

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2429>
<https://elibrary.ru/TPDFMU>

Обзорная статья
<https://fppt.ru>

Методические подходы к определению географического происхождения вин. Обзор



Н. В. Гниломедова^{1,*}, Н. С. Аникина¹, А. Ю. Колеснов²

¹ Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарах» РАН^{ROR}, Ялта, Россия

² Российский университет дружбы народов^{ROR}, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 24.10.2022
Принята после рецензирования: 25.11.2022
Принята к публикации: 06.12.2022

*Н. В. Гниломедова: 231462@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0003-1784-2370>
Н. С. Аникина: <https://orcid.org/0000-0001-5682-3426>
А. Ю. Колеснов: <https://orcid.org/0000-0003-2834-6225>

© Н. В. Гниломедова, Н. С. Аникина, А. Ю. Колеснов, 2023



Аннотация.

Вина географического статуса представляют повышенный интерес для потребителей и производителей винодельческой продукции. На данный момент географическое происхождение вин декларируется только заявленной на этикетке информацией, т. к. не существует официальной системы критериев, гарантирующих подлинность места производства продукта. Цель работы – анализ существующих методических подходов для подтверждения географического происхождения вин.

Объектом исследования являлась отечественная и зарубежная научная литература, проиндексированная в наукометрических базах данных Dimensions и Elibrary с 2017 по 2022 гг. Поиск проводился по запросам: подлинность вин, географическое происхождение вин и хеометрия.

Анализ литературных данных показал отсутствие единого методического решения проблемы определения географического происхождения вин. Разнообразие подходов обусловлено широким перечнем показателей и методов их определения, спектром аналитического оборудования и вариативностью моделей обработки информации. Высокая достоверность подтверждения происхождения вин обеспечена хеометрическими методами обработки больших массивов результатов аналитических исследований, структурированных в банке данных (принцип «отпечатков пальцев»). Обоснованные маркеры индивидуальны для географического региона (страны, зоны, терруара), их количество в различных исследованиях варьируется от 2 до 65.

Выбран комплексный подход, базирующийся на сочетании изотопного состава легких и тяжелых элементов с катионно-анионным профилем, аналитическое обеспечение которого представлено методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии изотопных отношений, а также количественной и качественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса. В рамках реализации предложенного подхода предполагается разработать индивидуальные «энохимические портреты» вин конкретного региона и выбрать наиболее эффективные хеометрические модели определения их географического происхождения.

Ключевые слова. Вино, энология, аутентичность, хеометрия, стабильные изотопы, спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс, терруар

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)^{ROR} № FNZM-2022-0005. Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Российского университета дружбы народов (РУДН)^{ROR}.

Для цитирования: Гниломедова Н. В., Аникина Н. С., Колеснов А. Ю. Методические подходы к определению географического происхождения вин. Обзор // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 2. С. 231–246. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2429>

A Review of Methodological Approaches to Authenticating the Geographical Origin of Wines



Nonna V. Gnilomedova^{1,*}, Nadezhda S. Anikina¹,
Alexander Yu. Kolesnov²

¹ All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking “Magarach” of the RAS^{ROR}, Yalta, Russia

² Peoples' Friendship University of Russia, Moscow^{ROR}, Russia

Received: 24.10.2022

Revised: 25.11.2022

Accepted: 06.12.2022

*Nonna V. Gnilomedova: 231462@mail.ru,

<https://orcid.org/0000-0003-1784-2370>

Nadezhda S. Anikina: <https://orcid.org/0000-0001-5682-3426>

Alexander Yu. Kolesnov: <https://orcid.org/0000-0003-2834-6225>

© N.V. Gnilomedova, N.S. Anikina, A.Yu. Kolesnov, 2023



Abstract.

Wines with a clear geographical origin are more attractive for customers. The geographical origin of wine is stated on its label, but no official standards guarantee its reliability. The present research objective was to analyze the existing methodological approaches to wine authentication.

The study featured domestic and foreign publications indexed in Dimensions and Elibrary in 2017–2022 with such keywords as *wine authentication*, *geographical origin of wine*, and *chemometrics*.

The research revealed no single methodological solution to wine authentication because food science knows a wide range of parameters, methods, analytical equipment, and data processing models. Chemometric methods are reliable because they are able to process large arrays of analytical research results structured in a data bank using the so-called fingerprint principle. They involve 2–65 markers that are individual for each geographical region, country, zone, or terroir. Another promising method is the quantitative and qualitative nuclear magnetic resonance spectroscopy (qNMR) of protons ¹H and deuterium ²H(D) nuclei, as well as other elements (¹³C, ¹⁷O, ³¹P, ¹⁴N). The review resulted in an integrated approach based on a combination of isotopic testing with cation-anionic profiling. The analytical support involved the methods of atomic absorption and atomic emission spectroscopy, spectrometry with inductively coupled plasma, isotope ratio mass-spectrometry, and quantitative and qualitative nuclear magnetic resonance spectroscopy. This combined approach could provide background for an all-Russian state standard with a single algorithm for wine authentication tests.

The new approach will be used to develop enochemical profiles of wines from a particular region, as well as to choose the most effective chemometric models for geographical authentication.

Keywords. Wine, oenology, authenticity, chemometry, stable isotopes, spectroscopy, mass spectrometry, nuclear magnetic resonance, terroir

Funding. The research was part of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauki)^{ROR} No. FNZM-2022-0005 and supported by the Strategic Academic Leadership Program of the Peoples' Friendship University of Russia (PFUR)^{ROR}.

For citation: Gnilomedova NV, Anikina NS, Kolesnov AYu. A Review of Methodological Approaches to Authenticating the Geographical Origin of Wines. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(2):231–246. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2429>

Введение

Одним из наиболее важных направлений мировой энологии является выпуск вин географического статуса. Вина, к качеству которых предъявляются более высокие требования, чем для вин страны, являются уникальными «продуктами местности» и представляют повышенный интерес для потребителей и производителей вина.

В нормативно-законодательной базе РФ существует термин, соответствующий международному подходу к определению понятия «географических» вин. В Федеральном законе «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» от 27.12.2019 № 468-ФЗ (в ред. ФЗ от 02.07.2021 № 345-ФЗ) указано: «российская винодельческая продукция защищенных наименований – российская винодельческая

продукция с защищенным географическим указанием и (или) с защищенным наименованием места происхождения в рамках российской национальной системы защиты винодельческой продукции по географическому указанию и месту происхождения». Изготовление такой продукции должно осуществляться в границах определенной виноградо-винодельческой зоны и/или района для вин с защищенным географическим указанием и в границах определенного терруара для вин с защищенным наименованием места происхождения. Однако в России официальное подтверждение терруарности вин проводится только на основании технической документации без учета специфики энохимических показателей и/или органолептической характеристики, что не гарантирует достоверность заявленной на этикетке информации. Это обуславливает необходимость строгого технoхимического контроля на основе критериев подлинности вин и характеристик их географического происхождения (страна, зона, район, терруар возделывания винограда). Под критериями следует понимать отдельные показатели или их систему, методы определения и установленные и верифицированные на научной основе диапазоны, характерные для аутентичной продукции. Самым сложным этапом научных изысканий является первый – научный поиск, изучение и обоснование наиболее значимых маркеров компонентного состава винограда и винодельческой продукции, а также характеристик географических объектов выращивания и переработки винограда, самым трудоемким – формирование банка знаний, от которого будет зависеть достоверность выводов.

Целью данной работы являлся анализ существующих методических подходов для подтверждения географического происхождения вин.

Объекты и методы исследования

Анализ и систематизация результатов исследований, изложенных в научных публикациях ведущих специализированных журналов по энологии, аналитической и пищевой химии, опубликованных в период 2017–2022 гг. (научометрические базы данных Dimensions и Elibrary). Поиск проводился по ключевым словам: подлинность вин, географическое происхождение вин и хеометрия.

