke J.E., Manfroi V., Zanús M., Lazarotto M., Zini C.A. Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1226. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.002>
 64. Qian X., Ling M., Sun Y., Han F., Shi Y., Duan C., Lan Y. Decoding the aroma characteristics of icewine by partial least-squares regression, aroma reconstitution, and omission studies // *Food Chem.* 2024. V. 440. Article 138226.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138226>
 65. Panighel A., Flamini R. Applications of solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) in the study of grape and wine volatile compounds // *Molecules*. 2014. V. 19. № 12. P. 21291.
<https://doi.org/10.3390/molecules191221291>
 66. Marinaki M., Sampsonidis I., Lioupi A., Arapitsas P., Thomaidis N., Zinoviadou K., Theodoridis G. Development of two-level design of experiments for the optimization of a HS-SPME-GC-MS method to study Greek monovarietal PDO and PGI wines // *Talanta*. 2023. V. 253. Article 123987.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123987>
 67. Ngxangxa S., Tredoux A.G.J., de Villiers A. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution mass spectrometry for the detailed qualitative analysis of old vine Chenin blanc wine volatiles and comparison with young vine Chenin blanc wines // *J. Chromatogr. Open*. 2024. V. 5. Article 100116.
<https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2024.100116>
 68. Weldegergis B.T., Crouch A.M., Górecki T., de Villiers A. Solid phase extraction in combination with comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry for the detailed investigation of volatiles in South African red wines // *Anal. Chim. Acta*. 2011. V. 701. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.06.006>
 69. Ubeda C., Cortejosa D., Morales M.L., Callejón R.M., Ríos-Reina R. Determination of volatile compounds for the differentiation of PDO fortified wines with different ageing methods as a tool for controlling their authenticity // *Int. Food Res.* 2023. V. 173. Article 113320.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113320>
 70. Dumitriu G.-D., Sánchez-Suárez F., Peinado R.A., Cotea V.V., de Lerma N.L., Gabur I., Simioniuc V. Metabolomics of red wines aged traditionally, with chips or staves // *Foods*. 2024. V. 13. № 2. P. 196.
<https://doi.org/10.3390/foods13020196>

