

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Кубанский государственный университет»  
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

На правах рукописи



**АБАКУМОВ АЛЕКСЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ**

**УСТАНОВЛЕНИЕ СОРТОВОЙ И РЕГИОНАЛЬНОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ  
СОРТОВЫХ ВИН НА ОСНОВЕ ИХ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО «ОБРАЗА»**

**1.4.2 - Аналитическая химия (химические науки)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Темердашев З.А.

Краснодар  
2022

## СОДЕРЖАНИЕ

Список используемых сокращений.....	5
1 Аналитический обзор.....	10
1.1 Проблемы оценки качества вин.....	10
1.2 Химический состав и его влияние на качество вина.....	17
1.3.1 Летучий профиль вин .....	19
1.3.2 Нелетучий профиль вин .....	22
1.4 Методы определения химического состава вин .....	26
1.5 Формирование минерального состава вин .....	29
1.6 Влияние технологических стадий получения вин на формирование химического состава .....	32
1.6.1 Средства и способы стабилизации вин .....	33
1.6.1.1 Органические стабилизирующие материалы.....	35
1.6.1.2 Неорганические оклеивающие вещества.....	38
1.6.2 Применение бентонитовых глин в виноделии .....	40
1.7 Методы статистического моделирования в установлении качества и региональной принадлежности вин .....	44
1.8 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования ...	52
2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов.....	55
2.1 Объекты исследования и методы анализа .....	55
2.2 Материалы, реактивы и использованное оборудование .....	58
2.2.1 Приготовление многоэлементных градуировочных растворов для определения металлов в винах.....	61
2.2.2 Приготовление многоэлементных градуировочных растворов для определения металлов в бентонитовых глинах .....	62
2.2.3 Приготовление градуировочных растворов для определения микроэлементов в ацетатно-аммонийных вытяжках почв .....	65
2.2.3.1 Приготовление калибровочных растворов для определения макрокомпонентов в ацетатно-аммонийных вытяжках почв.....	66

2.2.4 Приготовление калибровочных растворов для определения металлов в ягодах винограда и ее частях после СВЧ- минерализации .....	67
2.3 Подготовка объектов исследования к анализу.....	68
2.3.1 Подготовка образцов виноматериалов и вин .....	68
2.3.2 Пробоподготовка образцов бентонитовых глин и почв при определении валового содержания элементов.....	69
2.3.3 Пробоподготовка образцов почв при определении кислоторастворимых форм элементов.....	69
2.3.4 Пробоподготовка образцов почв при определении подвижных форм элементов .....	70
2.3.5 Пробоподготовка образцов ягод винограда .....	70
2.4 Взаимосвязи между элементным составом в цепочке почва-виноград-вино .....	71
2.5 Установление сортовой принадлежности винограда по выявленным элементам-маркерам в ягоде и различных её составляющих частях .....	81
2.6.1 Хемометрическая оценка вклада металлов и летучих соединений в сенсорные свойства вин.....	93
2.7 Влияние стадии осветления вин различными бентонитовыми глинами на формирование их элементного «образа» .....	113
2.7.1 Физико-химические характеристики применяемых бентонитовых глин.....	113
2.7.2 Процедура осветления и стабилизации виноматериалов бентонитовыми глинами.....	121
2.7.3 Влияние вносимых бентонитовых глин на элементный состав вин .....	122
2.8 Установление сортовой и региональной принадлежности вин методами статистического анализа.....	140
2.8.1 Установление региональной и сортовой принадлежности красных и белых вин с использованием нейронных сетей .....	141

2.8.2 Идентификация сортовой и региональной принадлежности красных вин методами классификационного анализа.....	151
Заключение .....	162
Список использованных источников .....	164

## Список используемых сокращений

МОВВ – международная организаци виноградарства и виноделия

ПЧ – порог чувствительности

ГХ – газовая хроматография

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

РЗЭ – редкоземельные элементы

БТ – бентонитовая глина

РА – регрессионный анализ

ИНС – искусственные нейронные сети

ANOVA – дисперсионный анализ

МГК – метод главных компонент

PLS-R – частичная регрессия методом наименьших квадратов

ДА – дискриминантный анализ

КА – кластерный анализ

SIMCA – метод формального независимого моделирования аналогов классов

АС – аналитический сигнал

СКФНЦСВВ – Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия

## Введение

Минеральный состав является одним из основных показателей сортовой и региональной принадлежности вин. Взаимосвязи между минеральным составом вина, винограда и почвы с места произрастания винограда позволяют с высокой достоверностью установить сортовое и географическое происхождение вина за счет формирования элементного «образа», характерного для сорта винограда, возделанного на конкретной территории. Как инструмент идентификации географического происхождения минеральный состав вин используется практически во всех основных винодельческих странах мира. Элементный состав вина должен зависеть только от минерального состава почвы, винограда и климатических условий, а не технологии его производства, транспортировки или хранения. Однако взаимосвязь в цепочке почва-виноград-вино может нарушаться из-за того, что большую роль в формировании элементного состава вина играют технологические приемы при получении вин, например, их стабилизации и осветлении с использованием вспомогательных материалов для удаления избыточного количества компонентов, образующих помутнения различной природы.

Существующие на сегодняшний день методики определения качества вин требуют существенной актуализации, т.к. в большинстве случаев они направлены, в основном, на контроль безопасности и установление соответствия продукции своей товарной группе. Эти методики базируются на традиционных подходах оценки качества и не в полной мере дают представления о подлинности вин.

Вызывает несомненный научный и практический интерес со стороны исследователей, технологов, а также потребителей оценка качества вин по географическому признаку, включающая определение таких физико-химических показателей как содержание органических кислот, фенольных соединений, альдегидов, аминов, различных изотопов (водорода, углерода,

кислорода, стронция, свинца). Многие исследователи при идентификации сортовой и региональной принадлежности вин применяют подход, основанный на получении большого массива данных по элементному составу вин, винограда и почв, соответствующих области произрастания ягоды, и выявлении взаимосвязи между ними.

Для установления региональной и сортовой принадлежности вин должна быть выявлена корректная взаимосвязь в цепочке почва-виноград-вино с учетом способов выращивания винограда и условий производства вин.

**Цель диссертационной работы** – установление подходов по оценке качества, сортовой и региональной принадлежности вин по их компонентному составу и выявленной взаимосвязи между элементным составом вин в цепочке почва-виноград-вино с учетом способов и условий выращивания винограда.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

- выявление взаимосвязи между минеральным составом вина, винограда и почв, соответствующих территориям его произрастания, а также характером поступления металлов в систему почва-виноград;
- изучение распределения элементов в ягоде и составляющих фрагментах (кожица, косточки и мякоть) винограда и выявление элементов-маркеров его сортовой принадлежности;
- сравнительный анализ вклада металлов и летучих компонентов в сенсорные свойства вин;
- изучение осветления и стабилизации виноматериалов бентонитовыми глинами на элементный образ вин;
- оценить вклад определяющих сортовую принадлежность макро- и микроэлементов в элементный «образ» вин;
- выявление маркеров региональной и сортовой принадлежности вин по данным их многоэлементного состава и разработка вероятностно-статистических моделей оценки качества вин методами многомерного анализа данных.

**Научная новизна диссертационного исследования:**

Установлены критерии комплексной идентификации натуральности, качества, региональной и сортовой принадлежности виноградных вин по данным их многоэлементного состава.

Выявлены маркеры региональной и сортовой принадлежности белых и красных сухих вин, произведенных в Краснодарском крае, по данным многоэлементного анализа почв, ягод винограда и вин с мест произрастания.

Показана возможность идентификации вин и региона их произрастания по концентрациям в них микроэлементов методами статистического моделирования: дискриминантным анализом, деревьями классификации, а также нейронными сетями.

Изучено влияние осветления и стабилизации виноматериалов бентонитовыми глинами на элементный образ вин и оценен вклад макро- и микроэлементов в формировании их элементного образа.

**Практическая значимость.** По результатам элементного анализа предложены математические модели оценки качества вин, построены схемы идентификации географической, сортовой принадлежности и подлинности сухих вин, произведенных в Краснодарском крае. Разработаны программные продукты, автоматизирующие определение географической, сортовой принадлежности и подлинности сухих вин.

Выявлено влияние различных групп бентонитовых глин на формирование элементного состава красных виноматериалов, произведенных из сортов винограда Каберне Совиньон, Мерло и Молдова.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследований взаимосвязей элементов в цепочке почва-виноград-вино и характера поступления металлов в системе почва-виноград с учетом форм извлечения элементов из почв;
- распределение микро- и макроэлементов в ягоде винограда и составляющих ее фрагментах (кожица, косточки и мякоть);



- хеометрическая оценка вклада взаимодействия металлов и летучих компонентов в сенсорные свойства вин;
- влияние осветления и стабилизации виноматериалов бентонитовыми глинами различной природы на элементный состав вин;
- хеометрическая оценка вклада макро- и микроэлементов в элементный образ вин для установления их сортовой принадлежности;
- вероятностно-статистические модели по определению региональной и сортовой принадлежности красных и белых вин.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность результатов исследований обусловлена значительным объемом экспериментальных работ и репрезентативностью выборки анализируемого материала; использованием современных методов исследования – методов рентгенофазового анализа, атомной спектрометрии; применением аттестованных стандартных образцов и методов многомерного анализа данных; согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных данных; воспроизводимостью результатов и их непротиворечивостью известным данным из литературных источников.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы обсуждены на III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Туапсе, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), XI Всероссийской научной конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021 г.), IV Всероссийской конференции по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу (Краснодар, 2021 г.); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2021 г.).

Диссертационная работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 18-03-00059 и № 20-33-90046 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Проблемы оценки качества вин

Устойчивый рост объема производства и потребления вина наблюдается все последние годы, данный процесс тянет за собой увеличение изготовления фальсификатов винодельческой продукции [1, 2]. Популярность напитка и ценность аутентичных вин привели к увеличению на рынке доли некачественной и суррогатной продукции, которая по своим физико-химическим параметрам, как правило, соответствует установленным национальными стандартами нормам, регламентирующим качество вин. Поэтому в настоящее время очень сложно отличить качественный и подлинный напиток от фальсификата, и особенно, установить факт информационной фальсификации [3].

В Российской Федерации существует значительное количество нормативных документов, регламентирующих качество и определяющих требования к винодельческой продукции, но большинство из них устанавливают показатели безопасности продукции. Основные требования представлены в ГОСТ 32030-2013 «Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия» [4] и ГОСТ Р 55242-2012 «Вина защищенных географических указаний и вина защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия» [5]. Вместе с тем, введено и действует довольно большое число других нормативных документов [6-31], в которых приводятся и нормируются показатели, позволяющие более полно и точно оценить показатели качества вина (таблица 1).

Таблица 1 – Перечень действующей НТД на вина

Наименование НТД	Показатель
ГОСТ 13192-73 Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров [6]	Массовая концентрация инвертного сахара
ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов [7]	Массовая доля Pb, Cd, Zn, Cu, Fe
ГОСТ 31765-2012 Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза [8]	Массовая концентрация синтетических красителей, массовую доля основного красящего вещества в стандартном синтетическом красителе
ГОСТ 32000-2012 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации приведенного экстракта [9]	Массовая концентрация приведенного экстракта
ГОСТ 32001-2012 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации летучих кислот [10]	Массовая концентрация летучих кислот
ГОСТ 32095-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта [11]	Объемная доля этилового спирта
ГОСТ 32113-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Ферментативный метод определения массовой концентрации лимонной кислоты [12]	Массовая концентрация лимонной кислоты
ГОСТ 32115-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы [13]	Массовая концентрация свободного диоксида серы, массовая концентрация общего диоксида серы
ГОСТ 53954-2010 Продукция винодельческая. Идентификация. Метод определения массовой концентрации золы и щелочности золы [14]	Массовая концентрация золы, щелочность золы

Продолжение таблицы 1

ГОСТ Р 52841-2007 Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза [15]	Концентрация винной, яблочной, лимонной и молочной кислот, янтарной
ГОСТ Р 53193-2008 Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза [16]	Массовая концентрация кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей
ГОСТ Р 53971-2010 Продукция винодельческая. Определение массовой концентрации пестицидов группы триазолов методом капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией [17]	Массовых концентрация пестицидов группы триазолов - пенконазола, флутриафола, триадименола и тебуконазола
ГОСТ 32073-2013 Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции [18]	Массовой доля синтетических красителей
ГОСТ 32051-2013 Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа [19]	Органолептические показатели (прозрачность, вкус, цвет, аромат, гармония)
ГОСТ 32114-2013 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации титруемых кислот [20]	Массовая концентрация титруемых кислот
ГОСТ 51822-2001 Вина и виноматериалы. Газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта, массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот [21]	Содержание этанола, уксусной и пропионовой кислот
ГОСТ 32710-2014 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сулах [22]	Отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров
ГОСТ 13195-73 Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа [23]	Массовая концентрация Fe

Продолжение таблицы 1

ГОСТ Р 54740-2011. Продукция винодельческая. Метод определения сульфатов [24]	Массовая концентрация сульфатов
ГОСТ 12280-75 Вина, коньячные и плодовые спирты. Метод определения альдегидов [25]	Массовая концентрация альдегидов
ГОСТ 14138-2014 Продукция сырье для ее производства. Спектрофотометрический метод определения массовой концентрации высших спиртов [26]	Массовая концентрация высших спиртов
ГОСТ 32713-2014 Продукция сырье для ее производства. Идентификация. Ферментативный метод определения массовой концентрации D-яблочной кислоты-яблочной кислоты [27]	Массовая концентрация D-яблочной кислоты
ГОСТ 32081-2013 Продукция сырье для ее производства. Метод определения относительной плотности [28]	Относительная плотность
ГОСТ 13193-73 Вина, коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Методы определения летучих кислот [29]	Летучие кислоты
ГОСТ Р 51823-2001 Алкогольная сырье для ее производства. Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы [30]	Массовой концентрации: Cd, Pb, Zn, Cu, As, Hg, Fe и общего диоксида серы
ГОСТ Р 55518-2013 Продукция винодельческая. Определение состава растворенного диоксида углерода методом изотопного уравнивания [31]	Состав растворенного диоксида углерода

Несмотря на широкий перечень показателей качества вина, установленных в нормативно-технической документации, разрабатываются и совершенствуются альтернативные показатели и методы испытаний для оценки соответствия вин установленным требованиям. Основной причиной определения новых показателей и разработки методов испытаний является большое количество поступающей на рынок продукции, установить подлинность, качество и географическое происхождение которой не всегда

возможно существующими методами. Способы фальсификации не стоят на месте: помимо грубых (окрашивание и разбавление), появляются более сложные (галлизация, шаптализация, петиотизация, шеелизация, купажирование, добавление консервантов). Перечень основных показателей, характеризующих подлинность вин и способы их фальсификации, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели, характеризующие подлинность вин и виды их фальсификации

Показатель	Содержание	Вид фальсификации	Источник
Содержание золы	Белые вина 1,42-3,90 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 1,3-2,98 г/дм <sup>3</sup> . купажированные красные вина 0,23-0,47 г/дм <sup>3</sup>	Купажирование	[32-37]
Содержание глицерина	Белые вина 4,74-7,20 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 2,7-8,9 г/дм <sup>3</sup>	Шеелизация	[32, 36-41]
	Белые виноматериалы 4,0-6,9 г/дм <sup>3</sup> , красные – 7,5-11,7 г/дм <sup>3</sup>		
Щелочность	Белые вина 36,00-42,75 мг·экв/дм <sup>3</sup>	Шаптализация	[36, 37, 42]
Содержание винной кислоты	Подлинные вина 0,7-3,4 г/дм <sup>3</sup> , сомнительные 0-0,6 г/дм <sup>3</sup>	Разбавление, петиотизация	[36, 37, 43-47]
Содержание яблочной кислоты	Белые вина 0,40-2,87 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 0,06-0,64 г/дм <sup>3</sup>	Разбавление, «искусственные» вина	[36, 37, 46-48]
Содержание молочной кислоты	Белые вина 0,05-2,40 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 0,03-2,74 г/д <sup>3</sup>	Разбавление, «искусственные» вина	[36, 37, 47-50]
Содержание лимонной кислоты	Белые вина 0,1-0,5 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 0,03-0,60 г/дм <sup>3</sup>	Разбавление, «искусственные» вина	[37, 43,45-49]
Содержание янтарной кислоты	Белые вина 0,2-1,7 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 0,13-0,63 г/дм <sup>3</sup>	Разбавление, «искусственные» вина	[37, 44, 46-49]
Содержание аргинина	Белые вина 40-200 мг/дм <sup>3</sup> , красные вина 50-300 мг/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 51-53]
Содержание триптофана	Белые вина 3-30 мг/дм <sup>3</sup> , красные вина 3-50 мг/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 53, 54]

Продолжение таблицы 2

Содержание треонина	Белые вина 40-100 мг/дм <sup>3</sup> , красные вина 50-500 мг/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 51, 53]
Содержание пролина	Белые вина 0,3-1,0 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 0,6-2,0 г/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 51, 52, 55]
Содержание фенилаланина	Белые вина 1-8 мг/дм <sup>3</sup> , красные вина 1-10 мг/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 52- 54]
Содержание тирозина	Белые вина 5-20 мг/дм <sup>3</sup> , красные вина 5-30 мг/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 52- 54]
Содержание высших спиртов	Подлинные вина 0,61-2,5 г/дм <sup>3</sup> , сомнительные – 10-600 мг/дм <sup>3</sup>	Разбавление	[37, 43]
Содержание фенилэтилового спирта	Подлинные вина 5-23 мг/дм <sup>3</sup> , сомнительные – 0-4,5 мг/дм <sup>3</sup>	Разбавление, «искусственные вина»	[37,43, 56, 57]
Содержание альдегидов	Подлинные вина 3-100 мг/дм <sup>3</sup>	«Искусственные» вина	[37, 58]
Содержание полифенолов	Белые вина 0,24-0,42 г/дм <sup>3</sup> , красные вина 3,85-4,13 г/дм <sup>3</sup> ,	«Искусственные» вина	[59-62]
Содержание антоцианов	Красные вина 20,3-167,5 г/дм <sup>3</sup>	Окрашивание вина	[61, 63- 65]

Диапазоны значений показателей, характеризующих качество и подлинность вин, достаточно широки и могут отличаться для произведенных по отличающимся технологиям и на разных территориях, что приводит к усложнению процедуры их идентификации. Поэтому более достоверные данные можно получить при расчете отношений некоторых критериев. Международная организация виноградарства и виноделия (МОВВ) для получения более достоверных данных рекомендует применять следующие параметры оценки качества вин: отношение Блареза, отношение Росса, число Готье, показатель Фонзе-Диакона, отношение концентрации этилового спирта к приведенному экстракту [66]. Помимо перечисленных критериев существуют и другие соотношения между показателями [66]:

- отношение содержаний фурфурола и этил-2-фууроата [32];
- отношение содержаний этил-2-фууроата, 5-гидроксиметил-фурфурола и фурфурола [32];
- сумма содержаний яблочной и молочной кислот [46, 48];
- отношение содержаний винной и лимонной кислот [36];

- отношение содержаний винной и яблочной кислот [48];
- отношение содержаний глюкозы и фруктозы [48];
- отношение содержаний спирта и приведенного экстракта [48];
- отношение содержаний глицерина и бутандиола [48];
- отношение содержаний бутандиола и пропандиола [67];
- отношение интенсивности поглощения красных вин при длине волн 420/520 нм [67];
- отношение содержаний К и Na [43];
- отношение содержаний спирта и глицерина [43];
- отношение содержания глицерина к приведенному экстракту за вычетом винной, яблочной, молочной, лимонной и янтарной кислот [68];
- отношение общей минерализации к массовой концентрации К [68].

В Европейском союзе качественным винам принято присваивать товарные знаки, такие, как защищенное обозначение происхождения, обозначение места происхождения, защищенное географическое указание [69]. Вина с защищенным географическим указанием и защищенным наименованием места происхождения стали производить и в нашей стране. В России национальный стандарт ГОСТ Р 55242-2012 разделяет их на разные категории [5]. Большой интерес у потребителей и ценителей вызывает категория, в которую включены вина защищенных географических указаний и защищенных наименований места происхождения по месту производства, произведенные из винограда одного сорта, обладающие определенной вариабельностью относительно органолептических качеств, в частности вкусовых характеристик.

Одной из причин естественной вкусовой изменчивости вин является отличие в условиях произрастания винограда, из которого изготовлено вино – климатические условия, микроэлементный состав почвы, технология возделывания винограда [70-72]. С другой стороны, вина из винограда одного сорта обладают высокой изменчивостью вкусовых характеристик, которые



вызваны отличием мест произрастания винограда, технологией производства вина, сроком сбора винограда и т.д. [73]. Поэтому, в некоторых случаях, когда между винами из разных сортов винограда есть определенные органолептические сходства, например, цвет, терпкий, кислый вкус, целесообразным является применение метода контроля подлинности, реализуемого на распознавании вин как целого на основе анализа их «образов» [70, 74-78]. Данные «образы» отражают качественный и количественный составы содержащихся в напитке высших спиртов, эфиров, альдегидов, терпенов, составляющих букет вина, а также органических кислот, металлов, аминокислот, фенольных соединений, сахаров, сложных эфиров высших кислот, обеспечивающих его вкус [79-85].

Идентификацию вин при этом осуществляют путем получения, обработки и сравнения характеристических профилей (электрофоретических, хроматографических, элементных), а также спектров поглощения и/или эмиссии веществ в определенных диапазонах длин волн, соответствующих некоторому объекту с «нормой», с профилем веществ, присущему исследуемому вину [70, 79, 84, 85, 86-88]. Такой подход, благодаря специфичности получаемых профилей образцов, позволяет не только определять уровень качества вин и выявлять фальсификаты, а также идентифицировать вина, контролируемые по наименованию и происхождению [89-92].

