

Методическая база для многоэлементного анализа вин

Аникина Н.С.¹, Гниломедова Н.В.^{1✉}, Сластия Е.А.¹, Пелипасов О.В.²

¹Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарач» РАН, г. Ялта, Республика Крым, Россия;

²Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

✉231462@mail.ru

Аннотация. Катионный состав вин является важным источником информации в контроле качества и безопасности вин. Его можно рассматривать как один из критериев подлинности сельскохозяйственной продукции, в т.ч. винодельческой. Катионы металлов выступают составной частью общего экстракта вин, их содержание в значительной степени определяется особенностями терруара произрастания, агротехнологиями возделывания винограда, его сортовым составом и технологией производства вина. Проанализированы результаты исследований, изложенных в научных публикациях ведущих специализированных журналов по энологии, аналитической и пищевой химии, опубликованных в период 2019–2024 гг. (научометрические базы данных Dimensions и E-library). Поиск проводился по ключевым словам: минеральный состав, содержание элементов, методы определения, географическое происхождение вин, аутентичность вин. Систематизированы литературные данные, показано, что многоэлементный профиль катионов является информативным показателем в технохимическом контроле вин, в том числе для определения их географического происхождения. Существуют различные методические подходы к определению химических элементов, которые отличаются сложностью и стоимостью оборудования, аналитическими принципами детекции, чувствительностью, точностью и скоростью получения результатов, а также требованиями к компетенции специалистов-аналитиков. Множество научных работ подтверждает, что наиболее перспективным для получения стандартизированных наборов данных мультиэлементного состава вин является применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Данный методический подход обеспечивает быстрый одновременный сбор данных о высокоточном содержании нескольких десятков элементов в диапазоне измерения от нг/л до сотен мг/л, а также позволяет использовать спектральные картины для цифровой обработки данных без идентификации состава. Исследования будут продолжены в направлении усовершенствования методик выполнения измерений, создания баз данных и разработки обучающих выборок для систем искусственного интеллекта.

Ключевые слова: минеральный состав; содержание металлов; методы определения; капиллярный электрофорез; атомно-абсорбционная спектрометрия; атомно-эмиссионная спектрометрия; масс-спектрометрия; индуктивно связанная плазма.

Для цитирования: Аникина Н.С., Гниломедова Н.В., Сластия Е.А., Пелипасов О.В. Методическая база для многоэлементного анализа вин // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2024;26(4):408-415. EDN UOYRDJ.

Methodological basis for multi-element analysis of wines

Anikina N.S.¹, Gnilomedova N.V.^{1✉}, Slastya E.A.¹, Pelipasov O.V.²

¹All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, Yalta, Republic of Crimea, Russia;

²Institute of Automation and Electrometry of the RAS, Novosibirsk, Russia

✉231462@mail.ru

Abstract. The cationic composition of wines is an important source of information in the quality control and safety of wines. It can be considered as one of the criteria of the authenticity of agricultural products, including wine. Metal cations are a compounding part of crude wine extract. Their content is largely determined by the characteristics of growing terroir, agricultural technologies of grape cultivation, varietal composition of grapes and wine production technology. The article analyzes the results of studies presented in scientific publications of leading specialized journals on oenology, analytical and food chemistry, and published in the period 2019-2024 (scientometric databases Dimensions and E-library). The search was carried out using the following key words: mineral composition, element content, methods of determination, geographical origin of wines and authenticity of wines. The literature data was systematized to show that multi-element cation profile is an informative indicator in the technochemical control of wines, including the determining of their geographical origin. There are various methodological approaches to determine chemical elements, which differ in the complexity and cost of equipment, analytical principles of detection, sensitivity, accuracy and speed of obtaining results, as well as requirements for the competence of analytical specialists. Many scientific papers confirm that the most promising for obtaining standardized data sets of multi-element composition of wines is the use of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma, and mass spectrometry with inductively coupled plasma. This methodological approach ensures rapid simultaneous collection of data on high-precision content of several dozen elements in the measurement range from ng/l to hundreds of mg/l, as well as allows using spectral patterns for digital data processing without identifying the composition. The research will be continued in the direction of improving the measurement techniques, creating databases and developing training sets for artificial intelligence systems.

Key words: mineral composition; metal content; methods of determination; capillary electrophoresis; atomic absorption spectrometry; atomic emission spectrometry; mass spectrometry; inductively coupled plasma.

For citation: Anikina N.S., Gnilomedova N.V., Slastya E.A., Pelipasov O.V. Methodological basis for multi-element analysis of wines. Magarach. Viticulture and Winemaking. 2024;26(4):408-415. EDN UOYRDJ (in Russian).

Введение

Катионный состав вин является важным источником информации в технохимическом контроле

качества и безопасности винодельческой продукции (рис. 1). Его можно рассматривать как один из критериев подтверждения географического происхождения, подлинности и прослеживаемости сельскохозяйственной продукции, в т.ч. винодельческой [1].



