

УДК 543.61 + 663.253

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО “ОБРАЗА” В ЦЕПОЧКЕ ПОЧВА–ВИНОГРАД–ВИНО И ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. З. А. Темердашев^{a,*}, А. Г. Абакумов^a, А. А. Халафян^a, О.Н. Шелудько^b

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

*^bСеверо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия
ул. 40-летия Победы, 39, Краснодар, 350072, Россия*

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

Поступила в редакцию 11.04.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Методами ИСП-спектрометрического и хемометрического анализа изучена возможность установления взаимосвязи распределения валового содержания и подвижных форм элементов почв виноградников. Подлинность вин по сортовому и географическому признаку изучили по взаимосвязи между элементным составом вина, винограда и почвы с места произрастания винограда. Характер поступления элементов в цепочке почва–виноград и степень усвоения подвижных форм элементов почв ягодами винограда оценивали также по показателю “биологический коэффициент поглощения”. Каждый сорт винограда формировал элементный образ за счет индивидуального характера усвоения изучаемых элементов. Содержание K, Rb, и Ti в образцах винограда оказалось больше, чем концентрации подвижных форм этих элементов в почве вне зависимости от сорта. Диаграммы рассеяния канонических значений и проекции наблюдений на факторную плоскость, построенные методами многомерного статистического анализа по концентрациям элементов, показали, что каждый сорт винограда локализован в определенной части плоскости, образуя группы однородных объектов (кластеры). Вклад элементов в модель дискриминации винограда по сортовому признаку убывает в последовательности: Mo, Cu, K, Ni, Ba, Ca, Pb, Li, Mg, Fe, Ti, Zn, Rb, Al, V; а по региональному признаку – Rb, Al, K, Sr, Co, Na, Pb, Ca и Ni. Полученные результаты могут быть использованы при установлении маркеров, определяющих сортовую и региональную принадлежность вин.

Ключевые слова: почва, виноград, вино, подвижная форма элементов, элементный образ, дискриминантный анализ, метод главных компонент, сортовая и региональная принадлежность.

DOI: 10.31857/S0044450224110063, **EDN:** swrvwa

Террур обозначает связь между сенсорными свойствами и происхождением вина на специфичной для данной местности территории, на которой взаимодействуют различные физико-биологические факторы среды и сложившиеся технологии виноградарства и виноделия, определяющие качество и потребительские свойства вин [1]. Контроль географического происхождения является одним из наиболее сложных и наиболее приоритетных вопросов, касающихся прослеживаемости и аутентичности вина [2]. Региональные различия в сенсорных свойствах и аутентичности вин обычно объясняются компонентным составом почв,

сортом винограда, технологическими процессами и годом урожая [3]. Способность различать вина по регионам происхождения и содержанием элементов позволяет предположить, что они мигрируют из горных пород в почву, из почвы в виноград, а затем из винограда непосредственно в вино [4]. Основное поступление элементов в виноград и вино происходит из почв виноградника через корни виноградной лозы [5, 6]. Почва является важной питательной средой, в которой протекает развитие корневой системы виноградной лозы [7]. Участвуя в геохимических процессах, виноградная лоза избирательно поглощает необходимые элементы из почвы в количествах,

соответствующих ее физиологическим и биохимическим потребностям [8–10]. Из почвы в расщепление поступают различные макроэлементы: К – основной элемент в тканях винограда, Са стимулирует рост и развитие растения в целом, Na, Mg, Fe, Cu, Zn, Co, Mn влияют на различные ферментативные и другие биологические процессы виноградной лозы [11]. Наиболее активно питательные вещества поглощаются из почвы в период созревания ягод. Более высокое содержание элементов характерно для твердых частей ягоды, а именно: кожицы, клеточных стенок мякоти и семян [12, 13].

Состав, тип и текстура почвы являются одними из определяющих факторов, влияющих на сенсорные характеристики вина [14, 15]. Разные типы почв могут привести к несоответствию состава вина даже при одинаковых климатических условиях [16]. Питательные вещества легче усваиваются виноградной лозой из слабощелочных и нейтральных почв, улучшая ее вегетативный рост и качество плодов [17]. Для выращенного на высокопроницаемых почвах с большими суточными перепадами температур винограда характерны более высокие скорость фотосинтеза и концентрация сахаров, а также лучшие цвет и вкус [16, 18]. Легкие суглинистые почвы с крупным и мелким песком благоприятны для улучшения качества винограда. Интенсивность фотосинтеза, содержание сахаров и антоцианов выше у выращенного на каменистых супесчаных почвах винограда [19].

Существующие взаимосвязи между минеральными составами винограда, почвы с места произрастания и вина позволяют установить происхождение напитка по “элементному образу”, характерному для сорта вина, принадлежащего к конкретной территории [20, 21]. Исследования по определению сортовой и региональной принадлежности вин проводились в большинстве стран-производителей вина – Аргентине [22], Австралии [23], Бразилии [24], Германии [25], Италии [26], Португалии [27], Румынии [28], Испании [29], Китае [30], России [21]. Отметим, что большинство упомянутых выше исследований сосредоточены исключительно на произведенных в контролируемых условиях винах, чтобы гарантировать их подлинность. Исследования, посвященные совместному изучению вин и почв, весьма немногочисленны [4, 31].

Определение значимых показателей при оценке качества и принадлежности вин требует большого массива данных по элементному составу винодельческой продукции из различных географических регионов [32]. В вине концентрации определяемых элементов колеблются в диапазоне от 0.01 до 10^7 мкг/л. Содержания макроэлементов Са, К, Na, и Mg лежат

в диапазоне от 10^4 до 10^7 мкг/л; Al, Fe, Cu, Mn, Rb, Sr и Zn – 100– 10^4 мкг/л, а Ba, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, V и РЗЭ – 0.01–1000 мкг/л [33]. Для контроля в широком диапазоне содержаний элементов необходим многоэлементный анализ на современных аналитических приборах. Наиболее полно этим требованиям отвечают методы атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (МС-ИСП) [34].

Ограничивающим фактором установления аутентичности вина являются технологические процессы, способные существенно изменить элементный состав напитка и нарушить взаимосвязь между составом вина и почвы [35]. Авторами работ [36–40] опубликованы результаты исследований по изменению концентраций макро-, микроэлементов и редкоземельных элементов винах с использованием бентонитовых глин в качестве оклеивающих агентов. Содержание минеральных питательных веществ в вине имеет косвенную и отдаленную связь с геологией почв виноградника. Для установления подлинности или регионального происхождения вина многие исследователи выбирают элементы, в наименьшей степени подверженные внешним воздействиям для конкретной географической зоны [41, 42]. Li, Rb и Cs не входят в группу загрязняющих элементов, поэтому, по мнению авторов работы [43], их можно включить в индикаторы географического происхождения вин. Си, Mn, Mg, Sr и Ba могут быть привнесены в виноград за счет применяемых агротехнических технологий, поэтому следует особо обсуждать их включение в перечень маркеров регионального происхождения вин [39].

Цель данной работы – исследование формирования “элементного” образа вина и изучение взаимосвязи вещественных форм элементов в цепочке почва–виноград–вино методами ИСП-спектрометрии и многомерного статистического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Сортовую принадлежность изучали на образцах винограда сортов Мускат Оттонель (12 образцов), Каберне Совиньон (15 образцов) и Мерло (12 образцов), отобранных с полей ЗАО АФ “Кавказ” (Анапский район Краснодарского края) в 2015 г. Сбор винограда для переработки на вина наливом проводился по достижении технической зрелости – массовой концентрации сахаров не менее 17.0 г/100 мл, титруемых кислот 6–9 г/л и количества красящих веществ (для темноягодных сортов) 2.5–2.8% к массе сырой кожицы. Переработку винограда и изготовление вин наливом проводили в соответствии с общими правилами

и технологическими инструкциями по производству вин [44]. Произведенные из соответствующих сортов винограда образцы вин были любезно предоставлены производителем.