## 1.2 Химический состав и его влияние на качество вина

Основную роль в формировании качества вин играет их химический состав. Состав вина весьма сложен и разнообразен, его формируют более 1000 органических и неорганических составляющих, постоянно взаимодействующих между собой [93]. Как правило, вино состоит из воды (86%), этанола (12%), глицерина, высших спиртов и полисахаридов (1%),

органических кислот (0,4%), полифенолов, таких, как антоцианы и дубильные вещества (0,1%), минералов, летучих соединений и других соединений (0,5%) (таблица 3) [84, 94-103].

Вода является основным компонентом винограда и вина. Она действует как среда химических реакций во время созревания винограда, брожения сусле и выдержки вина. Многие соединения, важные для вкуса и аромата вина, растворимы только в воде из-за ее уникальных межмолекулярных химических свойств [104]. Сахара являются основным субстратом для производства этанола в вине во время ферментации. Остаточные сахара от неполного брожения или несбраживаемые сахара добавляют винам сладости.

Таблица 3 – Основные химические компоненты в винах

Компонент	Содержание	Источник
Глицерин	4-10 г/дм <sup>3</sup>	94
Органические кислоты	До 6 г/дм <sup>3</sup>	94
Серосодержащие соединения: сульфит	10-80 мг/дм <sup>3</sup>	95, 96
Азотосодержащие соединения: аминокислоты, белки	От 300 до 1300 мг/дм <sup>3</sup>	97
Высшие спирты	300-600 мг/дм <sup>3</sup>	84, 98
Изоамиловый спирт	140-420 мг/дм <sup>3</sup>	84, 98
Мелаллы	1,5-3 г/дм <sup>3</sup>	94
Флавоноиды	до 100 мг/дм <sup>3</sup>	99, 100
Флаванолы	до 800 мг/дм <sup>3</sup>	99, 100
Антоцианы	до 700 мг/дм <sup>3</sup>	147,148
Конденсированные танины	1,2-3,3 г/дм <sup>3</sup>	99
Гидролизруемые танины	до 50 мг/дм <sup>3</sup>	99
Проантоцианидины	1,0 г/дм <sup>3</sup>	99
Гидроксibenзойные кислоты	до 500 мг/дм <sup>3</sup>	94
Галловая кислота	до 70 мг/дм <sup>3</sup>	100
Стильбены	1,0-2,7 мг/дм <sup>3</sup>	101-103
Гидрокситирозол	до 4 мг/дм <sup>3</sup>	100

В винограде основными сахарами являются гексозы: фруктоза и глюкоза, обычно встречающиеся в концентрациях 0,2-4,0 и 0,5-1,0 г/дм<sup>3</sup> соответственно [105]. Сахароза ферментативно расщепляется на фруктозу и глюкозу и обычно встречается в концентрациях до 0,2 г/дм<sup>3</sup>, что делает ее второстепенной и редкой составляющей вина [105]. Виноградные сахара обеспечивают метаболическую энергию первичным винным дрожжам, которые превращают первичные виноградные сахара в этанол и CO<sub>2</sub> [105]. Сахара также могут метаболизироваться в высшие спирты, альдегиды и сложные эфиры жирных кислот, которые придают вину аромат [106].

### 1.3.1 Летучий профиль вин

Летучий состав играет важную роль в формировании качества вина, поскольку он способствует возникновению вкусоароматических характеристик вина [107,108]. На сегодняшний день более 1000 летучих органических соединений различной полярности, летучести и в широких диапазонах концентраций (от нг/дм<sup>3</sup> до г/дм<sup>3</sup>) были идентифицированы в винах [109]. Появление одного соединения в концентрации выше его порога чувствительности (ПЧ) достаточно, чтобы обеспечить особый аромат. Тем не менее, аромат состоит из смеси нескольких сотен соединений (одорантов), которые могут вносить вклад в общий букет вина [107, 110, 111].

*Терпены* составляют химическое семейство, которое отвечает за фруктовый и цветочный аромат [112]. Уровни содержания терпенов, обнаруженных в винограде и вине, зависят от нескольких факторов, таких как сорт винограда, зрелость ягод винограда, географический регион и методы виноделия [113]. Терпены могут встречаться в виде углеводов ( $\alpha$ -терпенин), спиртов (линалоол), альдегидов (линалал), кетонов (геранилацетон) и/или сложных эфиров (геранилацетат) [111]. Терпенами с наибольшей интенсивностью запаха в вине являются линалоол,  $\alpha$ -терпинеол, гераниол и цитронеллол [114, 115]. Сесквитерпеновые соединения в винах

( $\alpha$ -кадиол,  $\gamma$ -эвдесмол, фарнезол, неролидол) обычно ассоциируются с древесными, пряными, сладкими, цветочными, мустовыми и свежими запахами [116].

*Летучие тиолы*, также называемые меркаптанами, обладают самым низким ПЧ (нг/дм<sup>3</sup>или ниже) и при высоких концентрациях могут приводить к ухудшению аромата вина. [108]. Наиболее распространенные летучие тиолы, обнаруженные в винах, включают 4-метил-4-сульфанилпентан-2-он, 3-сульфанилгексан-1-ол и 3-сульфанилгексилацетат [117].

*Спирты* представляют собой летучие органические вещества, образующиеся в результате декарбоксилирования/дезаминирования аминокислот (65%) и сахаров (35%) в энологических условиях [118]. Концентрация спиртов зависит от нескольких факторов, таких как штамм дрожжей, температура брожения, рН сусла, аэрация, а также сорт и зрелость ягод винограда [119]. Этиловый спирт – основной спирт, содержащийся в продуктах виноделия, его типичные концентрации колеблются в пределах 10-15 об.% [120]. Увеличение концентрации этанола обычно увеличивает восприятие горечи и сладости вин [121], снижает интенсивность других одорантов [122], подавляет рост микроорганизмов во время ферментации [123]. Концентрация остальных спиртов в вине колеблется от 300 до 600 мг/дм<sup>3</sup>, при этом содержание изоамилового спирта обычно составляет более 50% от общего [124]. Изоамиловый и фенилэтиловый спирты обладают самой высокой интенсивностью запаха, положительно влияя на аромат вина, придавая ему цветочные, медовые и фруктовые ноты [107].

*Эфиры* образуются за счет жизнедеятельности дрожжей во время брожения в качестве вторичных продуктов метаболизма, представляют собой одно из наиболее важных ферментативных ароматических соединений, влияющих на вкус [125]. Как правило, этиловые эфиры карбоновых кислот с короткой и средней длиной цепи (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) и ацетаты спиртов с короткой цепью (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>) обнаруживаются в вине в концентрациях, превышающих их ПЧ (несколько мкг/дм<sup>3</sup>) [126]. С органолептической точки зрения эти

ферментативные соединения способствуют получению вин с фруктовыми и/или цветочными ароматами. Наиболее важными эфирами для общего аромата вина являются этилацетат, изоамилацетат, этилгексаноат и 2-фенилэтилацетат [107]. Однако, если данные соединения присутствуют в высоких концентрациях, они могут перекрывать сортовые ароматы, уменьшая сложность вина [125].

*Кислоты* (от  $C_2$  до  $C_{12}$ ) образуются во время винного брожения, когда отсутствие кислорода сдерживает десатурацию дрожжей [127]. Концентрация кислот в вине колеблется от 500 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>, при этом уксусная кислота обычно составляет более 90 % летучих кислот. Уксусная кислота в высокой концентрации отвечает за уксусоподобный запах вина и оказывает отрицательное влияние при концентрации 0,7–1,1 г/дм<sup>3</sup> [128]. Помимо уксусной кислоты, винная, яблочная, лимонная, янтарная, капроновая, каприловая и каприновая кислоты являются одними из самых распространенных кислот в винах [129]. В высоких концентрациях эти кислоты связаны с прогорклым, сырным и уксусным запахом; однако, как правило, их содержание ниже ПЧ в вине [130].

*Карбонильные соединения* в вине представлены альдегидами и кетонами. Ацетальдегид (этаналь) является преобладающим альдегидом, содержащимся в вине, на долю которого приходится более 90 % всех альдегидов. При концентрации выше 100 мг/дм<sup>3</sup> ацетальдегид придает винам неприятный привкус [131]. Другие альдегиды, а именно ванилин, коричный альдегид и бензальдегид могут накапливаться в выдержанных винах из дуба, так как образуются в основном за счет продуктов деградации древесных лигнинов [132]. Кетоны образуются в результате окисления липидов и процесса ферментации, внося небольшой вклад в аромат вина из-за их высокого ПЧ [133]. Диацеталь при концентрации от 5 до 7 мг/дм<sup>3</sup>, придает неприятный привкус и маслянистый, молочный запах, тогда как в диапазоне концентраций от 1 до 4 мг/дм<sup>3</sup>, он может придать желаемый маслянистый или ирисочный аромат [132].

Основной источник *летучих фенолов* – их микробиологическая трансформация дрожжами из гидроксикоричных кислот вина [134]. Гигиенические условия в погребе и обработка бочек  $\text{SO}_2$  являются одними из параметров, принимаемых во внимание, чтобы избежать образования летучих фенолов, поскольку они связаны с обонятельными дефектами вина, когда превышают свои ПЧ [135, 136]. Однако при низкой концентрации присутствие летучих фенолов придает некоторым молодым красным винам особенный характер выдержки, передавая ароматные ноты специй, дыма и кожи [137].

### 1.3.2 Нелетучий профиль вин

Нелетучий профиль вин включает в себя различные химические группы, в том числе полифенолы, органические кислоты, аминокислоты и биогенные амины, металлы и другие компоненты. Их содержание в диапазоне от нескольких  $\text{нг/дм}^3$  до  $\text{г/дм}^3$  отвечает в основном за вкусовые характеристики вин [138], кроме того, нелетучая винная матрица влияет на интенсивность одорантов [139].

*Полифенолы* являются важными компонентами винограда и вина, влияя на органолептические свойства, такие как цвет, терпкость и горечь, а также участвуют в реакциях окисления, взаимодействии белков и процессах старения вина [140]. Флавоноиды являются наиболее важной группой полифенолов в винах. Семейство флавоноидов состоит из флаванолов, флавонолов, флаванолов, флавонолов, халконов, дубильных веществ и антоцианидинов [100]. Флаванолы, также известные как флаван-3-олы, в винах встречаются в виде катехина, эпикатехина, эпигаллокатехина и эпикатехин-3-О-галлата в мономерной форме и проантоцианидинов или негидролизуемых танинов в полимерной форме [99]. Флаванолы вносят вклад в цвет и органолептические характеристики, такие как терпкость и горечь вин [141, 142].

*Антоциановые пигменты*, состоящие из антоцианидинов и антоцианов, являются основными водорастворимыми пигментами, присутствующими в окрашенном винограде и красном вине. Наиболее распространенными обнаруженными основными антоцианами являются изомеры дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвинидина, которые существуют в гликозилированной и агликозилированной формах. Уровни антоцианидинов колеблются от 90 мг/дм<sup>3</sup> до 700 мг/дм<sup>3</sup> [143].

*Дубильные вещества* являются важным компонентом окислительно-восстановительных систем суслу и вина. Конденсация флавонолов приводит к образованию дубильных веществ, таких как эпикатехин и проантоцианидины. Уровни дубильных веществ увеличиваются во время выдержки и усиливают горечь и вяжущее ощущение – терпкость вин, что может происходить за счет полимеризации и взаимодействия с другими молекулами [144].

*Аминокислоты* представляют основную долю (25–30%) соединений азота в вине, являются важным источником азота при дрожжевом брожении и участвуют в формировании ароматических соединений [145]. Их профиль и концентрация в вине могут зависеть от нескольких факторов, таких как сорт винограда, климат, условия выращивания (в основном азотные удобрения) и методы виноделия (например, процесс выдержки) [145]. В винограде аминокислоты, такие как лейцин, валин, изолейцин и фенилаланин, являются предшественниками летучих соединений, тогда как другие аминокислоты, включая метионин, фенилаланин, тирозин и триптофан, могут быть преобразованы в  $\alpha$ -кетокислоты и метаболизированы в спирты и жирные кислоты в клетках дрожжей [146]. В зависимости от реакции аминокислоты могут образовывать в вине нежелательные соединения, такие как этилкарбамат, биогенные амины и карболины (из триптофана) [146]. Также было обнаружено, что аланин, пролин, глицин и аргинин связаны со «сладким» вкусом крабов и других морепродуктов [147].

Важную роль в формировании качества вина играет его *минеральный состав*. Например, К, Са, Mg и Р необходимы для роста и развития дрожжевых

клеток в процессе спиртового брожения формируемого виноградного напитка, а Fe, Cu, Si, Zn и Al принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на различных стадиях винификации [148, 149]. Кроме того, избыточное содержание некоторых минеральных веществ может негативно сказаться на органолептических свойствах вина: Al, Cu, Fe, Ni и Zn, способствуют образованию дымки и изменению цвета, поскольку они имеют тенденцию образовывать комплексы с антоцианами и дубильными веществами [150]. Cu вместе с Fe и Mn во время созревания и хранения вина образует стабильные комплексы с аминокислотами и полифенолами, что определяют характеристики выдержки, конечный аромат, вкус и даже цвет вина [151]. Высокое остаточное содержание Cu в вине вызывает повышенной скоростью окислительной порчи, что в итоге приводит к потемнению вина и к потере свежести и аромата, а также появлению конденсированных осадков и танинов [152]. Содержание ионов Cu(II) и Fe(III) выше 1,0 и 7,0 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно, может давать неприятный, вяжущий медный или железный привкус и быть ответственным за образование помутнения меди и железа, особенно при высоком содержании органических веществ или pH [153]. Помимо помутнения Cu и Fe, считается, что помутнение образуется при концентрациях Al выше 10 мг/дм<sup>3</sup> [154].

Также содержание металлов в винах имеет первостепенное значение в вопросах, связанных с аспектами здоровья потребителя [155]. Избыточные концентрации металлов могут негативно повлиять на здоровье потребителя и потребительские свойства продукта, поэтому их содержание в вине регулируются требованиями МОВВ или отдельных стран [151, 156-158] (таблица 4).

Минеральный состав является одним из основных инструментов при определении региональной принадлежности вин [88, 159-161]. Существующие взаимосвязи между минеральным составом винограда, почвы с места его произрастания и вина позволяют установить происхождение вина за счет формирования элементного «образа», характерного для сорта вина,



возделанного на конкретной территории. Выявление критериев региональной принадлежности вин основано на получении и анализе большого массива данных об анализируемых объектах с последующей его обработкой хемометрическими методами, позволяющими выявить скрытые взаимосвязи между компонентами вин [87, 162-164].

Таблица 4 – Предельно допустимые концентрации металлов в винах

Элемент	Содержание, мкг/дм <sup>3</sup>						
	МОВВ	Россия	Австралия	Германия	Италия	Бразилия	Хорватия
Ag	100	-	-	-	-	-	100
Al	-	-	-	8000	-	-	10000
As	200	200	100	100	-	-	200
B	80000	-	-	-	-	-	80000
Cd	10	30	50	10		200	10
Cu	1000	-	5000	5000	10000	-	1000
Fe	-	-	-	-	-	-	20000
Hg	-	5,0	-	-	-	-	-
Na	60000	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	100
Sb	-	-	-	-	-	-	200
Sn	-	-	-	-	-	-	1000
Pb	200	300	300	300	300	500	200
Ti	-	-	-	1000	-	-	-
Zn	5000	-	5000	5000	5000	-	5000

#### 1.4 Методы определения химического состава вин

Для установления подлинности вин и получения более глубоких представлений о химическом составе, изменениях, происходящих при их фальсификации, применяют методы определения минерального и изотопного составов вин, исследования спектральных характеристик напитка, определения фенольных и летучих соединений.

Наиболее простыми и экспрессными методами контроля качества вин являются методы исследования цветовых характеристик напитка спектрометрическими методами при разных длинах волн [165]. При этом спектрометрический анализ вин используется и при оценке возраста вин, в частности, по соотношениям коэффициентов поглощения в видимой части спектра на длинах волн 420 нм (максимум поглощения танинов) и 520 нм (максимум поглощения антоцианов), которые дают представление о сроках выдержки напитка [166].

Методы газовой хроматографии (ГХ) обеспечивают разделение и определение летучих и нелетучих (при условии их предварительной дериватизации или предварительным осуществлением их твердофазовой микроэкстракции) компонентов в винах [167]. Информативность результатов газохроматографических исследований виноматериалов расширяется при их комбинировании с другими методами физико-химического анализа [168]. Большой популярностью при анализе вин пользуется высокоэффективная жидкостная хроматография, которая в сочетании с различными методами детектирования является наиболее часто используемым методом количественного определения фенольных соединений, карбоновых кислот, красителей, углеводов, аминокислот и антоцианов в винах [169-171].

Ядерный магнитный резонанс успешно используется для анализа метаболитов вин таких как лейцин, изолейцин, валин, треонин, аланин, аргинин, глутамин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота, пролин, тирозин, сукцинат, ацетат, малат, тартарат, цитрат, глюкоза, фруктоза, сахароза, 2,3-бутандиол,

глицерин, 2-фенилэтанол, тригонеллин, цис/транс-кафтаровая кислота, цис/транс-кофеилмалат и цис/транс-кутаровая кислота [172, 173].

Определение содержания металлов в винах является обязательной процедурой контроля качества напитка [151, 152]. В первую очередь, речь идет об элементах, повышенное употребление которых может оказать токсическое воздействие на организм человека и даже привести к летальным последствиям (Fe, Cd, Pb, Cu, Fe, Zn, Sn, As, Hg, Co, Cr, Mn) [155]. В настоящее время для определения элементного состава виноматериалов и вин наибольшее предпочтение отдается спектрометрическим методам анализа, характеризующимся низкими пределами обнаружения, малым количеством влияющих на анализ помех, селективностью и возможностью анализа жидких проб [78, 87, 88, 159-164, 174].

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) за счет своей высокой чувствительности ( $10^{-4}$ – $10^{-9}$  мас.%) широко применяют при определении порядка 80 элементов в различных типах вин [7, 175-178]. Особенности анализа вин методами ААС является необходимость учета большого содержания К, действующего как буфер ионизации, а также других неорганических компонентов матрицы (сульфатов и фосфатов), мешающих атомизации и приводящих к существенному поглощению фона радикалами, что приводит к необходимости использования различных методов пробоподготовки, введения модификаторов или систем корректировки фона: дейтериевая лампа, зеемановская коррекция, межэлементная коррекция, математическая коррекция [178-180].

Другим методом элементного анализа алкогольных напитков является метод атомно-эмиссионной спектрометрии и индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Реализуемая в пламенном, электроискровом, электродуговом разрядах и с индуктивно-связанной плазмой, она всесторонне применяется для анализа виноматериалов и вин [87, 88, 163, 164]. Достоинствами атомно-эмиссионной спектрометрии с атомизацией пробы с помощью индуктивно связанной плазмы являются высокая стабильность плазменного разряда,

экспрессность измерения, простота градуирования, возможность проведения многоэлементного анализа, слаборазвитые матричные помехи, высокая чувствительность и воспроизводимость результатов ( $10^{-8}$ - $10^{-2}$  мас.%;  $S_r = 0,01-0,05$ ), что обуславливает большее его применение при элементном анализе вин [164]. Метод ИСП-АЭС, обладая широким диапазоном определяемых концентраций аналитов ( $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ - $100 \text{ мг/дм}^3$ ), позволяет одновременно определять, как микро- так и макроэлементы из одной пробы при одном вводе в анализатор, что значительно сокращает время детектирования [88, 163]. Кроме того, высокотемпературная плазма ( $7000$ - $10000 \text{ }^\circ\text{K}$ ) позволяет также использовать ИСП-АЭС в качестве метода плазменной деструкции разбавленных образцов вин с последующим количественным анализом, что значительно способствует сокращению времени всего анализа [181]. Данный подход анализа вин нашел отражение в резолюции МОВВ, предусматривающей определение K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Cu, Sr, Ba, Mn и Zn в винах после их предварительного разбавления [182].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) также является методом валового многоэлементного анализа. Сочетание преимуществ индуктивно-связанной плазмы и высокочувствительной системы детектирования ( $10^{-12}$ - $10^{-4}$  мас.%;  $S_r < 0,02-0,10$ ) делает данный метод более универсальным по сравнению с другими спектральными методами [174, 183]. Данный метод позволяет определять в винах их содержания лантоноидов, актиноидов, редкоземельных элементов, микро- и макроэлементов, а также их изотопов, что позволяет комплексно охарактеризовать минеральный состав напитка [87, 160, 174, 183-185].

Вместе с тем исследования вина с использованием методов масс-спектрометрии неизбежно сопровождаются наличием разнообразных интерференций (спектральных: изобарные наложения, ди- и полиномиальные наложения, и несектральных: матричные эффекты, появление объемного заряда и др.), снижающих метрологические характеристики метода [87,185]. Их исключение является наибольшей трудностью при масс-

спектрометрическом детектировании элементов, для этого прибегают к различным схемам понижения фона (разбавление, осаждение, концентрирование, разложение), методы изотопного разбавления, математической коррекции, применяют столкновительные и реакционные ячейки, используют внутренние стандарты, добавляют различные газы (азот, водород, метан и др.) в плазмообразующий или распыляющий газ [160, 184].

В дополнение к основным спектроскопическим и хроматографическим методам, для установления полной картины химического состава вина применяют ионную хроматографию для определения сульфитов [95], капиллярный электрофорез применяется для определения аминокислот [186], электрохимические методы используются для измерения общего содержания фенолов и антиоксидантной активности красных вин [187]. Гель-проникающую хроматографию использовали для определения некоторых полимерных антоцианов, фенольных кислот, флавоноидов и углеводов/полисахаридов в винах [188]. Электронные устройства, такие как электронный нос и язык, использовали для обнаружения фенольных соединений в винах [189, 190]. Основным преимуществом такого электронного оборудования является быстрота, отказ от использования органических растворителей.