Рис. Направления использования информации по минеральному составу вин

Fig. Directions of using the information on mineral composition of wines

На сегодняшний день, этот аспект является важным фактором, определяющим общее восприятие потребителем вина с точки зрения соотношения «цена/качество», и, соответственно, напрямую влияет на коммерческий успех винопроизводителей. Поэтому проблеме подтверждения подлинности географического происхождения вин уделяется пристальное внимание в научной литературе [2-6].

Катионы металлов выступают составной частью общего экстракта вин, их содержание в значительной степени определяется особенностями терруара произрастания, агротехнологиями возделывания винограда, его сортовым составом и технологией производства вина [2-9]. В зависимости от элемента его количество в вине варьируется в порядке от нескольких нанограммов до сотен миллиграммов в литре. Профиль катионов как маркер аутентичности позволяет верифицировать виноградное происхождение вина [10-12]. Массовую концентрацию некоторых неорганических катионов важно контролировать на протяжении всего цикла производства от винограда до конечного продукта, поскольку они участвуют в процессах, влияющих на органолептические и физико-химические свойства вина [13]; некоторые элементы обладают потенциальной токсичностью и их содержание необходимо определять в соответствии с гигиеническими требованиями к пищевой продукции [14, 15].

Элементное профилирование представляет собой наиболее подходящий способ связать вино с регионом, поскольку содержание элементов, соответствующее почве, отражается непосредственно в его составе, а минеральные элементы были признаны высокоинформативными химическими индикаторами местной географической среды [16]. Современная аналитическая база для оценки подлинности и географического происхождения представлена разнообразным многофункциональным оборудованием, обеспечивающим разную степень детализации научных данных.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы являлись анализ и систематизация литератур-

ных данных по многоэлементному составу вин и методам его определения.

Объекты и методы исследований

Научные публикации ведущих специализированных журналов по энологии, аналитической и пищевой химии, опубликованных в период 2019–2024 гг. (наукометрические базы данных Dimensions и E-library).

Поиск проводился по ключевым словам: минеральный состав, содержание элементов, методы определения, географическое происхождение вин, аутентичность вин.

Результаты исследований

В энологии уделяется достаточно пристальное внимание катионному составу вин, о чем свидетельствует значительное количество публикаций, посвященных данной проблеме. К типичным факторам, влияющим на состояние металлов в вине, можно отнести состав почвы места произрастания винограда (Al, Ba, Li, Mn), потребности в питательных веществах и поглощение минералов виноградными растениями, методы ведения сельского хозяйства, технологические средства, используемые в виноделии (Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn), экзогенные загрязнения (Pb, Cr, Ni) [10, 17]. Такие элементы, как Li, Ti, Ca, Mn, Sr, Ba, Zn, Mg, Cu, Se и B [14] тесно связаны с условиями местности и свойствами почвы, а присутствие Fe, Cr, V и Pb обусловлено ее антропогенным загрязнением. Однако содержание в готовой продукции микро- и макроэлементов зависит не только от их исходного содержания в сырье, но и от ряда технологических операций. Например, такой прием, как стабилизация коллоидной системы вина бетонином может приводить к увеличению содержания Na, Ca, Mg, Li, Co, Zr, Pb, Mo, Cd, Be, Nb, Ge и при этом снижению – K, Cu, Zn, Rb [5].

Содержание в вине K превосходит содержание всех других металлов [3]. Его массовая концентрация значительно варьирует в зависимости от сорта винограда, почвы и климатических условий, времени сбора урожая, температуры брожения и хранения, а также pH и технологических приемов (электродиализ, применение ионообменных смол, обработка вин холодом [12, 13]). Mg, Mn, Ba и Sr являются подвижными элементами почвы, при этом их содержание в винах может быть взаимозависимо. Эти металлы были отнесены к группе литофильных элементов, и вполне вероятно, что их происхождение в винах полностью или в основном обусловлено специфическим составом почвы виноградника [12].

Известно, что диапазоны содержания различных элементов в винах достаточно широки и по некоторым металлам отличаются на несколько порядков. В литературе представлены результаты классификации исследуемых элементов по уровню их содержания в винах: основные (более 10 мг/дм³) – Ca, K, Na, Mg; следовые (0,1–10 мг/дм³) – Al, B, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn; ультра-следовые (менее 100 мкг/дм³) – Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Li, Ni, Mo, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Ti, Tl, V [12]. В целом элементы по снижению медианных зна-

Таблица 1. Параметрический профиль химических элементов в винах разных стран
Table 1. Parametric profile of chemical elements in wines of different countries

