

Методы целевого и нецелевого анализа в исследовании идентификационных показателей винодельческой продукции

Ламердонова Ф.Х.[✉], Нассер Р.А.Х., Колеснов А.Ю., Ивлев В.А., Васильев В.Г., Цимбалаев С.Р.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», г. Москва, Россия

[✉]lamerdonova_fkh@rudn.ru

Аннотация. Соразмерно сложности состава винодельческой продукции растет и многообразие применяемых для ее исследования методов и научно-методических подходов. Современные методы исследования в соответствии с лежащим в их основе научно-методическим подходом могут быть классифицированы как целевые или нецелевые. В работе показана эффективность нецелевого хроматографического анализа антоцианинов в установлении сортовых особенностей винограда. Интерпретация полученных экспериментальных данных осуществлялась путем сопоставления хроматограмм исследованных объектов с эталонными профилями антоцианинов локализованных сортов винограда. В образце коммерческого сока была обнаружена фракция, нехарактерная для антоцианинового профиля винограда заявленного происхождения. Хроматографический нецелевой анализ позволил выявить сторонний компонент, который нехарактерен для винограда. Классическим примером целевого анализа является масс-спектрометрия изотопного состава углерода в компонентах винограда и винодельческой продукции (напр., углеводах, органических кислотах, этаноле и др.). Практически неограниченным аналитическим потенциалом обладает как целевая, так и нецелевая спектроскопия ядерного магнитного резонанса. В работе рассмотрены практические примеры целевой масс-спектрометрии изотопных отношений и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Целевые и нецелевые методы, имеющие самостоятельное значение для исследования отдельных идентификационных критериев, также при применении в комбинации друг с другом, в состоянии обеспечить достоверную оценку качества и идентификацию продукции как в целом, так и по ее отдельным компонентам.

Ключевые слова: виноград; сусло; стабильные изотопы; антоцианины; целевой анализ; нецелевой анализ.

Для цитирования: Ламердонова Ф.Х., Нассер Р.А.Х., Колеснов А.Ю., Ивлев В.А., Васильев В.Г., Цимбалаев С.Р. Методы целевого и нецелевого анализа в исследовании идентификационных показателей винодельческой продукции // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2023;25(4):390-396. DOI 10.34919/IM.2023.93.68.010.

ORIGINAL RESEARCH

Methods of targeted and non-targeted analysis in the study of identification indicators of wine products

Lamerdonova F.Kh.[✉], Nasser R.A.H., Kolesnov A.Yu., Ivlev V.A., Vasil'ev V.G., Tsimbalayev S.R.

Federal State Autonomous Educational Institution Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

[✉]lamerdonova_fkh@rudn.ru

Abstract. The diversity of methods, as well as scientific and methodological approaches used in order to study wines and wine products is growing in proportion to the complexity of their composition. Modern research methods can be classified as targeted and non-targeted analyses in accordance to the underlying scientific and methodological approach. The paper shows the effectiveness of chromatographic non-targeted analysis of anthocyanins in establishing varietal characteristics of grapes. Interpretation of the obtained experimental data was carried out by comparing the chromatograms of the studied objects with the reference profiles of anthocyanins of localized grape varieties. In one of the studied juice samples from retail market, a fraction was found that was not characteristic of anthocyanin profile of grapes in the claimed origin. Chromatographic non-targeted analysis revealed a third-party component that is not typical for grapes. A classic example of targeted analysis is a mass spectrometry of carbon isotopic composition in the components of grapes and wines (e.g. carbohydrates, organic acids, ethanol, etc.). Both targeted and non-targeted nuclear magnetic resonance spectroscopy have a practically unlimited analytical potential. The paper considers practical examples of targeted mass spectrometry of stable isotope ratios and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Targeted and non-targeted methods, which are of independent importance for the study of individual wine identification criteria, are also able to provide a reliable assessment of quality, and identify products both in general and in their individual components when used in combination with each other.

Key words: grapes; must; stable isotopes; anthocyanins; targeted analysis; non-targeted analysis.

For citation: Lamerdonova F.Kh., Nasser R.A.H., Kolesnov A.Yu., Ivlev V.A., Vasil'ev V.G., Tsimbalayev S.R. Methods of targeted and non-targeted analysis in the study of identification indicators of wine products. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2023;25(4):390-396. DOI 10.34919/IM.2023.93.68.010 (in Russian).

Введение

Винодельческая продукция в химическом отношении представляет собой сложную многокомпонентную систему. В этой связи разработка и применение разнообразных методов исследования и научно-методических подходов является закономерным развитием аналитического потенциала. Известны два

основных подхода в оценке качества, в т.ч. идентификации винодельческой продукции: целевой и нецелевой анализ, каждый из которых реализует множество аналитических и экспертных возможностей [1].