### 1.5 Формирование минерального состава вин

Минеральный состав вина, которое является напитком, получаемым полным или частичным спиртовым брожением сока винограда, содержит практически те же элементы, что и виноград, но в различном соотношении [71, 72, 191]. Разнообразие химического состава вин главным образом определяется сортом винограда и технической зрелостью ягод [192], а также

эффектом терруара [72]. Данный эффект представляет собой совокупность влияний, включающих климат, ландшафт (уклон, высота над уровнем моря, экспозицию, биологическую и физическую среду), почву и геологию [72, 193].

Погодные условия, как и уровень углекислого газа, в значительной мере формируют элементный состав винограда и, как следствие, качество вина. Более низкие, чем обычно, температуры приводят к неполному созреванию ягод, а вино характеризуется высокой кислотностью, низким содержанием сахара и незрелыми вкусами [194]. Напротив, из-за более высоких, чем обычно, температур ягоды винограда перезревают, а получаемое из них вино отличается низким содержанием кислот (особенно яблочной кислоты), антоцианов и метоксипиразинов, высоким содержанием сахара [194].

Почва обеспечивает лозу питательными веществами и водой, кроме того, структура почвы оказывает большое влияние на развитие виноградной лозы и, следовательно, на характеристики вина [195]. На самом деле характеристики почвы могут помочь объяснить различия в качестве вина даже в пределах одного и того же региона или климатической классификации [159, 163, 164]. Для нормальной жизнедеятельности винограда необходимы такие элементы, как N, P, K, Ca, Fe, Mg и S и ряд микроэлементов (B, Cu, Mn, Co, Zn, Mo и др.), которые поглощаются из почвы корневой системой растения в виде легкорастворимых соединений и осуществляют обмен веществ в нем [196]. Азот способствует повышению урожайности, при его недостатке ослабляется рост вегетативных органов, а при избытке в почве усиливается рост вегетативных органов, тем самым полученный винный напиток приобретает худшие сенсорные свойства и склонен к помутнениям [195]. Наличие P в почве сокращает вегетационный период, ускоряя созревание виноградных ягод, и играет большую роль в развитии органов плодоношения [196]. Обеспечивая рост виноградного растения, K и Ca входят в состав клеток всех его органов и способствуют мощному развитию, как корневой, так и верхушечной систем [197]. Достаточное содержание K, Ca, Zn в почве делает виноград устойчивым к различным неблагоприятным погодным условиям и грибным болезням,

помогает раннему созреванию виноградных ягод, а недостаток повышает кислотность и снижает сахаристость сока [197].

Агротехнические приемы, такие как удаление листьев, системы подготовки кроны, внекорневая подкормка, орошение, опрыскивание экзогенными соединениями и прореживание гроздей, также оказывают влияние на формирование химического состава вина [198-201]. Одним из наиболее важных методов виноградарства для увеличения количества солнечного света, попадающего на гроздь, является удаление листьев вокруг ягодной зоны. Данный прием предотвращает гниение винограда и усиливает его ароматические свойства [198]. Широко распространенной агрономической практикой во всем мире является внекорневая подкормка винограда. Вносимые серные и азотные внекорневые подкормки увеличивают содержание тиолов в ягодах, что в свою очередь улучшает качество аромата вина после ферментации [199, 200]. Калийные удобрения снижают кислотность винограда, увеличивают экстрактивность вин, улучшая их качество. Внекорневые подкормки винограда фосфорно-калийными удобрениями способствуют повышению аромата мускатных сортов и усилению окраски красных сортов вин [201].

Не мало важным аспектом в формировании химического состава вина является и технологическая схема переработки винограда [202]. При производстве вина по белому способу происходит быстрое отделение сусла от мезги и последующее сбразивание сусла; по красному способу – сбразивание происходит в присутствии мезги [203]. За счет того, что концентрации элементов в различных частях ягоды винограда различны (таблица 5), элементный состав вина также будет зависеть от схемы переработки винограда [203].

Таблица 5 – Содержание основных элементов в различных частях ягоды винограда

Элемент	Единица измерения	Концентрация		
		Кожица	Косточки	Мякоть
Ag	мг/кг	0,069	0,024	0,101
Al	мг/кг	31,5	1,84	29,1
Ba	мг/кг	17,7	32,7	19,6
Ca	г/кг	7,66	24,7	10,0
Cd	мг/кг	0,0054	0,0037	0,0071
Ce	мг/кг	0,110	0,0026	0,056
Cs	мг/кг	0,461	0,135	1,011
Cu	мг/кг	44,3	30,8	61,5
Fe	мг/кг	88,7	95,3	94,9
K	г/кг	155	19,5	174
Li	мг/кг	0,028	0,002	0,071
Mg	г/кг	3,12	5,79	12,2
Mn	мг/кг	61,5	98,1	62,5
Na	мг/кг	37,2	12,0	210
Rb	мг/кг	71,9	21,49	136
Zn	мг/кг	20,8	40,9	12,28

### 1.6 Влияние технологических стадий получения вин на формирование химического состава

В идеальном случае, химический состав вина должен зависеть только от минерального состава почвы и винограда, а не способов и условий выращивания винограда (применение различных видов удобрений и загрязнение воздуха окружающей среды), технологии его производства,



транспортировки или хранения. Однако, взаимосвязь в цепочке почва-виноград-вино часто нарушается в процессе винификации [204-208].

### 1.6.1 Средства и способы стабилизации вин

Для обеспечения стабильной прозрачности и устойчивости вин к помутнениям используются различные технологические приемы и специальные вещества, которые при введении в виноматериал вступают во взаимодействие с компонентами вина, выводя нестойкие соединения в осадок и препятствуя возникновению помутнения [205]. Для придания винам стабильности и прозрачности их подвергают различным видам обработки: физическим, физико-химическим, химическим, биохимическим [209, 210].

К физическим способам относятся центрифугирование, фильтрация, термическая обработка. Самым простым и экономичным способом осветления является естественное отстаивание или самопроизвольное осаждение, при котором частицы, вызывающие помутнение, оседают на дно вина под действием силы тяжести [211]. Однако, данный метод требует большого количества времени, и некоторые частицы с плохими характеристиками осаждения могут не оседать.

Фильтрация является важным процессом сепарации для достижения требуемой прозрачности и микробной стабилизации вин. При фильтрации взвешенные твердые частицы отделяются от жидкости путем введения пористой среды в поток жидкости, через который может проходить жидкость, но твердые частицы (или, по крайней мере, часть твердых частиц) остаются [211]. Важными характеристиками фильтрующих сред являются их пористость, которая представляет собой процентную долю пустого пространства в пористой структуре по отношению к общему объему, и их проницаемость, которая представляет собой способность среды пропускать

жидкости с более или менее высокими скоростями. Тем не менее, применение данного метода разделения иногда ограничивается засорением поверхностей фильтра, пропускной способностью, эффективностью, стоимостью и практичностью [212].

Цель центрифугирования ускорить процесс осаждения за счет очень быстрого вращения вокруг оси. Это быстрый метод удаления осадка и получения чистых, стабильных и готовых к употреблению вин, однако эта система ограничена объемной емкостью и большими инвестиционными затратами [211]. Кроме того, полной прозрачности на центрифугах добиться очень сложно, поэтому для окончательного осветления после центрифугирования приходится применять еще раз фильтрацию [213].

Еще одним способом стабилизации вин является обработка холодом [209]. Чтобы обеспечить зародышеобразование и рост кристаллов вина быстро охлаждают до температуры, близкой к точке замерзания и хранят в изолированном резервуаре в течение одной недели при перемешивании [214]. Быстрое снижение температуры, обеспечиваемое соответствующими теплообменниками, и постоянное перемешивание вина необходимы для эффективности обработки. Термический удар способствует зарождению и образованию многочисленных зародышей, что увеличивает поверхность интеграции. Наряду с перемешиванием это увеличивает скорость роста кристаллов. После обработки холодом вино фильтруют (изолированный фильтр) для удаления кристаллов и доводят до положительных температур [215]. Продолжительность лечения зависит от уровня перенасыщения, а стабилизация оценивается тестами стабильности. Преимущества обработки холодной стабилизацией заключаются в том, что они являются хорошо отработанными методами на винодельнях и могут также способствовать стабилизации вина в отношении осаждения коллоидных красящих веществ. Однако этот последний пункт сильно зависит от продолжительности лечения, и коллоидная стабилизация менее эффективна при выборе контактного

метода. Их недостатками являются энергозатратность и необходимость дополнительной фильтрации [213-215].

Химическая обработка проводится с целью удаления из вина избыточного содержания металлов (Fe и Cu) с помощью желтой кровяной соли, трилона-Б и фитина [216]. Применение биохимического способа заключается в применении ферментных препаратов [217].

Физико-химический метод осветления и стабилизации вин (оклейка) – это процесс, используемый для модуляции и защиты органолептических свойств вин и обеспечения их физико-химической стабильности за счет предотвращения образования помутнений и отложений [218-232]. В отличие от фильтрации и осаждения, которые удаляют в основном твердые частицы, оклейка также может удалять некоторые растворимые вещества, включая ароматические компоненты, красящие вещества и полимеризованные танины в вине [149, 204-208].

#### 1.6.1.1 Органические стабилизирующие материалы

В качестве оклеивающих агентов в виноделии используют неорганические (бентонит, каолинит (обычно называемый каолином), перлит, цеолит, диатомит, древесный уголь и др.) и органические материалы (желатин, рыбий жир, казеин; растительные белки: пшеничный глютен, соя, люпин и др.), а также синтетические полимеры: поливинилполипирролидон, диоксид кремния (кизельзоль) [149, 204-208, 218-232].

При осветлении вин желательно ограничиваться внесением только оклеивающих веществ, так как при этом химический состав вин меньше всего меняется [213]. Однако случается, что оклеивающие вещества, внесенные в вино, вследствие малого содержания в нем танина и других связывающих веществ, коагулируют только частично, а оставшиеся оклеивающие вещества

оказывают вредное влияние на дальнейшую выдержку вина. Роль танина, имеющегося в вине, а также добавляемого часто при оклейке, заключается в переводе гидрофильных в гидрофобные коллоиды [233]. Если в синтетическую среду, сходную по составу с вином, но без минеральных солей, вводить белковые вещества (желатин, рыбий клей) и танины, то явления, сходные с оклейкой (хлопьеобразования и т. п.) не происходят. Раствор остается прозрачным или слегка мутнеет. Если добавить в этот раствор соли натрия, кальция или магния в той же концентрации, в которой они находятся в вине, наступит быстрое помутнение, которое будет прогрессивно увеличиваться. Однако осветление будет происходить очень медленно. Повышение температуры еще более замедляет данный процесс [233].

Желатин широко используется в виноделии для осветления сусла, виноматериалов и стабилизации приготовленных из них вин [210]. В основном, его используют для предотвращения обратимых коллоидных помутнений. Кроме того, оклейка желатином дает хорошие результаты при исправлении грубых материалов с большим содержанием фенольных соединений, связанных с чрезмерной горечью и терпкостью. Желатин удаляет небольшие пороки запаха, вкуса и окраски [222]. При помощи желатина может быть исправлена окраска темноокрашенных, слегка побуревших или потемневших вин, устранены легкие, слабовыраженные привкусы дерева, бочки, дрожжей, плесени, выжимки и некоторые другие пороки [221]. Из белковых осветлителей желатин является наиболее агрессивным и может легко привести к чрезмерному осветлению и обесцвечиванию. Поскольку желатин предпочтительно связывается с более крупными молекулами, он оказывает более сильное влияние на цвет и снижение содержания танинов в старых винах, так как они содержат больший процент крупных полифенолов [223]. Желатин иногда используется, чтобы удалить резкость и цвет прессованного сока перед ферментацией. Ввиду того факта, что желатин является растворимым в вине и нестабильным при нагревании белком,

остаточный белок может оставаться в вине, если используется чрезмерное количество, что может увеличить риск появления белковой мути в вине [221].

Альбумин и казеин – белки, выделенные из пищевых продуктов (молока, яиц). Для обработки виноматериалов в России альбумин применяется редко, за рубежом его используют для оклейки красных вин [234]. Раствор яичных белков можно использовать для удаления фенольных соединений, связанных с резкой терпкостью в красных винах, поскольку белок связывается с более крупным полимерным материалом в вине. Осветление приводит к смягчению и улучшению эластичности вина. Его часто проводят, когда вино находится в бочке или перед розливом в бутылки [234]. Казеин представляет собой положительно заряженный белок, который флокулирует в кислой среде вина и механически удаляет взвешенные вещества по мере отстаивания [235]. Казеин также используется для удаления нежелательных запахов и уменьшения цвета белых вин [236]. Недостатками осветления и стабилизации альбумином и казеином является то, что это дорогая операция, к ней прибегают в редких случаях, когда необходимо осветлить небольшое количество ценных красных вин [237]. Также сложности приготовления раствора казеина и сама процедура оклейка им представляет неудобство в том, что в вино приходится взбалтывать более энергично, чем при каком-либо другом осветлителе. Без такого взбалтывания казеин под влиянием танина и кислот вина дает очень рыхлые хлопья, которые долго держатся во взвешенном состоянии, что очень замедляет осветление [237].

В последнее время в виноделии стали широко использоваться белки растительного происхождения (получены из пшеницы, риса, гороха, люпина и кукурузы) [206]. Отмечается, что растительные белки так же эффективны при оклейке, как и желатин, причем каждый растительный белок по-разному влияет на некоторые специфические характеристики вина. По сравнению с желатином осветление молодых вин растительными белками оказывает меньшее влияние на ароматические соединения брожения [206]. Кроме того,

растительные белки одобрены МОВВ в качестве осветляющих веществ для вина [238].

Одним из основных направлений исследований касается получения осветлителей из материалов, которые естественным образом присутствуют в винограде, вине или дрожжах [239, 240]. Перспективным продуктом в этой категории являются виноградные косточки [206]. Полученные в процессе винификации, виноградные косточки представляют собой побочный продукт процесса виноделия, который часто используется в пищевой промышленности для получения пищевого масла [241]. В результате этого промышленного процесса получается сухой остаток (мука из виноградных косточек), состоящий в основном из клетчатки, фенольных соединений, полисахаридов и белков [242]. Быстрая и недорогая процедура экстракции и очистки позволяет получить экстракт, богатый белками и пригодный для осветления вина. Виноградные косточки показали хорошие результаты для разных винных стилей [206]. В целом, использование виноградных косточек при оклейке оказывает положительное влияние на мутность вина, цвет, устойчивость к окислению и улучшение органолептических свойств [241, 242].

#### 1.6.1.2 Неорганические оклеивающие вещества

Древесный уголь применяют в винодельческой практике исключительно для обесцвечивания вина и удаления из него посторонних запахов и неприятных привкусов [243]. Он очень резко действует на вино, сильно понижая его качества. Уголь, обладая высокой адсорбирующей способностью, помимо обесцвечивания, отнимает у вина букет и вкус [244]. Поэтому для нормальных здоровых вин он не применяется. Уголь необходим лишь в тех случаях, когда хотят исправить какой-либо порок вина: неприятный привкус, посторонний запах [245].

В последнее время для осаждения белков в вине применяют разные полимерные формы кремниевой кислоты – силикагель, который представляет собою твердую кремниевую кислоту [204]. Силикагель практически не растворяется в вине, не набухает и легко отделяется в процессе фильтрования смеси [204]. Кроме адсорбции термолабильных белков, силикагель способствует снижению мышиного тона в винах [204]. В роли осветляющих и стабилизирующих средств против белковых помутнений используют также водную дисперсию коллоидного кремнезема (кизельзоль) вместе с желатином. В данном случае кремнезем заменяет танин [246].

Для повышения коллоидной стойкости ягодных соков и вин применяют также цеолиты [247]. Цеолит – природный алюмосиликат, структура которого имеет тетраэдрическую форму, в основаниях которой расположены ионы алюминия и кремния [208]. Цеолит имеет большое количество мелких пор, и удаление компонентов помутнений происходит за счет сорбции. Природный цеолит является достаточно эффективным более дешевым заменителем искусственного и некоторых естественных минеральных соединений типа мела, каолина, диатомита [208]. В винодельческих технологических процессах, где применение синтетических цеолитов не выгодно, большое значение приобретает использование этих природных материалов в связи с охраной окружающей среды и их дешевизны [208].

Поливинилполипирролидон представляет собой высокомолекулярный осветляющий агент, состоящий из сшитых мономеров поливинилпирролидона [236]. По существу, он образует комплексы с фенольными и полифенольными компонентами вина путем адсорбции [248] и удаляет горькие соединения и предшественники потемнения как в красных, так и в белых винах. Поливинилполипирролидон часто используется при производстве розовых вин, поскольку он может модулировать интенсивность и оттенок розового цвета и предотвращать некоторую органолептическую деграцию [249]. Поливинилполипирролидон также используется для устранения запахов,

описываемых как грибной, заплесневелый, камфорный или землистый из-за присутствия геосмина и охратоксина А [236].

### 1.6.2 Применение бентонитовых глин в виноделии

На основании представленных данных можно сделать вывод о существовании богатого арсенала средств для повышения стойкости виноматериалов. Выбор их зависит от целого ряда факторов: типа вина, его химического состава, природы и количества нестойких, вызывающих помутнение веществ в вине (таблица 6) [213, 250]. Зачастую различные средства применяют в сочетании друг с другом, и при правильном использовании получается дополнительный положительный эффект [251].

Таблица 6 – Сравнение осветлителей и их различных возможностей\*

<b>Удаление цвета</b>	<b>Удаление танина</b>	<b>Чрезмерное осветление</b>	<b>Прозрачность и стабильность</b>
Активированный уголь	Желатин	Активированный уголь	Бентонит
Желатин	Яичный белок	Желатин	Активированный уголь
Казеин	Рыбий клей	Яичный белок	Рыбий клей
Яичный белок	Казеин	Рыбий клей	Казеин
Рыбий клей	Бентонит	Казеин	Желатин
Бентонит	Активированный уголь	Бентонит	Яичный белок

\*Наиболее эффективен в верхней части каждой колонки, а наименее эффективен в нижней

На данный момент наибольшее применение в виноделии для повышения стойкости виноматериалов нашли бентонитовые глины (БТ) [205, 209, 213, 214, 222, 224, 232]. В отличие от многих представленных выше материалов БТ



имеют низкую себестоимость, широко распространены, выпускаются в промышленных масштабах, экологически чистые, не требуют многостадийной обработки, просты в применении, обладают высокой емкостью катионного обмена, нетоксичны [214]. БТ представляет собой алюмосиликат, состоящий преимущественно из слоистого минерала монтмориллонита и бейделита. Монтмориллонит состоит из оксидов кремния и алюминия в соотношении 4:1. В пищевой промышленности используют натриевые и кальциевые БТ [214]. Свойства их несколько различаются: натриевые БТ набухают, многократно увеличивая объем, кальциевые несколько меньше [213]. От степени набухания зависит эффективность процесса осветления – чем выше степень набухания БТ, тем эффективнее осветление [219].

Однако оклейка может привести к органолептическим изменениям, влияющим на вкус и аромат вин [252]. Было показано, что удаление полифенолов или белков путем оклейки и осаждения приводит к изменениям вкусового баланса [253]. Следовательно, ароматические соединения могут уменьшаться за счет прямой адсорбции ароматических молекул на оклейщике или за счет взаимодействия ароматических соединений с макромолекулами винограда, удаление которых во время оклейки может способствовать снижению восприятия аромата [228]. Кроме того, необходимо учитывать, что распределение летучих соединений между жидкой и газовой фазами определяется летучестью и растворимостью ароматических соединений, свойствами, на которые, вероятно, будут влиять другие компоненты вина, такие как полисахариды, белки и полифенолы [254]. Таким образом, процессы, влияющие на агрегацию полифенолов, также могут привести к значительной потере аромата. Изменения в летучем составе вина могут быть положительными или отрицательными, в зависимости от вовлеченного соединения, приводя к более мягкому и уравновешенному вину или, наоборот, к менее ароматному вину [253]. Такие результаты во многом зависят от того,

как воздействуют на летучие соединения [255]. Оклеяка может изменить профиль аромата вина за счет связывания не только свободных, но и связанных ароматических соединений [253,255]. Степень взаимодействия между осветлителями и связанными ароматическими соединениями также зависит от вышеупомянутых факторов, таких как физико-химические характеристики осветлителя, химическая природа соединения и возможное взаимодействие летучих веществ с другими макромолекулами, ранее связанными осветлителем. [255].

Кроме изменения содержания ароматических соединений обработка виноматериалов БТ приводит к статистически значимому изменению концентраций большинства элементов (таблица 7). В результате технологических обработок наблюдается снижение концентраций К, Cu, Zn и Rb, с другой стороны, происходит увеличение концентраций микроэлементов. Также отмечается, что во многих виноматериалах, полученных с различных территорий, редкоземельные элементы отсутствуют или их концентрации весьма малы, однако при обработке этих виноматериалах БТ происходит существенное повышение в них концентраций редкоземельных элементов.