Элемент	США	Чехия	Франция	Германия	Греция	Венгрия	Италия	Испания	Мексика	Хорватия
	массовая концентрация, мг/дм ³									
Ca	17-94	40-100	65-161	58-200	14-47,5	51-164	30-151	12-241	63,9-121	5-100
Cd	-	0,000055-0,0033	LOD*-0,0002	-	LOD-0,03	0,00014-0,54	0,0012-0,0016	LOD-0,019	-	-
Co	-	LOD-0,018	0,004-0,005	0,004-0,005	LOD-0,04	0,003-0,009	0,003-0,006	LOD-0,04	-	0,005-0,01
Cr	-	0,032-0,037	0,006-0,09	0,01-0,41	LOD-0,41	0,032-0,062	0,02-0,03	0,025-0,029	LOD	0,005-0,01
Cu	0,05-0,58	0,012-6,827	LOD-0,48	0,02-0,71	0,2-1,65	0,15-2,57	0,001-1,34	LOD-3,1	0,10-0,42	0,05-1,00
Fe	1,2-6,6	0,9-5,2	0,81-2,51	0,4-4,2	0,7-7,3	0,03-23,7	1,35-27,8	0,4-17,4	0,21-2,11	0,5-10,0
K	462-1147	493-3056	265-426	480-1860	955-2089	489-1512	750-1500	338-2032	866-4896	100-2000
Mg	100-245	7,8-138	55-96	56-105	82,5-122,5	72-174	53-115	50-236	56,6-164	5-100
Mn	0,81-4,08	0,28-3,26	0,63-0,96	0,5-1,3	LOD-2,3	0,12-2,9	0,67-2,5	0,1-5,5	0,69-1,72	0,25-5,00
Na	7-106	2-110	7,7-14,6	6-25	5,5-150	18,6-81,1	3,4-200	3,5-300	32,7-326	1-20
Ni	-	0,19-0,34	LOD-0,052	-	LOD-0,5	-	0,015-0,21	0,005-0,079	-	-
Pb	-	0,01-1,25	0,006-0,023	-	LOD-0,62	-	0,01-0,35	0,001-0,096	0,35-6,31	15-300
Zn	0,75-3,6	-	0,44-0,74	0,3-1,5	0,05-8,9	0,6-1,9	0,135-4,8	LOD-4,63	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,56-1,90	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28-0,78	0,1-2,0

Примечание: LOD – limit of detection – ниже предела обнаружения; "-" – содержание элемента не исследовалось

чений концентрации в винах располагаются следующим образом: K > Mg > Ca > B > Fe > Mn > Rb > Sr > Zn > Ba > Ti > Cr > Cu > Pb > Ni > Li > Co > Mo > Ag > Bi > Sb > Tl > U > Be > Te > Sn > Cd. Причем содержание таких компонентов, как Ag, Be, Cd, Cr, Mo, Ni, Li, Pb, Sn, Te, U и Zn в некоторых случаях достоверно не установлено, так как показания прибора были ниже предела обнаружения конкретного элемента [17].

Специфическое содержание металлов в винах разных стран позволяет при сопоставлении различать винопродукцию и определять отличительные признаки, связанные с географией производства и особенностями национального виноделия. Сравнительная характеристика катионного состава вин разных стран представлена в табл. 1 [15, 17, 18]. Учитывая, что диапазоны содержания отдельных элементов могут значительно перекрываться в винах различных регионов, для идентификации географического происхождения применяется комплексный подход с применением сложных методов математической статистики, при этом непосредственная географическая близость между собой многих винодельческих регионов значительно усложняет их дискриминацию. Результаты определения многокомпонентного состава белых, розовых и красных вин свидетельствуют также о том, что способ производства вина влияет на содержание катионов. Тем не менее, параметры сходства и различия по содержанию одних и тех же металлов в разных группах вин не прослеживаются. Несмотря на влияние технологических приемов виноделия на многоэлементный состав, считается доказанным факт более устойчивой связи комплексной

характеристики распределения элементов в пробах вин с районом произрастания винограда [12].

Для идентификации вин по географическому признаку недостаточно определить только лишь преобладающие катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Металлы других групп и подгрупп таблицы Менделеева, находящиеся в концентрационном диапазоне «микрограмм» и даже «нанограмм», также являются крайне важными для получения целостной энохимической картины. Элементные соотношения концентрации Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg и Mn применялись для характеристики и аутентификации вин в зависимости от географических, сортовых и энологических факторов [19]. Содержание девяти элементов Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Sb, Tl, V и Zn значительно различалось в винах из трех производственных зон, тогда как содержание элементов As, Sr и Pb, в рамках образцов из этих регионов не различалось ($p > 0,05$) [20].

Используя минеральный состав анализируемых образцов вин в качестве химических дескрипторов географического происхождения, возможно проводить их позитивную дискриминацию по виноградо-винодельческому региону и странам, при этом многие авторы базируются на профиле, включающем порядка 13 элементов, хотя другие исследователи предпочитают видеть более развернутую характеристику вина с 30 и более показателями для повышения точности результатов [12].

Существует множество способов определения массовой концентрации микро- и макроэлементов в напитках и продуктах питания, которые активно используются в контроле качества и в научных исследованиях, к ним относятся (табл. 2): капиллярный

электрофорез с обратным оптическим детектированием; атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) пламени ацетиленовой горелки (П-ААС) и атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией в графитовой печи (ЭТА); атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП) и азотной микроволновой плазмой (МП-АЭС), а также масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и азотной микроволновой плазмой (МП-МС); рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФА) с полным внешним отражением и энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия (ЭД-РФА) [2-5, 21-39].

Исследование элементного состава вин осуществляется в основном с использованием вышеуказанных методов анализа (табл. 2), базирующихся на различных принципах возбуждения атомов и способах регистрации аналитического сигнала.