71. *Slaghenaufl D., Peruch E., De Cosmi M., Nouvelet L., Ugliano M.* Volatile and phenolic composition of monovarietal red wines of Valpolicella appellations // *Oeno One*. 2021. V. 55. № 1. P. 279.
<https://doi.org/10.20870/OENO-ONE.2021.55.1.3865>
72. *Welke J.E., Hernandez K.C., Nicolli K.P., Barbará J.A., Biasoto A.C.T., Zini C.A.* Role of gas chromatography and olfactometry to understand the wine aroma: Achievements denoted by multidimensional analysis // *J. Sep. Sci.* 2021. V. 44. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1002/jssc.202000813>
73. *Pickering G.J., Blake A., Kotseridi Y.* Effect of closure, packaging and storage conditions on impact odorants of wine // *Czech. J. Food Sci.* 2009. V. 27. P. 62.
<https://doi.org/10.17221/1104-cjfs>
74. *Perini M., Strojnik L., Paolini M., Camin F.* Gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry for improving the detection of authenticity of grape must // *J. Agric. Food Chem.* 2020. V. 68. № 11. P. 3322.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b05952>
75. Вина и алкогольные напитки. Директивы и регламенты Европейского Союза. М.: Издательство стандартов, 2000. 616 с.
76. *Radovanovic A., Jovančičević B., Arsic B., Bukarica L.* Application of non-supervised pattern recognition techniques to classify Cabernet Sauvignon wines from the Balkan region based on individual phenolic compounds // *J. Food Compos. Anal.* 2016. V. 49. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.04.001>
77. *Lisov N., Čakar U., Milenković D., Čebela M., Vuković G., Despotović S., Petrović A.* The influence of Cabernet Sauvignon ripeness, healthy state and maceration time on wine and fermented pomace phenolic profile // *Fermentation*. 2023. V. 9. № 7. P. 695.
<https://doi.org/10.3390/fermentation9070695>
78. *Kyrleou M., Kallithraka S., Gkanidi E., Koundouras S., Mannion D.T., Kilcawley K.N.* Discrimination of five Greek red grape varieties according to the anthocyanin and proanthocyanidin profiles of their skins and seeds // *J. Food Compos. Anal.* 2020. V. 92. Article 103547.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103547>
79. *Palade L.M., Popa M.E.* Polyphenol fingerprinting approaches in wine traceability and authenticity: Assessment and implications of red wines // *Beverages*. 2018. V. 4. № 4. P. 75.
<https://doi.org/10.3390/beverages4040075>
80. *Oliva E., Mir-Cerdà A., Sergi M., Sentellas S., Saurina J.* Characterization of sparkling wine based on polyphenolic profiling by liquid chromatography coupled to mass spectrometry // *Fermentation*. 2023. V. 9. № 3. P. 223.
<https://doi.org/10.3390/fermentation9030223>
81. *Mir-Cerdà A., Saurina J., Sentellas S.* Bioactive amines in wines. The assessment of quality descriptors by flow injection analysis with tandem mass spectrometry // *Molecules*. 2022. V. 27. № 24. Article 8690.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248690>
82. *Perestrelo R., Lu Y., Santos S.A.O., Silvestre A.J.D., Neto C.P., Camara J.S., Rocha S.M.* Phenolic profile of Sercial and Tinta Negra Vitis vinifera L. grape skins by HPLC–DAD–ESI–MSn: Novel phenolic compounds in Vitis vinifera L. grape // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.102>
83. *Eremia S.A.V., Albu C., Radu G.L., Ion M.* Different extraction approaches for the analysis of melatonin from Cabernet Sauvignon and Feteasca Neagra wines using a validated HPLC–FL method // *Molecules*. 2023. V. 28. № 6. Article 2768.
<https://doi.org/10.3390/molecules28062768>
84. *Perini M., Pianezze S., Guardini K., Allari L., Larcher R.* Authentication and geographical characterisation of italian grape musts through glucose and fructose carbon isotopic ratios determined by LC–IRMS // *Molecules*. 2023. V. 28. Article 1411.
<https://doi.org/10.3390/molecules28031411>
85. *Karaaslan-Ayhan N., Yaman M.* Determination of anthocyanins and anthocyanidins in the wild grape (*Vitis sylvestris* Gmelin) by high-performance liquid chromatography–diode array detection (HPLC–DAD) // *Instrum. Sci. Technol.* 2021. V. 50. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.1080/10739149.2021.1954532>
86. *Figueiredo-González M., Simal-Gándara J., Boso S., Martínez M.C., Santiago J.L., Cancho-Grande B.* Anthocyanins and flavonols berries from Vitis vinifera L. cv. Brancellao separately collected from two different positions within the cluster // *Food Chem.* 2012. V. 135. № 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.054>
87. *Kőrösi L., Molnár S., Teszlák P., Dörnyei Á., Maul E., Töpfer R., Marosvölgyi T., Szabó É., Röckel F.* Comparative study on grape berry anthocyanins of various teinturier varieties // *Foods*. 2022. V. 11. Article 3668.
<https://doi.org/10.3390/foods11223668>
88. *Kalogiouri N.P., Karadimou C., Avgidou M.S., Petsa E., Papadakis E.N., Theocharis S., et al.* An optimized HPLC–DAD methodology for the determination of anthocyanins in grape skins of red Greek winegrape cultivars (*Vitis vinifera* L.) // *Molecules*. 2022. V. 27. № 20. Article 7107.
<https://doi.org/10.3390/molecules27207107>