Таблица 7 – Влияние обработки БТ на элементный состав вин

Тип вина	Страна происхождения БТ	Изменения концентраций элементов	Метод определения	Источник
Белое вино	Италия	Уменьшение содержания: Ce, Cu, Fe, La, Sb, U, V, Y, K, Rb, Zn Увеличение содержания: Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cs, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pr, Sn, Sr, Tl не изменяется содержание: Pb	ИСП-АЭС ИСП-МС	149

Продолжение таблицы 7

Белое и красное вино	Италия, Германия	РЗЭ в осветленных красных образцах вин увеличились в 1,2-1,5 раза, в белых – 1,3-3 раза	ИСП-МС	231
Красное вино	Португалия	Уменьшение содержания: В, К, Cu, Zn и Rb Увеличение содержания: Li, Be, Na, Mg, Al, Ca, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Tl, Bi и W-	ААС ИСП-МС	205
Белое и красное вино	Италия, Германия	РЗЭ в осветленных красных образцах вин увеличились в 1,1-1,5 раза, в белых – 1,1-8,3 раза	ИСП-МС	232
Белое и красное вино	Молдавия	Уменьшение содержания: Fe, Ca, Mg, Na, K, Cu в белых и красных виноматериалах	ААС	251
Белое вино	Германия	Уменьшение содержания: Li, Be, В, Mg, V, Cu, Ga, Ba, La Увеличение содержания: Al, Ca, Sc, Ti, Rb, Sr, Zr, Nb, Ce, Yb, Hf, Pb, U не изменяется содержание: Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Y, Mo, Cs, Nd, Eu, Ho	ИСП-МС	184
Белое вино	Венгрия, Италия	РЗЭ в осветленных белых образцах вин увеличились в 1,8-16 раз	ИСП-МС	185
Белое и красное вино	США, Франция	Уменьшение содержания: Rb Увеличение содержания: Li, Na, Si, P, S, Ca, Ga, Mn, Sr, Mo, Ba, Pb не изменяется содержание: В, Mg, K, Co, Ni	ИСП-АЭС ИСП-МС	219

## 1.7 Методы статистического моделирования в установлении качества и региональной принадлежности вин

Основным способом оценки качества вин является сенсорная оценка, проводимая специально подготовленными профессиональными экспертами [256-258]. Объяснение этого очевидно – сенсорные свойства вин являются основной характеристикой, которая напрямую влияет на предпочтения потребителей [259, 260]. Требования к качеству продукции с точки зрения потребительских характеристик обеспечивается проведением дегустационной оценки, требования к которой установлены ГОСТ 32051-2013 Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа [19].

Сенсорная оценка качества вин включает в себя определение внешнего вида, аромата (букета), вкуса и типичности, и выражается как числовая оценка вина в баллах, выставляемая, обычно, по одномерной шкале. Наибольшее применение в винодельческой практике нашли такие шкалы как стобалльная шкала Паркера, двадцатибалльная шкала Робинсон и двадцатибалльная шкала Эмерейна [89, 256, 257]. Общий балл определялся по сумме произведений единичных оценок на их коэффициенты весомости. Для консолидированной оценки вин вычисляется среднеарифметическое значение представленных оценок. Для повышения точности конечного результата сильно различающиеся оценки исключаются, считая их промахами. Из оставшегося количества оценок повторно рассчитывают среднеарифметическое значение, которое является окончательной балльной оценкой анализируемой пробы.

Несмотря на наличие большого количества публикаций, регламентирующих сенсорную оценку вин [89, 256-258, 261, 262], экспертные методы установления качества обладают определенными недостатками. На результаты сенсорной оценки вин влияют состав экспертов, их количество, физиологические особенности на момент экспертизы, субъективизм в восприятии органолептических свойств вин, несбалансированность вин и т.д.

В последнее время для расширения возможностей специалистов по установлению взаимосвязи сенсорных свойств с химическим составом винограда и вин применяют современные методы аналитической химии (газовая хроматография-масс-спектрометрия, хроматография с пламенно-ионизационным детектированием, количественная хроматография-ольфактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ядерный магнитный резонанс) в сочетании с методами статистического моделирования: описательные статистики, дисперсионный анализ, метод главных компонент, кластерный, позиционный и регрессионный анализ, метод формального независимого моделирования аналогов классов, частичная регрессия методом наименьших квадратов, машинное обучение, метод случайного леса, деревья классификации, нейронные сети, нечеткую логику, интеллектуальный анализ данных [261, 263-275]. При этом применяют весьма разнообразный инструментарий – от статистических пакетов SPSS, STATISTICA, SAS, STATA и др. до современных средств анализа данных – среды программирования R [267, 270, 276].

Методы статистического анализа данных находят широкое применение в исследованиях качества вин (таблица 8). Чаще всего их используют для обработки результатов органолептических свойств вин [79-81, 277-280], дифференциации вин по зонам выращивания винограда [79-81, 89-92, 262, 277-281], оценки влияния химического состава вин и винограда на их качество [91, 282, 283], установления корреляции между временем сбора урожая и составом вина [284-286], оптимизации состава купажного вина [287-291] и т. д.

Таблица 8 – Основные способы определения критериев качества вин с использованием статистических методов

Тип вина (его место происхождения)	Определяемые характеристики	Метод обработки данных	Критерии качества вин	Источник
Красные и белые вина (Португалия)	Винная, уксусная, лимонная кислоты, остаточный сахар, хлориды, диоксид серы, плотность, рН, сульфаты, этанол	РА, ИНС	Влияние изучаемых показателей на сенсорное восприятие вин	79
Красные вина (Испания)	Этанол, танин	ANOVA	Влияние изучаемых показателей на сенсорное восприятие вин	80
Красные вина (Испания)	Этанол, рН, винная кислота, общее содержание полифенолов	МГК	Влияние изучаемых показателей на сенсорное восприятие вин	81
Красные вина (Австралия)	Этанол, рН, титруемая кислотность, яблочная кислота, глюкоза, фруктоза, летучие соединения	ANOVA, МГК, РА	Взаимосвязь между сенсорными свойствами и составом вина	82
Красные вина (Австралия)	Антоцианы, дубильные вещества	МГК	Взаимосвязь между сенсорными свойствами и составом вина	83
Белые вина (Австралия)	Сахара, этанол, глицерин, уксусная, яблочная и янтарная кислоты, летучие соединения серы, высшие спирты, сложные эфиры, монотерпеноиды	PLS-R	Влияние химического состава вин на характеристики аромата и вкуса	84
Белые вина (Испания)	Летучие фенолы, монотерпены, летучие жирные кислоты, ацетаты, этиловые эфиры, спирты	МГК, PLS-R	Взаимосвязь между летучим составом вин и их сенсорными свойствами	268

Продолжение таблицы 8

Красные и белые вина (Китай)	Сахара, полифенолы, аминокислоты, жирные кислоты, pH	PLS-R	Выбор ключевых переменных для прямого прогнозирования качества продукта	292
Красные и белые вина (Франция)	$^{204}\text{Pb}$ , $^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$	РА	Определение подлинности вин по отношениям изотопов	293
Красные и белые вина (Италия)	Антоцианы, фенольные кислоты, флавоноиды, гидроксиды	байесовские сети, метод опорных векторов	Оценка подлинности вин	294
Белые вина (Испания)	Летучие фенолы, жирные кислоты и их этиловые эфиры, ацетаты, монотерпеновые спирты	МГК, байесовские сети, метод опорных векторов	Оценка подлинности вин	85
Белые вина (Греция)	Фенольные кислоты, флавонолы, флаваноны, флаван-3-олы, производные фенилэтанола и стильбены	тесты Крускала-Уоллиса, МГК, метод случайного леса	Оценка сортовой принадлежности вин	295
Красные вина (Германия)	Петунидин-3-глюкозид, мальвидин-3-ацетилглюкозид, цианидин-3-глюкозид, пеонидин-3-ацетилглюкозид, мальвидин-3-глюкозид	ANOVA, МГК, ДА, ИНС, деревья классификации	Оценка подлинности вин	296

Продолжение таблицы 8

Красные вина (Румыния)	$O^{18}/O^{16}$ , $C^{13}/C^{12}$ , дельфинидин, цианидин, петунидина, пеонидин, мальвидин	ДА, КА	Оценка подлинности вин	183
Красные вина (Китай)	Антоцианы, флавонолы	ANOVA, МГК, PLS-R, кластер k-средних	Установление корреляции между временем сбора урожая и составом вина	193
Красные вина (Австралия)	Норизорпеноиды, монотерпены, серосодержащие ЛОС, ацетатные эфиры и высшие спирты	ANOVA	Взаимосвязь между временем сбора урожая и составом вина	297
Красные вина (Китай)	Мономерные и полимерные пигменты	PLS, MLR	Определение возраста вина	73
Красные вина (Австралия)	24 фенольных соединения	ANOVA, МГК	Идентификация сорта вина	70
Белые (Италия, Румыния)	Вольтамперограммы	МГК	Идентификация сорта вина	74
Красные и белые вина (Австралия)	ИК спектры	МГК, линейный ДА	Идентификация сорта вина	75
Белы вина (Испания)	ИК спектры	МГК; линейный ДА, SIMCA, метод опорных векторов	Географическая идентификация вин	76



Продолжение таблицы 8

Красные и белые вина (Китай)	Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Li, Cd, Cs, Ba	Линейный ДА	Географическая идентификация вин	78
Красные вина (Румыния)	Фенольные кислоты, флавонолы, флаван-3-олы, антоцианы, антоцианидины	МГК, канонический ДА	Географическая идентификация вин	298
Белые и розовые вина (Испания)	Винная, яблочная и молочная кислоты, глицерин суммарные полифенолы, суммарные танины, низкомолекулярные фенольные соединения, высшие спирты, растворимые полисахариды	ANOVA, МГК	Географическая идентификация вин	86
Белые и красные вина (Греция)	Na, Mg, P, K, Ca, Cu, Co, Cr, Zn, Sn, Fe, Mn, Li, Be, B, V, Sr, Ba, Al, Ag, Ni, As, Sn, Hg, Pb, Sb, Cd, Ti, Ga, Zr, Nb, Pd, Te, La, Sm, Ho, Tm, Yb, W, Os, Au, Tl, Th, U	ANOVA, КА, ДА	Географическая идентификация вин	162
Красные вина (Венгрия)	ЯМР спектры	Линейный ДА, ИНС, метод случайного леса, метод опорных векторов	Географическая идентификация вин	77
Красные вина (Бразилия)	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , $^{8}\text{O}/^{16}\text{O}$ Mg, Mn, Ca, Rb, Li	ДА	Географическая идентификация вин	164

Продолжение таблицы 8

Красные вина (Испания)	Al, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb, Zn	КА, МГК, ДА, деревья классификации и регрессии	Географическая идентификация вин	163
Белые и красные вина (Швейцария)	$^2\text{H}/^1\text{H}$ ; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , Mn, Al, B, Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Rb, Sr, Zn, этанол, pH, общая кислотность, летучие кислоты, яблочная кислота, фруктоза, винная кислота, молочная кислота, сукцинат, лимонная кислота, глицерин, 2,3-бутандиол, зольность, относительная плотность	ДА, ANOVA	Географическая идентификация вин	87
Красные вина (Испания)	Li, Na, K, Rb, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, летучие и фенольные соединения	КА, МГК, ДА, SIMCA	Географическая идентификация вин	88
Красные и белые вина (Япония, Чили, США, Франция, Италия)	Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sr, V, Y and Zn	МГК, линейный ДА	Географическая идентификация вин	159
Красные и белые вина (Китай)	K, Na, Cs, V, Li, Sc, In, Mn, Mg, Al и Li, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn	ИНС, метод опорных векторов, метод случайного леса	Географическая идентификация вин	299

Продолжение таблицы 8

Красные и белые вина (Румыния)	Ag, Au, As, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Dy, Ga, Gd, Ge, Hg, Ir, La, Li, Mo, Nb, Nd, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sn, Ta, Ti, Tl, V, W, Y и Zr	ИНС, МГК	Географическая идентификация вин	160
Красные и белые вина (Аргентина, Бразилия, Чили, Уругвай)	Ag, As, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Sb, Se, Sm, Sn, Tb, Tl, Tm, U, V и Yb	ИНС, линейный ДА, метод опорных векторов	Географическая идентификация вин	161
Красные и белые вина (Сербия)	Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Se, Cr, V, Ni, Cd, As, Al, Sb, Pb, Ba, Rb и Be	МГК и PLS-ДА	Установление корреляции между временем сбора урожая и составом вина, географическая и сортовая идентификация вин	300
Красные и белые вина (Франция)	Na, Mg, K, Ca, Li, B, Si, P, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb C, H, O, N, Al	МГК, метод случайного леса	Географическая идентификация вин	301

## 1.8 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Проведенный аналитический обзор позволяет заключить, что регламентирующие качество вин и действующие на территории Российской Федерации нормативные документы определяют лишь основные показатели качества вин, которые базируются на традиционных и не всегда современных методах анализа.

Рекомендуемые МОВВ показатели качества вин, базирующиеся на отношениях Блареза и Росса, числе Готье, показателе Фонзе-Диакона, отношении концентрации этилового спирта к приведенному экстракту также не в полной мере отвечают современным требованиям. В научно-технической литературе, помимо нормируемых показателей, в оценке качества вин используют альтернативные показатели: многоэлементный состав, содержание летучих компонентов, фенольных соединений, антоцианов, аминокислот, некоторых органических кислот.

Вина с контролируемой сортовой и региональной принадлежностью из-за постоянства высокого качества и неповторимости органолептических свойств являются наиболее ценными. Система производства винодельческой продукции с защищенным географическим указанием основывается на тесной связи географического местонахождения виноградника (почва, климат, рельеф), сортовом составе и особенностям виноделия.

Контроль подлинности вин по географическому признаку включает определение таких физико-химических показателей, как содержание органических кислот, фенольных соединений, альдегидов, аминов, различных изотопов (водорода, углерода, кислорода, стронция, свинца), а также макро- и микроэлементов. Подход к идентификации вин на основании минерального состава основан на получении большого массива данных по элементному составу вин, винограда и почв, соответствующих области произрастания ягоды, и установлении взаимосвязи между ними. Из методов определения

элементного состава вин можно выделить методы атомной спектроскопии, они характеризуются селективностью, воспроизводимостью, чувствительностью, возможностью автоматизации, отсутствием длительных подготовительных операций, экономичностью и широким интервалом определяемых концентраций.

Выявление критериев качества, подлинности и региональной принадлежности вин при использовании аналитических методов, позволяющих получать массивные объемы данных, целесообразно проводить на современном этапе с применением хемометрических методов - описательная статистика, дисперсионный анализ, метод главных компонент, кластерный, позиционный и регрессионный анализ, метод формального независимого моделирования аналогов классов, частичная регрессия методом наименьших квадратов, машинное обучение, метод случайного леса, деревья классификации, и др. С их использованием возможно установить новые маркеры идентификации вин, основанные как на единичных показателях, так и на их отношениях, они позволяют выявить скрытые взаимосвязи между изучаемыми переменными, оценить вклад каждого из них в идентификационную мощность статистической модели.

Для надежного установления региональной и сортовой принадлежности вин элементный состав вина должен зависеть только от минерального состава почвы, винограда и климатических условий, а не от технологии его производства, транспортировки или хранения. Однако, взаимосвязь в цепочке почва-виноград-вино может нарушаться из-за того, что большую роль в формировании элементного состава вина играют технологические приемы при производстве вин, например, их стабилизации и осветлении с использованием вспомогательных материалов для удаления избыточного количества компонентов, образующих помутнения различной природы. Проанализировав литературные данные, выявлено, что осветление бентонитовых глин приводит к статистически значимому увеличению концентрации большинства элементов, наблюдается увеличение концентраций практически для всех

редкоземельных элементов.

Цель настоящей диссертационной работы – установление подходов по оценке качества, сортовой и региональной принадлежности вин по их компонентному составу и выявленной взаимосвязи между элементным составом вин в цепочке почва-виноград-вино с учетом способов и условий выращивания винограда.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

– выявление взаимосвязи между минеральным составом вина, винограда и почв, соответствующих территориям его произрастания, а также характером поступления металлов в систему почва-виноград;

– изучение распределения элементов в ягоде и составляющих фрагментах (кожица, косточки и мякоть) винограда и выявление элементов-маркеров его сортовой принадлежности;

– сравнительный анализ вклада металлов и летучих компонентов в сенсорные свойства вин;

– изучение осветления и стабилизации виноматериалов бентонитовыми глинами на элементный образ вин;

– оценить вклад определяющих сортовую принадлежность макро- и микроэлементов в элементный «образ» вин;

– выявление маркеров региональной и сортовой принадлежности вин по данным их многоэлементного состава и разработка вероятностно-статистических моделей оценки качества вин методами многомерного анализа данных.

## 2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

С учетом проведенного анализа данных по установлению подходов по оценке качества, сортовой и региональной принадлежности вин по их компонентному составу, взаимосвязи между элементным составом и качеством вин спланировали экспериментальные исследования по изучению взаимосвязей элементов в цепочке почва-виноград-вино, характеру поступления металлов с учетом форм извлечения элементов из почв, распределению микро- и макроэлементов в ягоде винограда и составляющих ее фрагментах (кожица, косточки и мякоть), влиянию на элементный состав вин процедуры осветления и стабилизации виноматериалов БТ различной природы, вкладу металлов и летучих компонентов в сенсорные свойства вин, а также изучению вклада макро- и микроэлементов в формирование элементного образа вин, определяющего их сортовую принадлежность.

### 2.1 Объекты исследования и методы анализа

Объектами исследования являлись:

– образцы винограда сортов Каберне Совиньон, Рислинг Рейнский, Мерло и Мускат Оттонель а также образцы почв, используемых для возделывания данных сортов винограда и отобранные с полей двух винодельческих предприятий Краснодарского края – ЗАО Агрофирма «Кавказ» и ОАО АПФ «Фанагория». Рассматриваемые предприятия расположены на территории Анапо-Таманской зоны, ЗАО Агрофирма «Кавказ» – Анапской подзоне, а ОАО АПФ «Фанагория» – Таманской подзоне. Отбор проб осуществляли в сезоны созревания ягод и сбора урожая в 2014-2015 годах.

– сортовые сухие красные и белые вина наименований Каберне (76 образцов), Мерло (68 образцов), Рислинг (49 образцов), Шардоне (56 образцов) и Мускат (48 образцов), произведенные в период с 2012 по 2015 гг. на территории основных винодельческих предприятий Краснодарского края: ЗАО “Запорожское”, ООО “Кубань-Вино”, ОАО АПФ “Фанагория”, ООО АПК “Мильстрим-Черноморские вина”, ЗАО АФ “Кавказ”, ЗАО “Абрау-Дюрсо”, ЗАО АПК “Геленджик”, ЗАО АФ “Мысхако”, ООО “Фирма Сомелье”, ООО АФ “Саук-Дере”, ООО “Союз-Вино”, относящиеся к разным географическим зонам (подзонам) Краснодарского края: Южно-предгорной и Черноморской зонах, Анапской и Таманской подзонах.

– сортовые сухие красные и белые вина наименований Каберне (16 образцов), Мерло (13 образцов), Пино Нуар (11 образцов), Рислинг (15 образцов), Шардоне (17 образцов) и Совиньон Блан (15 образцов), произведенные в период 2017-2018 гг. предприятиями-изготовителями: “ АПФ “Фанагория”, ООО “Имение Сикоры”, ООО “Кубань-Вино”, ООО “Союз-вино”, ООО “Винодельня Юбилейная”, ООО АФ “Саук – Дере”, ООО “Вилла Романова”, ЗАО “Кубанская лоза” и ООО АПК “Мильстрим Черноморские вина”.

Вина были разлиты в темно-зеленые стеклянные бутылки с винтовыми крышками, хранили их при 10 °С. Все образцы вин были сухими, содержание алкоголя варьировало от 9 v% до 13 v%. Значение рН варьировало от 3,61 до 3,79. Уровень растворенного кислорода в винах был ниже 1,0 мг/дм<sup>3</sup>.

В качестве оклеивающих агентов исследовали 32 образца БТ, произведенных в различных странах, различной степени дисперсности и различных торговых марок (таблица 9). Все образцы БТ, кроме Хакасского, Дагестанского и Крымского происхождения, применяются для коммерческого использования в технологии приготовления вин. Отобранные непосредственно с месторождений в республиках Дагестан, Хакасии и Крым БТ подготавливали с учетом требований по производству винодельческой продукции.



Таблица 9 – Перечень исследованных БТ

№	Наименование БТ	Страна	№	Наименование БТ	Страна
БТ 1	Electra	Италия	БТ 17	Azerbaijan	Азербайджан
БТ 2	Aktivit	Германия	БТ 18	Ca-Granulat	Германия
БТ 3	NaCalitPore-Тес	Германия	БТ 19	Gumbrin	Грузия
БТ 4	Granula	Франция	БТ 20	Askangel	Грузия
БТ 5	Inobent	Франция	БТ 21	KaliNat Erbslöh	Германия
БТ 6	Aktivit Erbslöh	Германия	БТ 22	Extrabent	Франция
БТ 7	Seporit Pore-Тес	Германия	БТ 23	Extrabent Super	Франция
БТ 8	Bentovin	Азербайджан	БТ 24	GranuBent Pore-Тес	Германия
БТ 9	Claris P	Босния и Герцеговина	БТ 25	ClarisP70	Босния и Герцеговина
БТ 10	Bentovin (фракция 0.05 мм)	Азербайджан	БТ 26	Bentovin (фракция 0.07 мм)	Азербайджан
БТ 11	BentoVinumGold (фракция 0.05 мм)	Казахстан	БТ 27	BentoVinumGold (фракция 0.07 мм)	Казахстан
БТ 12	Винобент "10 Хутор" (фракция 0.05 мм)	Россия	БТ 28	Винобент "10 Хутор" (фракция 0.07 мм)	Россия
БТ 13	Винобент "10 Хутор"	Россия	БТ 29	Иджеванский бентонит	Армения
БТ 14	Хакасское месторождение	Россия	БТ 30	Хакассия Sigma-Trade	Россия
БТ 15	Дагестанское месторождение	Россия	БТ 31	Крымское месторождение	Россия
БТ 16	ClarisP70 «Meridian»	Босния и Герцеговина	БТ 32	Курцевское месторождение	Россия

Элементный анализ исследуемых образцов устанавливали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Использование этих методов обусловлено необходимостью определения средних (ИСП-АЭС) и низких (ИСП-МС) концентраций элементов. При выполнении анализов учитывали особенности определения аналитов с учетом анализируемых матриц.