Атомно-абсорбционная спектроскопия с атомизацией в пламени или графитовой печи является классическим методом элементного анализа, используемого для контроля качества продуктов питания [1]. Метод основан на поглощении характеристической длины волны элемента атомизированной пробы, переведенной в раствор, и является, по сути, одноэлементным, а реализующие метод спектрометры – последовательными. Для измерения нескольких элементов требуется использование нескольких ламп с полым катодом и нескольких циклов атомизации при использовании графитовых печей. К недостаткам метода можно отнести узкий диапазон линейности градуировочного графика (1-2 порядка), высокие матричные влияния (требуется использовать буферы и матричные модификаторы), необходимость использования взрывоопасных газов (для П-ААС), ограничения числа определяемых элементов (для каждого элемента нужна своя лампа; при использовании ЭТА образуются карбиды, например V_4C) и низкая производительность анализа. К достоинствам можно отнести доступную стоимость оборудования, высокую чувствительность и селективность ААС, простоту работы и высокую производительность.

Рентгено-флуоресцентный анализ основан на измерении флуоресценции образца, облучаемого высокоэнергетическими рентгеновскими лучами, и обеспечивает возможность многокомпонентного анализа твердых образцов в широком динамическом диапазоне. Ограничениями метода являются низкая чув-

Таблица 2. Методические подходы к определению минеральных компонентов в вине

Table 2. Methodological approaches to determine mineral components in wine

Компоненты минерального состава	Метод определения	Страна / регион исследуемых вин	Источник
Ca, K, Mg, Na	капиллярный электрофорез	Россия / Дагестан	21
Ca, K, Mg, Na Rb, Sr, Tl	капиллярный электрофорез ААС-ЭТА	Россия / Краснодарский край	22
Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Gd, Ge, Ho, Li, K, Na, Ni, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Ru, Sb, Si, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr	ИСП-АЭС и ИСП-МС	Россия / Краснодарский край	2, 3, 5
Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Na, NH_4 , Rb, Sr	ААС-ЭТА и капиллярный электрофорез	Россия / Краснодарский край	4
Br, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Rb, Sr, Zn	ЭД-РФА и РФА	Австрия, Хорватия	23
53 элемента	П-ААС и ИСП-МС	Португалия	24
Ca, K, Mg, Na, Fe Al, B, Ba, Cr, Cu, Mn, Rb, Sc, Sr, Ti, Zn	ИСП-АЭС ИСП-МС	Франция / Бордо, Бургундия, Лангедок-Руссильон, Рона	25
Al, Ba, Ca, Cd, Cs, Cu, Fe, Mg, K, Li, Mn, Na, Rb, Sr, Zn,	ИСП-МС	Китай	26
Al, B, Ba, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, V, Li, Mn, Mo, Nb, LOD, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sr, Sn, Tl, U, W, Zn, Zr,	ИСП-МС	Южная Африка	27
62 элемента	МП-АЭС и ИСП-МС	США	28
Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr	ИСП-АЭС	Бразилия, Аргентина, Испания, Франция	29
Ba, Ca, Cr, Cu, K, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn	РФА	Хорватия	30

ствительность при определении элементов с атомной массой от 1 до 24 а.е.м. (от H до Mg) и необходимостью использования аттестованных образцов сравнения высокой и особой чистоты. Даже при использовании сверхчистого реагента могут появляться примеси, что обязательно требует тщательного измерения эталонного образца [1]. Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности, отсутствию сложной пробоподготовки метод РФА широко используется в промышленности, научных лабораториях.

В настоящее время одним из самых распространенных методов элементного анализа растворов является атомно-эмиссионная спектроскопия с ИСП [2, 3, 12, 25, 28, 29, 32-34]. Современные ИСП-спектрометры позволяют одновременно определять до 78 элементов в одной пробе за короткое время. ИСП позволяет получать спектры эмиссии Cl, Br, S и I, практически недоступных для определения методом ААС, а также обеспечивает относительно низкие матричные влияния. Спектрометры обеспечивают высокую воспроизводимость, точность и правильность, широкий линейный диапазон определяемых концентраций до 10⁷ порядков, позволяя анализировать высокоминерализованные пробы. К ограничениям можно отнести значительную стоимость оборудования и эксплуатации, весьма затратным расход-

ным материалом является газ аргон высокой и особой чистоты.

Метод ИСП-МС основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра (в большинстве случаев, для атомной спектроскопии используют системы на основе квадруполь) для их разделения и детектирования. ИСП-МС спектрометры позволяют количественно определять практически все элементы периодической системы Менделеева и проводить изотопный анализ, определять содержание отдельных изотопов элемента и изотопные отношения, что востребовано при анализе ядерных материалов и геологических образцов. К недостаткам метода относят высокие матричные влияния в сравнении с ИСП-АЭС, ограничение минерализации анализируемых растворов (не более 1 г/л), высокую стоимость оборудования, для работы которого требуется также специальное помещение, значительные затраты на эксплуатацию, а также высококвалифицированные специалисты.