Целевой подход основан на исследовании конкретных аналитов (идентификационных маркеров), которые взаимосвязаны с определенными характеристиками (признаками) продукции. Целевые исследования позволяют с высокой степенью достоверности провести оценку происхождения и подлинности про-

дукции, однако требуют предварительного формирования базы научных знаний как об интервалах изменений количества маркеров в продукции или в ее отдельных компонентах, так и о внешних и внутренних факторах (напр., агротехнических, климатических, технологических, химических), способных оказывать прямое или отложенное влияние на выбранные целевые аналиты. В этой части классическим примером целевого метода является метод масс-спектрометрии отношений стабильных изотопов легких элементов, например, углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Для обнаружения нехарактерных компонентов без их предварительной идентификации, то есть в условиях отсутствия сведений о качественном и количественном составе конкретных маркеров, применим альтернативный подход – нецелевой анализ. Данный подход основан на комплексном исследовании профиля широкого спектра соединений, который связан с характеристиками (признаками) продукции, например, с сортовым или географическим происхождением. Интерпретацию результатов нецелевого анализа осуществляют путем сравнения полученного профиля с профилем «эталонного» образца, для которого локализованы интересующие идентификационные признаки. Следует отметить, что эффективность нецелевого метода зависит от наличия т.н. библиотеки профилей «эталонных» образцов продукции аналогичного наименования. Для измерения профиля в рамках нецелевого анализа может быть использован практически любой из известных инструментальных методов аналитической химии: масс-спектрометрия отношений стабильных изотопов легких элементов, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с оптико-эмиссионным или масс-спектрометрическим детектированием, спектроскопия ядерного магнитного резонанса протонов ^1H , дейтерия $^2\text{H}(\text{D})$, углерода ^{13}C , инфракрасная спектроскопия.

Целью настоящей работы являлась апробация целевых и нецелевых подходов для оценки их эффективности и возможности применения для научного решения прикладных аналитических и экспертных задач в виноградарстве и виноделии.

Объекты и методы исследования

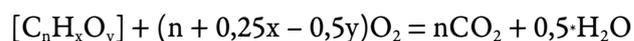
Целевые методы анализа

Метод масс-спектрометрии отношений стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

Распределение изотопов углерода исследовали в 2 образцах сула, полученных из винограда местных сортов регионов Хаффа и Хомс Сирийской Арабской Республики, в части органических кислот и углеводов. Исследование проведено на основе методологии масс-спектрометрии изотопных отношений. Анализ изотопного состава углерода проводили в препаратах углеводов и органических кислот, выделенных и очищенных из исходных образцов сула, с использованием метода окислительно-восстановительного преобразования на аналитическом комплексе на основе масс-спектрометра «Delta V Advantage®» (Thermo

Fisher Scientific, США).

Согласно общему уравнению горения в условиях сверхвысоких температур ($\geq 900\text{ }^\circ\text{C}$) и в присутствии как связанного, так и свободного молекулярного кислорода, углерод, содержащийся в сложном органическом веществе (например, в углеводах, органических кислотах), практически полностью обнаруживается в структуре молекул газообразного диоксида углерода, образующегося в ходе окислительно-восстановительной реакции:



Изотопы углерода ^{13}C и ^{12}C , входящие в состав органической пробы, преобразуемой в ходе окислительно-восстановительного процесса, определяют состав образующихся изотопомеров диоксида углерода. Таким образом, измерение молекул углекислого газа с массами 44 и 46 позволяет осуществить количественное определение изотопов углерода и рассчитать значение величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, характеризующей отношение изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в углеводах и органических кислотах.

Подготовку аналитического комплекса к измерениям проводили в соответствии с требованиями изготовителя оборудования. Измерения осуществляли согласно техническим особенностям приборов и указаниям по их использованию, приведенным в эксплуатационной документации. Для исследования состава стабильных изотопов углерода использовали газ-носитель – гелий марки 6.0 (99,9999 %), рабочий газ – диоксид углерода высокой степени очистки (не менее 99,995 %), а также для обеспечения полноты окислительно-восстановительной трансформации углерода вспомогательный газ – кислород высокой степени очистки (не менее 99,999 %). Рабочий газ (CO_2) калибровали с помощью стандартного вещества международного качества – 96%-ный этанол виноградного происхождения BCR-656 (European Commission, Community Bureau of Reference BCR, Individual Identification № 00425), значение показателя $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ которого составляет $-26,91 \pm 0,07$. Для контроля измерений использовали международный стандартный образец (МСО) с известным составом изотопов углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) – сахарозу с обозначением по каталогу Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) – IAEA-CH6 «Sucrose», значение показателя $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10,449\text{ }‰$, измеренное относительно международного стандартного образца сравнения – мрамора «VPDB» («Vienna Pee Dee Belemnite»).

Перед проведением измерений изотопов углерода в углеводах (сахарах) и органических кислотах навески препаратов, которые содержали от 40 до 100 нг (в среднем 60 нг) углерода, помещали в оловянные капсулы размером 3,3×5 мм. Капсулы тщательно закрывали с помощью микропинцета, исключая тем самым контакт проб с атмосферным воздухом. Капсулы в трех повторностях для каждой пробы размещали в автоподатчике проб элементного анализатора «Flash EA1112®» (Thermo Fisher Scientific, США). Также в

ячейки автоподатчика загружали капсулы с навесками МСО IAEA-CH6 контроля достоверности измерения.