Результаты и их обсуждение

В современных зарубежных и отечественных научных источниках пристальное внимание уделяется вопросу идентификации «вин местности» (страны, региона, терруара). Об этом свидетельствуют исследования, направленные на подтверждение географического статуса вин. Причем с каждым годом интерес к разработке методических подходов в этом направлении растет. Например, на базе аналитической платформы «Dimensions» ([\[app.dimensions.ai\]\(https://app.dimensions.ai\)\), аккумулирующей результаты исследований в различных областях, в период с 2017 по 2021 гг. количество статей, соответствующих запросу «Wine authenticity, Geographical origin of wine» \(подлинность вина, географическое происхождение вина\) в категориях химических, пищевых и сельскохозяйственных наук, возросло почти в 2 раза: с 270 до 490. Работы по поиску географических маркеров проводятся практически во всех странах, где производится вино, включая такие нетривиальные для широкого круга потребителей, как Япония и Словакия \[1–3\]. Отечественными учеными также активно осуществляется установление связи физико-химических показателей винограда и вин с их географической принадлежностью. Результаты исследований опубликованы в работах Н. М. Агеевой, Н. С. Аникиной, М. В. Антоненко, Т. И. Гугучкиной, В. А. Ивлева, Г. А. Калабина, А. Ю. Колеснова, М. Г. Марковского, Л. А. Оганесянца, Е. В. Остроуховой, З. А. Темердашева, В. О. Титаренко, О. Н. Шелудько и др. \[4–23\].](https://</p></div><div data-bbox=)

При идентификации любых продуктов, в том числе вин, и оценки их географического происхождения наиболее часто используется методический подход «отпечатков пальцев» (син.: *fingerprint method, fingerprinting*). Это позволяет проводить процедуру аутентификации путем сопоставления результатов анализа неизвестных образцов с установленными фактическими данными, полученными при анализе известной выборки [24–27]. Другим подходом, расширяющим возможности идентификации на основе принципа «отпечатков пальцев», является использование сведений о характеристиках географических объектов произрастания винограда и особенностях технологий его переработки, которые могут оказывать прямое или косвенное влияние на компонентный состав продукции. Успех совместной реализации двух указанных подходов основан на научном изучении, обработке и накоплении информации в виде банков знаний (аналитических результатов) с последующим их обобщением и разработкой энохимического образа подлинного вина (образец сравнения) и «аналитического портрета» географических объектов происхождения продуктов виноделия. Пополнение таких банков (баз) знаний должно происходить постоянно с привлечением максимально подробной информации: год урожая, сорт, регион/зона/район возделывания винограда, технология производства вина, условия его хранения, производитель и др. В качестве одного из примеров отечественных методических разработок на основе создания «отпечатков пальцев» эталонных продуктов без учета характеристик географических объектов произрастания и переработки винограда для аутентификации вин по региональной принадлежности можно привести опубликованные данные по физико-химическим показателям вин (массовая концентрация

катионов и анионов, органических кислот и фенольных веществ, а также хроматические характеристики и расчетные показатели) с защищенным географическим указанием и наименованием места происхождения, произведенных на территории Краснодарского края [5, 22].

Идентификация вин, в том числе по географическому признаку, предполагает получение большого массива аналитических данных. Поэтому процедура невозможна без применения хеометрических подходов, позволяющих оптимизировать исследовательский процесс. Под хеометрией следует понимать междисциплинарную науку, задачей которой является получение информации на основе математических и статистических методов получения и обработки химических данных. К таким методам относятся дискриминантный анализ, метод наименьших квадратов, выбор признаков, методы опорных векторов, искусственные нейронные сети, анализ главных компонент, слияние данных, распознавание образов и другие [1, 12, 23, 26, 28–33].

Проблема идентификации винодельческой продукции по географическому признаку усложняется большим многообразием природных (сортовых, гео-климатических) и антропогенных (агротехнических и технологических) факторов, влияющих и формирующих «химический портрет» [8–10, 13–16, 21, 25, 34–36]. Мониторинг отечественных и международных литературных источников показал, что в основу идентификации животной и растительной продукции, в том числе винодельческой, по географическому происхождению заложены принципы элементной метабономики – науки, всесторонне изучающей количественное содержание низкомолекулярных метаболитов организма, в данном случае микро- и макроэлементов. Данный подход обусловлен сильной связью компонентного состава в цепочке «поле – готовая продукция», что позволяет подтверждать ее уникальность. Установлено, что климатические факторы (температура, влажность, вид и количество осадков) и геохимические маркеры (характерные соединения состава, химические элементы и их стабильные изотопы) демонстрируют преемственность исследуемого образца и климата, а также почвы конкретного региона возделывания винограда. Усвоение растениями макро- и микроэлементов не происходит пропорционально их содержанию в почве. Данный процесс описывается т. н. коэффициентом биологического поглощения, характеризующим биогенные миграционные процессы и представляющим собой отношение содержания элемента в золе растения (минеральная составляющая данного растения) к содержанию в почве в месте его произрастания [3, 37, 38].

Преимуществом определения географического происхождения продукции с учетом геохимии является высокая защищенность получаемых результатов

от фальсификации, т. к. данные маркеры практически невозможно смоделировать различными химическими добавками. Специфика химического состава почв сохраняется на относительно небольших площадях, что позволяет точно устанавливать территорию получения первичного сырья, в том числе винограда, и вина.

Для характеристики региона возделывания винограда и выработанных в данной местности вин, помимо элементного состава, применяют специфические показатели, такие как содержание органических веществ, концентрация компонентов катионно-анионного состава и их уникальные соотношения. Также предложено использовать интегральные показатели – специфику форм кривых титрования и спектров поглощения [4, 13, 14, 20, 21, 31].

По данным Е. В. Остроуховой, совокупность таких критериев, как массовая концентрация фенольных веществ, полимерных флаваноидов и аминного азота, оптическая плотность при длине волны 420 нм и дегаустационная оценка, позволяет дифференцировать исследуемые вина по природно-климатическим зонам, что было показано на примере десертных белых и красных вин [14].

Для идентификации вин по принципу «отпечатков пальцев» одной из групп возможных соединений являются органические кислоты виноградного (винная, яблочная и лимонная кислоты) и ферментационного происхождения (молочная, уксусная и янтарная кислоты). Была показана возможность использования хроматографических профилей органических кислот в качестве характеристических показателей для хеометрической классификации красных вин (Каберне-Совиньон, Гренаш, Мерло, Шираз, Гамэ, Зинфандель и Пино нуар) из различных регионов, а также для географической идентификации вин [28]. Исследуемые компоненты вин определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Обработку результатов измерений проводили с помощью многомерных статистических методов (около 30 различных методов). Например, методом анализа основных компонентов (группировка вина в соответствии с сортом – Каберне-Совиньон, Мерло и Пино нуар) и линейного дискриминантного анализа (группировка по географическому происхождению). По мнению X.-Y. Huang и др., метод обладает достаточно высокой надежностью – 86,7–100 % [28]. Например, в одной экспериментальной работе для установления принадлежности вин к продукции с защищенными географическими указаниями предложено анализировать кривые титрования и оптические спектры с дальнейшим построением графических образов [20]. На примере автохтонного сорта Красностоп Золотовский (Ростовская область) показана зависимость изучаемых параметров от кислотного, катионного и фенольного комплексов

вин, что определяется почвенно-климатическими выращиваниями винограда и технологическими факторами производства вина.

Спектры ультрафиолетового (УФ) и видимого излучения с дальнейшей статистической обработкой данных также применяются для подтверждения аутентичности продукции. Данный метод был использован для дифференцирования токайских вин по стране происхождения – Украина, Венгрия и Словакия [2]. Показана возможность классификации аутентичных токайских вин, выработанных в Словакии, по географическому происхождению со 100 % достоверностью при применении для обработки результатов аналитических измерений способа мягкого независимого моделирования аналогий классов. Такая же высокая точность была продемонстрирована при дискриминации коммерческих вин Каберне-Совиньон из трех винодельческих регионов Австралии и провинции Бордо, Франция [39]. По сравнению с другими спектроскопическими методами спектроскопия в УФ- и видимом диапазоне дает ограниченное количество спектральных характеристик. Поэтому данный подход целесообразно использовать в сочетании с другими спектроскопическими методами для повышения точности и достоверности моделей классификации, используемых для аутентификации, за счет объединения наборов получаемых данных [31].