Региональную принадлежность вин изучали с использованием образцов винограда сорта Каберне Совиньон, выращенных на различных типах почв и отобранных с территории шести виноградников со схожими подвоями в Анапском районе Краснодарского края.

Объектами исследований были почвы, на которых произрастали указанные виноградные лозы. Образцы почв отбирали в период созревания ягод способом конверта с глубины 40 см. Выбор глубины отбора обусловлен тем, что слои почвы глубиной от 30 до 60 см составляют основную поглощающую зону растения [45] и в наименьшей степени подвержены техногенным воздействиям. Количество образцов почвы для различных сортов было пропорционально площади соответствующего участка, а пробы винограда собирали в местах отбора почв.

Материалы и реагенты. Для экспериментальных исследований использовали 25%-ный водный раствор аммиака ос. ч., 33%-ный пероксид водорода ос. ч., 99.7%-ную ледянную уксусную ос. ч. и 69%-ную азотную кислоты. Элементный состав образцов устанавливали по градиуировочным зависимостям с использованием одноэлементных стандартных растворов металлов с концентрацией каждого элемента 1000 мг /л – Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V и Zn (Inorganic Ventures, США).

Многоэлементный анализ. Концентрацию анализаторов в почвах, ягодах винограда и винах определяли методом АЭС-ИСП на спектрометре iCAP-7400 (Thermo Scientific, США). Условия проведения спектрометрического анализа приведены в табл. 1, 2. Анализируемые растворы готовили на деионизованной воде с максимальным

удельным сопротивлением 18.2 МΩ/см, полученной на установке для субдиэтилляции Duo-PUR (Milestone, Италия).

Установление вещественных форм элементов в почвах. При изучении поступления элементов в цепочке почва–виноград учитывали тот факт, что в процессе жизнедеятельности на поверхности корневых волосков виноградной лозы создаются особые условия, позволяющие растению извлекать из почвы труднорастворимые соединения [46]. Рассматривали две формы элементов в почвах: валовое содержание – для оценки зависимости степени извлечения элементов от валового их содержания (**ВС**); подвижные формы (**ПФ**) элементов, извлекаемые ацетатно-аммонийной вытяжкой, близкой по кислотности к почвенному раствору, образующемуся на поверхности корней растений [47].

Подготовка образцов почв к анализу. Для определения валового содержания элементов проводили разложение образцов почв в системе микроволнового разложения Ethos 1 (Milestone, Италия) по схеме, описанной в работе [8]. В автоклав помещали 0.50 г почвы и окислительную смесь кислот – 5.0 мл конц. HF, 3.0 мл конц.

Таблица 1. Рабочие параметры спектрометра ICP-OES iCAP 7400

Параметр	Значение
Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	12.0
Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин	0.5
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0.5
Мощность высокочастотного генератора прибора, Вт	1200

Таблица 2. Спектральные линии элементов и пределы количественного определения (мкг/л)

Элемент	λ , нм	Предел определения, мкг/л	Элемент	λ , нм	Предел определения, мкг/л
Al	396.152	1.13	Mn	257.610	0.35
Ba	455.403	0.41	Na	588.995	2.4
Ca	422.673	14	Ni	231.604	0.76
Cd	226.502	0.24	Pb	220.353	1.88
Co	238.892	0.79	Rb	780.023	0.72
Cu	324.754	1.41	Sr	421.552	0.57
Fe	259.940	1.34	Ti	334.941	1.6
K	766.490	5.2	V	292.402	0.74
Li	670.784	0.26	Zn	213.856	0.85
Mg	280.270	6.0			

HNO_3 и 1.0 мл конц. HCl . Сначала постепенно нагревали анализируемую смесь в течение 25 мин до 200°C при 600 Вт, затем 15 мин выдерживали при 200°C и 1000 Вт в реакционной камере. Во избежание потерь легколетучих элементов автоклавы вскрывали при температуре ниже 40°C, затем содержимое автоклава переносили в полипропиленовую мерную колбу емк. 50 мл и доводили до метки дейонизованной водой. При анализе образцов почв использовали систему ввода проб с распылителем PFA-ST Nebulizer (Thermo Fisher Scientific, США), распылительной камерой циклонного типа (Glass Expansion, Австралия) и корундовым инжектором 2.0 мм (Glass Expansion, Австралия).

Подвижные формы элементов извлекали из почв при кислотности, создаваемой ацетатно-аммонийной вытяжкой [46]. Навеску почвы массой 1.0 г помещали в малую коническую колбу, добавляли 20 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4.8 и перемешивали в течение 1 ч на орбитальном лабораторном шейкере. Спустя сутки пробу фильтровали через фильтр “синяя” лента, переносили в мерную колбу емк. 25 мл и доводили буферным раствором до метки. Полноту разложения образцов почв и правильность определения элементов оценивали по стандартным образцам почв САДПП-10 (ПФ) и СДПС-2 (ВС) (табл. 3).

Концентрацию элементов в ягоде винограда устанавливали согласно рекомендациям работы [13], в которой пробоподготовка осуществлялась с использованием микроволновой системы Ethos 1 (Milestone, Италия). Ягоду предварительно промывали дистиллированной водой, высушивали, затем навеску массой 2 г помещали в автоклав. Минерализацию проводили при 1000 Вт и повышенном давлении с использованием окислительной смеси 5.0 мл конц. HNO_3 , 1.0 мл конц. H_2O_2 и 4.0 мл дейонизованной воды постепенным нагревом в течение 10 мин автоклава с образцом ягоды до 200°C, затем в течение 20 мин пробу выдерживали при 200°C

в реакционной камере. Автоклавы вскрывали при температуре ниже 40°C, после чего содержимое переносили в мерную колбу емк. 25 мл, доводили до метки дейонизованной водой и проводили анализ.

Вина анализировали после предварительно-го разбавления в 15 раз 2%-ной азотной кислотой с учетом рекомендаций [34, 48, 49].

Хемометрический анализ. Распределение и выявление взаимосвязей между элементным составом почв, винограда и вина изучали с использованием статистического пакета STATISTICA (v. 13) [50]. Корреляционные связи между концентрациями элементов оценивали по значению коэффициента корреляции r Пирсона. Считали, когда $|r| \leq 0.25$ – корреляция слабая, $0.5 < |r| \leq 0.75$ – умеренная, при $|r| > 0.75$ – сильная. Для установления сортовой и региональной принадлежности винограда применяли дискриминантный анализ и метод главных компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимосвязи между элементным составом в цепочке почва–виноград–вино. Средние содержания элементов, извлекаемые сортами винограда из почв различными способами, значительно отличаются в образцах почв (табл. 4). Подвижные формы извлеченных элементов составили около 52–54% от их валового содержания в почвах. Доля ПФ макроэлементов (K, Na и Mg) по отношению к ВС составила менее 5%, что говорит об их низкой мобильности. Диффузионное движение данных элементов в почве происходит очень медленно, по этой причине вокруг корней образуются зоны истощения [18].