Сжигание проб углеводов и органических кислот проводили в потоке инертного газа гелия (скорость потока 100 мл/мин.) в окислительно-восстановительном реакторе элементного анализатора при температурах: 950 °С – окислительный реактор, 650 °С – восстановительный реактор в присутствии молекулярного кислорода высокой степени очистки со скоростью потока 250 мл/мин. Содержащаяся в пробе и образующаяся при сжигании вода удалялась при прохождении потока гелия с продуктами реакции окисления-восстановления через специальную ловушку, заполненную перхлоратом магния. Очищенная смесь газов направлялась в прибор управления газовыми потоками «Finnigan ConFlo III» (Thermo Fisher Scientific, США), затем поступала в масс-спектрометр «Delta V Advantage» для измерения изотопомеров диоксида углерода CO₂, регистрации и расчета конечных результатов. Значение ускоряющего напряжения масс-спектрометра составляло 3,07 кВ, рабочее давление в ионном источнике – $1,4 \times 10^{-6}$ кПа. Генерация ионизированных молекул диоксида углерода осуществлялась способом электронного удара (уровень энергии электронов составлял 124 эВ). Масс-спектрометр «Delta V Advantage» оснащен пятью детекторами – ионными ловушками, три из которых осуществляли одновременный непрерывный мониторинг сигнала [CO₂]⁺ для трех основных ионов с массами 44 (¹²C¹⁶O¹⁶O), 45 (¹³C¹⁶O¹⁶O и ¹²C¹⁷O¹⁶O) и 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O). Для обеспечения значимого уровня сигнала резисторы отклика были настроены на значения 3×10^8 , 3×10^{10} , 1×10^{11} Ом для масс 44, 45, 46 соответственно. В начале каждого измерения в масс-спектрометр подавались по три объема рабочего стандартного образца CO₂.

Контроль и расчет результатов измерения проводили через специализированную компьютерную рабочую станцию «Dell Optiplex 745» (Dell, США) и программного обеспечения высокого уровня – «Isodat NT 2.5» (Thermo Fisher Scientific, США), позволяющий проводить дистанционную настройку и контроль работы оборудования, регистрацию всех измеряемых параметров, а также полную обработку результатов, включая статистический анализ.

Результат измерения выражали в виде величины δ (дельта), имеющую размерность в промилле (‰) и представляли до второго десятичного знака с указанием расширенного значения неопределенности (погрешности) (U) измерения с использованием соответствующих значений относительного стандартного отклонения серии измерений (RSD), коэффициента охвата $k = 2$ при уровне доверительной вероятности $P = 95\%$ согласно рекомендациям, опубликованным в [2].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса протонов ¹H и дейтерия ²H(D)

В работе использовался метод совокупного спектроскопии ядерного магнитного резонанса ядер протия ¹H и дейтерия ²H(D) в компонентах вина и других продуктов виноделия (например, виноград-

ного сусла). На первом этапе измерения проводили регистрацию количественных спектров ядер протия ¹H для определения содержания воды в образце. В результате ¹H-анализа проводится также целевое количественное определение ряда компонентов винодельческой продукции (напр., этанола, глицерина и др.). На следующем этапе проводят регистрацию спектра дейтерия ²H(D), который позволяет провести количественную оценку распределения дейтерия ²H(D) в воде продукции как важной характеристики её происхождения. Дополнительно на завершающем этапе совокупного анализа возможно проведение измерения распределения дейтерия ²H(D) в метильной и метиленовой группах молекул этанола (показатели (D/H)_I, (D/H)_{II}, R), предварительного выделенного из вина путем дистилляции и химической обработки до степени чистоты в 99-100 % об. Совокупный анализ ядер протия ¹H и дейтерия ²H(D) не требует пробоподготовки (за исключением спектроскопии ядерного магнитного резонанса ядер дейтерия в этаноле) и является одним из наиболее удобных и универсальных целевых методов для исследования сложнокомпонентных органических матриц [3].

Особенностью целевого метода является то, что стабилизация резонансного условия в нём не применяется, и за счёт небольшого дрейфа сигналов измерение содержания дейтерия по высоте соответствующих сигналов имеет большие погрешности. С другой стороны, дрейф сигналов практически не влияет на их площади, измеряемые, как это общепринято в количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса, по интегральной, а не пиковой интенсивности. Целевой метод обладает несомненным преимуществом, которое позволяет измерять содержание дейтерия в гидроксильных группах (ОН), например, в молекулах выделенного этанола или остаточной воды в нём по интенсивности их сигналов, которые всегда имеют большую ширину за счёт обменных процессов, чем таковые у сигналов ²H(D) метильной СН₃- и метиленовой СН₂-групп. Поскольку содержание дейтерия ²H(D) в этих группах определяется исключительно водой вина, их измерение исключает необходимость детального анализа протонного спектра ¹H, ограничиваясь измерением плотности аналита для оценки содержания этанола и воды.