Подготовку образцов почв, ягод винограда и БТ к анализу проводили автоклавной СВЧ-кислотной минерализацией с использованием системы микроволнового разложения проб.

Полученные данные по многоэлементному составу исследованных образцов были обработаны в среде пакета STATISTICA v.13.

## 2.2 Материалы, реактивы и использованное оборудование

Для проведения исследований использовали:

- Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 7400 (Thermo Scientific, США);
- масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Scientific, США);
- энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800HS (Shimadzu, Япония);
- рентгеновский дифрактометр «Shimadzu XRD-7000» (Shimadzu, Япония);
- газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором Кристалл 2000М (Хроматэк, Россия);
- система микроволновой подготовки проб MilestoneEthos 1 (Италия);
- анализатор удельной поверхности серии «Сорбтометр-М» (Катакон, Россия);
- шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2 5,5.2,5/2М-М01, ТУ 16-531-099;
- аппарат для бидистилляции МРТУ 42-2028-62;
- аппарат для сабдистилляции DuoPUR Subboiling Distilling System (Milestone, Италия);
- флакон полиэтиленовый вместимостью 50см<sup>3</sup>, ТУ 6-19-110;

- фильтры бумажные «синяя» лента, МПТУ 6-09-2411;
- стеклянные воронки диаметром 34-57мм, ГОСТ 25336;
- вода бидистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- аргон особой чистоты, квалификации – сорт высший;
- калий азотнокислый ГОСТ 19790-74;
- борная кислота х.ч, ГОСТ 18704-78;
- электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10601, ГОСТ 22261-94;
- весы лабораторные ВЛР–200 2 класса точности ТУ 25-06-1131–75;
- дозатор 10–1000 мкл, производство «ВІОНІТ»;
- воронка стеклянная типа В-56-80 ХС, ГОСТ 25336-82;
- колбы мерные 2-10-2; 2-25-2; 2-50-2; 2-100-2; 2-250-2; 2-500-2; 2 1000-2, ГОСТ 1770-74;
- пипетки 2-1-2-1; 2-1-2-2; 2-1-25; 2-1-2-10; 2-2-2-10; 2-2-2-25; ГОСТ 29227-91;
- колбы конические КН-2-50-34; КН-2-100-22; КН-2-250-50, ГОСТ 25336-82;
- бюретка 1-1-2-50-0,1, ГОСТ 29251-91;
- пикнометр ПЖ2-25-КШ 7/16 ГОСТ 22524-77;
- фильтры беззольные синяя лента, ТУ 2642-001-13927158-2003;
- ступка с пестиком, ГОСТ 9147-80;
- колбы круглодонные 100, 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 23932-90;
- вода для лабораторного анализа, ГОСТ 52501-2005;
- кислота азотная ос.ч., ГОСТ 11125-84;
- кислота уксусная х.ч., ГОСТ 61-75;
- кислота серная ос.ч., ГОСТ 14262-78;
- кислота винная ч.д.а., ГОСТ 5817-77;
- кислота соляная х.ч., ГОСТ 3118-77;
- калий марганцовокислый ос.ч., ГОСТ 20490-75;
- аммиак водный ос.ч., ГОСТ 24147-80;
- водорода перекись, ГОСТ 177-88;

– одноэлементные стандартные растворы As, Be, Bi, Ga, Ge, Hf, Nb, Sb, Sn, Ta, Th, Tl, U, Y и Zr с концентрацией 1,0 г/дм<sup>3</sup> (Inorganic Ventures, США);

– государственные стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ) (таблица 10).

Таблица 10 – Государственные стандартные образцы состава солей металлов

ГСОРМ	Номер ГОСРЕЕСТРА (раздел «стандартные образцы»)	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>
Fe	7254-96	1,0
Cu	7255-96	1,0
Co	7268-96	1,0
Cd	7472-98	1,0
Ni	7873-2000	1,0
Zn	7256-96	1,0
Pb	7252-96	1,0
Mn	7875-2000	1,0
Na	7786-2000	10,0
K	7771-2002	10,0
Mg	7681-99	1,0
Ca	7437-98	10,0
Ba	7760-2000	1,0
Ti	7205-95	1,0
V	7267-96	1,0
W	9117-2008	1,0
Al	7269-96	1,0
Li	7780-2000	1,0
Sr	7145-95	1,0
Si	8934-2008	1,0
Ag	9727-2010	1,0
Cs	7037-93	10

### 2.2.1 Приготовление многоэлементных градуировочных растворов для определения металлов в винах

С учетом уровня содержания элементов в анализируемых образцах готовили головной раствор, содержащий 2000 мкг/дм<sup>3</sup> Mo, Cd, W, Cr, Li; Co; Pb; Sn; Zr и V; 200 мкг/дм<sup>3</sup> As, Cs, Ge, Ga, Hf, Th, Y и U; 20 мкг/дм<sup>3</sup> Be, Bi, Nb, Ta, Tl и Sb. В мерную колбу объемом 25 см<sup>3</sup> вносили по 0,25 см<sup>3</sup> растворов Mo, Cd, W, Cr, Li, Co, Pb, Sn, Zr и V ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); As, Cs, Ge, Ga, Hf, Th, Y и U ( $C_{Me}=20$  мг/дм<sup>3</sup>); Be, Bi, Nb, Ta, Tl и Sb ( $C_{Me}=2,0$  мг/дм<sup>3</sup>) и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора № 6.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> головного раствора; 0,05 см<sup>3</sup> Ba ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ni ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,125 см<sup>3</sup> Ti ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,25 см<sup>3</sup> Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Rb ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Cu ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Fe ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Mn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Al ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Sr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,5 см<sup>3</sup> Mg ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 2,5 см<sup>3</sup> Ca ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), K ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и 1,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора № 5.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> головного раствора; 0,05 см<sup>3</sup> Ba ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ni ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,125 см<sup>3</sup> Ti ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,25 см<sup>3</sup> Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Rb ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Cu ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Fe ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Mn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Al ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Sr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,5 см<sup>3</sup> Mg ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 2,5 см<sup>3</sup> Ca ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), K ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора № 4.*

В колбу объемом 25 см<sup>3</sup> вносили 6,25 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6 и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора № 3.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> носили 5,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6 и 1,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора № 2.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6 и 1,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора № 1.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 1,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6 и 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление холостого раствора.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

### 2.2.2 Приготовление многоэлементных градуировочных растворов для определения металлов в бентонитовых глинах

С учетом среднего уровня содержания элементов в анализируемых образцах БТ готовили головной раствор, содержащий 1000 мкг/дм<sup>3</sup> V, Li, Co, Mo и Cd; 100 мкг/дм<sup>3</sup> As, Cs, Ge, Ga, Hf, Th, Y, U, Sn, Zr, Be, Bi, Nb, Ta, Tl и Sb. Для этого в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили по 0,5 см<sup>3</sup> растворов Mo (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>), Cd (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>), Li (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>), Co (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>), V (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 1,0 см<sup>3</sup> растворов As (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Cs (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Ge (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Ga (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Hf (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Th (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Y (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), U (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Sn (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Zr (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Be (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Bi (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>), Nb (C<sub>Me</sub>=10 мг/дм<sup>3</sup>),

Та  $C_{Me}=10$  мг/дм<sup>3</sup>), Tl ( $C_{Me}=10$  мг/дм<sup>3</sup>), Sb ( $C_{Me}=10$  мг/дм<sup>3</sup>) и 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора № 5.*

В колбу объемом 25 см<sup>3</sup> вносили 0,5 см<sup>3</sup> головного раствора; 1,25 см<sup>3</sup> Mg ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ca ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), K ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Fe ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Mn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Al ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,25 см<sup>3</sup> Si ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Sr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ba ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Cu ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ni ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,5 см<sup>3</sup> Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,125 см<sup>3</sup> Pb ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и Cr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,05 см<sup>3</sup> Ti ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора № 4.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 0,5 см<sup>3</sup> головного раствора; 1,25 см<sup>3</sup> Mg ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ca ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), K ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Fe ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Mn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Al ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,25 см<sup>3</sup> Si ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Sr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ba ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Cu ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ni ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,5 см<sup>3</sup> Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,125 см<sup>3</sup> Pb ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и Cr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,05 см<sup>3</sup> Ti ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и 1,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора № 3.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 0,5 см<sup>3</sup> головного раствора; 1,25 см<sup>3</sup> Mg ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ca ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), K ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Fe ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Mn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Al ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,25 см<sup>3</sup> Si ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Sr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ba ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Cu ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), Ni ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,5 см<sup>3</sup> Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,125 см<sup>3</sup> Pb ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и Cr ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 0,05 см<sup>3</sup> Ti ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и 1,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора №2.*

В колбу объемом 25 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 5 и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора №1.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 5 и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление холостого раствора.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 2,0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, затем деионизованной водой доводили до метки.

Концентрации элементов в калибровочных растворах представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Состав и концентрации элементов в приготовленных растворах

Элемент	Концентрация, мкг/дм <sup>3</sup>				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn и Al	500	1000	2500	5000	10000
Zn	200	400	1000	2000	4000
Sr, Cu, Ni, Si и Ba	100	200	500	1000	2000
Pb и Cr	50	100	250	500	1000
Ti	20	40	100	200	400
V, Li, Co, Mo и Cd	1,0	2,0	5,0	10	20
As, Cs, Ge, Ga, Hf, Th, Y, U, Sn, Zr, Be, Bi, Nb, Ta, Tl и Sb	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0



### 2.2.3 Приготовление градуировочных растворов для определения микроэлементов в ацетатно-аммонийных вытяжках почв

В колбу объемом 25,0 см<sup>3</sup> вносили по 0,5 см<sup>3</sup> растворов Cu, Ni, Pb ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) и по 0,1 см<sup>3</sup> растворов Cd, Co, Cr, Li, Rb, Ti, V ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>), затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора №5.*

В колбу объемом 25,0 см<sup>3</sup> вносили 1,25 см<sup>3</sup> головного раствора, по 0,25 см<sup>3</sup> растворов Al, Fe, Sr, Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,5 см<sup>3</sup> растворов Ba, Mn, K, Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> раствора Ca ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>). Раствор доводили до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8).

#### *Приготовление градуировочного раствора №4.*

В колбу объемом 50,0 см<sup>3</sup> вносили 1,25 см<sup>3</sup> головного раствора, по 0,25 см<sup>3</sup> растворов Al, Fe, Sr, Zn ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); по 0,5 см<sup>3</sup> растворов Ba, Mn, K, Na ( $C_{Me}=200$  мг/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> раствора Ca ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>). Раствор доводили до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8).

#### *Приготовление градуировочного раствора №3.*

В колбу объемом 25,0 см<sup>3</sup> вносили 3,1 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №5, 1,1 см<sup>3</sup> раствора Ca ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>). Раствор доводили до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8).

#### *Приготовление градуировочного раствора №2.*

В колбу объемом 50,0 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №5; 2,4 см<sup>3</sup> раствора Ca ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>). Раствор доводили до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8).

#### *Приготовление градуировочного раствора №1.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> внесли 2,5 см<sup>3</sup> калибровочного раствора № 5, добавили 4,8 см<sup>3</sup> раствора Ca ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>), довели до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8).

Холостой раствор готовили на основе ацетатно-аммонийного буферного раствора ( $\text{pH} = 4,8$ ) с добавлением  $5,0 \text{ см}^3$  раствора Са ( $C_{\text{Me}}=10 \text{ г/дм}^3$ ) в колбу объемом  $100 \text{ см}^3$ .

### 2.2.3.1 Приготовление калибровочных растворов для определения макрокомпонентов в ацетатно-аммонийных вытяжках почв

#### *Приготовление градуировочного раствора №5.*

В колбу объемом  $25,0 \text{ см}^3$  вносили по  $0,5 \text{ см}^3$  растворов Са и Mg ( $C_{\text{Me}}=200 \text{ мг/дм}^3$ ),  $0,50 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора №4.*

В колбу объемом  $50 \text{ см}^3$  вносили по  $0,5 \text{ см}^3$  растворов Са и Mg ( $C_{\text{Me}}=200 \text{ мг/дм}^3$ ),  $0,50 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора №3.*

В колбу объемом  $25 \text{ см}^3$  вносили  $3,1 \text{ см}^3$  градуировочного раствора № 5,  $0,45 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора №2.*

В колбу объемом  $50 \text{ см}^3$  вносили  $2,5 \text{ см}^3$  градуировочного раствора № 5,  $1,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление градуировочного раствора №1.*

В колбу объемом  $100 \text{ см}^3$  вносили  $2,5 \text{ см}^3$  градуировочного раствора № 5,  $2,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

#### *Приготовление холостого раствора.*

В колбу объемом  $100 \text{ см}^3$  вносили  $2,0 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

## 2.2.4 Приготовление калибровочных растворов для определения металлов в ягодах винограда и ее частях после СВЧ- минерализации

В колбу объемом 25 см<sup>3</sup> вносили по 0,25 см<sup>3</sup> растворов металлов: Cd, Cr, Li, Co, Pb, V (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>), по 0,50 см<sup>3</sup> растворов Ba, Ni (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>) и 1,25 см<sup>3</sup> раствора Ti (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>), затем деионизованной водой доводили до метки.

### *Приготовление градуировочного раствора №6.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> головного раствора, по 0,25 см<sup>3</sup> растворов Zn, Rb, Cu, Fe, Mn, Al, Sr (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 0,50 см<sup>3</sup> раствора Mg (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> раствора Na (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 0,50 см<sup>3</sup> раствора K (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>) и 0,25 см<sup>3</sup> раствора Ca (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>); 2,5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

### *Приготовление градуировочного раствора №5.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> головного раствора, по 0,25 см<sup>3</sup> растворов Zn, Rb, Cu, Fe, Mn, Al, Sr (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 0,50 см<sup>3</sup> раствора Mg (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> раствора Na (C<sub>Me</sub>=200 мг/дм<sup>3</sup>); 1,0 см<sup>3</sup> раствора K (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>) и 0,5 см<sup>3</sup> раствора Ca (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>); 5,0 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

### *Приготовление градуировочного раствора №4.*

В колбу объемом 25 см<sup>3</sup> вносили 6,25 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №6; 0,2 см<sup>3</sup> раствора K (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>) и 0,1 см<sup>3</sup> раствора Ca (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>); 1,25 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

### *Приготовление градуировочного раствора №3.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 5,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6; 0,45 см<sup>3</sup> раствора K (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>) и 0,23 см<sup>3</sup> раствора Ca (C<sub>Me</sub>=10 г/дм<sup>3</sup>); 2,5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой доводили до метки.

*Приготовление градуировочного раствора №2.*

В колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 2,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6; 0,48 см<sup>3</sup> раствора К ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>) и 0,24 см<sup>3</sup> раствора Са ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>); 2,5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой довели до метки.

*Приготовление градуировочного раствора №1.*

В колбу объемом 100 см<sup>3</sup> вносили 1,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 6; 1,0 см<sup>3</sup> раствора К ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>) и 0,5 см<sup>3</sup> раствора Са ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>); 5,0 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой довели до метки.

Для приготовления холостого раствора в колбу объемом 100,0 см<sup>3</sup> вносили 1,0 см<sup>3</sup> раствора К ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>) и 0,5 см<sup>3</sup> раствора Са ( $C_{Me}=10$  г/дм<sup>3</sup>); 5,0 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(конц), затем деионизованной водой довели до метки.

## 2.3 Подготовка объектов исследования к анализу

### 2.3.1 Подготовка образцов виноматериалов и вин

Подготовка проб виноматериалов и вин к анализу заключалась в предварительном разбавлении образца 1%-ой азотной кислотой. Степень разбавления проб была выбрана с учетом литературных [302] и экспериментальных данных кафедры [303]: для микроэлементов применяли разбавление образцов в 15 раз, для макроэлементов – в 100 раз.

### 2.3.2 Пробоподготовка образцов бентонитовых глин и почв при определении валового содержания элементов

Подготовку образцов БТ и почв к анализу проводили с использованием системы микроволнового разложения проб Milestone Ethos 1 с учетом литературных данных и рекомендаций разработчиков этой системы [195-197]. Для этих целей в автоклав помещали 0,2 г исследуемого образца и окислительную смесь, состоящую из 5.0 см<sup>3</sup> концентрированной HF, 3.0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub> и 1.0 см<sup>3</sup> концентрированной HCl. Для вскрытия проб первоначально проводили постепенный нагрев анализируемой смеси до 200 °С в течение 25 мин., затем ее выдерживали при 200 °С в течение 5 мин. в реакционной камере. Для исключения потерь легколетучих элементов вскрытие автоклавов проводили при температуре ниже 40 °С, затем содержимое автоклава переносили в колбу на 50 см<sup>3</sup>, и доводили до метки бидистиллированной водой.

### 2.3.3 Пробоподготовка образцов почв при определении кислоторастворимых форм элементов

Извлечение кислоторастворимых форм элементов из почв проводили по схеме [304]: навеску почвы массой 1,0 г помещали в стеклянный стакан, приливали 20 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, перемешивали и постепенно нагревали на электрической плите при температуре 95 °С, избегая бурного кипения. При уменьшении объема пробы до 10 см<sup>3</sup> пробу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 2,0 см<sup>3</sup> перекиси водорода (33%), затем снова нагревали пробу до температуры 95 °С и доводили до состояния «влажных солей». По охлаждении до комнатной температуры, проводили выщелачивание, добавляя 5,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, при

слабом нагревании до 50 °С, затем охлаждали до комнатной температуры. После добавляли 10 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, нагревали до 95 °С, и доводили до состояния «влажных солей». После охлаждения добавляли деионизованную воду, затем количественно переносили полученный раствор в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>.

#### 2.3.4 Пробоподготовка образцов почв при определении подвижных форм элементов

Извлечение из почв доступных для усвоения растениями форм металлов проводили ацетатно-аммонийным буфером. [305]. Для этого навеску почвы массой 2,0 г помещали в коническую колбу, приливали 20 см<sup>3</sup> буферного раствора (с рН = 4,8) и выдерживали в течение 24 ч при периодическом помешивании, после чего пробы фильтровали через фильтр «синяя лента» и доводили раствор до метки буферным раствором.

#### 2.3.5 Пробоподготовка образцов ягод винограда

При подготовке образцов ягод винограда и ее различных частей (кожицы, мякоти и косточек) условия их вскрытия выбирали таким образом, чтобы они были максимально идентичны для исключения потерь аналитов или загрязнения [306]. Для этих целей применяли кислотную минерализацию образцов с использованием микроволнового разложения. При подготовке ягод винограда и ее частей к анализу использовали микроволновую систему Ethos 1 (Milestone). В автоклав помещали 2,0 г части ягоды винограда (ягоду предварительно промывали дистиллированной водой и высушивали). Минерализацию образца проводили в автоклавах при повышенном давлении

с использованием окислительной смеси, состоящей 5.0 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, 1.0 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 4.0 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Программа разложения проб включала постепенный нагрев до 200 °С в течение 10 минут (1 стадия) и выдерживание реакционной камеры при 200 °С в течение 10 минут (2 стадия). Вскрытие автоклавов проводили при температуре ниже 40 °С для исключения потерь легколетучих элементов. По окончании вскрытия содержимое автоклава переносили в колбу на 25 см<sup>3</sup> и доводили до метки бидистиллированной водой.

#### 2.4 Взаимосвязи между элементным составом в цепочке почва-виноград-вино

Взаимосвязи между минеральным составом винограда, почвы с места его произрастания и вина позволяют установить сортовое и региональное происхождение вина за счет формирования элементного «образа», характерного для сорта вина, возделанного на конкретной территории [78, 91, 162, 163]. Выявление критериев региональной принадлежности вин основано на получении и анализе большого массива данных об анализируемых объектах с последующей его обработкой хемометрическими методами, позволяющими выявить скрытые взаимосвязи между компонентами вин [92, 159-161]. Тем не менее, прослеживаемая последовательная корреляция между элементным составом от почвы к вину не установлена, не совсем ясным также представляется влияние химических показателей почвы на формирование элементного состава различных сортов винограда.

С целью реализации этапа по установлению элементного состава в цепочке почва-виноград-вино и выявлению взаимосвязей между этими объектами исследования изучали образцы винограда сортов Мускат Оттонель (12 образцов), Каберне Совиньон (15 образцов) и Мерло (12 образцов), отобранные с полей ЗАО АФ «Кавказ» (Анапский район, Краснодарский край)

в 2015 г. Также анализировали 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 [299] и в меньшей степени подвержены техногенным воздействиям. Количество образцов почвы для различных сортов было пропорционально площади соответствующего участка, а пробы винограда собирали в местах отбора почв. Образцы вин, произведенные из соответствующих сортов винограда, были любезно предоставлены изготовителем.

Для изучения характера поступления металлов в цепочке почва-виноград учитывали тот факт, что в процессе жизнедеятельности на поверхности корневых волосков виноградной лозы создаются особые условия активного воздействия растения на труднорастворимые соединения почвы, и растения могут извлекать из почвы не только водорастворимые, но и другие, менее растворимые соединения [305]. Рассматривали три формы извлечения элементов из почв: валовая форма – для оценки степени извлечения элементов от общего их содержания; кислотная форма – часто используемая для анализа перехода элементов из почв в растение [304]; извлечения элементов ацетатно-аммонийной вытяжкой, близкой по кислотности к почвенному раствору, образуемому на поверхности корней растений [304].

В зависимости от форм извлечения в исследуемых образцах почв средние концентрации элементов, извлекаемые сортами винограда из почв различными способами, значительно разнятся (таблица 12). Как и следовало ожидать, минимальные концентрации всех элементов в почвах характерны в извлечениях подвижных форм металлов, максимальные – валовых содержаний. Подвижные формы извлекаемых элементов составляют около 52-54% от валовых их содержаний в почвах. Доля подвижных форм макроэлементов (K, Na и Mg) по отношению к их валовому содержанию очень мала (менее 5%), что говорит об их слабой мобильности. Для данных металлов



диффузионное движение в почве происходит очень медленно, за счет этого вокруг корней образуются зоны истощения [307].