Элементный состав винограда и вина. Для всех сортов винограда в ягоде наблюдали наибольшее содержание K, затем Ca, Mg и Na. Ягоды винограда сорта Мерло характеризовались наибольшими средними содержаниями Zn, Cu, Mn, Rb, Ti, Sr, Al, Fe, Na, Mg, Ca и K по сравнению с другими сортами. Содержания Cd, Co и V во всех

Таблица 3. Результаты (мг/кг) определения вещественных форм в стандартных образцах почв

Элемент	Подвижные формы (САДПП-10)		Валовое содержание (СДПС-2)	
	аттестовано ($n = 3$)	найдено ($n = 3, P = 0.95$)	аттестовано ($n = 3$)	найдено ($n = 3, P = 0.95$)
Cu	0.18 ± 0.01	0.21 ± 0.06	100 ± 10	101 ± 30
Zn	1.38 ± 0.06	1.40 ± 0.42	140 ± 20	136 ± 41
Cd	0.058 ± 0.002	0.055 ± 0.017	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.4
Pb	0.66 ± 0.02	0.70 ± 0.21	87 ± 5	84 ± 25
Ni	0.61 ± 0.02	0.60 ± 0.18	87 ± 9	88 ± 26
Co	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.04	45 ± 3	44 ± 13
Mn	31.3 ± 1.6	30.0 ± 9.0	–	–

Таблица 4. Средние содержания элементов в вине, винограде и почвах виноградников, извлеченные различными способами

Элемент	Мускат Оттонель						Каберне Совиньон						Мерло		
	почва		виноград,		почва		виноград,		почва		виноград,		вино, мг/л	вино, мг/кг	вино, мг/л
	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг			
Li	0.36 ± 0.11	23 ± 7	0.004 ± 0.001	0.014 ± 0.0014	0.36 ± 0.11	27 ± 8	0.05 ± 0.01	0.019 ± 0.019	0.34 ± 0.10	29 ± 9	<ПО	0.019 ± 0.0019			
Mg	270 ± 80	7620 ± 2285	125 ± 25	56 ± 6	246 ± 74	8025 ± 2410	155 ± 30	62 ± 6.2	281 ± 84	4185 ± 1255	215 ± 40	61 ± 6.1			
Al	35 ± 11	8540 ± 2560	1.78 ± 0.4	0.63 ± 0.06	43 ± 13	14150 ± 4245	2.5 ± 0.5	1.1 ± 0.11	42 ± 13	23540 ± 7060	3.0 ± 0.60	1.0 ± 0.10			
K	321 ± 96	7635 ± 2290	2910 ± 580	632 ± 63	330 ± 100	8290 ± 2490	2260 ± 450	640 ± 64	347 ± 104	6150 ± 1845	2915 ± 580	700 ± 70			
Ca	113 ± 34	146 ± 44, г/кг	270 ± 55	64 ± 6.4	104 ± 31, г/кг	129 ± 38, г/кг	300 ± 60	68 ± 6.8	112 ± 34, г/кг	150 ± 45, г/кг	390 ± 78	67 ± 6.7			
V	0.47 ± 0.14	5.0 ± 1.5	0.0020 ± 0.0004	0.0080 ± 0.0008	0.32 ± 0.10	59 ± 18	0.0040 ± 0.0008	0.010 ± 0.001	0.34 ± 0.10	56 ± 17	0.003 ± 0.0006	0.01 ± 0.001			
Mn	169 ± 51	625 ± 188	1.0 ± 0.2	0.84 ± 0.08	176 ± 53	730 ± 220	1.4 ± 0.3	0.96 ± 0.096	190 ± 57	811 ± 243	1.8 ± 0.4	0.93 ± 0.093			
Fe	77 ± 23	16440 ± 4930	2.3 ± 0.5	8.4 ± 0.84	55 ± 17	21535 ± 6460	3.0 ± 0.6	10 ± 1	65 ± 20	18360 ± 5510	4.7 ± 0.9	12 ± 1.2			
Ni	2.6 ± 0.8	20 ± 6	0.086 ± 0.017	0.028 ± 0.0028	2.1 ± 0.6	22 ± 7	0.028 ± 0.006	0.028 ± 0.0028	2.5 ± 0.8	21 ± 6	0.030 ± 0.006	0.020 ± 0.002			
Co	1.3 ± 0.39	5.8 ± 1.7	0.0010 ± 0.0002	0.0030 ± 0.0003	1.2 ± 0.4	6.8 ± 2.0	0.0010 ± 0.0002	0.003 ± 0.0003	1.5 ± 0.5	6.7 ± 2.0	0.0010 ± 0.0002	0.003 ± 0.0003			
Cu	9.4 ± 2.8	74 ± 22	0.97 ± 0.19	0.5 ± 0.05	7.2 ± 2.2	79 ± 24	1.3 ± 0.3	0.090 ± 0.009	7.0 ± 2.1	63 ± 19	2.0 ± 0.4	0.070 ± 0.007			
Zn	1.6 ± 0.5	44 ± 13	0.66 ± 0.13	0.58 ± 0.06	1.5 ± 0.5	48 ± 14	0.54 ± 0.11	0.35 ± 0.035	1.4 ± 0.4	45 ± 14	1.0 ± 0.2	0.31 ± 0.031			
Rb	0.38 ± 0.11	78 ± 23	1.3 ± 0.3	0.34 ± 0.03	0.54 ± 0.16	87 ± 26	1.7 ± 0.3	0.23 ± 0.023	0.44 ± 0.13	76 ± 23	2.2 ± 0.4	0.150 ± 0.015			
Cd	0.13 ± 0.04	1.4 ± 0.4	0.0010 ± 0.0002	<ПО	0.16 ± 0.05	1.6 ± 0.5	0.0010 ± 0.0002	<ПО	0.12 ± 0.04	1.6 ± 0.5	<ПО	<ПО			
Ba	51 ± 15	130 ± 39	0.18 ± 0.04	0.10 ± 0.01	60 ± 18	190 ± 57	0.16 ± 0.03	0.13 ± 0.013	47 ± 14	211 ± 63	0.13 ± 0.026	0.11 ± 0.011			
Pb	0.58 ± 0.17	7.5 ± 2.3	0.030 ± 0.006	0.04 ± 0.004	0.81 ± 0.24	7.6 ± 2.3	0.010 ± 0.002	0.060 ± 0.006	0.90 ± 0.27	3.9 ± 1.2	0.010 ± 0.002	0.060 ± 0.006			
Na	67 ± 20	21950 ± 6585	9.5 ± 1.9	29 ± 3	61 ± 18	18170 ± 5450	9.6 ± 2.0	27 ± 3	65 ± 20	12495 ± 3750	14 ± 3	30 ± 3			
Ti	0.87 ± 0.26	180 ± 540	1.3 ± 0.3	0.010 ± 0.001	0.80 ± 0.24	2450 ± 735	1.4 ± 0.29	0.010 ± 0.001	0.62 ± 0.19	1480 ± 445	2.0 ± 0.40	0.010 ± 0.001			
Sr	372 ± 112	1550 ± 465	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.13	370 ± 110	1490 ± 445	1.7 ± 0.3	1.4 ± 0.14	470 ± 140	1480 ± 445	2.4 ± 0.5	1.3 ± 0.13			

исследованных образцах винограда были примерно равными. Распределение элементов в винах имело схожую картину. Содержания макроэлементов в винах всех сортов снижались в ряду $K > Ca > Mg > Na$, причем концентрация K была доминирующей (более 80% от общего содержания всех элементов).

Для установления взаимосвязи между содержаниями различных элементов в цепочке почва—ягода исследователи предлагают оценивать отношение концентраций ПФ элементов в почве к ВС в ягодах винограда, так называемому “биологическому коэффициенту поглощения” [51]. С учетом данного критерия K , Rb , Ti , Mg и Zn лучше всего усваиваются всеми сортами винограда из почвы (табл. 5). Общее содержание K , Rb и Ti во всех образцах винограда оказалось больше, чем концентрации ПФ этих элементов в почве вне зависимости от сорта. Это различие оказалось наиболее выраженным в случае калия. Несоответствие между содержанием ПФ элементов в почве и ВС в ягодах подтверждает тот факт, что виноградная лоза извлекает из почвы, помимо подвижных форм, и другие элементы, связанные в более труднорастворимые соединения [46]. Биологический коэффициент поглощения

Таблица 5. Биологический коэффициент поглощения элементов из почвы в ягоды винограда различных сортов

Элемент	Ягода Мускат Оттонель/ПФ	Ягода Каберне Совиньон/ПФ	Ягода Мерло/ПФ
Li	0.011	0.147	—
Mg	0.457	0.630	0.765
Al	0.050	0.059	0.072
K	9.084	6.819	8.395
Ca	0.002	0.003	0.003
V	0.004	0.012	0.009
Mn	0.006	0.008	0.009
Fe	0.029	0.054	0.072
Ni	0.033	0.013	0.012
Co	0.001	0.001	0.001
Cu	0.103	0.180	0.282
Zn	0.413	0.359	0.708
Rb	3.300	3.059	4.895
Cd	0.007	0.006	—
Ba	0.003	0.002	0.002
Pb	0.065	0.013	0.013
Na	0.142	0.157	0.214
Ti	1.533	1.790	3.247
Sr	0.004	0.004	0.005

в ягоды винограда сорта Мерло оказался выше для Rb , Ti , Mg , Zn , Cu , Na , Fe , Al и Sr ; Муската Оттонель — K , Pb и Ni ; Каберне Совиньон — V и Mn .