Другой особенностью целевого метода является использование в качестве калибровочной добавки при измерении природного содержания дейтерия ²H(D) обезвоженного диметилсульфоксида (ДМСО) с повышенным на два порядка содержанием дейтерия, что в 10 раз уменьшает его объёмную долю, что, в свою очередь, вдвое понижает экспозицию каждого измерения. Совокупность погрешностей такого метода обеспечивает прецизионность измеряемых значений $\pm 2-3\%$, что является вполне удовлетворительным для целевого исследования винодельческой продукции с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса ядер протия и дейтерия в ее компонентах.

Применение целевого метода осуществляли на

спектрометре «BRUKER Avance NEO 700» (Германия) с рабочей частотой для ядер протия ^1H 700 МГц и для ядер дейтерия $^2\text{H}(\text{D})$ 107 МГц, снабженный системой автоматической замены образцов и криосистемой для работы с датчиками 5 мм и 10 мм. В работе использовались откалиброванные ампулы диаметром $4,97 \pm 0,013$ мм и длиной 178 мм. В качестве внутреннего стандарта для количественного определения компонентов при регистрации спектров протия ^1H использован триметилсилилпропионат натрия- d_4 , сигнал метильных протонов которого не перекрывается с сигналами анализируемой винодельческой продукции. При регистрации спектров дейтерия $^2\text{H}(\text{D})$ в качестве внутреннего стандарта использовали диметилсульфоксид с искусственно повышенным на два порядка содержанием дейтерия.

Для проведения измерения на ядрах протия ^1H были определены следующие условия: импульс 45°, ширина спектра 15 ppm, 32К точек на спектр, число сканирований 4-32, время задержки между импульсами 17-20 с, а для измерения дейтерия $^2\text{H}(\text{D})$ – импульс 90°, ширина спектра 25 ppm, 8К точек на спектр, число сканирований 1000, время задержки между импульсами 3 с. Для обработки спектра использовалась автоматическая коррекция базовой линии, ручная настройка фазы, экспоненциальное умножение на значение 0,2 (для протия) и 2,0 (для дейтерия).

Нецелевые методы анализа

Высокоэффективная жидкостная хроматография антоцианинов

Исследованы 2 образца сусла, изготовленные в винодельческих хозяйствах из местных сортов винограда, выращиваемых в регионах Хаффа и Хомс в Сирийской Арабской Республике (САР), 1 образец сусла из винограда сорта Red Flame Арабской Республики Египет (АРЕ) и 1 образец коммерческого сока с заявленным наименованием «Сок из красного винограда» (Россия). Исследование проводили с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа Shimadzu LC 20 Prominence (Япония), оснащенного устройством автоматического ввода проб Sil-20А, спектрофотометрическим детектором SPD-20А, аналитической колонкой PerfectSil Target ODS-3 HD (длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, размером частиц сорбента 5 мкм). Скорость подвижной фазы составляла 1,0 мл/мин. Детектирование осуществлялось при длине волны 518 нм.

С учетом локализации антоцианиновых соединений в кожуре для подготовки пробы была использована данная часть ягод. Антоцианины из кожуры ягод винограда сорта «Red Flame» экстрагировали водно-спиртовой смесью в соотношении 1:1. Полученный экстракт фильтровали на мембранном фильтре из политетрафторэтилена с размером пор 0,45 мкм. Подготовку проб сусел и коммерческого сока осуществляли путем их разбавления дистиллированной водой

до получения растворов со слабой розовой окраской.

В хроматографическом анализе использовали подвижную фазу, состоящую из двух растворов следующего состава:

– раствор А, содержащий ацетонитрил, воду и муравьиную кислоту (99,9 %) в объемном отношении 5:4:1;

– раствор Б, содержащий воду и муравьиную кислоту (99,9 %) в объемном отношении 9:1.

Для обеспечения эффективности разделения анализ был осуществлен в режиме градиентного элюирования по следующей программе [4]:

– 0-1 мин.: 88 % раствор А, 12 % раствор В;

– 1-26 мин.: линейный градиент от 12 % раствор В к 30 % раствор В;

– 26-35 мин.: линейный градиент от 30 % раствор В к 100 % раствор В;

– 35-38 мин.: 100 % раствор В;

– 38-43 мин.: линейный градиент от 100 % раствор В к 12 % раствор В;

– 43-46 мин.: 88 % раствор А, 12 % раствор В.

Сбор данных осуществляли в течение 45 минут.