89. Meng J.F., Fang Y.-L., Qin M.-Y., Zhuang X.F., Zhang Z.-W. Varietal differences among the phenolic profiles and antioxidant properties of four cultural of spine grape (*Vitis Vinifera* Foex) in Chongyi County (Chine) // *Food Chem.* 2012. V. 134. P. 2049.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.005>
90. Uzhel A.S., Borodina A.N., Gorbovskaya A.V., Shpigun O.A., Ztirakha A.V. Determination of full organic acid profiles in fruit juices and alcoholic beverages using novel chemically derivatized hyperbranched anion exchanger // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 95. Article 103674.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103674>
91. Rustioni L., Bedgood D.R., Failla O., Prentzler P.D., Robards K. Copigmentation and anti-copigmentation in grape extracts studied by spectrophotometry and post-column-reaction HPLC // *Food Chem.* 2012. V. 132. P. 2194.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.058>
92. Esti M.B., Liburdi K., Acciaro G. Monitoring of ochratoxin A fate during alcoholic fermentation of wine-must // *Food Control.* 2012. V. 127. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.02.030>
93. Robles A., Fabjanowicz M., Chmiel T., Płotka-Wasyłka J. Determination and identification of organic acids in wine samples. Problems and challenges // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 120. Article 115630.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115630>
94. Amelin V.G., Podgolzin I.V., Tretiakov A.V. Determination of organic acids in alcoholic and nonalcoholic beverages by reversed phase high performance liquid chromatography // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. P. 262.
<https://doi.org/10.1134/S1061934812010030>
95. Lima M.M., Choy Y.Y., Tran J., Lydon M., Runnebaum R.C. Organic acids characterization: Wines of Pinot Noir and juices of 'Bordeaux grape varieties' // *J. Food Compos. Anal.* 2022. V. 114. Article 104745.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104745>
96. Perestrelo R., Bordiga M., Locatelli M., Silva C., Câmara J.S. Polyphenols, biogenic amines and amino acids patterns in Verdelho wines according to vintage // *Microchem. J.* 2019. V. 153. Article 104383.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104383>
97. Lola D., Miliordos D.E., Goulioti E., Haroutounian S.A., Kotseridis Y. Assessment of the volatile and non-volatile profile of Savatiano PGI wines as affected by various terroirs in Attica, Greece // *Int. Food Res.* 2023. V. 174. Article 113649.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113649>
98. Valente I., Santo C.M., Goncalves L.M., Rodriguez J.A., Barros A.A. Application of gas-diffusion microextraction for high performance liquid chromatographic analysis of aliphatic amines in fermented beverages // *Anal. Methods.* 2012. V. 4. P. 2569.
<https://doi.org/10.1039/C2AY25272D>
99. Bach B., Le Quere S., Vuchot P., Grinbaum M., Barnavon L. Validation of a method for the analysis of biogenic amines: Histamine instability during wine sample storage // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 732. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.036>
100. Quiros M., Gonzalez R., Morales P. A simple method for total quantification of manno-protein content on real wine samples // *Food Chem.* 2012. V. 134. P. 1205.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.168>
101. Antonioli A., Fontana A.R., Piccoli P., Bottini R. Characterization of polyphenols and evaluation of antioxidant capacity in grape pomace of the cv. Malbec // *Food Chem.* 2015. V. 178. № 1. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.082>
102. Захарова А.М., Карцова Л.А., Гринштейн И.Л. Определение органических кислот, углеводов и подсластителей в пищевых продуктах и биологически активных добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 2. С. 204.
103. Navarro-Abril A., Saurina J., Sentellas S. Simultaneous determination of amino acids and biogenic amines by liquid chromatography coupled to mass spectrometry for assessing wine quality // *Beverages.* 2022. V. 8. № 4. P. 69.
<https://doi.org/10.3390/beverages8040069>
104. Sun N., Zhao L., Liu A., Su L., Shi K., Zhao H., Liu S. Role of amino acids in flavor profiles and foam characteristics of sparkling wines during aging // *J. Food Compos. Anal.* 2024. V. 126. Article 105903.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105903>
105. Velasco J., Núñez O. The role of capillary electrophoresis in the characterization and determination of polyphenols and phenolic compounds in food / *Advances in Chemistry Research.* Nova Science Publishers Inc., 2021. V. 68. P. 1.
106. Gomez F.J.V., Monasterio R.P., Vargas V.C.S., Silva M.F. Analytical characterization of wine and its precursors by capillary electrophoresis // *Electrophoresis.* 2012. V. 33. № 15. P. 2240.
<https://doi.org/10.1002/elps.201100595>
107. Якуба Ю.Ф. Прямое определение основных аминокислот вина // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76. № 4. С. 12.
108. Mandrioli R., Morganti E., Mercolini L., Kandler E., Raggi M.A. Fast analysis of amino acids in wine by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *Electrophoresis.*