Виноградная лоза преимущественно накапливает в листьях Mn и Fe [51]. Ягоды всех сортов винограда также слабо усваивают Co , Ba и Ca [52]. Наши данные (табл. 5) и результаты, полученные другими авторами, [4, 16, 31, 34], подтверждают вывод о том, что каждый сорт винограда формирует свой элементный образ за счет различного характера усвоения элементов.

Снижение концентраций Mg , Al , K , Ca , Mn , Ni , Cu , Zn , Rb , Ba , Ti и Sr наблюдали при переходе из ягод всех сортов в вина, обусловленное технологическими особенностями стадий производства напитка (табл. 3). Наибольшее концентрирование элементов происходит в семенах и кожице винограда, участвующих только в процессе брожения виноградного сусла, после чего их удаляют при переливках [13]. Концентрации Ca , K и Mg в винах снижались за счет осаждения солей при брожении виноградного сусла [38]. Cu и K в виде тартратов и оксалатов также выпадают в осадок, а Fe и Pb с фенольными веществами образуют труднорастворимые танаты или танинно-белковые соединения и выпадают в осадок [53]. Ассимиляция дрожжами также приводит к снижению концентраций Pb , Mn , Zn , Cu и Fe в вине [54]. Содержания V , Fe , Co , Pb и Na повышаются приблизительно в три раза при переходе из ягоды в вино. В первую очередь, это связано с применением вспомогательных материалов в технологии производства вин и диффузии элементов из структуры (или межслоевого пространства) оклеивающих агентов [35, 36, 55]. Обогащение вин данными элементами также может быть связано с выдерживанием в железобетонных или металлических резервуарах с нарушенным покрытием [38]. Содержания Li и Cd в винограде и произведенном из него вине изменяются в большую и меньшую сторону.

Анализ корреляционных связей в цепочке почва—ягода показал, что наибольшие и умеренные значения коэффициентов корреляции характерны для подвижных форм (табл. 6). Между ягодой и почвой наблюдали слабые взаимосвязи для сорта Муската Оттонель по Ca , Cd и K , Каберне Совиньон — Cd , K , Mn , Pb и Na ; Мерло — Al , Cd , Mn и V . Отсутствие строгой взаимосвязи между элементным составом почвы и ягоды винограда можно объяснить тем, что поглощаемые растением из почвы элементы по-разному распределяются в частях виноградной лозы [51].

Для всех изученных сортов корреляционные связи “почва—ягода” оказались сильнее, чем “ягода—вино”. Взаимосвязи для сортов

Таблица 6. Коэффициенты корреляции между концентрациями элементов в цепочках почва–ягода и ягода–вино

Элемент	Мускат Оттонель			Каберне Совиньон			Мерло		
	ПФ/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино	ПФ/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино	ПФ/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино
Li	0.18	−0.36	0.48	−0.12	0.12	−0.25	0.22	0.47	0.18
Mg	−0.04	−0.31	0.20	0.44	−0.48	0.22	0.74	0.49	−0.09
Al	0.75	0.02	−0.53	−0.23	0.18	0.11	−0.19	−0.06	−0.07
K	−0.04	0.18	0.08	0.21	0.11	0.27	0.64	0.34	−0.23
Ca	0.22	0.09	−0.19	−0.16	−0.23	0.27	0.37	0.01	0.49
V	−0.28	0.13	−0.13	0.27	−0.13	0.39	−0.22	−0.09	0.01
Mn	0.06	−0.07	−0.41	0.19	−0.23	0.12	−0.18	0.20	−0.60
Fe	−0.49	0.19	0.43	−0.13	0.47	0.09	−0.25	0.11	0.10
Ni	0.02	−0.19	−0.22	0.07	−0.51	−0.29	0.33	0.20	0.31
Co	−0.06	0.27	0.11	0.55	−0.35	−0.01	−0.04	0.03	0.21
Cu	−0.29	−0.20	0.13	−0.03	−0.30	−0.11	0.48	−0.02	−0.17
Zn	−0.35	−0.01	−0.11	0.46	0.011	0.48	0.19	0.19	−0.22
Rb	−0.44	−0.41	−0.18	−0.11	−0.19	−0.07	0.34	0.34	0.50
Cd	−0.01	0.16	0.01	0.20	−0.23	−0.17	0.02	0.08	0.12
Ba	0.46	−0.31	0.18	0.41	0.18	0.68	0.09	−0.48	0.17
Pb	0.16	0.16	0.26	0.11	0.11	0.29	0.01	−0.15	0.43
Na	−0.21	−0.48	0.52	−0.13	−0.15	0.35	−0.07	−0.43	0.25
Ti	0.48	0.13	−0.84	−0.60	0.15	0.39	0.48	−0.02	−0.21
Sr	0.14	0.35	−0.10	0.27	−0.36	0.14	0.07	0.41	0.09

Мерло и Каберне Совиньон оказались менее выраженными по сравнению с Мускатом Оттонель, а по количеству умеренных взаимосвязей Каберне Совиньон значительно уступил Мерло. Для Муската Оттонель сильные связи получили только по Ti; они были умеренными для Li, Al, Mn, Fe, Pb и Na, для Каберне Совиньон умеренные корреляции наблюдали по Li, K, Ca, Na, Ti, V, Ni, Zn, Ba и Pb, а для Мерло умеренные корреляции – по Ca, Mn, Ni, Rb, Na и Pb. Для остальных элементов имелись слабые взаимосвязи. В сортах винограда и в сортовых винах наблюдали положительную умеренную взаимосвязь между концентрациями Li и Na, что означает, что с повышением содержания в винограде их становится больше и в вине.

Установление сортовой принадлежности винограда. Межгрупповое отличие средних значений показателей, характеризующих объекты, является предпосылкой однородности объектов внутри групп и неоднородности между группами, т.е. наличием кластерной структуры. Для визуализации кластерной структуры осуществляли перенос объектов в пространство меньшей размерности с сохранением порядка расстояний

между ними. Такая визуализация в многомерном статистическом анализе предусмотрена в методе главных компонент, многомерном шкалировании, дискриминантном анализе. Если количество объектов в группах более нескольких десятков, то наилучшее представление кластерной структуры дает дискриминантный анализ. На рис. 1 приведена диаграмма рассеяния канонических значений, построенная по концентрациям элементов для ягод винограда различных сортов, в системе координат канонических корней Корень 1, Корень 2. На графике четко прослеживается кластерная структура сортов винограда относительно содержания в них элементов. Из диаграммы видно, что каждый сорт винограда локализован в определенной части плоскости, образуя группы однородных (сходных) объектов, т.е. сортовые кластеры.

Для выделения полезной информации и визуализации кластерной структуры из массивов данных исследователи часто используют также метод главных компонент (PCA) [56–58]. В PCA принцип снижения размерности пространства представления объектов достигается выделением факторов и вычислением координат каждого

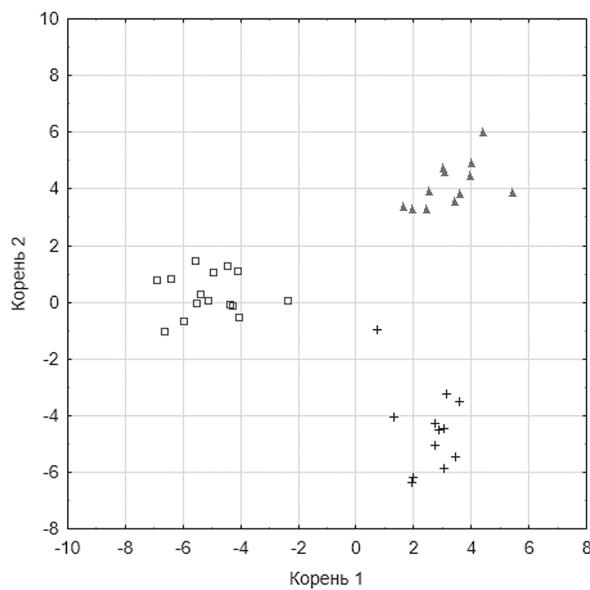


Рис. 1. Диаграмма рассеяния канонических значений, построенная по концентрациям элементов в ягодах различных сортов винограда. (+) – Мускат Оттонель, (□) – Каберне Совиньон, (▲) – Мерло.