Определенными перспективами обладает инфракрасная (ИК) спектроскопия среднего и ближнего диапазона в сочетании с хемометрией. Проведенный сравнительный анализ различных математических моделей показал, что наибольшей точностью прослеживаемости географического происхождения обладал метод мягкого независимого моделирования аналогий классов (по сравнению с методами наименьших квадратов и дискриминантным анализом). При классификации 540 образцов вин Каберне-Совиньон, произведенных в Австралии, Чили и Китае, достоверность определения составила от 92 до 97 % в зависимости от страны происхождения [26].

Наиболее прогрессивными и высокоселективными методами для фундаментального решения проблемы подтверждения географического происхождения аграрной продукции, в том числе вин, являются количественная и качественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса NMR (ЯМР) протонов ^1H , ядер дейтерия $^2\text{H(D)}$ и других элементов (^{13}C , ^{17}O , ^{31}P , ^{14}N и др.), а также масс-спектрометрия отношений стабильных изотопов легких элементов IRMS/SIRA ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ и др., ИО-МС) [1, 4, 7–9, 40–43]. Актуальность и высокое значение исследовательских методологий, основанных на методах NMR и IRMS/SIRA, подтверждаются не только многочисленными научными работами, но и заинтересованностью государственных и международных организаций. ЯМР

как быстрый, хорошо воспроизводимый и высокоинформационный спектрометрический метод для проведения исследований подтверждается готовностью страны оказывать соответствующую государственную финансовую поддержку в сфере контроля качества продукции виноградарства и виноделия, что отражено в «Законе о виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» (ФЗ 468, статья 34. Государственная и муниципальная финансовая поддержка субъектов виноградарства и виноделия, общественных организаций, осуществляющих контроль в данной сфере деятельности). Этот подход позволяет охарактеризовать основные компоненты как в растительных объектах (винограде), так и в продуктах их переработки (вино) и по результатам анализа метаболитов отследить их географическую или сортовую принадлежность.

Масс-спектрометрия изотопных отношений задекларирована, как и методология ЯМР, Международной межправительственной организацией виноградарства и виноделия OIV, что подтверждает важность данного метода для установления региона происхождения вина [44]. Применение методов ИО-МС и ЯМР имеет большое арбитражное значение для соблюдения государственного законодательства в рамках контроля вин защищенным географическим указанием и наименованием места происхождения. Изотопный состав свидетельствует о разбавлении вин и сусел водой или запрещенном внесении сахара. Это было установлено по отклонениям показателей D/H , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в винах, продаваемых в Китае, но заявленных как европейские [45].

Измерение изотопного состава стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах белых вин, винограда и лабильных почвенных фракций виноградника позволяет сопоставить всю цепочку производства вина со своеобразной геохимической изотопной подписью любой географической области [27]. Виноград и конечное вино сохраняют изотопную сигнатуру, аналогичную биодоступной фракции почвы и геологическому субстрату виноградника. Это было установлено на примере вин, произведенных из винограда, выращенного на вулканических образованиях района Вулсини (юг Тосканы, Италия). Аналогичные выводы для географической прослеживаемости энологических продуктов получены путем анализа почв, лозы и вин из винограда сорта Ламбруско (Модена, Италия) по соотношению стабильных изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [46]. Бентонит и дрожжи, которые являются технологическими средствами геологического и биологического происхождения соответственно, существенно не влияют на изотопный состав стронция как географического индикатора. Купажирование вин разных терруаров обнаруживает промежуточное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [27].

Исследование вин, произведенных на Канарских островах (Испания), показало, что молодая вулкани-

ческая геология придает четко идентифицируемый низкий количественный уровень показателя $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($< 0,7072$) [47]. Эти значения отличают вина региона Тенерифе от продуктов материковой Испании и континентальной Европы. В отличие от континентальных винодельческих регионов вина с Тенерифе демонстрируют небольшое, но повсеместное, обогащение стабильными изотопами $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ выше ожидаемого в почве. Установлено, что обработка вин бентонитом не повлияла на сигнатуры $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Уникальность предложенных сигнатур обусловлена природными особенностями терруара. В северных регионах основное влияние на отношение изотопов стронция Sr оказывают дожди, а в южных – испарение. Наблюдается некоторое поступление минеральной пыли из Африки.

Перспективность контроля подлинности вин с помощью изотопного и элементного состава стронция показана для 43 аутентичных вин Бордо из самых престижных винодельческих предприятий [48]. Исследование отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и концентрации Sr в винах можно применять для идентификации продукции региональных виноделен. Результаты демонстрируют относительно узкие диапазоны вариативности, наблюдаемые для соотношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и концентрации Sr в аутентичных винах Бордо. Изотопные составы и концентрации стронция в винах, выданных за бордосские, превышали значения уникальной бинарной сигнатуры подлинных вин за счет влияния антропогенно-индуцированных факторов, к которым могут быть отнесены уровень загрязнения территории автомобильными выхлопными газами, эмиссия элементов со стороны промышленных предприятий, агротехнические способы выращивания винограда, технические и технологические особенности переработки винограда и др.

Для оценки географического происхождения вин исследователями предложены различные изотопные сигнатуры. Была показана перспективность использования изотопных отношений стронция Sr и свинца Pb при исследовании вин, почв и коренных пород [40]. В работе показано, что изотопные данные связаны с поглощением Sr и Pb корнями винограда, гранулометрическим составом почвы и содержанием глины, а не с изотопным составом всей породы. В качестве уникальных «отпечатков пальцев» географического происхождения вина могут выступать стабильные изотопы свинца ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), что было показано для сербских вин из четырех географических регионов [50]. Анализ соотношения указанных изотопов проведен в сочетании с многомерными методами математической статистики (например, метод анализа основных компонентов).

Несмотря на активное привлечение метода масс-спектрометрии отношений стабильных изотопов

легких элементов в идентификации вин, в ряде случаев он не обладает высокой информативностью. Показатели $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta\text{D}(\text{H})$ этанола и показатель $\delta^{18}\text{O}$ воды в винах, выработанных из винограда, произрастающего в различных географических зонах России (Краснодарский край, Республика Крым, Республика Дагестан), имеют близкие значения, что не позволяет достоверно подтвердить происхождения вин [12]. Следует отметить, что в зарубежных исследованиях для контроля качества винодельческой продукции анализ показателей $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta\text{D}(\text{H})$ в этаноле не применяется из-за методических проблем масс-спектрометрии IRMS/SIRA и отсутствия особенностей распределения изотопов кислорода и водорода в компонентах винограда из различных географических регионов. Вопрос исследования изотопии водорода в этаноле винодельческой продукции эффективно решается применением высокоселективного метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса (NMR).

Было проведено изучение вин из четырех основных производственных зон Китая методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием (ICP-MS) и масс-спектрометрии (IRMS/SIRA) по содержанию 38 минеральных элементов и изотопов кислорода в воде. Результат $\delta^{18}\text{O}$ колебался от -13 до 7‰ , причем этот показатель в Северо-Западном Китае был выше, чем в Южном Китае. Линейный дискриминантный анализ показал точность классификации $88,5\%$ в обучающей выборке и $81,7\%$ в результате перекрестной проверки. Модель искусственной нейронной сети определила происхождение вина с большей точностью, чем модель линейного дискриминантного анализа. Кроме того, $\delta^{18}\text{O}$ и отношение элементов стронция и рубидия (Sr/Rb) являются важными составляющими распознавания в искусственной нейронной сети, а точность распознавания регионов может достигать $90,9\%$ [51]. Аналогичный подход был использован японскими исследователями путем изучения стабильных изотопов кислорода и многоэлементного анализа. В результате исследований показано, что 18 переменных из 19 позволили провести географическую дискриминацию аутентичных и импортных вин Шардоне.

Модели машинного обучения на основе метода искусственной нейронной сети были применены для проверки географического происхождения 240 французских вин из 4 регионов Франции (Бордо, Бургундия, Лангедок-Руссильон и Рона) [52]. В качестве реперных катионов были выбраны Mg, Mn, Na, Sr, Ti и Rb. Этим же методом исследованы вина из 7 стран в сравнении с винами, выработанными в Китае. Многомерный анализ изотопных и элементных данных показал, что можно определить географическое происхождение большинства импортных вин с высокой степенью достоверности ($> 90\%$). Метод искусственной нейронной сети имеет более

высокую точность распознавания, чем методы дискриминационного анализа и случайного леса, если речь идет о классификации происхождения вина в глобальном масштабе.