Результаты и их обсуждение

Целевой метод 1: масс-спектрометрия изотопного состава углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в углеводах и органических кислотах

В результате масс-спектрометрического целевого исследования отношений стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ на примере органических кислот и углеводов винодельческой продукции получены значения величины $\delta^{13}_{\text{CVPDB}}$ (табл. 1). Природное фракционирование изотопов находится в прямой зависимости от типа фотосинтеза. Так, рассматривая два основных типа фотосинтеза – С3 и С4, можно отметить, что компоненты С4-растений имеют заметно более высокий уровень обогащения «тяжелым» изотопом углерода ^{13}C , а известные количественные интервалы значений $\delta^{13}_{\text{CVPDB}}$ для компонентов каждого из типов растений не перекрываются даже в незначительной степени, что практически исключает возможность получения недостоверного результата при условии точного воспроизведения аналитической методологии. Результаты исследования изотопного состава углерода, полученные на примере целевого метода IRMS/SIRA масс-спектрометрии и представленные в табл. 1, лежат в пределах общего интервала природного фракционирования изотопов данного элемента в компонентах типичного представителя С3-растений

Таблица 1. Значения величины $\delta^{13}_{\text{CVPDB}}$ в органических кислотах и углеводах винограда в сусле из местных сортов винограда САР

Table 1. Values of $\delta^{13}_{\text{CVPDB}}$ in organic acids and carbohydrates in grape must of local SAR grape varieties

Географическое происхождение винограда (регион САР)	$\delta^{13}_{\text{CVPDB}}$ (%)			
	органические кислоты	погрешность измерений $\pm U$	углеводы	погрешность измерений $\pm U$
Хаффа	-24,79	0,15	-25,10	0,13
Хомс	-25,41	0,02	-25,75	0,07

– винограда, который составляет от –29,0 до –20,0 %.

Целевой метод 2: спектроскопия ядерного магнитного резонанса ядер дейтерия $^2\text{H(D)}$ во внутриклеточной воде винограда

Результаты по исследованию распределения дейтерия $^2\text{H(D)}$ в воде образцов виноградного сусла (САР) представлены в табл. 2.

В научных исследованиях винограда и продукции на ее основе методология, примененная для апробации целевой спектроскопии ядерного магнитного резонанса ядер дейтерия $^2\text{H(D)}$, в Российской Федерации, ЕАЭС и СНГ является сравнительно новым и перспективным направлением. Для более полной интерпретации полученных экспериментальных данных необходима расширенная база научных знаний, работа над которой проводится в настоящее время.

Для понимания относительного уровня обогащения дейтерием $^2\text{H(D)}$ воды винограда, полученные экспериментальные данные сопоставляли со сведениями о распределении содержания дейтерия $^2\text{H(D)}$ во внутриклеточной (биологической) воде ягод винограда, а также в воде подземных и поверхностных источников (геологическая вода) разных географических регионов. Так, например, согласно ранее опубликованным данным количественные уровни дейтерия $^2\text{H(D)}$ в воде натуральных виноматериалов, изготовленных из винограда разных зон Крыма, лежат в интервале от 158,67 до 162,22 ppm, в то время как содержание дейтерия $^2\text{H(D)}$ в геологической воде не превысило границу в 148,0 ppm [5]. При этом впервые установлено, что при изготовлении продукции происходит обогащение воды виноматериалов дейтерием $^2\text{H(D)}$ в среднем на 7,09 ppm в сравнении с исходным суслом.

Накопление научных данных в части распределения дейтерия в метеорологической воде, а также в геологической воде подземных и поверхностных водных источников в регионах выращивания существенно повысит достоверность географической идентификации продукции. По предварительной оценке уровень обогащения дейтерием $^2\text{H(D)}$ внутриклеточной (биологической) воды винограда из регионов Хаффа и Хомс объясняется степенью зрелости винограда, образцы которого для переработки на сусло были отобраны в середине июня 2023 г.

Нецелевой метод: высокоэффективная жидкостная хроматография профиля антоцианинов в винодельческой продукции

Антоцианины – полифенольные соединения, относящиеся к группе флавоноидов, неоднородно распределены в кожуре ягод различных сортов винограда. Соотношение как качественного, так и количественного состава антоцианинов в значительной степени зависит от сорта винограда [6, 7].

В результате проведенных исследований были получены хроматограммы с профилями антоцианинов трех различных сортов винограда и коммерческого сока. Качественный состав, а также количество и соотношение площадей пиков фракций антоцианино-

Таблица 2. Содержание дейтерия $^2\text{H(D)}$ в сусле, изготовленном из винограда местных сортов САР

Table 2. Deuterium content $^2\text{H(D)}$ in must made of local SAR grape varieties

Географическое происхождение винограда (регион САР)	Дейтерий (D/H) _a , ppm
Хаффа	158,11 ± 3,2
Хомс	156,12 ± 3,1

вых соединений различались в зависимости от сорта винограда, что дает основание классифицировать данные параметры в качестве идентификационных для оценки сортовых, географических и в определенной степени технологических особенностей объектов исследования (рис. 1).

На хроматограмме образца коммерческого сока обнаружено соединение, которое не входит в профиль антоцианинов подлинного продукта, что позволяет сделать вывод о присутствии в образце нехарактерного соединения – красителя искусственного и/или растительного происхождения (рис. 2).