Таблица 12 – Извлеченные различными способами элементы и их средние концентрации в почвах, на которых возделывали сорта винограда

Элемент	Концентрация элемента, мг/кг (кроме Са, г/кг)								
	почва для возделывания сорта Мускат Оттонель			почва для возделывания сорта Каберне Совиньон			почва для возделывания сорта Мерло		
	ВС	ПФ	КФ	ВС	ПФ	КФ	ВС	ПФ	КФ
Li	23	0,36	6,4	27	0,36	9,0	29	0,34	9,3
Mg	7621	271	1763	8024	246	2211	4184	281	1965
Al	8537	35	7601	14153	43	11099	23541	42	9507
K	7635	321	343	8293	331	404	6149	347	370
Ca	146	113	118	129	104	115	150	112	120
V	5,0	0,47	14	59	0,32	18	56	0,34	18
Mn	625	169	296	730	176	359	811	190	295
Fe	16443	77	9560	21536	55	15620	18357	65	11920
Ni	20	2,6	15	22	2,1	17	21	2,5	18
Co	5,8	1,3	3,3	6,8	1,2	3,9	6,7	1,5	4,2
Cu	74	9,4	55	79	7,2	62	63	7,0	50
Zn	44	1,6	32	48	1,5	36	45	1,4	36
Rb	78	0,38	20	87	0,54	23	76	0,44	13
Cd	1,4	0,13	1,3	1,6	0,16	1,5	1,6	0,12	1,4
Ba	130	51	63	190	60	71	211	47	64
Pb	7,5	0,58	4,0	7,6	0,81	4,9	3,9	0,9	4,9
Na	21947	67	157	18172	61	125	12495	65	145
Ti	1802	0,87	3,5	2450	0,80	4,2	1480	0,62	3,3
Sr	1550	372	542	1488	369	430	1477	470	480

ВС – валовое содержание элементов

ПФ – содержание металлов, извлеченных ацетатно-аммонийным буфером

КФ – содержание металлов, извлеченных кислотной вытяжкой

Доля извлеченных кислотным разложением форм металлов составила 65–71% от общего их содержания. Максимальные отношения (более 40%) кислоторастворимых форм к валовому содержанию элементов приходится на Sr, K, Rb, Li, Ca и Cd.

В ягодах винограда суммарное содержание каждого элемента оценивали по их концентрации в кожице, мякоти и косточках (таблица 13). В ягодах наиболее распространенным элементом с общим содержанием от 1540 до 3770 мг/кг является K, за ним – Ca (от 175 до 845 мг/кг), Mg (от 90 до 310 мг/кг) и Na (от 1,4 до 37 мг/кг). В ягодах винограда сорта Мерло наблюдаются наибольшие средние содержания Zn, Cu, Mn, Rb, Ti, Sr, Al, Fe, Na, Mg, Ca и K. Содержания Cd, Co и V во всех исследованных образцах винограда оказались примерно равными.

Таблица 13 – Средние значения концентраций в винограде и вине различных сортов

Элемент	Мускат Оттонель		Каберне Совиньон		Мерло	
	виноград, мг/кг	вино, мг/дм <sup>3</sup>	виноград, мг/кг	вино, мг/дм <sup>3</sup>	виноград, мг/кг	вино, мг/дм <sup>3</sup>
Li	0,004	0,014	0,053	0,019	н.о.	0,019
Mg	124	56	155	62	215	61
Al	1,77	0,63	2,54	1,13	3,02	1,04
K	2906	632	2257	636	2913	697
Ca	270	64	299	68	391	67
V	0,002	0,008	0,004	0,011	0,003	0,011
Mn	1,04	0,84	1,40	0,96	1,84	0,93
Fe	2,28	8,38	3,01	10,00	4,71	11,60
Ni	0,086	0,028	0,028	0,028	0,030	0,020
Co	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003
Cu	0,97	0,50	1,29	0,09	1,97	0,07

Продолжение таблицы 13

Zn	0,66	0,58	0,54	0,35	0,99	0,31
Rb	1,25	0,34	1,65	0,23	2,15	0,15
Cd	0,001	н.о.	0,001	0,0001	н.о.	0,0002
Ba	0,18	0,10	0,16	0,13	0,13	0,11
Pb	0,03	0,04	0,01	0,06	0,01	0,06
Na	9,5	28,9	9,6	27,2	13,9	29,5
Ti	1,33	0,01	1,43	0,01	2,01	0,01
Sr	1,53	1,26	1,70	1,35	2,40	1,33

н.о. – не обнаружено

Для вин наблюдается схожая картина распределения элементов. Содержания макроэлементов для всех сортов снижаются в последовательности  $K > Ca > Mg > Na$ , причем концентрация K значительно доминирует над содержаниями остальных металлов (более 80% от общего содержания всех исследуемых элементов).

Для установления взаимосвязи между различными элементами в системе почва-виноград многие исследователи предлагают оценивать их по отношению концентраций подвижных форм металлов в почве к их общему содержанию в ягодах винограда, так называемому биологическому коэффициенту поглощения [308]. Общая оценка извлечения элементов ягодой от валового их содержания в почве показала (таблица 14), что большее усвоение ягодой для всех сортов из почвы проявляют K, Rb, Ti, Mg и Zn. Независимо от сорта винограда, общее содержание K, Rb, и Ti в образцах ягод оказалось больше, чем концентрации подвижных форм этих элементов в почве. Эти различия оказались наиболее выраженными для K. Несовпадение между содержанием подвижных форм элементов в почве и их общим содержанием в ягодах подтверждает тот факт, что виноградная лоза помимо подвижных форм извлекает из почвы и более труднорастворимые соединения [305]. Биологический коэффициент поглощения для ягод винограда Мерло

оказался выше по Rb, Ti, Mg, Zn, Cu, Na, Fe, Al и Sr; для Муската Оттонель – K, Pb и Ni; для Каберне Совиньон – V и Mn.

Таблица 14 – Усвоение элементов из почвы ягодами различных сортов винограда

Элемент	Биологический коэффициент поглощения		
	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
Сумма	15,247	13,316	18,704

Слабое поглощение Mn и Fe ягодами можно объяснить тем, что эти элементы транспортируются, накапливаются виноградной лозой преимущественно в листьях [308]. Ягоды всех сортов винограда также слабо усваивают Co, Ba и Ca [309]. Характер зависимости кислоторастворимых форм элементов ягодами сортов винограда аналогичен.

Переход металлов из ягоды в вино для всех сортов сопровождался снижением концентраций Mg, Al, K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Ti и Sr (таблица 13). Различие в элементном составе ягоды и вина можно объяснить особенностями технологических стадий производства вин: косточки и кожица винограда, в которых сконцентрировано наибольшие концентрации элементов, участвуют только в процессе брожения виноградного сока, после чего их удаляют из сусла [306]. Вследствие выпадения в осадок солей Ca, K и Mg их содержание при брожении сусла значительно снижается в винах [225]. В процессе выдержки вина Cu и K выпадают в осадок в виде тартратов и оксалатов, а Fe и Pb, путем взаимодействия с фенольными веществами, образуют тяжелорастворимые танаты или танинно-белковые соединения и выпадают в осадок [149]. Ассимиляция дрожжами также приводит к снижению содержания Pb, Mn, Zn, Cu и Fe в вине [310].

Повышение содержания V, Fe, Co, Pb и Na наблюдается (приблизительно в три раза) при их переходе из ягоды в вино. В первую очередь, это связано с применением вспомогательных материалов в технологии производства вин и диффузии металлов из структуры (или межслоевого пространства) оклеивающих агентов [222, 311]. Обогащение данными металлами вин также может быть связано с их выдержкой в металлических резервуарах без соответствующего покрытия [225]. Изменение содержания Li и Cd из винограда в вино носит разнонаправленный характер.

Анализ корреляционных связей в цепочке почва-ягода показал (таблица 15), что наибольшие сильные и умеренные коэффициенты корреляции (выделены жирным шрифтом) характерны для подвижных и кислоторастворимых форм. Между ягодой и почвой слабые взаимосвязи наблюдаются у Муската Оттонель Ca, Cd и K, у Каберне Совиньон – Cd, K, Mn, Pb и Na; у Мерло – Al, Cd, Mn и V для всех форм содержания металлов. Отсутствие строгой взаимосвязи между элементным составом почвы и ягоды винограда можно объяснить тем, что поглощаемые растением из почвы металлы по-разному распределяются в частях виноградной лозы [308].

Таблица 15 – Коэффициенты корреляции между концентрациями элементов в цепочках почва-ягода и ягода-вино

Элемент	Мускат Отгонель				Каберне Совиньон				Мерло			
	ПФ/ ягода	КР/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино	ПФ/ ягода	КР/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино	ПФ/ ягода	КР /ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино
Li	0,18	-0,08	<b>-0,36</b>	<b>0,48</b>	-0,12	<b>-0,49</b>	0,12	<b>-0,25</b>	0,22	<b>0,60</b>	<b>0,47</b>	0,18
Mg	-0,04	0,07	<b>-0,31</b>	0,20	<b>0,44</b>	-0,09	<b>-0,48</b>	0,22	<b>0,74</b>	-0,12	<b>0,49</b>	-0,09
Al	<b>0,75</b>	<b>0,50</b>	0,02	<b>-0,53</b>	-0,23	<b>-0,47</b>	0,18	0,11	-0,19	0,22	-0,06	-0,07
K	-0,04	0,04	0,18	0,08	0,21	-0,21	0,11	<b>0,27</b>	<b>0,64</b>	0,16	<b>0,34</b>	-0,23
Ca	0,22	0,02	0,09	-0,19	-0,16	<b>-0,27</b>	-0,23	<b>0,27</b>	<b>0,37</b>	0,14	0,01	<b>0,49</b>
V	<b>-0,28</b>	<b>0,26</b>	0,13	-0,13	<b>0,27</b>	<b>-0,26</b>	-0,13	<b>0,39</b>	-0,22	-0,05	-0,09	0,01
Mn	0,06	<b>0,58</b>	-0,07	<b>-0,41</b>	0,19	0,16	-0,23	0,12	-0,18	-0,05	0,20	<b>-0,60</b>
Fe	<b>-0,49</b>	<b>0,52</b>	0,19	<b>0,43</b>	-0,13	-0,21	<b>0,47</b>	0,09	<b>-0,25</b>	0,18	0,11	0,10
Ni	0,02	<b>-0,25</b>	-0,19	-0,22	0,07	<b>-0,29</b>	<b>-0,51</b>	<b>-0,29</b>	<b>0,33</b>	<b>0,45</b>	0,20	<b>0,31</b>
Co	-0,06	0,18	<b>0,27</b>	0,11	<b>0,55</b>	-0,09	<b>-0,35</b>	-0,01	-0,04	<b>0,25</b>	0,03	0,21
Cu	<b>-0,29</b>	<b>-0,55</b>	-0,20	0,13	-0,03	0,04	<b>-0,30</b>	-0,11	<b>0,48</b>	<b>0,45</b>	-0,02	-0,17
Zn	<b>-0,35</b>	-0,09	-0,01	-0,11	<b>0,46</b>	-0,06	0,011	<b>0,48</b>	0,19	<b>0,46</b>	0,19	-0,22
Rb	<b>-0,44</b>	-0,08	<b>-0,41</b>	-0,18	-0,11	<b>-0,33</b>	-0,19	-0,07	<b>0,34</b>	0,08	<b>0,34</b>	<b>0,50</b>
Cd	-0,01	-0,01	0,16	0,01	0,20	0,21	-0,23	-0,17	0,02	0,13	0,08	0,12
Ba	<b>0,46</b>	0,22	<b>-0,31</b>	0,18	<b>0,41</b>	<b>0,25</b>	0,18	<b>0,68</b>	0,09	<b>-0,34</b>	<b>-0,48</b>	0,17
Pb	0,16	<b>0,36</b>	0,16	<b>0,26</b>	0,11	0,03	0,11	<b>0,29</b>	0,01	0,08	-0,15	<b>0,43</b>
Na	-0,21	-0,20	<b>-0,48</b>	<b>0,52</b>	-0,13	-0,22	-0,15	<b>0,35</b>	-0,07	<b>-0,40</b>	<b>-0,43</b>	<b>0,25</b>
Ti	<b>0,48</b>	-0,19	0,13	<b>-0,84</b>	<b>-0,60</b>	-0,06	0,15	<b>0,39</b>	<b>0,48</b>	0,01	-0,02	-0,21
Sr	0,14	<b>0,44</b>	<b>0,35</b>	-0,10	<b>0,27</b>	<b>-0,25</b>	<b>-0,36</b>	0,14	0,07	<b>0,53</b>	<b>0,41</b>	0,09

Взаимосвязи между концентрациями металлов в системе ягода-вино оказались менее выраженными, чем в системе почва-виноград. Для Муската Оттонель сильные связи получили только по Ti; умеренные для Li, Al, Mn, Fe, Pb и Na; для Каберне Совиньон умеренные корреляции наблюдали у Li, K, Ca, Na, Ti, V, Ni, Zn, Ba и Pb; для Мерло умеренные корреляции у Ca, Mn, Ni, Rb, Na и Pb. Остальные металлы имели слабые взаимосвязи. Стоит отметить, что между концентрациями Li и Na в исследуемых сортах винограда и вина наблюдается положительная умеренная взаимосвязь (чем больше содержание данных элементов в винограде, тем больше их в вине).

Корреляционные связи в цепочке «почва-виноград-вино» выглядели следующим образом – для всех изучаемых сортов взаимосвязи «почва-ягода» сильнее, чем взаимосвязи «виноград-вино». Для сортов Мерло и Каберне Совиньон эти взаимосвязи менее выражены по сравнению с Мускатом Оттонель, причем по количеству умеренных взаимосвязей Каберне Совиньон значительно уступает Мерло.

Дискриминантным анализом установили обладающие наибольшими идентификационными свойствами металлы с учетом формы содержания элементов в почве. Последовательность 5 доминантов в распределении форм содержания элементов по сортам составили: для подвижной формы Pb, Ca, Cd, Ni, Rb; кислоторастворимой формы – Rb, K, Ca, Mn, Ti; валового содержания – Cu, Mg, Pb, Ba, Na. Приведенные последовательности доминантов говорят о том, что роль концентраций металлов для всех случаев представления кластерной структуры различна.

На рисунке 1 представлены диаграммы рассеяния канонических значений, построенные по концентрациям металлов в почвах (ВС, ПФ, КФ) для трех сортов винограда, графически иллюстрирующие наличие сортовой кластерной структуры. Из представленных диаграмм рассеяния канонических значений, построенных по концентрациям металлов видно, что, независимо от формы извлечения элементов из почвы, образуются сгруппированные по сортам винограда находящиеся на достаточном расстоянии друг от друга кластеры. Проведенный многомерный статистический анализ показал, для всех форм извлечения элементов из почвы могут быть построены адекватные модели классификации, а наилучшая идентификация достигается при использовании подвижных форм металлов.

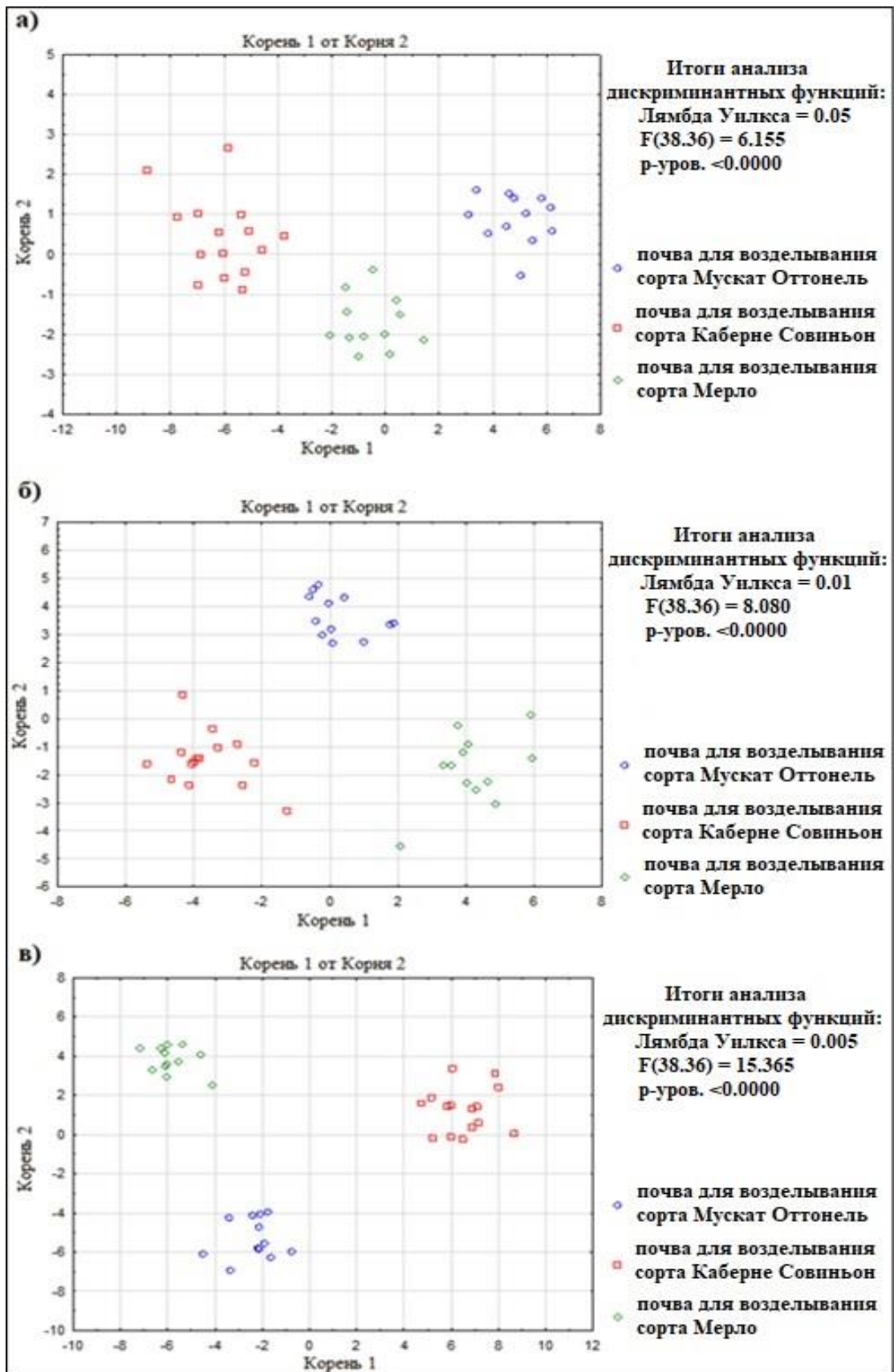


Рисунок 1 – Диаграммы рассеяния канонических значений, построенные по концентрациям металлов: а) валового содержания; б) кислоторастворимых форм; в) подвижных форм для сортов выращиваемого на них винограда



Были изучены корреляционные связи элементов в цепочке почва-ягода-вино. В системе почва-ягода по показателю «биологический коэффициент поглощения» оценили степень усвоения подвижных форм металлов почв ягодами винограда. Для ягод винограда Мерло биологический коэффициент поглощения выше у Rb, Ti, Mg, Zn, Cu, Na, Fe, Al и Sr; Муската Оттонель – K, Pb и Ni; Каберне Совиньон – V и Mn. Наименьший биологический коэффициент поглощения для всех изучаемых сортов винограда наблюдали у Co, Ba и Ca. Переход металлов из ягоды в вино для всех сортов сопровождался снижением концентраций Mg, Al, K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Ti и Sr и повышением содержания V, Fe, Co, Pb и Na. Каждый сорт винограда формировал свой индивидуальный элементный образ за счет различного характера усвоения изучаемых металлов. Дискриминантным анализом установили обладающие наибольшими идентификационными свойствами металлы с учетом формы содержания элементов в почве [312].

## 2.5 Установление сортовой принадлежности винограда по выявленным элементам-маркерам в ягоде и различных её составляющих частях

Элементный состав различных частей виноградной ягоды (кожица, мякоть и косточки) для каждого сорта винограда отличается [132]. Можно предположить, что содержание и распределение элементов в различных частях ягоды позволит дифференцировать сортовое происхождение ягоды. Для изучения данного предположения необходимо связать данные об элементном составе различных частей ягоды, выявить элементы-маркеры и сформировать «образ», характеризующий сорт винограда.

Для выявления элементов-маркеров сортовой принадлежности винограда определяли 21 элемент (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V и Zn) в различных частях ягоды (кожица, мякоть и

косточки) винограда сортов Каберне Совиньон и Рислинг Рейнский, выращенных на территории винодельческого хозяйства с детальной направленностью виноградарства и виноделия ОАО АПФ «Фанагория». Данные элементы, с учетом литературных данных [72, 202, 303], по уровню содержания условно разделили на три группы:

1 группа (микроэлементы) – Ba, Cd, Co, Cr, Li, Mo, Ni, Pb, Ti и V, содержание элемента не превышает 1 мг/кг;

2 группа (минорные элементы) – Al, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr и Zn, содержание элемента не превышает 10 мг/кг;

3 группа (макроэлементы) – Ca, K, Mg и Na, содержание элемента превышает 10 мг/кг.

Разделение элементов на вышеперечисленные группы проводили для оценки влияния анализируемой матрицы с учетом содержания в ней компонентов на аналитический сигнал (АС) аналита при проведении анализа испытуемых образцов методом ИСП-АЭС.