Для распознавания вин, произведенных в разных винодельческих районах Хорватии, был применен комбинированный подход, включавший спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с оптико-эмиссионным детектированием в сочетании с масс-спектрометрией IRMS/SIRA и методами многомерной статистики [53]. Проведенный анализ вин, выработанных в континентальных и прибрежных районах, по показателям $\delta^{18}\text{O}$ в воде, $\delta^{13}\text{C}$ в этаноле и 22 микроэлементам позволил установить, что при исследовании географического происхождения при соблюдении определенных условий могут быть использованы результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ и Co , за которыми в порядке убывания следуют K, Rb, Sn, Li и $\delta^{13}\text{C}$. Идентификация коммерческих вин менее точна (66 %), по сравнению с винами, выработанными в условиях микровиноделия (98 %).

Изучение вин, выработанных в ограниченной области северной Италии, показало возможность использования химических (концентрация B, Pb и Sr) и изотопных составов ($\delta^{11}\text{B}$, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\delta^{18}\text{O}$) для прослеживания их географического происхождения [54]. Анализ проводился с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием. Удовлетворительная степень точности показана для изотопов бора. Полученные результаты подчеркнули важность синергетического сочетания всех параметров для оценки различных образцов, а также необходимость объединения полученных значений с теми же параметрами, оцениваемыми в почве, воде и удобрениях.

Самое пристальное внимание исследователи уделяют микроэлементному составу вина как отражению географической зоны произрастания винограда. Агротехнические приемы оказывают влияние на элементный состав листьев, лозы, ягод и почвы, что было показано на примере изучения методом рентгенофлуоресценции элементного профиля вин из винограда сорта Марселан [55]. Пробы были взяты на всех основных этапах винного цикла, включая почву, виноградные растения, виноград, и обработки вина. Концентрация таких элементов, как Al, Si, K и Ni, оставалась постоянной в винограде, собранном на разных стадиях созревания. Изменения содержания Si, Cl, Ca, Cu и K наблюдались между стадиями брожения мезги и в молодом вине; отмеченное снижение концентрации меди на последних стадиях винного цикла связано с ее осаждением в процессе хранения вина.

Изучение концентрации минералов в винограде в пределах одного виноградника показало, что на это влияет сорт винограда и урожайность [56].

Исследования были проведены по 18 элементам на 9–10 сортах винограда в одних и тех же условиях (почва, погодные условия, способы обрезки, удобрения) в течение трех лет. Установлено, что в японских сортах содержание Ca, Sr, Ga и Ba было выше, чем в европейских; концентрации Mg, P, S и Mn в винограде зависели от нагрузки на куст. Сравнение результатов с ранее полученными показывает, что вариативность содержания микроэлементов более выражена между различными виноградниками, что свидетельствует о большем влиянии агроклиматических особенностей, чем сортовых.

Применение таких агротехнических приемов, как задернение почвы, нагрузка на куст и обработка антитранспирантом, приводит к изменению содержания катионов металлов Al, Cr, Co, Cu, Mn, Rb, Zn, Sr, Mo и Ti, установленному методом атомно-абсорбционной спектроскопии [29].

При проведении процедуры идентификации вин по географическому происхождению необходимо учитывать не только влияние таких факторов, как климатические особенности года и местности, на которой расположены посадки винограда, и технологических операций производства вин, но и различных разрешенных и запрещенных добавок, которые могут вноситься в вино, а также контактных материалов, технических загрязнений и др. А. Г. Абакумовым с соавторами установлено, что обработка вин бентонитом приводит к увеличению содержания Ag, Al, Cd, Ni, Na, Sb, Sn, Pb, Ti, Fe и снижению B, Cu, Zn; такие катионы, как As и Hg, независимо от обработки, не были обнаружены. Содержание натрия может возрасти в 1,5–2 раза в зависимости от химического состава вина и свойств бентонита [35].

Определение Ba, Ca, Mg, Mn и Sr в винах продемонстрировало, что элементный состав не зависит от старения продукта, окисления спирта и формирования осадков [57]. Но такие факторы, как содержание извести в почве виноградника и способ переработки винограда, оказывают влияние на катионный профиль (28,5 % дисперсии показателей), особенно на содержание Mg и Ca в белых и красных винах. Климатические условия возделывания винограда, в случае водного стресса, также приводят к варьированию состава изученных катионов (24,1 % дисперсии показателей).

В исследовании японских ученых было показано влияние различных винодельческих приемов (оклейка, контакт с древесиной дуба, мацерация мезги, шаптализация и подкисление, добавление питательных веществ для дрожжей) на концентрацию 18 минералов (Li, B, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Mn, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba и Pb) в винограде из разных зон производства. Наибольшее влияние на содержание минералов оказала мацерация в контакте с мезгой, которая изменила концентрацию 17 элементов (B, Na,

Mg, Si, P, S, K, Ca, Mn, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba и Pb). Осветление с использованием бентонитов имело второй по величине эффект, изменяя концентрации 14 элементов (Li, B, Na, Si, P, S, Ca, Co, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba и Pb). Однако при анализе данных, полученных при анализе 154 образцов вина, они были четко сгруппированы по изучаемым сортам винограда, а не по специфике технологии виноделия. Несмотря на то что некоторые технологические операции изменили концентрацию ряда минералов в вине, основным фактором, влияющим на минеральный состав вина, является географическое происхождение [1].

На примере испанских вин выделены дискриминанты, позволяющие проводить дифференциацию вин по виноградарским и энологическим факторам [58]. Результаты исследований микроэлементного состава, полученные методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, применимы для классификации вин по следующим признакам: географические зоны – Sr, Ba, Ni и Cu, типы почвы – Cs и Pb, внесение азота – Pb, Ni, Mn и Zn, сульфитация – Cs, Mg, Cu и Pb, выдержка в дубе – Na и Cs. По данным авторов, предложенные критерии классифицируют вина с уверенностью 100 %, за исключением сорта винограда (97,0 %) и выдержки в дубе (95,8 %).

При переходе из ягоды в вино концентрация неорганических компонентов может изменяться: содержание элементов Mg, Al, K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Ti и Sr снижается, а V, Fe, Co, Pb и Na повышается [17]. Усвоение почвенных катионов виноградом различных сортов происходит неравномерно. Например, для ягод сорта Мерло поглощение выше для Rb, Ti, Mg, Zn, Cu, Na, Fe, Al и Sr, Муската – K, Pb и Ni, Каберне – V и Mn. Такая особенность формирует индивидуальный элементный образ вина за счет различного поступления указанных катионов в ягоды.

Определение региона возделывания (в пределах Краснодарского края) и сорта винограда возможно по профилю микроэлементов, что зависит от химического состава почвы [15, 16]. Методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с оптико-эмиссионным детектированием был проведен анализ вин по содержанию 19 элементов (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba и Pb). На примере 5 сортов винограда (Мускат, Рислинг, Шардоне, Каберне-Совиньон и Мерло) показано, что в вине сохраняется специфическое содержание микроэлементов, характерное для сорта винограда и региона его выращивания. Разработанные алгоритмы позволяют соотнести исследуемые моносортовые вина с зоной возделывания винограда.

Взаимосвязь географического положения участков выращивания винограда с массовой концентрацией катионов была показана на примере сортов Каберне-Совиньон, Пино нуар, Шардоне, Совиньон

блан и Рислинг [11]. Исследования проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой. Из 19 проанализированных элементов были отобраны Rb, Al и Na как наиболее информативные.

Подтверждение географического происхождения вин возможно только при комплексном изучении влияния условий выращивания винограда и винодельческих приемов, принятых на винодельне [59]. С помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой было изучено содержание 63 элементов и продемонстрировано, что эти факторы влияют на характерный элементный «рисунок» вина. Однако в пределах конкретных предприятия и виноградарства может наблюдаться различная степень влияния.