Выводы

Целевой метод масс-спектрометрии отношений стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в органических кислотах и углеводах винограда различного географического происхождения позволило оценить природное фракционирование изотопов и его зависимость как от типа метаболизма растения, так и от природно-климатических факторов регионов его произрастания, что было показано ранее в целом ряде научных работ (Зенина М. А. Разработка системы оценки качества вин с учетом аспектов их географического происхождения на основе метода масс-спектрометрии стабильных изотопов легких элементов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2019. –128 с.).

Экспериментальные данные можно интерпретировать как по отдельности, например, для выявления нехарактерного компонента в изучаемом объекте, синтезированного по типу C4-пути фотосинтеза, так и в совокупности – с целью оценки присутствия компонентов других растений C3-пути фотосинтеза, а также для оценки влияния технологии и/или антропогенных факторов на типичные признаки продукта, например, на основе оценки корреляционной зависимости между показателями изотопного состава в углеводах и органических кислотах винограда для получения сведений о природе этилового спирта, входящего в состав вина.

В рамках апробации нецелевого метода – высокоэффективной жидкостной хроматографии профиля антоцианинов в коммерческом соке в отличие от подлинных виноградных сусел выявлена нехарактерная для винограда фракция. С высокой долей вероятности появление в продукте данной фракции связано с использованием при изготовлении сока пищевого

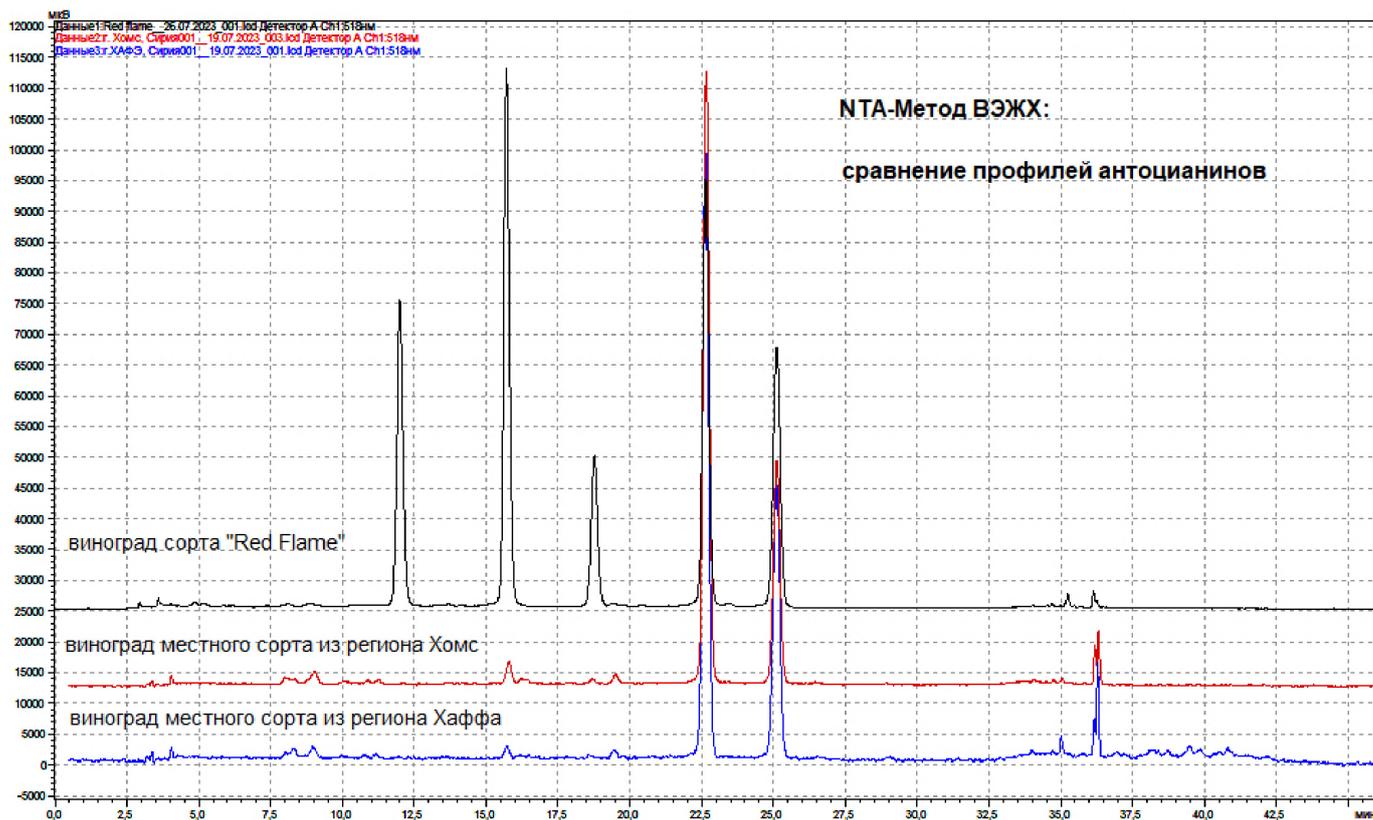


Рис. 1. Сопоставление антоцианиновых профилей двух сортов винограда регионов Хаффа и Хомс (САР) и винограда сорта Red Flame (АРЕ)