Появление источников микроволновой плазмы (МП) с приближающимися к индуктивно связанной плазме параметрами, а также возможность использования атмосферного азота (в атмосфере ~ 80 % N₂) в качестве плазмообразующего газа привело к появлению серийных атомно-эмиссионных спектрометров с микроволновой плазмой и масс-спектрометров с МП [32, 34]. К достоинствам метода можно отнести приближающейся к ИСП аналитические характеристики и относительно низкие эксплуатационные расходы при использовании генераторов азота. Температура азотной МП составляет около 4000-5000 °С (для сравнения ИСП – 5000-7000°С), что приводит к большему влиянию матричных элементов на аналитический сигнал (матричным эффектам), особенно при анализе проб с высоким содержанием легкоионизируемых элементов (Li, Na, K и др.) [33, 34], а также худшей по сравнению с ИСП эффективностью ионизации в варианте МС. Тем не менее, методы МП-АЭС и МП-МС являются перспективными и привлекательными методами изучения элементного состава вин.

Перечисленные методические подходы определения химических элементов отличаются сложностью и стоимостью оборудования, аналитическими принципами определения, чувствительностью, точностью и скоростью получения результатов, а также требованиями к компетенции специалистов-аналитиков. Например, РФА спектроскопия полного отражения имеет ограничения и применима к твердым порошковым формам проб, а также ограничена в определении содержания легких элементов (особенно P, S, K, Mg) [31]. При этом эталонным методом определения содержания металлов в пробах вина считают метод ИСП-МС, демонстрирующий революционно высокое разрешение и чувствительность, однако такое измерение имеет высокую себестоимость. Наиболее перспективными для внедрения в сфере исследования вин и подобных напитков представляются методы атомно-эмиссионной спектроскопии плазмы (ИСП-АЭС и МП-АЭС), демонстрирующие быстрый сбор

данных о содержании нескольких десятков элементов одновременно и позволяющих использовать спектральные картины в обработке данных без идентификации состава [35]. Тем не менее, для количественного определения в винах элементов, содержащихся в следовых и ультраследовых концентрациях, метод ИСП-МС является безальтернативным [12, 15].

В качестве потенциальных дескрипторов типов вин были предложены элементы Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na и Zn, использование метода ИСП-АЭС позволило увеличить список: B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Si, Sr и Zn. Применение ИСП-МС обеспечило определение 24 аналитов с концентрациями, превышающими пределы количественного определения прибора: B, Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, S, Sc, Si, Sr, Ti, Zn и Zr.

В таблице 3 приведены основные статистические данные по элементам, полученные на выборке 180 образцов [12]. Концентрация Ag, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Te, Tl, U и Zn была определена методом ИСП-МС; Ca, Fe, K, Mg и Ti – методом ИСП-АЭС. На наш взгляд, некоторые данные имеют неоднозначную трактовку. Так, указанное содержание калия 4,8 мг/л, в работе [12], значительно отклоняется от диапазона, приведенного другими авторами – 435-1795 мг/л [3, 9, 18]. Аналогичная ситуация с макроэлементом Mg (13-612 мг/л), согласно [14] верхняя граница его содержания значительно ниже и составляет 131 мг/л. На данных примерах видно, что широкий разброс значений показателей может объясняться не только агроэкологическими особенностями выращивания винограда и технологическими факторами производства вин. Матричные эффекты обусловлены сложностью орга-

Таблица 3. Содержание неорганических компонентов вин [12]

Table 3. Content of non-organic components in wines [12]

Массовая концентрация, мкг/л			
элемент	медиана	элемент	медиана
Ag	3,340	Mn	804,1
B	17149	Mo	6,210
Ba	113,4	Ni	35,69
Be	0,021	Pb	38,20
Bi	1,000	Rb	658,6
Ca	66238	Sb	0,368
Cd	<LOD	Sn	<LOD
Co	7,410	Sr	438,2
Cu	53,78	Te	0,009
Cr	55,27	Ti	96,46
Fe	1224	Tl	0,360
K	84281	U	0,269
Li	21,39	Zn	117,8
Mg	70855		

Примечание: <LOD – limit of detection – ниже предела обнаружения

нической и неорганической составляющих системы вин, включающих сотни разнообразных компонентов, что требует соответствующей корректировки пробоподготовки и условий проведения анализа для получения достоверных данных [36, 37]. Независимо от выбранной аналитической стратегии, полученные данные должны подвергаться верификации, после чего могут служить основанием для экспертизы вина.

Многоэлементные массивы данных по составу вин требуют применения хемометрических методов для их характеристики, классификации и аутентификации. Метод главных компонент выбирается для предварительной хемометрической обработки данных, чтобы найти естественные закономерности состава различных образцов вин. Для целей классификации в основном используют линейный дискриминантный анализ и частичный дискриминантный анализ наименьших квадратов. В некоторых случаях для улучшения классификации и эффективности аутентификации применяют другие методы, такие как метод *k*-ближайших соседей, нейронная сеть и метод опорных векторов [38]. Математическое моделирование с применением методов машинного обучения прямого распространения, случайного леса и опорных векторов показало высокую точность дифференциации географического происхождения винограда (98,3 %, 96,7 % и 100 % соответственно) и 100 % точность всех моделей распознавания вина [39].