объекта на факторной плоскости (Фактор 1, Фактор 2). В пакете STATISTICA для РСА наименование классов указывается для каждого объекта непосредственно на факторной плоскости и поэтому для сохранения наглядности изображения вносили сокращение наименования сортов винограда (рис. 2). Из рисунка видно, что в целом дискриминация методом РСА возможна, но три образца винограда сорта Мерло ошибочно отнесены к Каберне Совиньон, а три образца Каберне Совиньон – к Мускату Оттонель.

В табл. 7 приведены итоги дискриминантного анализа по концентрациям элементов в ягодах винограда. Параметр Уилкса Лямбда принял значение, близкое к 0, что свидетельствует о высокой адекватности модели дискриминации, которая является дополнительным к диаграмме рассеяния аргументом наличия кластерной структуры проб ягод относительно сортов винограда. По первым четырем столбцам таблицы можно судить о роли или важности элементов в модели дискриминации, а значит и распределении ягод винограда по группам однородности.

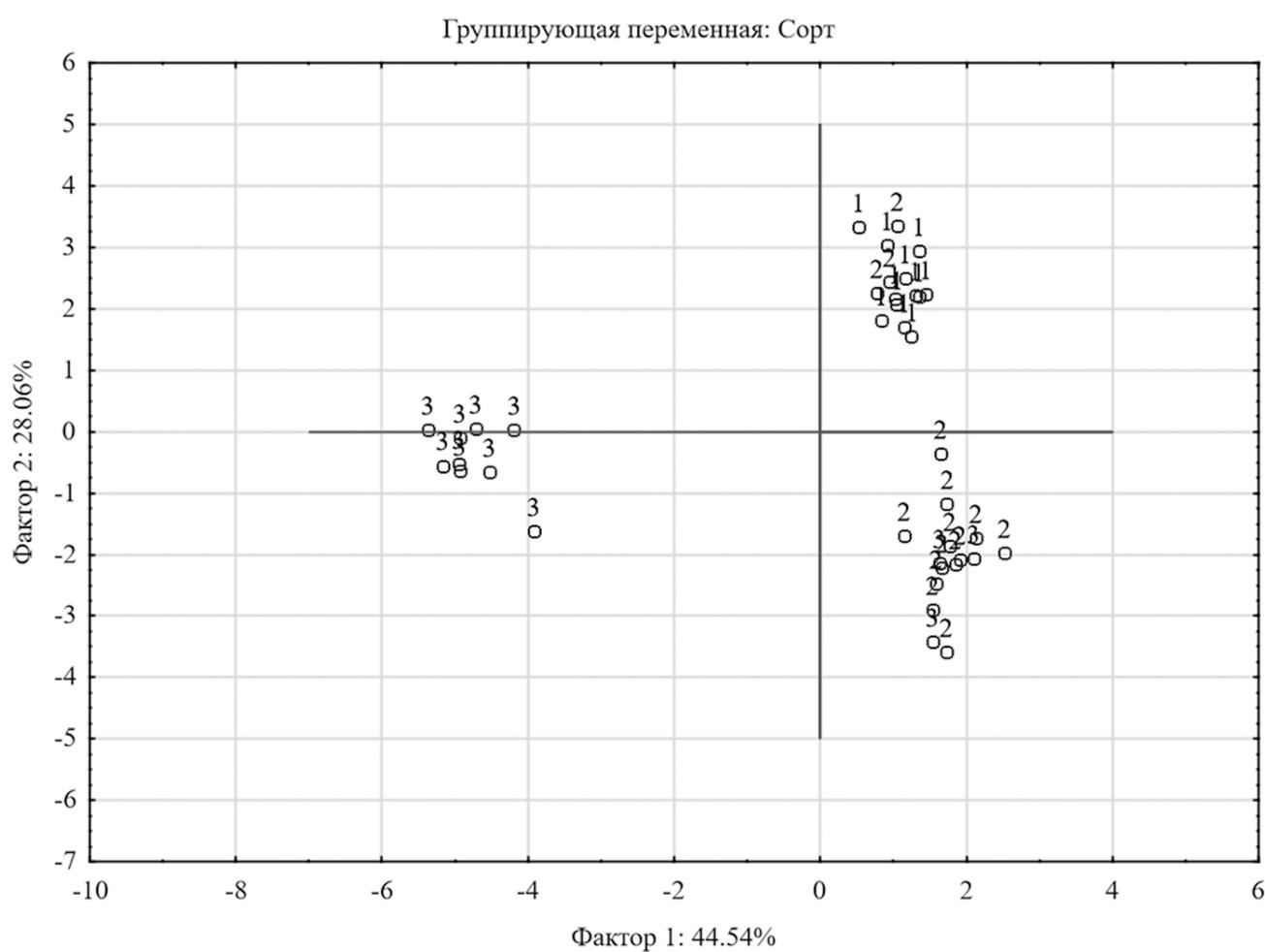


Рис. 2. Проекция наблюдений на факторную плоскость в системе координат Фактор 1 и Фактор 2 для сортов винограда, где 1 – Мускат Оттонель, 2 – Каберне Совиньон, 3 – Мерло.

Таблица 7. Результаты дискриминантного анализа образцов различных сортов винограда

N = 39	Группирующая: Сорт (3 группы); Лямбда Уилкса: 0.0045 прибл. $F(40.134) = 46.583, p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	F-исключ. (2.67)	p-уров.	толер.	1-толер.
Mo	0.0187	0.2399	106.1407	0.0000	0.3157	0.6842
Cu	0.0101	0.4443	41.8858	0.0000	0.1175	0.8824
K	0.0091	0.4913	34.6863	0.0000	0.1507	0.8492
Ni	0.0081	0.5569	26.6468	0.0000	0.4861	0.5138
Ba	0.0072	0.6245	20.1427	0.0000	0.1664	0.8335
Ca	0.0057	0.7806	9.4147	0.0002	0.1381	0.8618
Pb	0.0054	0.8265	7.0295	0.0016	0.2079	0.7920
Li	0.0054	0.8274	6.9868	0.0017	0.4459	0.5540
Mg	0.0054	0.8298	6.8674	0.0019	0.0950	0.9049
Fe	0.0053	0.8504	5.8918	0.0043	0.1103	0.8896
Ti	0.0052	0.8524	5.8006	0.0047	0.0495	0.9504
Zn	0.0052	0.8617	5.3731	0.0068	0.2839	0.7160
Rb	0.0051	0.8709	4.9622	0.0097	0.2731	0.7268
Al	0.0051	0.8737	4.8425	0.0108	0.2346	0.7653
V	0.0049	0.9069	3.4354	0.0379	0.2213	0.7786

Чем больше значение параметров в столбцах Уилкса Лямбда, F-исключ. и меньше в столбцах Частная Лямбда, p-уров., тем роль элемента в модели дискриминации становится выше. Перечислим первые пять наиболее важных элементов (доминантов) в распределении ягод винограда по сортам, это – Mo, Cu, K, Ni и Ba.

Проведенный дискриминантный анализ образцов винограда различных сортов подтвердил кластерную структуру объединенных в группы сортов винограда, что является предпосылкой для решения задачи классификации по концентрациям в них элементов.