При изучении влияния матрицы анализируемых образцов на АС аналита строили градуировочные графики по стандартным образцам металлов с содержаниями микрокомпонентов (Ba, Cd, Co, Cr, Li, Mo, Ni, Pb, Ti, V) на уровне 1,0 мг/кг или 0,08 мг/дм<sup>3</sup>; минорных компонентов (Al, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn) – не более 10 мг/кг или менее 0,8 мг/дм<sup>3</sup>; макрокомпонентов (Ca, K, Mg, Na) – свыше 10 мг/кг или более 0,8 мг/дм<sup>3</sup>. Предварительно, на модельных растворах, изучили влияние Ca, K, Na и Mg на АС микро- и минорных компонентов, а также влияние концентраций минорных компонентов на АС микрокомпонентов. Установлено, что низкие содержания находящихся в матрице элементов (менее 10 мг/кг) не оказывают влияния на интенсивности АС аналитов. Присутствие Na и Mg в количестве до 5 мг/дм<sup>3</sup> не влияло на АС элементов. Аналогичные зависимости наблюдали для элементов в присутствии Ca и K (до 10 мг/дм<sup>3</sup>), а при содержаниях Ca выше 50 мг/дм<sup>3</sup> происходит значительное изменение интенсивностей линий Ba и Li (рисунок 2). При содержаниях калия выше 50 мг/дм<sup>3</sup> происходит увеличение АС лития

и снижение АС бария, алюминия и марганца (менее 10 %) (рисунок 3), что связано с ионизационными помехами в плазме разряда.

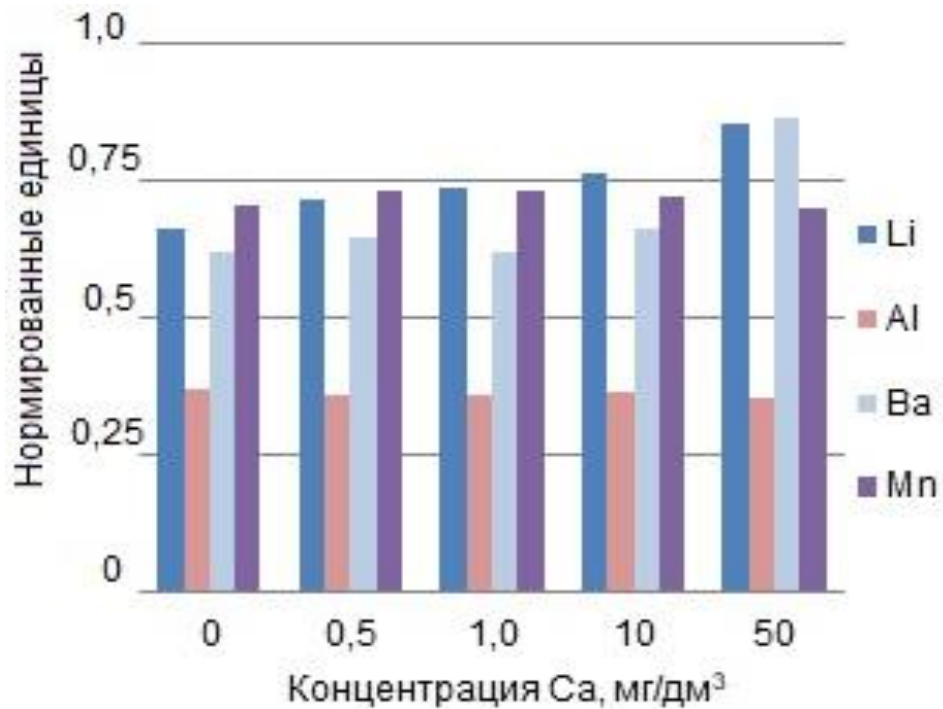


Рисунок 2 Влияние концентрации кальция на аналитические сигналы Li, Al, Ba, Mn в модельных растворах

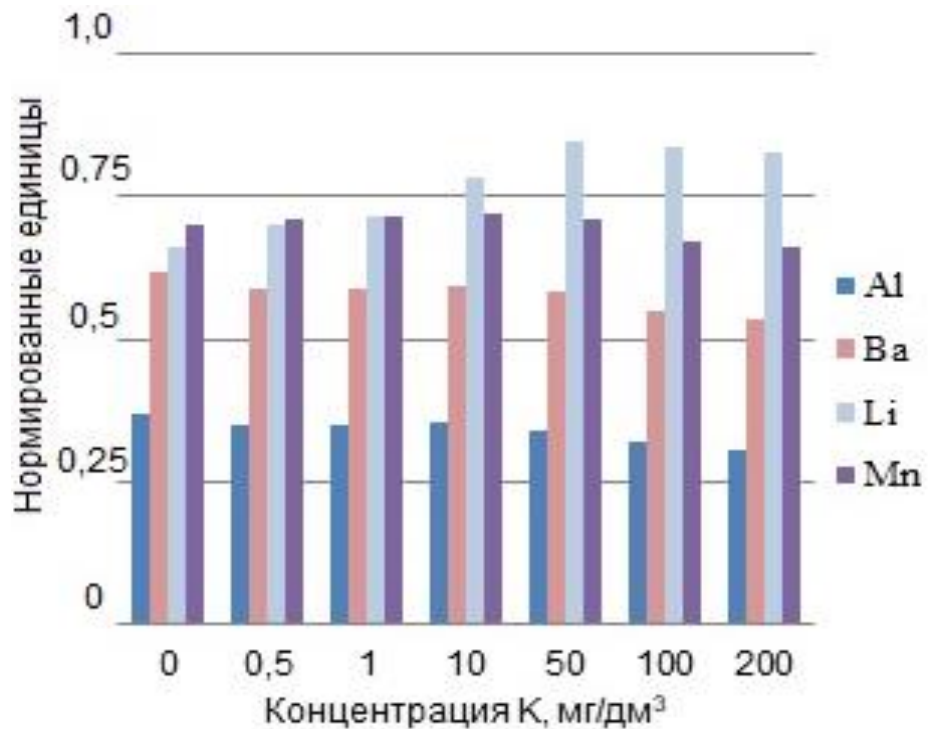


Рисунок 3 – Влияние концентрации калия на аналитические сигналы Al, Ba, Li, Mn в модельных растворах

Исходя из полученных результатов установили, что для учета и снижения матричного влияния на АС определяемых элементов при проведении градуировки спектрометра стандартными растворами элементов в градуировочные растворы необходимо вводить добавку, содержащую К и Са с концентрациями 100 и 50 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно. При определении макрокомпонентов введение в состав градуировочных растворов дополнительных добавок не требуется. С учетом оптимизированного состава градуировочного раствора методом «введено-найденно» изучали правильность определения металлов в растворах, приготовленных из ягод винограда (сорт Каберне Совиньон), подготовленных с применением микроволновой СВЧ минерализации (таблица 16). В оптимизированных условиях анализа получили удовлетворительные значения погрешностей определения аналитов.

Таблица 16 – Результаты определения элементов в растворах, приготовленных из ягод винограда (сорта Каберне Совиньон) с применением микроволновой СВЧ пробоподготовки

Элемент	Содержание, мкг/дм <sup>3</sup>			
	Проба	Введено	Найдено	$\Delta_{\text{отн.}} \%$
Al	203	250	471	7.2
	190		455	6.0
	193		459	6.4
	189		453	5.6
	195		462	6.8
Ba	21	20	42	5.0
	20		40	0
	24		48	20
	22		44	10
	23		46	15
Li	3.3	5.0	8.7	8.0
	3.5		9	10
	3.7		9.5	16
	3.4		9	12
	3.6		9.3	14

Продолжение таблицы 16

Mn	140	200	323	8.5
	145		332	6.5
	140		324	8.0
	139		327	6.0
	146		334	6.0
Na	3897	4000	7813	2.1
	3895		7804	2.3
	3913		7828	2.1
	3908		7816	2.3
	3912		7819	2.3
Ni	4.7	5.0	9.3	8.0
	4.8		9.4	8.0
	5.1		10	2.0
	5		9.8	4.0
	4.9		9.5	8.0
Rb	668	500	1131	7.4
	681		1139	8.4
	678		1134	8.8
	668		1125	8.6
	675		1136	7.8

По отработанной методике проводили определения металлов в различных частях ягоды винограда, результаты сведены в таблицу 17. Содержания элементов в изученных частях и ягодах различных сортов винограда отличались (исключение – К, который равномерно распределялся во всех частях ягоды). В мякоти ягод преобладали Na и К, кожице – Al, Fe, К, Na и косточках – Cu, Fe, К, Zn.

Для выявления характерных для различных сортов винограда элементов-маркеров исследовали распределение элементов в ягодах и различных их частях. Определяли содержания элементов в мякоти, косточке, кожице (по 15 образцов) для каждого изучаемого сорта ягоды.

Разделение образцов по элементному составу частей ягод и сортовой принадлежности винограда проводили пошаговым дискриминантным анализом, реализованным в программе STATISTICA.

Таблица 17 – Содержание элементов в частях ягоды различных сортов винограда

Элемент	Содержание элементов, мг/кг (кроме Cr, Li, Pb, Ti, мкг/кг)					
	Каберне Совиньон			Рислинг Рейнский		
	Мякоть	Кожица	Косточки	Мякоть	Кожица	Косточки
Al	1.9 ± 0.4	4.3 ± 0.9	1.8 ± 0.4	0.92 ± 0.20	2.1 ± 0.4	1.3 ± 0.3
Ba	0.15 ± 0.02	0.32 ± 0.05	0.71 ± 0.11	0.12 ± 0.03	0.29 ± 0.04	1.4 ± 0.2
Ca	95 ± 12	367 ± 45	2729 ± 332	138 ± 17	224 ± 27	2370 ± 289
Cd	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Co	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	15 ± 2	15 ± 2	11 ± 1	11 ± 1	22 ± 2	47 ± 5
Cu	1.6 ± 0.2	2.5 ± 0.3	6.1 ± 0.6	1.1 ± 0.1	2.3 ± 0.2	6.9 ± 0.7
Fe	12 ± 3	11 ± 2	22 ± 4	3.8 ± 0.8	9.8 ± 1.8	21 ± 4
K	1418 ± 240	1481 ± 251	2151 ± 364	1851 ± 313	2549 ± 432	2226 ± 377
Li	20 ± 3	31 ± 4	30 ± 4	32 ± 4	41 ± 5	51 ± 6
Mg	44 ± 6	54 ± 7	601 ± 79	46 ± 6	83 ± 11	430 ± 52
Mn	0.50 ± 0.05	1.5 ± 0.2	6.9 ± 0.8	0.56 ± 0.05	1.5 ± 0.2	11 ± 1
Mo	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Na	27 ± 3	34 ± 3	25 ± 3	16 ± 2	22 ± 2	16 ± 2
Ni	0.11 ± 0.04	0.15 ± 0.05	0.19 ± 0.07	0.09 ± 0.03	0.18 ± 0.06	0.33 ± 0.11
Pb	51 ± 6	37 ± 5	64 ± 8	34 ± 4	49 ± 6	42 ± 5
Rb	1.4 ± 0.2	2.1 ± 0.4	2.1 ± 0.4	0.89 ± 0.16	2.1 ± 0.4	2.6 ± 0.4
Sr	0.56 ± 0.06	2.3 ± 0.2	6.3 ± 0.6	0.62 ± 0.06	2.3 ± 0.2	8.7 ± 0.9
Ti	16 ± 4	168 ± 33	127 ± 26	28 ± 5	27 ± 5	47 ± 9
V	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	2.1 ± 0.2	2.8 ± 0.3	5.9 ± 0.7	2.1 ± 0.2	3.9 ± 0.4	7.2 ± 0.8

При проведении пошагового дискриминантного анализа неинформативные, с точки зрения различия групп объектов, переменные исключали из дальнейшего анализа. Исключение переменных проводили по показателю уровня значимости (*p*-уров.) критерия Фишера (*F*). Переменные (в нашем случае – элементы), для которых уровень значимости при дискриминантном анализе превышает 0,05, из анализа исключали. Ввиду большого количества переменных – 21, для осуществления процесса

дискриминации выбрали пошаговый с исключением метод, который предполагает их автоматическое исключение программой и в интерактивном режиме анализа позволял увидеть, как исключаются переменные при дискриминации. Ввиду низкого содержания Cd, Co, Mo и V в исследуемых объектах в дискриминационную модель они не были включены. Затем, последовательно за 11 шагов исключили 11 элементов, а 6 оставшихся элементов представлены в итоговой таблице 18. Основные результаты пошагового дискриминантного анализа, характеризующие качество дискриминации образцов, представлены в информационной части таблицы. Значения статистики *лямбда Уилкса* ( $\lambda$ ) принадлежат интервалу от 0 до 1. Чем ближе  $\lambda$  к 0, тем лучше осуществлена дискриминация, и наоборот, чем ближе  $\lambda$  к 1, тем хуже дискриминация. Так как в данном случае *лямбда Уилкса* максимально приближена к нулю, то можно утверждать, что построена в высокой степени адекватная модель дискриминации.

Таблица 18 – Результаты пошагового дискриминантного анализа, характеризующие качество дискриминации испытуемых образцов

Итоги анализа дискриминантных функций						
N=90	Шаг 11. Переменных в модели 6; Группирующая: Сорт и части ягоды (6 групп) Лямбда Уилкса: 0.000 при бл. $F(30.318) = 497.55$ $p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	$F$ -исключ (5.79)	$p$ -уров.	Толер.	$I$ -толер.
Ba	0.00000038	0.500	15.81	0.000	0.686	0.314
Cr	0.00000564	0.034	454.8	0.000	0.818	0.182
Mg	0.00000188	0.101	141.4	0.000	0.929	0.071
Rb	0.00000068	0.279	40.8	0.000	0.820	0.180
Sr	0.00000065	0.290	38.7	0.000	0.716	0.284
Ti	0.00000040	0.468	17.99	0.000	0.854	0.146

По значениям *лямбды Уилкса* из первого столбца можно судить о важности той или иной переменной в процедуре дискриминации объектов, так как они являются результатом исключения соответствующей переменной из модели. Чем больше значение  $\lambda$ , тем более желательное присутствие этой переменной в процедуре дискриминации. Наименования элементов указаны в таблице в порядке убывания  $\lambda$ , т.е. важности содержания данного компонента в процедуре дискриминации в ряду Ba, Cr, Mg, Rb, Sr и Ti. Значение *Частная лямбда* есть отношение *лямбда Уилкса* после добавления соответствующей переменной к *лямбде Уилкса* до добавления этой переменной. Частная лямбда характеризует единичный вклад соответствующей переменной в разделительную силу модели. Чем меньше статистика *лямбда Уилкса*, тем больше вклад в общую дискриминацию. *F-remove (F-исключить)* – это значения *F-критерия*, связанные с соответствующей частной *лямбда Уилкса*. Значение *p-уров.* определяет уровень значимости критерия для элемента *F-исключить*. Толерантность характеризует меру избыточности переменной в модели, как видно из таблицы 18, для всех элементов значения толерантности меньше единицы.

Об адекватности построенной модели дискриминации можно также судить по данным таблицы 19, которая содержит информацию о количестве и проценте корректно классифицированных моделью образцов по группам (классам), названия которых указаны в первом столбце. Строки матрицы – исходное распределение образцов по классам, столбцы – предсказанные методом. Из таблицы видно, что все предсказанные классы совпадают с исходными. Общий процент правильной классификации составляет 100 %.



Таблица 19 – Матрица классификации вин по содержаниям в них компонентов

Группа	Строки: наблюдаемые классы ( $p = 0.1666$ )						
	Столбцы: предсказанные классы						
	Процент правильности	Рислинг Рейнский мякоть	Рислинг Рейнский кожица	Рислинг Рейнский косточки	Каберне Совиньон мякоть	Каберне Совиньон кожица	Каберне Совиньон косточки
Рислинг Рейнский (мякоть)	100.0	15	0	0	0	0	0
Рислинг Рейнский (кожица)	100.0	0	15	0	0	0	0
Рислинг Рейнский (косточки)	100.0	0	0	15	0	0	0
Каберне Совиньон (мякоть)	100.0	0	0	0	15	0	0
Каберне Совиньон (кожица)	100.0	0	0	0	0	15	0
Каберне Совиньон (косточки)	100.0	0	0	0	0	0	15
Всего	100.0	15	15	15	15	15	15

На диаграмме рассеяния канонических значений, приведенной на рисунке 4, образцы частей ягод для каждой группы изображены в виде одинаковых геометрических фигурок одного цвета. Диаграмма позволяет образцы, являющиеся объектами в шестимерном пространстве (по количеству элементов), перенести в пространство размерности 2, сохранив порядок расстояний между ними. Чем меньше расстояние между кластерами геометрических фигурок, изображающих образцы, тем больше сходство между ними по совокупности выделенных элементов, и наоборот, чем больше расстояние, тем более они различны. Из диаграммы видно, что кластеры образцов ягод, соответствующие 6 группам локализованы в определенных частях плоскости. При этом на значительном расстоянии друг от друга расположены группы *Каберне Совиньон (косточки)*, *Рислинг Рейнский (косточки)*, *Каберне Совиньон (кожица)*, *Рислинг Рейнский (кожица)*. На незначительном удалении от двух последних групп расположены *Каберне Совиньон (мякоть)* и *Рислинг Рейнский (мякоть)*, т.е. по концентрациям совокупности выделенных компонентов отличия между кожей и мякотью у

обоих сортов вин незначительные. В то же время, наблюдаются более существенные отличия в значениях концентраций элементов в косточках и кожицей с мякотью. Диаграмма дополнительно подтверждает целесообразность использования пошагового дискриминантного анализа для анализа содержания элементов в частях ягоды винограда.

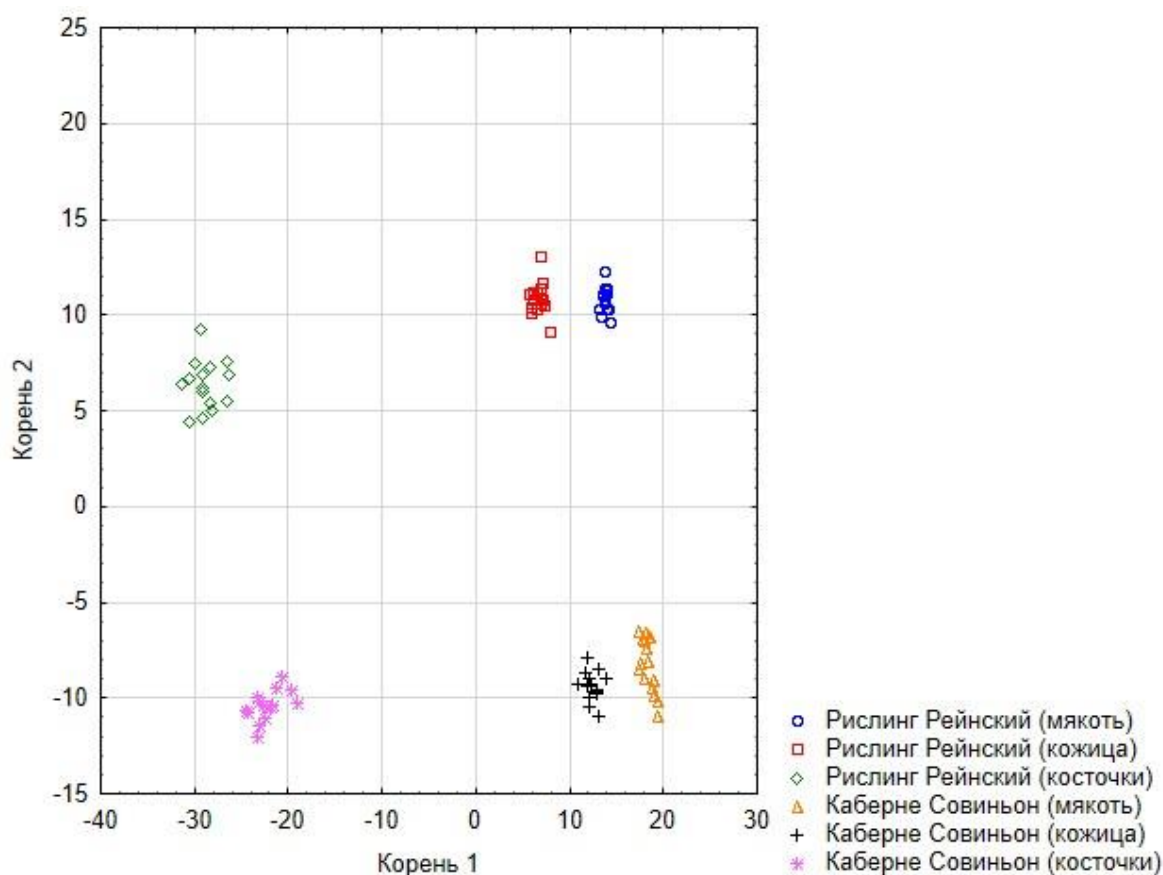


Рисунок 4 – Диаграмма рассеяния канонических значений для различных частей ягоды винограда

Адекватность построенной модели дискриминации можно объяснить тем, что посредством пошагового дискриминантного анализа нам удалось выявить элементы-маркеры, средние значения, разбросы и диапазоны, изменения которых существенно отличаются в различных фрагментах ягоды винограда Рислинг Рейнский и Каберне Совиньон. При этом дисперсионным анализом установлено, что в большинстве случаев, несмотря на малые объемы выборок, эти отличия являются статистически значимыми. В таблице 20 для сравнения приведены средние значения, стандартные отклонения, минимальное и максимальное значение концентраций в трех частях ягоды винограда.