Для подтверждения региональной принадлежности австрийских и хорватских вин было проведено определение K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, и Sr методами рентгеновской флуоресценции с полным отражением и энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции с индуктивно связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием [60]. В винах Хорватии также определяли металлы K, Ca, Fe, Cu, Zn, Mn, Sr, Rb, Ba, Pb, Ni, Cr и V. Авторы выделили Fe, Zn, Br, Rb и Sr как наиболее информативные элементы-дискриминаторы для географической дифференциации вин [32]. Обработка данных методом основных компонентов в сочетании с кластерным анализом показала, что K, Mn, Ba и Ni можно рассматривать как наиболее важные характеристики, позволяющие различать континентальные красные и белые вина, Rb, Ni и Ba – континентальные красные и адриатические красные вина, Sr является единственным металлом, полностью отличающим образцы каждой категории.

Как показывают исследования, подход «отпечатков пальцев» позволяет различать вина не только из разных стран или регионов внутри страны, но и в пределах регионов. Была показана возможность отличия коммерческих вин Пино нуар из пяти американских регионов одной винодельческой области США по профилям 62 элементов на основе применения микроволновой плазменно-атомно-эмиссионной спектроскопии и спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием [61].

Определение аутентичности географического происхождения винограда и вин актуально для такой активно развивающийся в винодельческом плане страны, как Китай. В почвах, винограде и вине из шести регионов Китая была определена концентрация 15 макро- и микроэлементов (Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Li, Cd, Cs и Ba) методом спектрометрии с индуктивно-связанной

плазмой с масс-спектрометрическим детектированием [62]. Обработка данных проводилась методом однофакторного дисперсионного анализа по критерию Дункана. Установлено, что Mg, K, Ca, Cu, Zn, Rb, Sr и Ba имеют более высокие значения коэффициента биоконцентрации, чем остальные семь элементов. Коэффициент переноса из винограда в вино Na, Mg, K, Zn, Li, и Cs оказался больше единицы. Кроме того, были проанализированы корреляции между содержанием элементов в парах почва – виноград и виноград – вино и коэффициентом биологической концентрации. Соответствия между почвой, виноградом и вином наблюдались для K и Li. Два элемента (Sr и Li) показали корреляцию между коэффициентом биоконцентрации и факторами окружающей среды (относительная влажность, температура и широта). Для определения географического происхождения высокую точность (> 90 %) показал линейный дискриминантный анализ с тремя переменными (K, Sr, Li). Для подтверждения территориальной принадлежности винограда Эколли и вин из разных регионов Китая был определен расширенный перечень из 46 элементов, результаты которого проанализированы методами многомерной статистики в сочетании с моделями машинного обучения [30]. Как наиболее важные критерии выделены K, Na, Cs, V, Li, Sc, In, Mn, Mg, Al и Li, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn.

Исследование панели из 53 макро- и микроэлементов вин, выработанных в 6 географических зонах Португалии, методами атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием показало, что дискриминантную возможность по зонам выращивания винограда проявляют такие элементы, как Ca, Li, Mn, Co, Zn, Br, Sr, Cd, Ba, W и Tl [63].

Сравнение мировых игристых вин по содержанию 12 элементов (Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na и Sr), определенных с использованием спектрометра с индуктивно связанной плазмой с оптико-эмиссионным детектированием, позволило установить, что по концентрации B, K и Na с высокой точностью (94 %) можно классифицировать образцы из Бразилии, Аргентины, Испании и Франции [64]. Южноамериканские игристые вина отличаются от европейских содержанием Ca, K и Na. Дифференцировать бразильские и аргентинские образцы можно по одному элементу – Mn, а испанские и французские – по соотношению B/K. Для установления различий винодельческой продукции этих стран предложены такие катионы, как K, Li и Mn, позволяющие получить практически 100 % достоверность выводов [65].

На примере калифорнийских вин (США) показана воспроизводимость элементного профиля в винах Пино нуар, произведенных 2 года подряд

на различных участках виноградников. Выделены элементы, коррелирующие с терруаром и обладающие изменчивостью содержания менее 25 %: Cs, K, Na, Rb, Ba, Ca, Mg, Sr, Eu, Al, B, Ga, As, P, Co, Fe, Mn, Ni и V [66]. Также на примере 14 вин продемонстрировано, что концентрации Mo, Er, Na, Li, Cs и Pb различались в 10 раз. Многофакторный анализ связи элементного состава суслу и терруара подтвердил ожидаемые результаты. Например, высокое содержание Ca с высоким содержанием глины [67].

Для географической классификации вин из четырех основных винодельческих регионов штата Вашингтон из 37 элементов и 2 изотопов воды, определенных с помощью тройной квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и резонаторной спектроскопии с кольцевым спадом, выделено 11 наиболее информативных параметров, обеспечивающих 96,2 % точности дискриминации: Mn, Zn, Pb, Ni, As, La, Ce, Si, Zr и Sr [68].

Многофакторный статистический анализ был применен для классификации вин и почв из четырех винодельческих регионов Южной Африки [69]. Образцы были проанализированы по содержанию 26 элементов: Li, B, Al, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Nd, W, Tl, Pb и U. Установлена корреляция между элементным составом вина и почвы виноградника для Li, B, Sc, Mn, Co, Ni, Cu и Rb.

Анализ и обобщение отечественных и зарубежных научных источников, опубликованных за период 2017–2022 гг. и посвященных идентификации вин и их компонентов, позволили выделить основные направления аналитической химии, применяемые в хемометрии. В качестве параметрических данных различными учеными были обоснованы и исследованы следующие матрицы:

- оптические характеристики и кривые титрования [2, 20];
- профиль органических кислот [28];
- профиль фенольных веществ [14];
- профиль летучих веществ [70];
- состав макро- и микроэлементов [11, 16, 19, 23, 24, 30, 32, 55–69];
- изотопный состав легких и тяжелых элементов (H, C, O, Pb, B, Sr) [4, 7, 8, 10, 12, 40–54, 68].

В ряде работ отмечено, что сочетание различных аналитических подходов повышает достоверность выводов при географической идентификации вин, а также предложено определение их микроэлементного состава в комплексе с летучими соединениями вина и/или их изотопным составом (например, показатель D/H) [1, 33, 49, 68, 70].

Систематизация методологических решений, применяемых на сегодняшний день в направлении географической аутентификации вин, позволяет выделить ряд высокоточных методов для определения идентификационных маркеров:

- потенциометрия (мультисенсорные вольтамперометрические датчики на основе углеродных электродов трафаретной печати; потенциометрическая система типа «электронный язык») [71];
- оптическая спектроскопия (инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия) [2, 26, 31, 39];
- атомная спектроскопия (атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, в том числе спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с масс-спектрометрическим детектированием (ИСП-МС) [1, 11, 15, 16, 24, 30, 35, 51, 53, 58, 61–64, 66, 69, 70];
- флуоресцентная спектрометрия [32, 60, 72];
- количественная и качественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса [7, 8, 40–43];
- масс-спектрометрия отношений стабильных изотопов легких элементов IRMS/SIRA [4, 10, 12, 44, 45, 48, 50, 51, 54, 68].

Любой аналитический метод обладает своими специфическими особенностями. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия полного отражения может иметь определенные проблемы при количественном анализе из-за возможных матричных эффектов, что связано с наличием в алкогольных напитках значительного количества сахаров, этанола и других органических соединений [72]. Для повышения достоверности результатов требуется определенная пробоподготовка продукта, особенно при определении таких элементов, как Р, S, К и Са.

Критический анализ предложенных маркеров и собственный научный и практический опыт позволили нам охарактеризовать преимущества и недостатки подходов к определению географического происхождения вин, а также сделать вывод об эффективности их использования (табл. 1).

Большинство исследователей обращает внимание на то, что для обоснования критериальных показателей и достоверной идентификации вин по географическому признаку требуется привлечение сложного математического аппарата, необходимого для обработки больших массивов данных [23, 24, 26, 28, 30, 33, 40, 50, 51, 53, 54, 67, 69, 71]. Например, модель на основе кластерных центров, построенная по результатам анализа микро- и макроэлементного состава (21 минеральный компонент) виноматериалов, выработанных в двух российских регионах (Краснодар и Ростов-на-Дону), позволила сформировать пространственный цифровой дискриминационный критерий, используя кластеризационные метрики [23].