Установление региональной принадлежности винограда. Для установления региональной принадлежности анализировали образцы винограда сорта Каберне Совиньон, выращенные на различных типах почв и отобранные с территории шести виноградников со схожими подвоями. Близкое расположение виноградников к Чёрному морю позволяет избегать резких отрицательных температур зимой и делает климат более спокойным и “мягким” в остальное время. Отметим, что исследуемый сорт винограда возделывается на территории одного административного района. Исследуемые образцы почв относятся к известковым типам, но средние значения валового содержания и подвижных форм элементов в группах почв оказались разными.

Для установления регионального различия/сходства образцов винограда по совокупности содержаний элементов применили

дискриминантный анализ. Предикторами (независимыми переменными) модели дискриминации выбрали концентрации элементов в винограде (по 15 образцов для каждого района). Группирующая (зависимая) переменная – наименование района произрастания винограда. Для осуществления процесса дискриминации выбрали пошаговый с исключением метод, который предполагает автоматическое исключение программой избыточных предикторов. Ввиду низкого содержания в исследуемых объектах в дискриминационную модель не включили кадмий. Далее программа последовательно за 10 шагов исключила 10 элементов (Mg, Ba, Mn, Ti, Cr, Li, Cu, V, Zn и Fe), в итоговой табл. 8 остались девять элементов. Малое значение Уилкса Лямбды (0.0000) в верхней информационной части таблицы свидетельствует об успешной дискриминации. Наибольший вклад в дискриминацию внес Rb, наименьший – Ni. При этом все элементы в модели дискриминации остались статистически значимыми – уровни значимости p-уров. критерия Фишера (F-исключ.) составили <0.05 .

По диаграмме рассеяния канонических значений судили об однородности групп и степени сходства/различия между ними посредством расстояний по принципу – чем меньше расстояние, тем больше сходство (рис. 3). Результаты дискриминантного анализа образцов винограда показали, что образцы винограда с каждой территории возделывания в основном локализованы

Таблица 8. Результаты дискриминантного анализа образцов винограда

N = 90	Группирующая: Регион (6 групп); Лямбда Уилкса: 0.00000 прибл. $F(45.343) = 446.55, p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	частная Лямбда	F-исключ. (5.76)	p-уров.	толер.	1-толер.
Rb	1.837×10^{-7}	0.062	228.136	0.000	0.897	0.103
Al	4.613×10^{-8}	0.249	45.900	1.339×10^{-21}	0.821	0.179
K	4.268×10^{-8}	0.269	41.339	2.455×10^{-20}	0.822	0.178
Sr	3.245×10^{-8}	0.354	27.789	6.828×10^{-16}	0.667	0.333
Co	3.197×10^{-8}	0.359	27.154	1.188×10^{-15}	0.756	0.244
Na	2.682×10^{-8}	0.428	20.324	8.054×10^{-13}	0.738	0.262
Pb	2.018×10^{-8}	0.569	11.527	2.675×10^{-8}	0.852	0.148
Ca	2.004×10^{-8}	0.573	11.341	3.441×10^{-8}	0.754	0.246
Ni	1.969×10^{-8}	0.583	10.877	6.503×10^{-8}	0.894	0.106

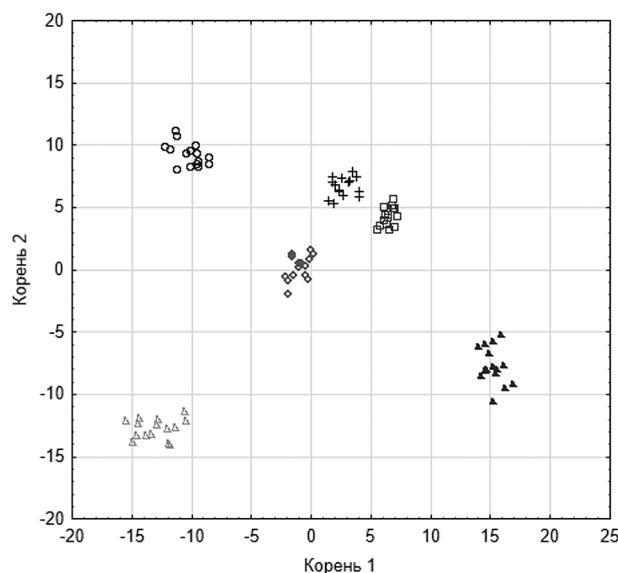


Рис. 3. Диаграмма рассеяния канонических значений, построенная по концентрациям элементов в винограде сорта Каберне Совиньон. (о) – Юровка, (□) – Гостагаевская, (◊) – Анапа, (Δ) – Раевская, (+) – Гай-Кодзор, (▲) – Виноградный.

в “своей” определенной части плоскости, образуя группы схожих объектов – территориальные кластеры.

Построенная методом РСА проекция образцов винограда на факторную плоскость в системе координат Фактор 1 и Фактор 2 приведена на рис. 4. Видно, что из-за большого количества образцов кластеры 1 (Юровка) и 3 (Анапа) сливаются, и это обусловлено плохим качеством факторизации пространства. Объективные показатели этого вывода – объясненные факторами дисперсии. Чем ближе сумма объясненных факторами дисперсий к 100%, тем выше качество факторизации. В случае с сортами винограда сумма составляет $44.54 + 28.06 = 72.6\%$, а для регионов произрастания винограда данный параметр равен $27.24 + 20.87 = 48.11\%$.

Как показали проведенный дискриминантный и РСА анализы, образцы винограда сорта Каберне Совиньон образуют кластеры по региональной принадлежности. Также отметим, что виноград по элементному образу внутри одной территории однороден, а на разных территориях разнороден. Последовательность девяти элементов упорядочена по степени убывания вклада в модель дискриминации, а значит,