Следует отметить, что при идентификации вин применяют понятие «отпечатков пальцев», требующее многоэлементного набора данных, полученного методами ИСП-АЭС и ИСП-МС и обработанного с применением многомерных статистических методов [12, 15].

Выводы

Таким образом, многоэлементный профиль металлов является важным показателем в технохимическом контроле качества вин, в том числе для определения их географического происхождения. Существует множество методов определения химических элементов, которые отличаются сложностью и стоимостью оборудования, аналитическими принципами определения, чувствительностью, точностью и скоростью получения результатов, а также требованиями к компетенции специалистов-аналитиков. Наиболее перспективным для получения стандартизированных наборов данных многоэлементного состава вин является применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Данный методический подход обеспечивает быстрый одновременный сбор данных о высокоточном содержании нескольких десятков элементов в диапазоне от нескольких нг/л до сотен мг/л, а также позволяет использовать спектральные картины для цифровой обработки данных без идентификации состава.

Исследования будут продолжены в направлении усовершенствования методик выполнения измерений содержания отдельных элементов, создания баз данных и разработки обучающих выборок для систем

искусственного интеллекта.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания № FNZM-2022-0005.

Financing source

The work was conducted under public assignment No. FNZM-2022-0005.

Конфликт интересов

Не заявлен.

Conflict of interests

Not declared.

Список литературы / References

1. Katerinopoulou K., Kontogeorgos A., Salmas C.E., Patakas A., Ladavos A. Geographical origin authentication of agri-food products: A review. *Foods*. 2020;9:489. DOI 10.3390/foods9040489.
2. 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;28:4319. DOI 10.3390/molecules28114319.
3. 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*. 2024.10;29(10):2251. DOI 10.3390/molecules29102251.
4. Марковский М.Г., Бурцев Б.В., Гугучкина Т.И., Шелудько О.Н. Исследование распределения и взаимосвязи макро- и микроэлементов в винах в целях определения возможности их географической идентификации. *Плодоводство и виноградарство Юга России*. 2019;59(5):155-166. DOI 10.30679/2219-5335-2019-5-59-155-166. Markovsky M.G., Burtsev B.V., Guguchkina T.I., Sheludko O.N. Study of distribution and relationship of macro- and microelements in the wines to determine the possibility of their geographic identification. *Fruit Growing and Viticulture of the South of Russia*. 2019;59(5):155-166. DOI 10.30679/2219-5335-2019-5-59-155-166 (in Russian).
5. Temerdashev Z., Abakumov A., Bolshov M., Khalafyan A., Ageeva N., Vasilyev A. Data on the influence of clarification and stabilization with bentonite clays on the elemental composition of red wines determining their varietal affiliation. *Data Br*. 2022;42:108163. DOI 10.1016/j.dib.2022.108163.
6. Hu X.-Zh., Liu S.-Q., Li X.-H., Wang C.-X., Ni X.-L., Liu X., Wang Ya., Liu Yu., Xu Ch.-H. Geographical origin traceability of Cabernet Sauvignon wines based on Infrared fingerprint technology combined with chemometrics. *Sci. Rep*. 2019;9:8256. DOI 10.1038/s41598-019-44521-8.
7. Santos C.E., Debastiani R., Souza V.S., Peretti D.E., Jobim P.F.C., Yoneama M.L., Amaral L., Dias J.F. The influence of the winemaking process on the elemental composition of the Marselan red wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2019;99(10):4642-4650. DOI 10.1002/jsfa.9704.
8. Shimizu H., Akamatsu F., Kamada A., Koyama K., Iwashita K., Goto-Yamamoto N. Effects of variety and vintage on the minerals of grape juice from a single vineyard. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022;107:104377. DOI 10.1016/j.jfca.2021.104377.
9. Ivić I., Kopjar M., Obhodaš J., Vinković A., Pichler D., Mesić J., Pichler A. Concentration with nanofiltration of red wine Cabernet Sauvignon produced from conventionally and ecologically grown grapes: effect on volatile compounds and chemical composition. *Membranes*. 2021;11:320. DOI