Хеометрия в рамках идентификации вин по месту происхождения обладает гибкостью, что позволяет упрощать сложные модели, изначально содержащие значительное количество входных переменных, для экономии материальных и временных затрат. Информативность моделей может отличаться для различных групп объектов исследова-

ния. Рассмотрение различных типов прогнозирования (случайный лес, искусственные нейронные сети и метод опорных векторов), применяемых в классификации вин, в соответствии с содержанием в них металлов и металлоидов, показало, что наибольшая точность для белых вин была достигнута методом случайный лес, для красных вин – применением искусственных нейронных сетей [24].

С учетом большого количества различных методических подходов, реализация которых приводит к противоречивым выводам, в области государственного контроля (надзора) для решения задач определения географического происхождения винодельческой продукции необходимо разработать и утвердить нормативный документ. Например, национальный или межгосударственный стандарт ГОСТ Р/ГОСТ для оценки географического происхождения, устанавливающий единый алгоритм проведения исследований и интерпретации их результатов. Нормативный документ, основу которого будут определять методические и научные разработки отечественных и зарубежных исследователей, может быть разработан по аналогии с национальным стандартом Российской Федерации ГОСТ Р 59570-2021 по идентификации компонентов винодельческой продукции. В ГОСТ Р 59570-2021 для проведения анализа применены методические разработки международного уровня – официальные методы Международной межправительственной организации по виноградарству и виноделию OIV в форме аутентичных переводов на русский язык, а для интерпретации результатов идентификации компонентов – научные работы отечественных и зарубежных исследователей. Разработка и утверждение соответствующего нормативного документа по оценке географического происхождения винодельческой продукции будет обеспечивать практическую реализацию Федерального закона «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» от 27.12.2019 № 468-ФЗ (в ред. ФЗ от 02.07.2021 № 345-ФЗ) как в целом, так и отдельных его положений, направленных на создание и внедрение российской национальной системы защиты винодельческой продукции по географическому указанию и месту происхождения.

Выводы

В результате анализа литературных данных установлено, что не существует единого методического решения проблемы подтверждения географического происхождения вин. Разнообразие подходов обусловлено широким перечнем показателей и методов их определения, спектром аналитического оборудования и вариативностью моделей обработки информации. Высокая достоверность определения происхождения вин обеспечена хеометрическими методами обработки больших массивов результатов

Таблица 1. Сравнительная характеристика методических подходов к определению географического происхождения вин

Table 1. Methodological approaches to geographical authentication of wines: comparative analysis

Матрицы признаков	Возможности	Ограничения	Примечание
Оптические характеристики и кривые титрования	Широкий ряд приборного обеспечения Оперативность получения информации Оцифровывание цвета и интегральная характеристика фенольного комплекса	Значения маркеров зависят от сортовых особенностей винограда и технологических приемов переработки винограда и производства вин	Дополнительные показатели
Профиль органических кислот	Широкий ряд приборного обеспечения Оперативность получения информации Характеристика состава и содержания карбоновых кислот	Значения маркеров зависят от сортовых особенностей винограда, погодных и климатических условий Существенно варьируется при регулировании кислотности (операции подкисления или раскисления)	Дополнительные показатели
Профиль фенольных веществ	Широкий ряд приборного обеспечения Оперативность получения информации Характеристика состава и содержания различных фенольных веществ	Значения маркеров зависят от сортовых особенностей винограда и технологических приемов переработки винограда и производства вин	Дополнительные показатели
Профиль летучих веществ	Широкий ряд приборного обеспечения Относительная оперативность получения информации Характеристика состава и содержания ароматообразующих веществ	Значения маркеров зависят от сортовых особенностей винограда, метаболических особенностей штаммов микроорганизмов и технологических приемов переработки винограда и производства вин	Дополнительные показатели
Состав макро- и микроэлементов	Специальные высокочувствительные и высокоточные методы Содержание элементов в вине проявляет сильную зависимость от геохимической специфики терруара, слабую – от сортовых и технологических особенностей	Содержание некоторых элементов изменяется в технологическом процессе производства вина В случае применения рентгенофлуоресцентной спектроскопии компоненты вина оказывают мешающее влияние на точность определения	Основные показатели
Изотопный состав легких и тяжелых элементов (H, C, O, Pb, B, Sr)	Специальные высокочувствительные, высокоселективные и высокоточные методы. Изотопный состав зависит от терруара (природно-климатических условий произрастания винограда), агротехнических и технологических особенностей. Повышение информативности и достоверности выводов	В отдельных случаях требуется специальная подготовка проб перед проведением анализа	Основные показатели
Мультикомпонентный состав	Сочетание различных методических и аналитических принципов Повышение информативности и достоверности выводов Развернутая характеристика терруарных вин для подтверждения подлинности и географического происхождения	Необходимость комбинирования оборудования, использующего разные аналитические принципы измерений	Система показателей

аналитических исследований, структурированных в банках данных (принцип «отпечатков пальцев»). Обоснованные маркеры индивидуальны для географического региона (страны, зоны, терруара), их количество в различных исследованиях варьируется от 2 до 65.

На основании сравнительной характеристики методических подходов к определению географического происхождения вин в качестве наиболее информативного нами выбран комплексный подход, базирующийся на сочетании изотопного состава легких и тяжелых элементов с катионно-анионным профилем, аналитическое обеспечение которого представлено методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии изотопных отношений, а также количественной и качественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Научные исследования и методические разработки в данном направлении будут продолжены. В рамках реализации предложенного подхода будут разработаны индивидуальные «энохимические

портреты» вин конкретного региона и выбраны наиболее эффективные хемометрические модели определения их географического происхождения.

Критерии авторства

Н. В. Гниломедова – проведение исследований и подготовка статьи. Н. С. Аникина и А. Ю. Колеснов – редактирование статьи и формулирование выводов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Contribution

N.V. Gnilomedova performed the research and wrote the manuscript. N.S. Anikina and A.Yu. Kolesnov proofread the article and formulated the conclusions.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Akamatsu F, Shimizu H, Hayashi S, Kamada A, Igi Y, Koyama K, *et al.* Chemometric approaches for determining the geographical origin of Japanese Chardonnay wines using oxygen stable isotope and multi-element analyses. Food Chemistry. 2022;371. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131113>
2. Gomes AA, Khvalbota L, Machynáková A, Furdíková K, Zini CA, Špánik I. Slovak Tokaj wines classification with respect to geographical origin by means of one class approaches. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021;257. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119770>
3. Shimizu H, Akamatsu F, Kamada A, Koyama K, Iwashita K, Goto-Yamamoto N. Variation in the mineral composition of wine produced using different winemaking techniques. Journal of Bioscience and Bioengineering. 2020;130(2):166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2020.03.012>
4. Anikina NS, Gnilomedova NV, Agafonova NM, Kolesnov AY, Zenina MA, Tsimbalaev SR. Authentication and quality control of wine products. Methodology of general and specific indicators of Crimean grapes. Production Quality Control. 2018;(2):51–58. (In Russ.). [Контроль подлинности и качества винодельческой продукции. Методические аспекты исследования общих и специфических показателей винограда Крыма / Н. С. Аникина [и др.] // Контроль качества продукции. 2018. № 2. С. 51–58.]. <https://www.elibrary.ru/EWTJPO>
5. Antonenko MV, Ageeva NM, Antonenko OP, Guguchkina TI, Shelud'ko ON, Khrapov AA, *et al.* Database of quality indicators of genuine white and rosé wines produced in the Krasnodar Territory. Russia patent RU 2022620634. 2022. [База данных показателей качества подлинных белых и розовых вин, произведенных на территории Краснодарского края: пат. 2022620634 Рос. Федерация. № 2022620491 / Антоненко М. В. [и др.]; заявл. 18.03.2022; опубл. 25.03.2022; Бюл. № 4.]. <https://www.elibrary.ru/KXUIDD>
6. Vasylyk AV, Ostroukhova EV, Anikina NS. Scientific and methodological foundations of the department of winemaking with geographical status in Russia: The main achievements in the way of their implementation. Scientific works of the North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, and Winemaking. 2019;22:79–88. (In Russ.). <https://doi.org/10.30679/2587-9847-2019-22-79-88>
7. Kalabin GA, Kozlov YuP. Application of methods quantitative NMR spectroscopy for identification authenticity and quality of natural wines and drinks. New Science: Strategies and Development Vectors. 2015;(3):49–52. (In Russ.). [Калабин Г. А., Козлов Ю. П. Использование методов количественной спектроскопии ЯМР для идентификации подлинности и качества натуральных вин и напитков // Новая наука: Стратегии и векторы развития. 2015. № 3. С. 49–52.]. <https://www.elibrary.ru/UKACMP>
8. Kolesnov A, Tsimbalaev S, Ivlev V, Vassiliev V, Lamerdonova F. Unified analytical algorithm for identification of component composition of winemaking products. The Journal of Almaty Technological University. 2021;(4):58–75. (In Russ.). <https://doi.org/10.48184/2304-568X-2021-4-58-75>