2011. V. 32. P. 2809.
<https://doi.org/10.1002/elps.201100112>
109. *Khalafyan A., Temerdashev Z., Abakumov A., Yakuba Y., Sheludko O., Kaunova A.* Multidimensional analysis of the interaction of volatile compounds and amino acids in the formation of sensory properties of natural wine // *Heliyon*. 2023. V. 9. № 1. Article e12814.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12814>
110. *Адамсон В.Г., Комарова Н.В.* Способ определения органических кислот в безалкогольных и алкогольных напитках методом капиллярного электрофореза. Патент РФ № 2350938. Заявка 2007132860 от 27.03.2009, опубл. 27.03.2009.
111. *Rodríguez-Delgado M.A., Malovaná S., Montelongo F.J., Cifuentes A.* Fast analysis of proteins in wines by capillary gel electrophoresis // *Eur. Food Res. Technol.* 2002. V. 214. P. 536.
<https://doi.org/10.1007/s00217-002-0514-1>
112. *Ashmore P.L., Valdez F., Harbertson J.F., Boulton R.B., Collins T.S.* Rapid determination of free sulfur dioxide in wine and cider by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2023. V. 1695. Article 463936.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463936>
113. *Ruiz-Jimenez J., Luque de Castro M.D.* On-line pervaporation-capillary electrophoresis for the determination of flying acidity and free sulfur dioxide in wines // *Electrophoresis*. 2005. V. 26. P. 2231.
<https://doi.org/10.1002/elps.200410398>
114. *Pazourek J., Gonzales G., Revilla A.L., Havel J.* Separation of polyphenols in Canary Islands wines by capillary electrophoresis without preconcentration // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 874. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01348-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01348-5)
115. *Şanlı S., Şanlı N., Özkan S.A., Lunte C.* Development and validation of a green capillary electrophoretic method for determination of polyphenolic compounds in red wine samples // *Chromatographia*. 2016. V. 79. P. 1351.
<https://doi.org/10.1007/s10337-016-3147-4>
116. *Gomez F.J.V., Silva M.F.* Microchip electrophoresis for wine analysis // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. P. 8643.
<https://doi.org/10.1007/s00216-016-9841-0>
117. *Rapeanu G., Vicol C., Bichescu C.* Possibilities to assess the wines authenticity // *Innov. Rom. Food Biotechnol.* 2009. V. 5. P. 1.
118. ГОСТ Р 55242-2012. Вина с защищенным географическим указанием и вина с защищенным наименованием места происхождения товара. Общие технические условия. М: Стандартинформ, 2013. 7 с.
119. *Temerdashev Z., Abakumov A., Khalafyan A., Bolshov M., Lukyanov A., Vasilyev A., Gipich E.* The influence of the soil profile on the formation of the elemental image of grapes and wine of the Cabernet Sauvignon variety // *Molecules*. 2024. V. 29. Article 2251.
<https://doi.org/10.3390/molecules29102251>
120. *Temerdashev Z.A., Abakumov A.G., Khalafyan A.A., Ageeva N.M.* Correlations between the elemental composition of grapes, soils of the viticultural area and wine // *Ind. Lab. Diagn. Mater.* 2021. V. 87. P. 11.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-11-11-18>
121. *Han G., Dai L., Sun Y., Li C., Ruan S., Li J., Xu Y.* Determination of the age of dry red wine by multivariate techniques using color parameters and pigments // *Food Control*. 2021. V. 129. Article 108253.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108253>
122. *Temerdashev Z., Abakumov A., Bolshov M., Khalafyan A., Ageeva N., Vasilyev A., Ramazanov A.* Instrumental assessment of the formation of the elemental composition of wines with various bentonite clays // *Microchem. J.* 2022. V. 175. Article 107145.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107145>
123. *Geană E.-I., Teodora Ciucure C., Artem V., Apetrei C.* Wine varietal discrimination and classification using a voltammetric sensor array based on modified screen-printed electrodes in conjunction with chemometric analysis // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105451.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105451>
124. *Hao X., Gao F., Wu H., Song Y., Zhang L., Li H., Wang H.* From soil to grape and wine: Geographical variations in elemental profiles in different Chinese regions // *Foods*. 2021. V. 10. Article 3108.
<https://doi.org/10.3390/foods10123108>
125. *Temerdashev Z., Bolshov M., Abakumov A., Khalafyan A., Kaunova A., Vasilyev A., Sheludko O., Ramazanov A.* Can rare earth elements be considered as markers of the varietal and geographical origin of wines? // *Molecules*. 2023. V. 28. Article 4319.
<https://doi.org/10.3390/molecules28114319>
126. *Baker A.K., Ross C.F.* Sensory evaluation of impact of wine matrix on red wine finish: A preliminary study // *J. Sens. Stud.* 2014. V. 29. P. 139.
<https://doi.org/10.1111/joss.12089>
127. *Cordente A.G., Espinase Nandorfy D., Solomon M., Schulkin A., Kolouchova R., Francis I.L., Schmidt S.A.* Aromatic higher alcohols in wine: Implication on aroma and palate attributes during Chardonnay aging // *Molecules*. 2021. V. 26. Article 4979.
<https://doi.org/10.3390/molecules26164979>
128. *Халафян А.А., Тимердашев З.А., Абакумов А.Г., Якуба Ю.Ф.* Хеометрический (геометрический) подход к ранжированию сухих белых вин по результатам сенсорной оценки их