Fig. 1. Comparison of anthocyanin profiles of two grape varieties from Haffa and Homs regions (SAR) and 'Red Flame' grape variety (ARE)

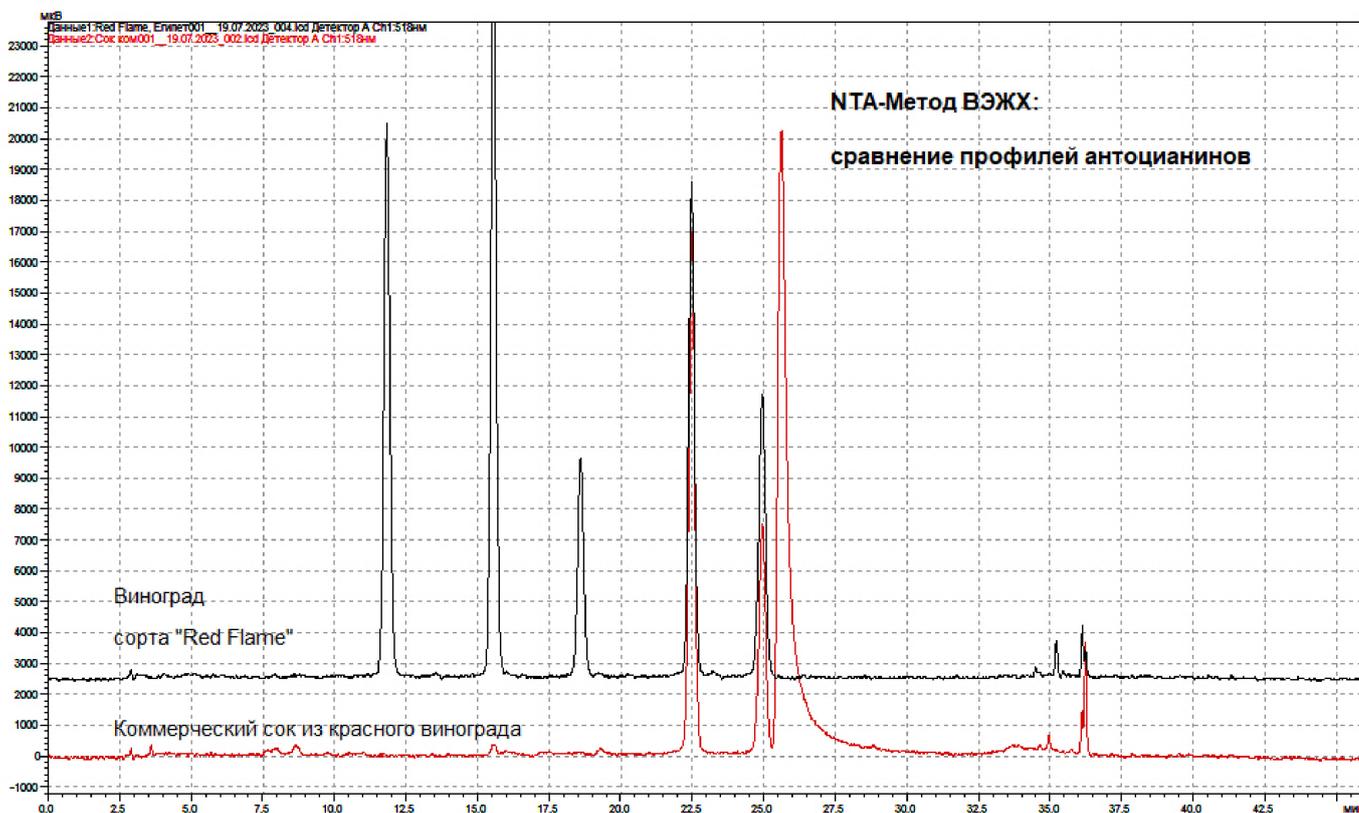


Рис. 2. Сопоставление антоцианиновых профилей винограда сорта Red Flame и коммерческого сока из красного винограда (Россия)

Fig. 2. Comparison of anthocyanin profiles of 'Red Flame' grape berries and red grape juice from retail market (Russia)

красителя. С другой стороны, исследование природы посторонней фракции лежит за пределами нецелевого метода, который предполагает получение хотя и более полного объема экспериментальных данных, чем в целевом методе, но дает лишь односложный ответ на соответствие друг другу профилей широкого спектра соединений исследуемого объекта и подлинного образца продукции соответствующего наименования.

Благодарности

Авторы выражают благодарность винодельческим хозяйствам Сирийской Арабской Республики за предоставление аутентичных образцов продуктов переработки местных сортов винограда.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках стратегической программы академического лидерства РУДН.