9. Kolesnov AYu, Ivlev VA, Vasil'ev VG, Tsimbalaev SR, Lamerdonova FK, Nasser Raudas AK, *et al.* Method of quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy QNMR for water evaluation in grapes and wine products. *Viticulture and Winemaking*. 2022;51:92–96. (In Russ.). [Метод количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса qNMR для исследования воды винограда и винодельческой продукции / А. Ю. Колеснов [и др.] // *Виноградарство и виноделие*. 2022. Т. 51. С. 92–96.]. <https://elibrary.ru/ZPNJDV>
10. Kolesnov A, Abramovich R, Zenina M, Tsimbalaev S. Mass-spectrometric study on biological and technogenic fractionation of stable isotopes of light elements in components of C3-plants grown in climatic conditions of modern natural ecosystems. *Green technologies and infrastructure to enhance urban ecosystem services*. Cham: Springer; 2020. pp. 100–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16091-3_13
11. Markovskiy MG, Burtsev BV, Guguchkina TI, Shelud'ko ON. 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 South Russia*. 2019;(59):155–166. (In Russ.). <https://doi.org/10.30679/2219-5335-2019-5-59-155-166>
12. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Sviridov DA, Likhovskoy VV, Zagoruyko VA, *et al.* Geographical place of origin analysis of the Crimean peninsula wine with the use of isotope mass spectrometry and chemometry. *Beer and Beverages*. 2020;(3):40–43. (In Russ.). <https://doi.org/10.24411/2072-9650-2020-10031>
13. Ostroukhova EV, Peskova IV, Probeigolova PA, Lutkova NYu. Development of a system of indicators of quality and technological properties in the chain “grapes – must – wine material – wine” that differentiate Crimean wines by geographical origin. *Magarach. Viticulture and Vinemaking*. 2019;21(3):250–255. (In Russ.). <https://doi.org/10.35547/IM.2019.21.3.012>
14. Ostroukhova EV, Peskova IV, Rybalko EA, Tvardovskaya LB. The effect of climatic factors on the technological characteristics of red grape varieties cultivated in different regions of the republic of the Crimea. *Magarach. Viticulture and Vinemaking*. 2019;(2):28–31. (In Russ.). [Влияние климатических факторов на технологические характеристики винограда красных сортов, произрастающих в различных регионах Республики Крым / Е. В. Остроухова [и др.] // *Магарах. Виноградарство и виноделие*. 2015. № 2. С. 28–31.]. <https://elibrary.ru/TXKXTZ>
15. Titarenko VO, Khalafyan AA, Temerdashev ZA, Kaunova AA, Abakumov AG. Identification of the varietal and regional origin of red wines by classification analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018;73(2):141–152. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S004445021802007X>
16. Titarenko VO, Khalafyan AA, Temerdashev ZA, Kaunova AA, Ivanovets EA. The use of statistical methods in the classification of varietal and regional origin of white wines. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2017;83(8):65–72. (In Russ.). [Использование статистических методов при классификации сортовой и региональной принадлежности белых вин / В. О. Титаренко [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 8. С. 65–72.]. <https://elibrary.ru/ZCRFNH>
17. Lutkov IP, Yermolin DV, Zadorozhnaya DS, Lutkova NYu. Perspective yeast races for young sparkling wines with a muscat aroma. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2021;51(2):312–322. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-2-312-322>
18. Makarov AS, Lutkov IP. Yeast race effect on the quality of base and young sparkling wines. *Foods and Raw Materials*. 2021;9(2):290–301. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2021-2-290-301>
19. Temerdashev ZA, Abakumov AG, Khalafyan AA, Ageeva NM. Correlations between the elemental composition of grapes, soils of the viticultural area and wine. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2021;87(11):11–18. (In Russ.). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-11-11-18>
20. Strizhov NK, Sheludko ON, Maluka LM, Kosarev ES, Osipova LV, Folkin MD, *et al.* Identification of wines with protected geographical indications on based integral characteristics of product. *Izvestiya Vuzov. Food Technology*. 2019;371–372(5–6):99–104. (In Russ.). <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2019.5-6.25>
21. Tochilina RP. Characteristic of the wines mineral composition as an indicator of the place of origin (Krasnodar region). *Beer and Beverages*. 2017;(5):28–32. (In Russ.). [Точилина Р. П. Особенности минерального состава вин как идентификационный показатель места происхождения (Краснодарский край) // *Пиво и напитки*. 2017. № 5. С. 28–33.]. <https://elibrary.ru/ZTSZLB>
22. Shelud'ko ON, Strizhov NK, Guguchkina TI, Yakuba YuF. Database on the ash elements of white grape wines of the Анапо-Таман zone of the Krasnodar Territory. Russia patent RU 2020622155. 2020. [База данных по зольным элементам вин, приготовленных из белых сортов винограда, выращенного в условиях Анапо-Таманской зоны Краснодарского края: пат. 2020622155 Рос. Федерация. № 2020621937 / Шелудько О. Н. [и др.]; заявл. 20.10.2020; опубл. 05.11.2020; Бюл. № 11.]. <https://www.elibrary.ru/HLWISF>
23. Semipyatniy VK, Khurshudyan SA, Galstyan AG. The identification of the primal wine production with the protected designation of origin with the appliance of cluster metrics. *Problems of Nutrition*. 2020;89(5):119–126. (In Russ.). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2020-10072>
24. Astray G, Martinez-Castillo C, Mejuto J-C, Simal-Gandara J. Metal and metalloid profile as a fingerprint for traceability of wines under any Galician protected designation of origin. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2021;102. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104043>