- качества // Журн аналит. химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 736.
<https://doi.org/10.31857/S0044450221080065>
(*Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Abakumov A.G., Yakuba Y.F.* A chemometric (geometric) approach to ranking dry white wines by the results of sensory evaluation of their quality // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 8. P. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S1061934821080062>)
129. *Rapp A.* Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception // *Nahrung – Food.* 1998. V. 42. № 6. P. 351.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3803\(199812\)42:06<351::aid-food351>3.3.co;2-u](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3803(199812)42:06<351::aid-food351>3.3.co;2-u)
130. *Vilanova M., Escudero A., Grana M., Cacho J.* Volatile composition and sensory properties of *Vitis vinifera* red cultivars from North West Spain: Correlation between sensory and instrumental analysis // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 720. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.01.026>
131. *Spence C.* What is the relationship between the presence of volatile organic compounds in food and drink products and multisensory flavour perception? // *Foods.* 2021. V. 10. Article 1570.
<https://doi.org/10.3390/foods10071570>
132. *López R., Aznar M., Cacho J., Ferreira V.* Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 966. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00696-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00696-9)
133. *González-Barreiro C., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J.* Wine aroma compounds in grapes // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2015. V. 55. P. 202.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2011.650336>
134. *García-Jares C.M., García-Martin M.S., Carro-Mariño N., Cela-Torrijos R.* GC-MS identification of volatile components of Galician (Northwestern Spain) white wines. Application to differentiate Rías Baixas wines from wines produced in nearby geographical regions // *J. Sci. Food Agric.* 1995. V. 69. P. 175.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.2740690207>
135. *Versari A., Laurie V.F., Ricci A., Laghi L., Parpinello G.P.* Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches // *Food Res. Int.* 2014. V. 60. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.007>
136. *Tzachristas A., Pasvanka K., Calokerinos A., Proestos C.* Polyphenols: Natural antioxidants to be used as a quality tool in wine authenticity // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. P. 5908.
<https://doi.org/10.3390/app10175908>
137. *Langen J., Wegmann-Herr P., Schmarr H.-G.* Quantitative determination of α -ionone, β -ionone, and β -damascenone and enantiodifferentiation of α -ionone in wine for authenticity control using multidimensional gas chromatography with tandem mass spectrometric detection // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. P. 6483.
<https://doi.org/10.1007/s00216-016-9767-6>
138. *Kapusta I., Cebulak T., Oszmiański J.* The anthocyanins profile of red grape cultivars growing in south-east Poland (Subcarpathia region) // *J. Food Meas. Charact.* 2017. V. 11. P. 1863.
<https://doi.org/10.1007/s11694-017-9568-4I>
139. *Gupta Y.* Selection of important features and predicting wine quality using machine learning techniques // *Procedia Comput. Sci.* 2018. V. 125. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.procs.2017.12.041>
140. *Халафян А.А., Темердашев З.А., Каунова А.А., Абакумов А.Г., Титаренко В.О., Акинъшина В.А., Ивановец Е.А.* Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин с использованием нейросетевых технологий // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 6. С. 464.
<https://doi.org/10.1134/S0044450219060057>
(*Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Kaunova A.A., Abakumov A.G., Titarenko V.O., Akin'shina V.A., Ivanovets E.A.* Determination of the wine variety and geographical origin of white wines using neural network technologies // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 6. P. 617.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819060042>)
141. *Geana E.I., Marinescu A., Iordache A.M., Sandru C., Ionete R.E., Bala C.* Differentiation of Romanian wines on geographical origin and wine variety by elemental composition and phenolic components // *Food Anal. Methods.* 2014. V. 7. P. 2064.
<https://doi.org/10.1007/s12161-014-9846-2>
142. *Arozarena I., Casp A., Marin R., Navarro M.* Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition // *Eur. Food Res. Technol.* 2000. V. 212. P. 108.
<https://doi.org/10.1007/s002170000212>
143. *Mattivi F., Guzzon R., Vrhovsek U., Stefanini A.M., Velasco R.* Metabolite profiling of grape: Flavonols and anthocyanins // *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54. P. 7692.
<https://doi.org/10.1021/jf061538c>
144. *González-Neves G., Franco J., Barreiro L., Gil G., Moutounet M., Carbonneau A.* Varietal differentiation of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition // *Eur. Food Res. Technol.* 2007. V. 225. P. 111.
<https://doi.org/10.1007/s00217-006-0388-8>
145. *Kallithraka S., Mamalos A., Makris D.P.* Differentiation of young red wines based on chemo-metrics