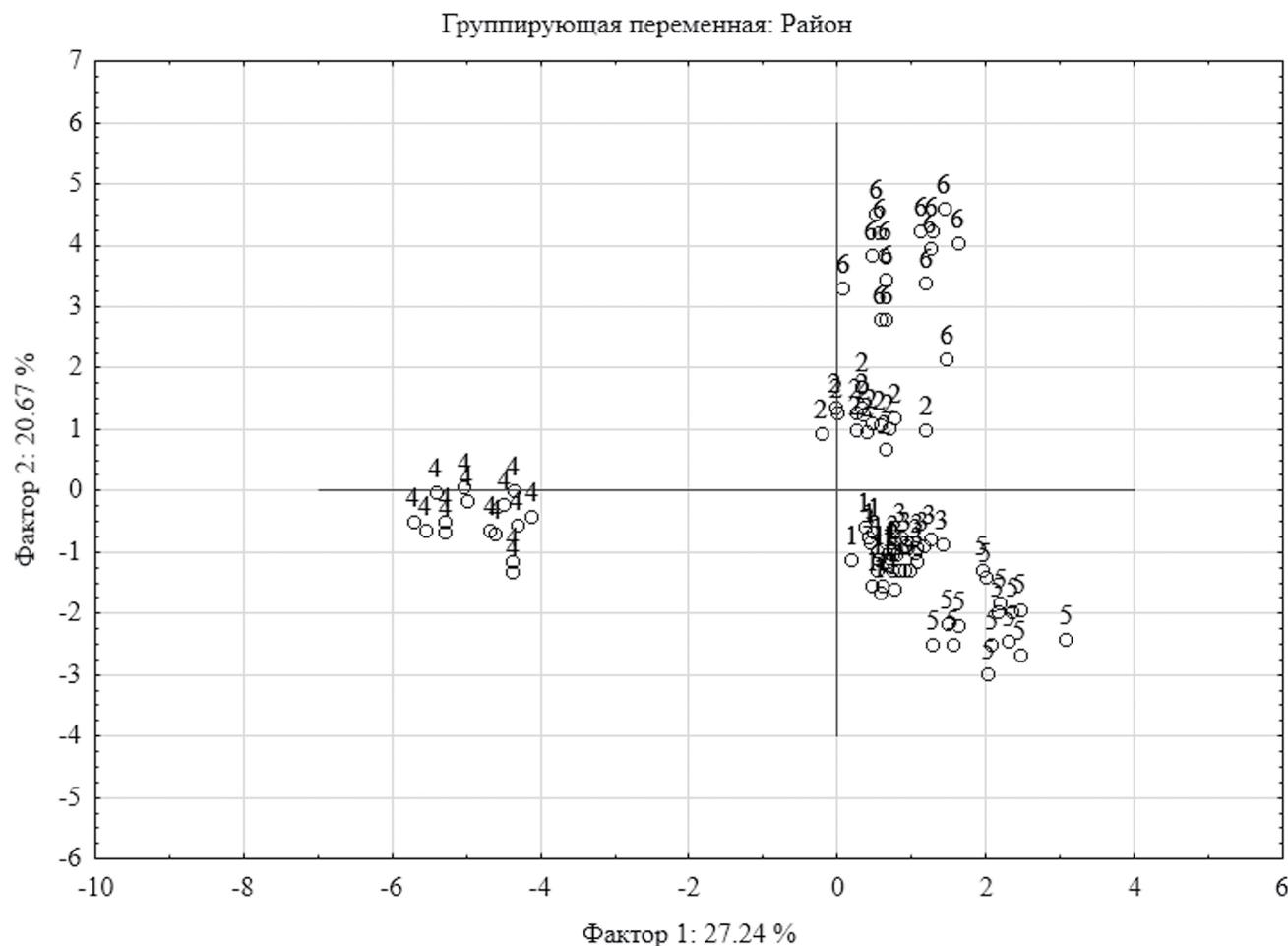


Рис. 4. Проекция наблюдений на факторную плоскость в системе координат Фактор 1 и Фактор 2 для образцов винограда сорта Каберне Совиньон, где 1 – Юровка, 2 – Гостагаевская, 3 – Анапа, 4 – Раевская, 5 – Гай-Кодзор, 6 – Виноградный.

и формирование региональной кластерной структуры винограда выглядит следующим образом: Rb, Al, K, Sr, Co, Na, Pb, Ca и Ni. Наличие региональной кластерной структуры означает, что по концентрациям элементов в ягодах винограда сорта Каберне Совиньон и образцах вина можно воспроизвести элементный “образ” регионов.

* * *

Методами ИСП-спектрометрии изучили формирование элементного “образа” вина для установления взаимосвязи вещественных форм элементов в цепочке почва–виноград–вино. Характер поступления элементов в цепочке почва–виноград и степень усвоения подвижных форм элементов почв ягодами винограда оценивали также по показателю “биологический коэффициент поглощения”. Каждый сорт винограда формировал свой элементный “образ” за счет индивидуального характера усвоения изучаемых

элементов. Общее содержание K, Rb, и Ti во всех образцах винограда оказалось больше, чем концентрации подвижных форм этих элементов в почве вне зависимости от сорта.

Методами многомерного статистического анализа установили, что образцы винограда образуют кластеры по региональной принадлежности, обладают сходством, а виноград с различных территорий разнороден по содержаниям элементов. Полученные результаты могут быть использованы при установлении маркеров, определяющих их сортовую и региональную принадлежность вин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00056) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Экологический-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resolution OIV/VITI 333/2010. Definition of vitiviniculural "terroir".
<https://www.oiv.int/public/medias/379/viti-2010-1-en.pdf> (дата обращения 02.06.2024).
2. Resolution OIV CST 1/2007. Traceability Guidelines in the Vitiviniculural Sector.
<https://www.oiv.int/public/medias/2084/cst-1-2007-en.pdf> (дата обращения 02.06.2024).
3. 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.
4. 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>
5. Maltman A. Mineraity in wine: A geological perspective // J. Wine Res. 2013. V. 24. P. 169.
<https://doi.org/10.1080/09571264.2013.793176>
6. Marschner P. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. 3rd Ed. London, UK: Elsevier, 2012. 643 p.
7. Jiménez-Ballesta R., Bravo S., Amorós J.A., Pérez-de-los-Reyes C., García-Pradas J., Sanchez M., García-Navarro F.J. Soil and leaf mineral element contents in mediterranean vineyards: Bioaccumulation and potential soil pollution // Water, Air, Soil Pollut. 2022. V. 233. Article 20.
<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05485-6>
8. Blotevogel S., Schreck E., Audry S., Saldi G.D., Viers J., Courjalt-Rade P., et al. Contribution of soil elemental contents and Cu and Sr isotope ratios to the understanding of pedogenetic processes and mechanisms involved in the soil-to-grape transfer (Soave vineyard, Italy) // Geoderma. 2019. V. 343. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.015>
9. Ramirez P.M., Ibanez J.D.I.H. Nutrient content of vineyard leaves after prolonged treated wastewater irrigation // Agronomy. 2023. V. 13. Article 620.
<https://doi.org/10.3390/agronomy13030620>
10. Parr W., Maltman A., Easton S., Ballester J. Mineraity in wine: Towards the reality behind the myths // Beverages. 2018. V. 4. Article 77.
<https://doi.org/10.3390/beverages4040077>
11. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4th Ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2010. 548 p.
<https://doi.org/10.1201/b10158>
12. Blotevogel S., Schreck E., Laplanche C., Besson P., Saurin N., Audry S., et al. Soil chemistry and meteorological conditions influence the elemental profiles of West European wines // Food Chem. 2019. V. 298. Article 125033.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125033>
13. Абакумов А.Г., Титаренко В.О., Халафян А.А., Темердашев З.А., Каунова А.А. Установление сортовой принадлежности винограда по выявленным элементам-маркерам в ягоде и различных ее составляющих частях // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. С. 61.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.002>
14. Van Leeuwen C. Terroir: The effect of the physical environment on vine growth, grape ripening and wine sensory attributes / Managing Wine Quality. Viticulture and Wine Quality. Sawston, UK: Woodhead Publishing Ltd, 2010. 548 p.
<https://doi.org/10.1201/b10158>
15. Reynolds A.G., Taylor G., Savigny C. Defining Niagara terroir by chemical and sensory analysis of Chardonnay wines from various soil textures and vine sizes // Am. J. Enol. Vitic. 2013. V. 64. P. 180.
16. Tramontini S., Leeuwen C., Domec J.C., Destrac-Irvine A., Basteau C., Vitsli M., et al. Impact of soil texture and water availability on the hydraulic control of plant and grape-berry development // Plant Soil. 2013. V. 368. P. 215.
17. Wang R., Sun Q., Chang Q. Soil types effect on grape and wine composition in Helan mountain area of Ningxia // PLoS One. 2015. V. 10. Article e0116690.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0116690>
18. Fernández-Marín M.I., Guerrero R.F., García-Parilla M.C., Puertas B., Ramírez P., Cantos-Villar E. Terroir and variety: Two key factors for obtaining stilbene-enriched grapes // J. Food Compos. Anal. 2013. V. 31. P.191.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.05.009>
19. Jiang B., Xi Z., Luo M., Zhang Z. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China // Int. Food Res. 2013. V. 51. P. 482.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.001>
20. 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>
21. Temerdashev Z., Khalafyan A., Abakumov A., Bolshov M., Akin'shina V., Kaunova A. Authentication of selected white wines by geographical origin using ICP spectrometric and chemometric analysis // Heliyon. 2024. V. 10. Article e29607.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29607>
22. Fabani M.P., Toro M.E., Vázquez F., Díaz M.P., Wunderlin D.A. Differential absorption of metals from soil to diverse vine varieties from the Valley of Tulum (Argentina): Consequences to evaluate wine provenance // J. Agric. Food. Chem. 2009. V. 57. P. 7409.
<https://doi.org/10.1021/jf901572k>