25. Donarski J, Camin F, Fauhl-Hassek C, Posey R, Sudnik M. Sampling guidelines for building and curating food authenticity databases. Trends in Food Science and Technology. 2019;90:187–193. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.02.019>
26. 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. Scientific Reports. 2019;9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44521-8>
27. Tescione I, Casalini M, Marchionni S, Braschi E, Mattei M, Conticelli S. Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ during wine-making of white wines: A geochemical fingerprint of geographical provenance and quality production. Frontiers in Environmental Science. 2020;8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00153>
28. Huang X-Y, Jiang Z-T, Tan J, Li R. Geographical origin traceability of red wines based on chemometric classification via organic acid profiles. Journal of Food Quality. 2017;2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2038073>
29. Yakimenko EN, Ageyeva NM, Petrov VS, Mikheyev EM. Influence of agrotechnical methods of growing grapes on the composition of trace elements of table wine materials. Magarach. Viticulture and Vinemaking. 2020;22(1):39–43. (In Russ.). <https://doi.org/10.35547/IM.2020.22.1.008>
30. Gao F, Hao X, Zeng G, Guan L, Wu H, Zhang L, et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104248>
31. Ranaweera RKR, Capone DL, Bastian SEP, Cozzolino D, Jeffery DW. A review of wine authentication using spectroscopic approaches in combination with chemometrics. Molecules. 2021;26(14). <https://doi.org/10.3390/molecules26144334>
32. Čepo DV, Karoglan M, Borgese L, Depero LE, Marguí 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. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100209>
33. Wu H, Tian L, Chen B, Jin B, Xie L, Rogers KM, et al. Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses. Food Chemistry. 2019;301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125137>
34. Rybalko E, Ostroukhova E, Baranova N, Peskova I, Borisova V. The influence of the agroecological resources of Crimea on the primary and secondary metabolites of Aligote grapes. KnE Life Sciences. 2022;2022:112–124. <https://doi.org/10.18502/cls.v7i1.10113>
35. Abakumov AG, Temerdashev ZA, Ageeva NM. Influence of bentonite clays on the mineral composition of red table wines. Izvestiya Vuzov. Food Technology. 2021;382(4):22–27. (In Russ.). <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2021.4.4>
36. Danezis GP, Georgiou CA. Elemental metabolomics: Food elemental assessment could reveal geographical origin. Current Opinion in Food Science. 2022;44. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2022.100812>
37. Lukin SV, Zhuikov DV. Monitoring of the contents of manganese, zinc, and copper in soils and plants of the central chernozemic region of Russia. Eurasian Soil Science. 2021;54(1):63–71. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0032180X21010093>
38. Kholdarov DM, Sobirov AO. Biological absorption coefficient of plants in salted soils and salts. Universum: Chemistry and Biology. 2021;79(1–1):23–25. (In Russ.). [Холдаров Д. М., Собиров А. О. Коэффициент биологической поглощаемости растений в засоленных почвах и солончаках // Universum: химия и биология. 2021. Т. 79. № 1–1. С. 23–25.]. <https://elibrary.ru/UGAAKY>
39. Ranaweera RKR, Gilmore AM, Capone DL, Bastiana SEP, Jeffery DW. Authentication of the geographical origin of Australian Cabernet Sauvignon wines using spectrofluorometric and multi-element analyses with multivariate statistical modelling. Food Chemistry. 2020;335. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127592>
40. Solovyev PA, Fauhl-Hassek C, Riedl J, Esslinger S, Bontempo L, Camin F. NMR spectroscopy in wine authentication: An official control perspective. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2021;20(2):2040–2062. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12700>
41. Ivlev V, Vasil'ev V, Kalabin G, Kolesnov A, Zenina M, Anikina N, et al. New approach for wine authenticity screening by a cumulative ^1H and ^2H qNMR. BIO Web of Conferences. 2019;15. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191502022>
42. Crook AA, Zamora-Olivares D, Bhinderwala F, Woods J, Winkler M, Rivera S, et al. Combination of two analytical techniques improves wine classification by Vineyard, Region, and vintage. Food Chemistry. 2021;354. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129531>
43. Viskić M, Bandić LM, Korenika A-MJ, Jeromel A. NMR in the service of wine differentiation. Foods. 2021;10(1). <https://doi.org/10.3390/foods10010120>
44. Compendium of international methods of wine and must analysis [Internet]. [cited 2022 Oct 07]. Available from: <https://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis/compendium-of-international-methods-of-analysis-of-wines-and-musts>
45. Müller TM, Zhong Q, Fan S, Wang D, Fauhl-Hassek C. What's in a wine? – A spot check of the integrity of European wine sold in China based on anthocyanin composition, stable isotope and glycerol impurity analysis. Food Additives and Contaminants: Part A. 2021;38(8):1289–1300. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1916097>

46. Durante C, Bertacchini L, Cocchi M, Manzini D, Marchetti A, Rossi MC, *et al.* Development of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maps as targeted strategy to support wine quality. *Food Chemistry*. 2018;255:139–146. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.084>
47. Coldwell BC, Pérez NM, Vaca MC, Pankhurst MJ, Hernández PA, Rodríguez GVM, *et al.* Strontium isotope systematics of Tenerife wines (Canary Islands): Tracing provenance in ocean island terroir. *Beverages*. 2022;8(1). <https://doi.org/10.3390/beverages8010009>
48. Epova EN, Bérail S, Séby F, Vacchina V, Bareille G, Médina B, *et al.* Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*. 2019;294:35–45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>
49. Teixeira RJS, Gomes S, Malheiro V, Pereira L, Fernandes JR, Mendes-Ferreira A, *et al.* A multidisciplinary fingerprinting approach for authenticity and geographical traceability of Portuguese wines. *Foods*. 2021;10(5). <https://doi.org/10.3390/foods10051044>
50. Đurđić S, Stanković V, Ražić S, Mutić J. Is a lead isotope ratios in wine good marker for origin assessment? *Frontiers in Chemistry*. 2021;9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.746695>
51. Su Y, Zhao Y, Cui K, Wang F, Zhang J, Zhang A. Wine characterisation according to geographical origin using analysis of mineral elements and rainfall correlation of oxygen isotope values. *International Journal of Food Science and Technology*. 2021;57(1):552–565. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15236>
52. Wu H, Lin G, Tian L, Yan Z, Yi B, Bian X, *et al.* Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics. *Food Chemistry*. 2021;339. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127760>
53. Leder R, Petric IV, Jusup J, Banović M. Geographical discrimination of Croatian wines by stable isotope ratios and multielemental composition analysis. *Frontiers in Nutrition*. 2021;8. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.625613>
54. Lancellotti L, Sighinolfi S, Ulrici A, Maletti L, Durante C, Marchetti A, *et al.* Tracing geographical origin of Lambrusco PDO wines using isotope ratios of oxygen, boron, strontium, lead and their elemental concentration. *Current Research in Food Science*. 2021;4:807–814. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.11.001>
55. dos Santos CE, Debastiani R, Souza VS, Peretti DE, Jobim PFC, Yoneama ML, *et al.* 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. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9704>
56. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104377>
57. Blotvogel 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 Chemistry*. 2019;298. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125033>
58. Pérez-Álvarez EP, Garcías R, Barrulas P, Dias C, Cabrita MJ, Garde-Cerdán T. Classification of wines according to several factors by ICP-MS multi-element analysis. *Food Chemistry*. 2018;270:273–280. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.087>
59. Hopfer H, Nelson J, Collins TS, Heymann H, Ebeler SE. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chemistry*. 2015;172:486–496. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.113>
60. Obhodaš J, Valković V, Vinković A, Sudac D, Čanadija I, Pensa T, *et al.* X-ray fluorescence techniques for element abundance analysis in wine. *ACS Omega*. 2021;6(35):22643–22654. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02731>
61. Tanabe CK, Nelson J, Boulton RB, Ebeler SE, 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). <https://doi.org/10.3390/molecules25112552>
62. Hao X, Gao F, Wu H, Song Y, Zhang L, Li H, *et al.* From soil to grape and wine: Geographical variations in elemental profiles in different Chinese regions. *Foods*. 2021;10(12). <https://doi.org/10.3390/foods10123108>
63. 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.03.034>
64. Rodrigues NP, Rodrigues E, Celso PG, Kahmann A, Yamashita GH, Anzanello MJ, *et al.* Discrimination of sparkling wines samples according to the country of origin by ICP-OES coupled with multivariate analysis. *LWT*. 2020;131. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109760>
65. Yamashita GH, Anzanello MJ, Soares F, Rocha MK, Fogliatto FS, Rodrigues NP, *et al.* Hierarchical classification of sparkling wine samples according to the country of origin based on the most informative chemical elements. *Food Control*. 2019;106. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106737>

66. Lima MMM, Hernandez D, Yeh A, Reiter T, Runnebaum RC. Reproducibility of elemental profile across two vintages in Pinot noir wines from fourteen different vineyard sites. *Food Research International*. 2021;141. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.110045>
67. Grainger C, Yeh A, Byer S, Hjelmeland A, Lima MMM, Runnebaum RC. Vineyard site impact on the elemental composition of Pinot noir wines. *Food Chemistry*. 2020;334. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127386>
68. Orellana S, Johansen AM, Gazis C. Geographic classification of U.S. Washington State wines using elemental and water isotope composition. *Food Chemistry: X*. 2019;1. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2019.100007>
69. van der Linde G, Fischer JL, Coetzee PP. 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. <https://doi.org/10.21548/31-2-1411>
70. Moehring MJ, de Boves Harrington P. Analysis of wine and its use in tracing the origin of grape cultivation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2021;52(8):1901–1912. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1925082>
71. Geană E-I, Artem V, Apetrei C. Discrimination and classification of wines based on polypyrrole modified screen-printed carbon electrodes coupled with multivariate data analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2021;96. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103704>
72. Maltsev AS, Yusupov RA, Bakhteev SA. Overcoming absorption effects in the determination of light elements in beverages by total-reflection X-ray spectrometry. *X-Ray Spectrometry*. 2022;1–8. <https://doi.org/10.1002/xrs.3283>