- of minor polyphenolic constituents // *J. Agric. Food Chem.* 2007. V. 55. P. 3233.
<https://doi.org/10.1021/jf070114v>
146. Jaitz L., Siegl K., Eder R., Rak G., Abranko L., Koellensperger G., Hann S. LC–MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage // *Food Chem.* 2010. V. 122. P. 366.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.053>
147. Vergara C., Von Baer D., Mardones C., Gutiérrez L., Hermosín-Gutiérrez I., Castillo-Muñoz N. Flavonol profiles for varietal differentiation between carménère and merlot wines produced in Chile: HPLC and chemometric analysis // *J. Chil. Chem. Soc.* 2011. V. 56. P. 827.
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072011000400001>
148. Serrano-Lourido D., Saurina J., Hernández-Cassou S., Checa A. Classification and characterisation of Spanish red wines according to their appellation of origin based on chromatographic profiles and chemometric data analysis // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 1425.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.06.010>
149. 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. V. 175. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.124>
150. Sen I., Tokatli F. Authenticity of wines made with economically important grape varieties grown in Anatolia by their phenolic profiles // *Food Control.* 2014. V. 46. P. 446.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.06.015>
151. Delcambre A., Saucier C. High-throughput OE-nomics: Shotgun polyphenomics of wines // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 9736.
<https://doi.org/10.1021/ac4021402>
152. Rosillo L., Salinas M.R., Garijo J., Alonso G.L. Study of the volatiles in grapes by dynamic headspace analysis, application to the differentiation of some *Vitis vinifera* varieties // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 847. P. 155.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00036-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00036-9)
153. Nasi A., Ferranti P., Amato S., Chianese L. Identification of free and bound volatile compounds as typicalness and authenticity markers of non-aromatic grapes and wines through a combined use of mass spectrometric techniques // *Food Chem.* 2008. V. 110. P. 762.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.001>
154. Weldegergis B.T., De Villiers A., Crouch A.M. Chemometric investigation of the volatile content of young South African wines // *Food Chem.* 2011. V. 128. P. 1100.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.09.100>
155. Welke J.E., Manfroi V., Zanus M., Lazzarotto M., Zini C.A. Differentiation of wines according to grape variety using multivariate analysis of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometric detection data // *Food Chem.* 2013. V. 141. P. 3897.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.100>
156. Kružlicová D., Mocak J., Balla B., Petka J., Farková M., Havel J. Classification of Slovak white wines using artificial neural networks and discriminant techniques // *Food Chem.* 2009. V. 112. P. 1046.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.047>

CHROMATOGRAPHIC METHODS IN THE IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF THE COMPONENT COMPOSITION AND QUALITY OF WINES

Z. A. Temerdashev^{a, *}, A. G. Abakumov^a, O. N. Sheludko^b, Yu. F. Yakuba^b and T. G. Tsyupko^a

^a*Kuban State University, Faculty of Chemistry and High Technologies
Stavropolskaya Str., 149, 350040 Krasnodar, Russia*

^b*North Caucasian Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture, and Winemaking
40th Victory Anniversary Str., 39, 350072 Krasnodar, Russia*

** E-mail: temza@kubsu.ru*

Abstract. A review of the literature and regulatory documents on the identification and determination of organic compounds that form the component composition and consumer properties of wines is presented. It is noted that the capabilities, informative value and versatility of modern chromatographic methods in combination with mathematical software have significantly increased the degree of automation and reliability of obtaining data on the identification and determination of a wide range of components in wine. The conditions for determining high and low concentrations of organic compounds included in the component composition and determining the qualitative and regional characteristics of wines are discussed. To solve the problems of identification and determination of the components responsible for the advantages and disadvantages of wine products, various methods of gas chromatography and mass spectrometry gas chromatography are most widely used, providing reliable determination of relatively volatile components. Non-volatile components of wines are determined by high-performance liquid chromatography with various detection methods, as well as high-performance capillary electrophoresis. The main approaches to establishing the profile and regional affiliation of wines by component composition, combining the capabilities of modern analytical methods with statistical analysis methods, such as multiple regression analysis, general linear models, multidimensional scaling, covariance and canonical analysis, classification and machine learning methods, neural networks, are analyzed. Examples of their use in practice are demonstrated.

Keywords: wines, component composition, quality, regional affiliation, methods of statistical analysis.