23. *Martin A.E., Watling R.J., Lee G.S.* The multi-element determination of Australian wines // *Food Chem.* 2012. V. 133. P. 1081.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.013>
24. *Dutra S.V., Adami L., Marcon A.R., Carnieli G.J., Roani C.A., Spinelli F.R., et al.* Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 401. P. 1571.
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5181-2>
25. *Gómez M.D. M.C., Feldmann I., Jakubowski N., Andersson J.T.* Classification of German white wines and certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 2962.
<https://doi.org/10.1021/jf035120f>
26. *D'Antone C., Punturo R., Vaccaro C.* Rare earth elements distribution in grapevine varieties grown on volcanic soils: An example from Mount Etna (Sicily, Italy) // *Environ. Monit. Assess.* 2017. V. 189. Article 160.
<https://doi.org/10.1007/s10661-017-5878-6>
27. *Cabrita M.J., Martins N., Barrulas P., Garcia R., Dias C.B., Pérez-Álvarez E.P., et al.* Multi-element composition of red, white and palhete amphora wines from Alentejo by ICPMS // *Food Control.* 2018. V. 92. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.04.041>
28. *Dinca O.R., Ionete R.E., Costinel D., Geana I.E., Popescu R., Stefanescu I., Radu G.L.* Regional and vintage discrimination of Romanian wines based on elemental and isotopic fingerprinting // *Food Anal. Methods.* 2016. V. 9. P. 2406.
<https://doi.org/10.1007/s12161-016-0404-y>
29. *Jurado J.M., Alcázar Á., Palacios-Morillo A., de Pablos F.* Classification of Spanish DO white wines according to their elemental profile by means of support vector machines // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.06.017>
30. *Hu X.-Z., Liu S.-Q., Li X.-H., Wang C.-X., Ni X.-L., Liu X., et al.* Geographical origin traceability of Cabernet Sauvignon wines based on Infrared fingerprint technology combined with chemometrics // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article 8256.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44521-8>
31. *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>
32. *Bevin C.J., Damberg R.G., Fergusson A.J., Cozzolino D.* Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 621. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.042>
33. *Pohl P.* What do metals tell us about wine? // *Trends Anal. Chem.* 2007. V. 26. P. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
34. *Catarino S., Madeira M., Monteiro F., Caldeira I., Bruno de Sousa R., Curvelo-Garcia A.* Mineral composition through soil-wine system of Portuguese vineyards and its potential for wine traceability // *Beverages.* 2018. V. 4. Article 85.
<https://doi.org/10.3390/beverages4040085>
35. *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>
36. *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>
37. *Castiñeira M., Brandt R., Jakubowski N., Andersson J.T.* Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma–mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. № 10. P. 2953.
<https://doi.org/10.1021/jf035119g>
38. *Redan B.W.* Processing aids in food and beverage manufacturing: potential source of elemental and trace metal contaminants // *J. Agric. Food Chem.* 2020. V. 68. P 13001.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b08066>
39. *Catarino S., Madeira M., Monteiro F., Rocha F., Curvelo-Garcia A.S., de Sousa R.B.* Effect of bentonite characteristics on the elemental composition of wine // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56. № 1. P. 158.
<https://doi.org/10.1021/jf0720180>
40. *Mihucz V.G., Done C.J., Tatár E., Virág I., Záray G., Baiulescu E.G.* Influence of different bentonites on the rare earth element concentrations of clarified Romanian wines // *Talanta.* 2006. V. 70. P. 984.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.080>
41. *Zhao H., Tang J., Yang Q.* Effects of geographical origin, variety, harvest season, and their interactions on multi-elements in cereal, tuber, and legume crops for authenticity // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 100. Article 103900.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103900>
42. *Bronzi B., Brilli C., Beone G., Fontanella M., Ballobio D., Todeschini R., et al.* Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition // *Food Chem.* 2020. Article 126248.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126248>
43. *Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R.* Contaminant elements in wines // *Ciência Téc. Vitiv.* 2008. V. 23. P. 3.
44. *Wucherpfennig K.* Wines. Production of Table Wines / Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 6195.
45. *Yang L., Ren Q., Zheng K., Jiao Z., Ruan X., Wang Y.* Migration of heavy metals in the soil-grape system

- and potential health risk assessment // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 806. Article 150646.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150646>
46. *Bertin C., Yang X., Weston L.A.* The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere // *Plant Soil.* 2003. V. 256. P. 67.
<https://doi.org/10.1023/A:1026290508166>
47. *Темердашев З.А., Абакумов А.Г., Халафян А.А., Агеева Н.М.* Взаимосвязи между элементным составом винограда, почвы с места его произрастания и вина // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 11.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-11-11-18>
48. *Grindlay G., Mora J., Gras L., de Loos-Vollebregt M.T.C.* Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 691. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.050>
49. *Hopfer H., Nelson J., Collins T.S., Heymann H., Ebeler S.E.* The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines // *Food Chem.* 2015. V. 172. P. 486.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.113>
50. *Hill T., Lewicki P.* Statistics Methods and Applications. Tulsa, OK USA: StatSoft, 2007. 719 p.
51. *Zinicovscaia I., Sturza R., Gurmeza I., Vergel K., Gundorina S., Duca G.* Metal bioaccumulation in the soil–leaf–fruit system determined by neutron activation analysis // *J. Food Meas. Charact.* 2018. V. 13. P. 592.
<https://doi.org/10.1007/s11694-018-9972-4>
52. *Amorós J.A., Pérez-de-los Reyes C., García Navarro F.J., Bravo S., Chacón J.L., Martínez J., Jiménez Ballesta R.* Bioaccumulation of mineral elements in grapevine varieties cultivated in “La Mancha” // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2013. V. 176. P. 843.
<https://doi.org/10.1002/jpln.201300015>
53. *Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L.* Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments // *Vitis – J. Grapevine Res.* 2004. V. 43. P. 41.
<https://doi.org/10.5073/vitis.2004.43.41-45>
54. *Da Silva J.M., da Silva G.H.T.G., Parente D.C., Leite F.C.B., Silva C.S., Valente P., et al.* Biological diversity of carbon assimilation among isolates of the yeast *Dekkera bruxellensis* from wine and fuel-ethanol industrial processes // *FEMS Yeast Res.* 2019. V. 19. Article foz022.
<https://doi.org/10.1093/femsyr/foz022>
55. *Ren M., Liu S., Li R., You Y., Huang W., Zhan J.* Clarifying effect of different fining agents on mulberry wine // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2020. V. 55. P. 1578.
<https://doi.org/10.1111/ijfs.14433>
56. *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>
57. *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 Brief.* 2022. V. 42. Article 108163.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108163>
58. *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>

FEATURES OF THE FORMATION OF AN ELEMENTAL “IMAGE” IN THE CHAIN OF SOIL–GRAPES–WINE AND THE STUDY OF THE RELATIONSHIP OF THE MATERIAL FORMS OF ELEMENTS

Z. A. Temerdashev^{a,*}, A. G. Abakumov^a, A. A. Khalafyan^a, O. N. Sheludko^b

^a*Kuban State University, Faculty of Chemistry and High-Tech Solutions,
Krasnodar, Russia*

^b*North-Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine Making,
Krasnodar, Russia*

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

Abstract. The possibility of establishing the relationship between the distribution of gross content and mobile forms of soil elements of vineyards has been studied by methods of ICP spectrometric and chemometric analysis. The authenticity of wines by varietal and geographical characteristics was studied by the relationship between the elemental composition of wine, grapes and soil from the place of grape growth. The nature of the intake of elements in the soil–grape chain and the degree of assimilation of mobile forms of soil elements by grape berries were also assessed by the indicator “biological absorption coefficient”. Each grape variety formed an elemental image due to the individual nature of the assimilation of the studied elements. The content of K, Rb, and Ti in the grape samples turned out to be higher than the concentration of mobile forms of these elements in the soil, regardless of the variety. The scattering diagrams of canonical values and projections of observations on the factor plane, constructed by methods of multidimensional statistical analysis of element concentrations, showed that each grape variety is localized in a certain part of the plane, forming groups of homogeneous objects (clusters). The contribution of elements to the grape discrimination model decreases by varietal basis in the sequence: Mo, Cu, K, Ni, Ba, Ca, Pb, Li, Mg, Fe, Ti, Zn, Rb, Al, V; and by regional basis – Rb, Al, K, Sr, Co, Na, Pb, Ca and Ni. The results obtained can be used to establish markers that determine the grape variety and regional identity of wines.

Keywords: soil, grapes, wine, mobile form of elements, elemental image, discriminant analysis, principal component method, grape variety and regional identity.