Financing source

The work was carried out within the framework of strategic program of academic leadership of RUDN University.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы/ References

1. Ballin N.Z., Laursen K.H. To target or not to target? Definitions and nomenclature for targeted versus non-targeted analytical food authentication. *Trends in Food Science & Technology*. 2019;86:537-543.
2. Wood R.A., Nilsson A., Wallin H. *Quality in the food analysis laboratory*. Cambridge, Letchworth: The Royal Society of Chemistry, 1998:135-147.
3. Калабин Г.А., Ивлев В.А., Комаров Н.А., Колеснов А.Ю. Комплексный $1\text{H}/2\text{H}$ ЯМР-скрининг дейтерия в компонентах водно-органических растворов // *Аналитика*. 2018;2(39):42-48. DOI 10.22184/2227-572X.2018.39.2.42.48. Kalabin G.A., Ivlev V.A., Komarov N.A., Kolesnov A.Yu. Complex $1\text{H}/2\text{H}$ NMR screening of deuterium in components of aqueous-organic solutions. *Analytics*. 2018;2(39):42-48 DOI 10.22184/2227-572X.2018.39.2.42.48.
4. Method IFU Nr. 71 «Anthocyanins by HPLC». International Federation of Fruit Juice Producers (IFU), 1998:1-26.
5. Колеснов А.Ю., Ивлев В.А., Васильев В.Г., Цимбалаев С.Р., Ламердонова Ф.Х., Нассер Р.А.Х., Аникина Н.С., Гнилomedова Н.В., Червяк С.Н. Метод количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса qNMR для исследования воды винограда и винодельческой продукции // *Виноградарство и виноделие*. Сб. Научн. Тр. ФГБУН «ВНИИВиВ «Магарач» РАН». – Ялта. 2022;51:92-96. DOI 10.35547/10.34919.2022.43.41.001. Kolesnov A.Yu., Ivlev V.A., Vasil'ev V.G., Tsimbalaev S.R., Lamerdonova F.Kh., Nasser R.A.H., Anikina N.S., Gnilomedova N.V., Chervyak S.N. Method of quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy of qNMR for water evaluation of grapes and wine products. *Viticulture and Winemaking. Collection of Scientific Works*. Yalta. 2022;51:92-96. DOI 10.35547/10.34919.2022.43.41.001.
6. Wallace T.C., Giusti M.M. Anthocyanins. *Advances in Nutrition*. 2015;6:5:620-622.
7. Revilla E., Ryan J.M., Martín-Ortega G. Comparison of several procedures used for the extraction of anthocyanins from red grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998;46:4592-4597.

Информация об авторах

Фатима Хасбияновна Ламердонова, химик-эксперт, аспирант лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ); e-мэйл: lamerdonova_fkh@rudn.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5934-6135>;

Раудас Абдул Хаким Нассер, канд. фармацевт. наук, химик-эксперт лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ); e-мэйл: nasser_ra@pfur.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1198-4503>;

Александр Юрьевич Колеснов, д-р техн. наук, канд. биол. наук, руководитель лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ); e-мэйл: kolesnov-ayu@rudn.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2834-6225>;

Василий Александрович Ивлев, главный специалист лаборатории ПРИМА им. проф. Г.А. Калабина; e-мэйл: ivlev_va@pfur.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9664-9506>;

Василий Геннадьевич Васильев, канд. хим. наук, заведующий лабораторией ПРИМА им. Проф. Г.А. Калабина; e-мэйл: vasilyev_vg@pfur.ru;

Сергей Робертович Цимбалаев, канд. техн. наук, химик-эксперт лаборатории фундаментальных и прикладных исследований качества и технологий пищевых продуктов (ПНИЛ); e-мэйл: tsimbalaev_sr@pfur.ru.

Information about authors

Fatima Kh. Lamerdonova, Chemist-expert, Graduate Student, Laboratory of Fundamental and Applied Research of Food Quality and Technology (PNIL); e-mail: lamerdonova_fkh@rudn.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5934-6135>;

Raudas A. H. Nasser, Cand. Pharm. Sci., Chemist-expert, Laboratory of Fundamental and Applied Research of Food Quality and Technology (PNIL); e-mail: nasser_ra@pfur.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1198-4503>;

Alexander Yu. Kolesnov, Dr. Tech. Sci., Cand. Biol. Sci., Head of the Laboratory of Fundamental and Applied Research of Food Quality and Technology (PNIL); e-mail: kolesnov-ayu@rudn.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2834-6225>;

Vasily A. Ivlev, Chief specialist, PRIMA Laboratory named after Prof. G.A. Kalabin; e-mail: ivlev_va@pfur.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9664-9506>;

Vasily G. Vasil'ev, Cand. Chem. Sci., Head of the PRIMA Laboratory named after Prof. G.A. Kalabin; e-mail: vasilyev_vg@pfur.ru;

Sergey R. Tsimbalaev, Cand. Tech. Sci., Chemist-expert, Laboratory of Fundamental and Applied Research of Food Quality and Technology (PNIL); e-mail: tsimbalaev_sr@pfur.ru.

Статья поступила 01.10.2023, одобрена после рецензии 18.11.2023, принята к публикации 22.11.2023.