- 10.3390/membranes11050320.
10. Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. Wine chemistry. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc. 2024:1-530.
 11. Гнилomedova Н.В., Аникина Н.С., Колеснов А.Ю. Методические подходы к определению географического происхождения вин. Обзор. Техника и технология пищевых производств. 2023;53(2):231–246. DOI 10.21603/2074-9414-2023-2-2429.
Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Kolesnov A.Yu. A review of methodological approaches to authenticating the geographical origin of wines. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(2):231–246 DOI 10.21603/2074-9414-2023-2-2429 (in Russian).
 12. Gajek M., Pawlaczyk A., Szykowska-Jozwik M. I. Multi-elemental analysis of wine samples in relation to their type, origin, and grape variety. Molecules. 2021;26(1):214. DOI 10.3390/molecules26010214.
 13. Гнилomedova Н.В., Аникина Н.С., Весютова А.В., Олейникова В.А., Гавриш В.М., Чайка Т.В. Идентификация кристаллов тартратных солей в составе осадка вин. Техника и технология пищевых производств. 2022;52(3):490–499. DOI 10.21603/2074-9414-2022-3-2382.
Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Vesjutova A.V., Oleinikova V.A., Gavrish V.M., Chayka T.V. Identifying tartrate salt crystals in wine sediment. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(3):490–499. DOI 10.21603/2074-9414-2022-3-2382 (in Russian).
 14. Jakińska D., Dasteridis I., Kubicki M., Frankowski M., Ziola-Frankowska A. Determination of metal content by inductively coupled plasma-mass spectrometry in Polish red and white wine samples in relation to their type, origin, grape variety and health risk assessment. Foods. 2023;12:3205. DOI 10.3390/foods12173205.
 15. Płotka-Wasyłka J., Frankowski M., Simeonov V., Polkowska Z., Namieśnik J. Determination of metals content in wine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Molecules. 2018;23:2886. DOI 10.3390/molecules23112886.
 16. Feher I., Magdas D.A., Dehelean A., Sârbuet C. Characterization and classification of wines according to geographical origin, vintage and specific variety based on elemental content: a new chemometric approach. J Food Sci Technol. 2019;56:5225–5233. DOI 10.1007/s13197-019-03991-4.
 17. Espinoza Cruz T.L.E., Esperanza M.G., Wrobel K., Barrientos E.Y., Aguilar F.Ja.A., Wrobel K. Determination of major and minor elements in Mexican wines by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, evaluating different calibration methods and exploring potential of the obtained data in assessment of wine provenance. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2020;164:10575. DOI 10.1016/j.sab.2019.105754.
 18. Leder R., Petric I.V., Jusup J., Banović M. Geographical discrimination of Croatian wines by stable isotope ratios and multielemental composition analysis. Front Nutr. 2021;8:625613. DOI 10.3389/fnut.2021.625613.
 19. Mir-Cerdà A., Granell B., Izquierdo-Llopert A., Sahuquillo À., López-Sánchez J.F., Saurina J., Sentellas S. Data fusion approaches for the characterization of musts and wines based on biogenic amine and elemental composition. Sensors. 2022;22(6):2132. DOI 10.3390/s22062132.
 20. Chen K., Xue H., Shi Q., Zhang F., Ma Qnyun, Sun J., Liu Y., Tang Y., Wang W. Geographical identification of Chinese wine based on chemometrics combined with mineral elements, volatile components and untargeted metabolomics. Food Chemistry: 2024;X 22:101412. DOI 10.1016/j.fochx.2024.101412.
 21. Власова О.К., Даудова Т.И., Гасанов Р.З., Шелудько О.Н., Ширишова А.А., Абакумова А.А. Органические кислоты и катионы в структурных элементах ягоды винограда и виноматериалах. Плодоводство и виноградарство Юга России. 2021;68(2):215-231. DOI 10.30679/2219-5335-2021-2-68-215-231.
Vlasova O., Daudova T., Gasanov R., Sheludko O.N., Shirshova A.A., Abakumova A.A. Organic acids and cations in structural elements of grape berries and wine materials. Fruit Growing and Viticulture of South Russia. 2021;68(2): 215-231. DOI 10.30679/2219-5335-2021-2-68-215-231 (in Russian).
 22. Антоненко О.П., Гугучкина Т.И., Шелудько О.Н., Антоненко М.В., Храпов А.А. Исследование вин с географическим статусом производства ООО «Шумринка». Вестник КрасГАУ. 2023;11:258–267 DOI 10.36718/1819-4036-2023-11-258-267.
Antonenko O.P., Guguchkina T.I., Sheludko O.N., Antonenko M.V., Hrapov A.A. Research of wines with geographical status produced by Shumrinka LLC. Bulliten KrasSAU. 2023;(11):258–267. DOI 10.36718/1819-4036-2023-11-258-267.5 (in Russian).
 23. Obhodaš J., Valković V., Vinković A., Sudac D., Čanadija I., Pensa T., Fiket Ž., Turyanskaya A., Bretschneider T., Wilhelmer C., Gunchin G., Kregsamer P., Wobrauschek P., Strelj Ch. X-ray fluorescence techniques for element abundance analysis in wine. ACS Omega. 2021;6(35):22643–22654. DOI 10.1021/acsomega.1c02731.
 24. Rocha S., Pinto E., Almeida A., Fernandes E. Multi-elemental analysis as a tool for characterization and differentiation of Portuguese wines according to their Protected Geographical Indication. Food Control. 2019;103:27–35. DOI 10.1016/j.foodcont.2019.03.034.
 25. Wu H., Lin G., Tian L., Yan Z., Yi B., Bian X., Jin B., Xie L., Zhou H., Rogers K.M. Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics. Food Chemistry. 2021;339. DOI 10.1016/j.foodchem.2020.127760.
 26. 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;10(12):3108. DOI 10.3390/foods10123108.
 27. Van der Linde G., Fischer J.L., Coetzee P.P. Multi-element analysis of South African wines and their provenance soils by ICP-MS and their classification according to geographical origin using multivariate statistics. South African Journal of Enology and Viticulture. 2010;31(2):143–153. DOI org/10.21548/31-2-1411.
 28. Tanabe C.K., Nelson J., Boulton R.B., Ebeler S.E., Hopfer H. The use of macro, micro, and trace elemental profiles to differentiate commercial single vineyard Pinot Noir wines at a sub-regional level. Molecules. 2020;25(11). DOI 10.3390/molecules25112552.
 29. Rodrigues N.P., Rodrigues E., Celso P.G., Kahmann A., Yamashita G.H., Anzanello M.J., et. al. Discrimination of sparkling wines samples according to the country of origin by ICP-OES coupled with multivariate analysis. LWT. 2020;131:109760. DOI 10.1016/j.lwt.2020.109760.
 30. Čepo D.V., Karoglan M., Borgese L., Depero L.E., Margui E., Jablan J. Application of benchtop total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and chemometrics in classification of origin and type of Croatian wines. Food Chemistry: X. 2022;13:100209. DOI 10.1016/j.fochx.2022.100209
 31. Maltsev A.S., Yusupov R.A., Bakhteev S.A. Overcoming

- absorption effects in the determination of light elements in beverages by total reflection X-ray spectrometry. *X-Ray Spectrometry*. 2022;1-8. DOI 10.1002/xrs.3283.
32. Schwartz A.J., Cheung Y., Jevtic J., Pikelja V., Menon A., Ray S.J., Hieftje G.M. New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP). *J. Anal. At. Spectrom.* 2016;31(2):440-449. DOI 10.1039/C5JA00418G.
33. Pelipasov O.V., Polyakova E.V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2020;35:1389-1394. DOI 10.1039/D0JA00065E.
34. Serrano R., Grindlay G., Gras L., Mora J. Microwave-sustained inductively coupled atmospheric-pressure plasma (MICAP) for the elemental analysis of complex matrix samples. *Talanta*. 2024;271:125666. DOI 10.1016/j.talanta.2024.125666.
35. Komin O.V., Pelipasov O.V. Continuation of investigation of effect of O₂ in plasma gas on parameters of nitrogen microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2023;207:106742. DOI 10.1016/j.sab.2023.106742.
36. Савинов С.С., Тлеужанова Р.Д., Разживин А.В., Баранов И.М. Матричное влияние при анализе жидких проб методом АЭС-ИСП // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции, Краснодар, 24–30 сентября 2023 года. Краснодар: Кубанский государственный университет. 2023:160. Savinov S.S., Tleuzhanova R.D., Razzhivin A.V., Baranov I.M. Matrix influence in the analysis of liquid samples by the AESISP method. IV All-Russian Conference on Analytical Spectroscopy with International Participation: conference materials, Krasnodar, September 24–30, 2023. Krasnodar: Kuban State University. 2023:160 (in Russian).
37. Thaler K.M., Schwartz A.J., Haisch C., et al. Preliminary survey of matrix effects in the microwave-sustained, inductively coupled atmospheric-pressure plasma (MICAP). *Talanta*. 2018;180:25–31. DOI 10.1016/j.talanta.2017.12.021.
38. Granell B., Izquierdo-Llopart A., Sahuquillo À., López-Sánchez J.F., Saurina J. Characterization of musts, wines, and sparkling wines based on their elemental composition determined by ICP-OES and ICP-MS. *Beverages*. 2022;8:3. DOI 10.3390/beverages8010003.
39. Gao F., Hao X., Zeng G., Guan L., Wu H., Zhang L., Wei R., Wang H., Li H. Identification of the geographical origin of Ecolly (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022;105:104248. DOI 10.1016/j.jfca.2021.104248.

Информация об авторах

Надежда Станиславовна Аникина, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией химии и биохимии вина; e-мейл: hv26@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5682-3426>;

Нонна Владимировна Гниломедова, канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина; e-мейл: 231462@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1784-2370>;

Евгений Анатольевич Сластья, канд. биол. наук, науч. сотр. лаборатории химии и биохимии вина; e-мейл: phyton.crimea@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-6750-9587>;

Олег Владимирович Пелипасов, канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории оптических информационных систем; e-мейл: pelipasov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-9318-5475>.

Information about authors

Nadezhda S. Anikina, Dr. Techn. Sci., Senior Staff Scientist, Head of the Laboratory of Chemistry and Biochemistry of Wine; e-mail: hv26@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5682-3426>;

Nonna V. Gnilomedova, Cand. Techn. Sci., Assistant Professor, Leading Staff Scientist, Laboratory of Chemistry and Biochemistry of Wine; e-mail: 231462@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1784-2370>;

Evgenij A. Slastya, Cand. Biol. Sci., Staff Scientist, Laboratory of Chemistry and Biochemistry of Wine; e-mail: phyton.crimea@gmail.com; orcid.org/0000-0002-6750-9587;

Oleg V. Pelipasov, Cand. Techn. Sci., Staff Scientist, Laboratory of Optical Information Systems; e-mail: pelipasov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-9318-5475>.

Статья поступила в редакцию 06.11.2024, одобрена после рецензии 13.11.2024, принята к публикации 20.11.2024