Таблица 20 – Описательные статистики элементов-маркеров в образцах винограда и различных их частях

Элемент-маркер	Описательные статистики элементов-маркеров			
	Среднее	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение
<b>Рислинг Рейнский (мякоть)</b>				
Ba	0.119	0.081	0.165	0.027
Cr	0.011	0.004	0.015	0.003
Rb	0.894	0.692	1.026	0.079
Sr	0.626	0.546	0.719	0.048
Ti	0.028	0.009	0.035	0.006
Mg	45.9	44.5	49.7	1.28
<b>Рислинг Рейнский(кожица)</b>				
Ba	0.291	0.259	0.341	0.026
Cr	0.022	0.017	0.053	0.009
Rb	2.079	1.739	2.383	0.159
Sr	2.269	2.132	2.491	0.123
Ti	0.027	0.007	0.047	0.014
Mg	83.1	74.1	92.1	3.99
<b>Рислинг Рейнский, (косточки)</b>				
Ba	1.399	1.254	1.661	0.123
Cr	0.047	0.034	0.060	0.009
Rb	2.609	2.488	2.730	0.066
Sr	8.736	8.162	9.509	0.437
Ti	0.0470	0.022	0.0611	0.005
Mg	430	404	497	23.58
<b>Каберне Совиньон(мякоть)</b>				
Ba	0.149	0.108	0.216	0.039
Cr	0.0150	0.0129	0.0179	0.016
Rb	1.418	1.209	1.673	0.158
Sr	0.563	0.485	0.634	0.053
Ti	0.016	0.005	0.083	0.021
Mg	44.1	42.0	46.8	1.60
<b>Каберне Совиньон(кожица)</b>				
Ba	0.317	0.255	0.383	0.034
Cr	0.0157	0.0150	0.0167	0.006
Rb	2.160	1.587	2.565	0.297
Sr	2.315	2.042	2.586	0.147
Ti	0.168	0.106	0.274	0.058
Mg	54.1	21.8	86.1	20.58
<b>Каберне Совиньон (косточки)</b>				
Ba	0.707	0.570	0.852	0.102
Cr	0.111	0.109	0.122	0.003
Rb	2.061	1.805	2.312	0.154
Sr	6.345	5.792	6.672	0.282
Ti	0.127	0.058	0.222	0.058
Mg	601	547	668	41.79

По таблице коэффициентов функций классификации легко составить функции классификации. Обозначим концентрации элементов-маркеров:  $C_{Ba}$ ,  $C_{Cr}$ ,  $C_{Rb}$ ,  $C_{Sr}$ ,  $C_{Ti}$ ,  $C_{Mg}$ ; функции классификации для групп образцов фрагментов ягод *Рислинг Рейнский (мякоть)*, *Рислинг Рейнский (кожица)*, *Рислинг Рейнский (косточки)*, *Каберне Совиньон (мякоть)*, *Каберне Совиньон (кожица)*, *Каберне Совиньон (косточки)* соответственно –  $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6$ .

Тогда функции классификации примут вид:

$$F_1 = -12C_{Ba} - 134C_{Cr} + 31C_{Rb} + 11C_{Sr} - 14C_{Ti} + 0.060C_{Mg} - 19$$

$$F_2 = -50C_{Ba} - 404C_{Cr} + 75C_{Rb} + 48C_{Sr} - 81C_{Ti} + 0.095C_{Mg} - 125$$

$$F_3 = -16C_{Ba} - 760C_{Cr} + 60C_{Rb} + 179C_{Sr} - 398C_{Ti} + 0.820C_{Mg} - 1010$$

$$F_4 = -6.5C_{Ba} + 1987C_{Cr} + 18C_{Rb} - 3.8C_{Sr} - 73C_{Ti} - 0.031C_{Mg} - 159$$

$$F_5 = -50C_{Ba} + 1696C_{Cr} + 44C_{Rb} + 34C_{Sr} - 26C_{Ti} - 0.056C_{Mg} - 210$$

$$F_6 = -141C_{Ba} + 438C_{Cr} + 26C_{Rb} + 135C_{Sr} - 222C_{Ti} + 1.250C_{Mg} - 792.$$

При помощи классификационных функций по содержанию 6 элементов-маркеров (Ba, Cr, Mg, Rb, Sr и Ti) в одной из трех частей ягоды – мякоти, кожице или косточке можно идентифицировать сорт винограда. Для этого достаточно концентрации элементов подставить в уравнения и вычислить их значения. Виноград принадлежит к той из 6 групп, а значит и сорту винограда, для которой функция классификации принимает наибольшее значение.

В оптимизированных условиях методом ИСП-АЭС исследовали элементный состав частей ягоды винограда сортов Рислинг Рейнский и Каберне Совиньон, выращенных на Кубани. Установили, что концентрации ряда элементов как в разных частях ягод винограда, так и различных сортах существенно различаются. Выявили элементы-маркеры (Ba, Cr, Mg, Rb, Sr и Ti), позволяющие установить сортовую принадлежность винограда с использованием методов статистического моделирования и данных многоэлементного анализа различных его частей - ягоды, кожицы, мякоти и косточек. Продемонстрирована возможность дифференцирования сорта винограда по содержанию элементов-маркеров в различных фрагментах ягоды [306].

## 2.6.1 Хемометрическая оценка вклада металлов и летучих соединений в сенсорные свойства вин

Совершенствование современных аналитических методов определения компонентов вина расширили возможности специалистов различать их сенсорные свойства, устанавливать взаимосвязь между химическим составом и присущим различным сортам винограда и вин уникальным характеристикам. Важные для потребительских предпочтений и вкусов современные знания о сенсорных характеристиках вина показали определенную корреляцию между экспертными оценками качества и потребительскими предпочтениями, но выраженная взаимосвязь между этими двумя показателями отсутствует [73, 79-81, 82-84]. О возможностях и трудностях в оценке вклада химических компонентов в аромат и вкус вина, а также о взаимосвязи между сенсорными свойствами и химическим составом вина сообщали авторы [183, 193, 292, 293, 296, 297]. Однако установление качества вин по их химическому компонентному составу, приводящее к оптимизации их сенсорного восприятия, до конца не изучено [89].

Для установления качества вин по их химическому компонентному составу, приводящие к оптимизации их сенсорного восприятия, установили элементный и компонентный состав 87 образцов вин наименований Каберне (16 образцов), Мерло (13 образцов), Пино Нуар (11 образцов), Рислинг (15 образцов), Шардоне (17 образцов) и Совиньон Блан (15 образцов), произведенные в период 2017-2018 гг. предприятиями-изготовителями: АПФ “Фанагория”, ООО “Имение Сикоры”, ООО “Кубань-Вино”, ООО “Союз-вино”, ООО “Винодельня Юбилейная”, ООО АФ “Саук – Дере”, ООО “Вилла Романова”, ЗАО “Кубанская лоза” и ООО АПК “Мильстрим Черноморские вина”.

Результаты исследований взаимодействия 17 макро- и микроэлементов (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sr, Ti и Zn) и 13 летучих соединений (1-бутанол, 1-гексанол, 1-пропанол, (Мезо)-2.3-бутандиол, (Р)-2.3-бутандиол, 2-пропанол, ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат, фурфурол, изоамиловый спирт, изобутанол и метанол) использовали при хемометрической оценке их вклада в сенсорные свойства вин, в качестве консолидирующей характеристики выбрали среднее значение сенсорной оценки.

Определение летучих компонентов в винах проводили методом капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) в Северо-Кавказском Федеральном научном центре садоводства, виноградарства, виноделия (СКФНЦСВВ) по методике [313]. Оптимизированные условия анализа и рабочие параметры хроматографа приведены в таблице 21. Предварительное извлечение летучих компонентов из образцов вина во время анализа не проводили, чтобы исключить влияние растворителей. Влияние анализируемой матрицы – возможных продуктов деградации нелетучих компонентов, устраняли прямым дозированием в хроматограф пробы вина, предварительно разбавленной дистиллированной водой. Для построения калибровочных растворов применяли стандартные растворы для анализа спиртосодержащих жидкостей методом газожидкостной хроматографии. В состав стандартных растворов входили аттестованная градуировочная смесь для анализа на подлинность – комплект ГСПС и аттестованная градуировочная смесь для определения фурфурола и летучих кислот – комплект ГССФ и ГССК.

Таблица 21 – Параметры работы ГХ-ПИД (Кристалл-2000М)

Колонка	HP-FFAP (50 м × 0.32 мм, 0.52 мкм, Agilent, USA)
Температура инжектора, °С	200
Температура ПИД, °С	220
Поток газа-носителя (азота), мл/мин	1,21
Время анализа, мин	40
Объем впрыска, мм <sup>3</sup>	1,0
Поток водорода, мл/мин	20
Расход воздуха, мл/мин	200
Температурная программа	Начальная температура печи 70 °С с изотермой 7 мин, далее 5 °С/мин до 140 °С, плато 10 мин, далее 10 °С/мин до 180 °С и выдержка до конца анализа

В таблицу 22 сведены результаты определения 17 металлов и 13 летучих соединений в 87 образцах натуральных красных (40) и белых вин (47), использованных в построении моделей и сравнительном анализе их вклада в сенсорные свойства. Для красных вин были характерны более высокие содержания металлов – Ва, Со, Fe, К, Рb, Sr и летучих соединений – 1-гексанола, (Мезо)-2.3-бутандиола, (Р)-2.3-бутандиола, уксусной кислоты, изоамилового спирта, изобутанола и метанола, а в белых винах концентрации Al, Li, Na, Rb, Ti, Zn, 2-пропанола и ацетальдегида были выше (таблица 39). Содержания Са, Cr, Cu, Mg, Mn, 1-бутанола, 1-пропанола, этилацетата и фурфурола в красных и белых винах оказались приблизительно одинаковыми. Диапазон изменения сенсорной оценки для красных и белых вин примерно одинаков – от 80 до 90 баллов.

Таблица 22 – Диапазон измеренных концентраций металлов и летучих соединений в красных и белых винах

Компонент	Красные вина			Белые вина		
	Каберне	Мерло	Пино Нуар	Рислинг	Совиньон Блан	Шардоне
Al, мг/дм <sup>3</sup>	0,196-1,400	0,350-1,500	0,140-1,408	0,395-2,556	0,328-1,933	0,411-1,676
Ba, мг/дм <sup>3</sup>	0,050-0,340	0,131-0,320	0,085-0,390	0,041-0,190	0,054-0,220	0,065-0,400
Ca, г/дм <sup>3</sup>	0,040-0,089	0,057-0,086	0,037-0,069	0,018-0,095	0,037-0,093	0,047-0,096
Co, мг/дм <sup>3</sup>	0,004-0,013	0,010-0,017	0,009-0,023	0,003-0,012	0,002-0,005	0,004-0,008
Cr, мг/дм <sup>3</sup>	0,008-0,023	0,015-0,032	0,008-0,015	0,007-0,021	0,020-0,042	0,012-0,021
Cu, мг/дм <sup>3</sup>	0,034-0,980	0,030-0,122	0,059-1,245	0,045-1,035	0,054-0,445	0,068-1,900
Fe, мг/дм <sup>3</sup>	1,268-6,700	1,400-8,400	0,600-4,219	0,421-6,337	0,630-6,456	0,660-6,634
K, г/дм <sup>3</sup>	0,543-1,033	0,544-1,361	0,514-1,268	0,327-1,042	0,258-0,956	0,365-1,151
Li, мг/дм <sup>3</sup>	0,007-0,017	0,015-0,023	0,010-0,021	0,014-0,030	0,010-0,038	0,018-0,040
Mg, г/дм <sup>3</sup>	0,056-0,180	0,060-0,194	0,038-0,201	0,031-0,208	0,035-0,253	0,040-0,201
Mn, мг/дм <sup>3</sup>	0,827-2,480	1,000-2,590	0,580-1,682	0,454-3,962	0,549-2,354	0,470-2,731
Na, г/дм <sup>3</sup>	0,008-0,063	0,020-0,100	0,019-0,072	0,010-0,097	0,024-0,140	0,014-0,081
Pb, мг/дм <sup>3</sup>	0,015-0,038	0,039-0,065	0,017-0,030	0,007-0,024	0,014-0,031	0,005-0,011
Rb, мг/дм <sup>3</sup>	0,732-1,776	1,029-1,811	0,878-1,704	1,520-1,997	1,935-2,361	2,115-2,974
Sr, мг/дм <sup>3</sup>	0,488-2,100	0,960-2,800	0,550-1,448	0,184-1,778	0,499-1,683	0,471-1,278
Ti, мг/дм <sup>3</sup>	0,006-0,017	0,007-0,018	0,009-0,020	0,017-0,034	0,014-0,035	0,012-0,028
Zn, мг/дм <sup>3</sup>	0,291-1,400	0,318-1,100	0,150-1,300	0,080-4,600	0,222-2,300	0,210-5,138



Продолжение таблицы 22

1-бутанол, г/дм <sup>3</sup>	0,002-0,084	0,002-0,099	0,003-0,055	0,000-0,031	0,001-0,194	0,000-0,029
1-гексанол, г/дм <sup>3</sup>	0,009-0,169	0,029-0,112	0,005-0,105	0,000-0,060	0,000-0,050	0,000-0,063
1-пропанол, г/дм <sup>3</sup>	0,019-0,075	0,000-0,069	0,015-0,108	0,010-0,088	0,018-0,084	0,000-0,069
(Мезо)-2.3-бутандиол, г/дм <sup>3</sup>	0,133-0,723	0,192-0,647	0,101-0,527	0,093-0,283	0,064-0,393	0,073-0,365
(Р)-2.3-бутандиол, г/дм <sup>3</sup>	0,344-1,686	0,592-1,455	0,309-1,251	0,267-0,838	0,146-0,990	0,207-0,795
2-пропанол, г/дм <sup>3</sup>	0,000-0,014	0,000-0,005	0,000-0,005	0,000-0,006	0,000-0,178	0,000-0,015
Ацетальдегид, г/дм <sup>3</sup>	0,025-0,129	0,015-0,088	0,025-0,085	0,019-0,132	0,032-0,167	0,028-0,126
Уксусная кислота, г/дм <sup>3</sup>	0,274-0,929	0,239-1,067	0,151-1,198	0,109-0,612	0,116-0,703	0,102-0,766
Этилацетат, г/дм <sup>3</sup>	0,044-0,170	0,063-0,164	0,049-0,115	0,028-0,148	0,031-0,136	0,039-0,122
Фурфурол, г/дм <sup>3</sup>	0,000-0,022	0,003-0,018	0,005-0,027	0,003-0,030	0,000-0,028	0,005-0,021
Изоамиловый спирт, г/дм <sup>3</sup>	0,210-0,705	0,192-0,567	0,226-0,574	0,112-0,448	0,000-0,564	0,097-0,366
Изобутанол, г/дм <sup>3</sup>	0,043-0,114	0,044-0,113	0,039-0,104	0,002-0,089	0,014-0,084	0,015-0,063
Метанол, г/дм <sup>3</sup>	0,062-0,956	0,086-0,841	0,158-0,508	0,042-0,505	0,020-0,226	0,036-0,246

Все экспериментальные исследования, связанные с сенсорным анализом, проводили в аккредитованном центре по сертификации продукции – СКФНЦСВВ (Краснодар, Россия). Сенсорную оценку проводили специалисты в области виноделия, и имеющие профессиональный опыт в области сенсорного анализа. Все эксперты проходили общую, специальную подготовку и обучение специфическим особенностям проведения сенсорного анализа продукции в соответствии с документами МОВВ [314]. Эксперты были членами дегустационных комиссий различных уровней - Научного центра СКФНЦСВВ, Министерства сельского хозяйства РФ и федеральными экспертами-дегустаторами, имеющими соответствующие сертификаты Регистра систем сертификации персонала. Сенсорная оценка качества вин включала внешний вид, аромат (букета), вкус и типичность. Сенсорную оценку проводили согласно межгосударственному стандарту [314] по 100-балльной системе. Алгоритм сенсорной оценки аналогичен рейтинговой системе Паркера [69]. Отбор, обучение и контроль за работой экспертов-испытателей осуществляли с учетом требований [315].

Перед проведением сенсорного анализа вин все образцы кодировали случайным кодом. Присвоенные коды фиксировали до начала дегустации. При проведении сенсорной оценки сведения об изготовителе и наименовании продукции были скрыты от экспертов, бутылку с дегустируемым вином помещали в непрозрачный чехол. До сведения дегустатора доводили только код шифра и год урожая. Соблюдали определенную последовательность подачи продукции на дегустацию по категориям: сначала белые, затем красные вина. Сенсорный анализ проводили в освещенной дегустационной комнате с контролируемым температурным режимом. Дегустаторы располагались в отдельных испытательных кабинах, все рабочие места оборудованы индивидуальным источником освещения для определения прозрачности пробы, а также компьютерами для передачи данных в единую систему. Экспертам было запрещено общаться во время процедуры сенсорной оценки. Общий балл определяли по сумме произведений единичных оценок с

учетом их коэффициентов весомости. Для консолидированной оценки вин с помощью компьютерной программы вычисляли среднеарифметическое значение представленных оценок.

При проведении сенсорного анализа вина подавали в прозрачных бокалах в форме тюльпана вместимостью 220 см<sup>3</sup>. Образец вина (50 см<sup>3</sup>) наливали в каждый стакан, и накрывали чашкой Петри диаметром 5.7 см за 30 минут до сенсорной оценки. Продукцию подавали для оценки после предварительной выдержки при температурах: белые вина - от 10°C до 12°C, красные вина - от 15°C до 20°C. Интервалы между дегустацией каждого образца составляли 2 минуты. Во время каждого перерыва специалисты ополаскивали рот водой. Эксперты оценивали каждый образец вина в трех повторах в течение рабочей недели.

В регрессионном анализе среднее значение сенсорной оценки по всем экспертам полагают зависимой переменной (откликом), а концентрации металлов и летучих соединений – независимыми переменными (предикторами) модели. Для удобства обозначили:  $Y_i$  – исходные значения зависимой переменной,  $\bar{Y}$  – их среднее по образцам;  $\tilde{Y}_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) – предсказанные моделью значения зависимой переменной,  $\tilde{Y}$  – их среднее;  $n$  – количество образцов вин. Дополнительно, придерживаясь терминологии пакета STATISTICA, обозначили  $SS_{остатков} = \sum_{i=1}^n (\tilde{Y}_i - Y_i)^2$ ,  $SS_{модели} = \sum_{i=1}^n (\tilde{Y}_i - \tilde{Y})^2$ . Сравнительный анализ металлов и летучих соединений в формировании сенсорных свойств вин осуществляли исследованием вклада предикторов в отклик линейной модели. Такие исследования целесообразны, если построенная линейная модель адекватно описывает взаимосвязи отклика и предикторов. Основным показателем адекватности регрессионных моделей служит коэффициент детерминации, который принимает значения из диапазона  $[0, 1]$  и вычисляется по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{остатков}}{SS_{остатков} + SS_{модели}} \quad (1)$$

Очевидно, чем меньше разброс значений остатков ( $SS$  остатков) около линии регрессии по отношению к общему разбросу значений ( $SS$  модели +  $SS$  остатков), тем адекватнее модель и точнее прогноз. Поэтому, чем ближе значение  $R^2$  к 1, тем выше адекватность модели. Считают, что если  $R^2 > 0,5$ , то регрессионная модель пригодна для прогностических целей. Коэффициент множественной корреляции  $R = \sqrt{R^2}$  – характеризует степень взаимосвязи зависимой переменной с предикторами, вычисляется как коэффициент парной корреляции исходных значений  $Y_i$  и прогнозных значений  $\tilde{Y}_i$  отклика. Регрессионные модели строили методом *Forward stepwise*, который предусматривает автоматический выбор программой предикторов модели.

Регрессионную модель строили по 37 образцам красных вин, а по данным трех случайным образом выбранных образцов оценивали ее прогностические свойства. В регрессионную модель включено 13 компонентов из 30, из них 6 летучих соединений и 7 металлов (таблица 23). В информационной части таблицы отражены параметры адекватности модели. Дисперсионный анализ уравнения регрессии показал, что  $SS$  остатков = 91.89;  $SS$  модели = 190.232, следовательно,  $R^2 = 1 - 91.89 / (91.89 + 190.232) = 0.674$ ,  $R = \sqrt{R^2} = 0.821$ . Учитывая, что регрессионная модель описывает примерно 67% изменчивости зависимой переменной относительно среднего значения, а  $R$  близко к 1, то можно говорить о построении адекватной линейной модели, пригодной для прогнозирования сенсорной оценки. Уравнение регрессии статистически значимо, так как уровень значимости  $p$  критерия Фишера ( $F=3.662$ ) меньше 0.05 ( $p < 0.003$ ). Коэффициенты уравнения регрессии для красных вин и коэффициенты, вычисленные по нормированным (стандартизованным) концентрациям компонентов, приведены в столбцах  $b$  и  $b^*$ . Нормирование заключается в вычитании из исходного значения концентрации среднего и делении полученной разности на среднеквадратическое отклонение. В столбцах  $t$  (23) и  $p$ -знач. приведены значение и уровень значимости критерия Стьюдента для оценки статистической значимости вычисленных регрессионных коэффициентов.

Статистически значимые коэффициенты ( $p < 0.05$ ) выделены жирным курсивом – это металлы K, Al, Mn и летучие соединения – (Мезо)-2.3-бутандиол, 1-бутанол.

Таблица 23 – Итоги построения регрессионной модели для красных вин

Переменные модели	Сенсорная оценка; $R = 0.821$ , $R^2 = 0.674$ . Скорректированная $R^2 = 0.490$ . $F(13.23) = 3.662$ , $p < 0.003$ . Стандартная ошибка оценки: 0.198						
	N	$b^*$	Стандартная ошибка $b^*$	$b$	Стандартная ошибка $b$	$t(23)$	$p$ - знач.
<b>Свободный член</b>		–	–	<b>77,319</b>	<b>2,997</b>	<b>25,797</b>	<b>0,000</b>
<b>(Мезо)-2.3-бутандиол</b>	<b>1</b>	<b>1,105</b>	<b>0,470</b>	<b>0,023</b>	<b>0,010</b>	<b>2,354</b>	<b>0,028</b>
Метанол	2	-0,613	0,326	-0,008	0,004	-1,878	0,073
<b>1-бутанол</b>	<b>3</b>	<b>1,289</b>	<b>0,433</b>	<b>0,128</b>	<b>0,043</b>	<b>2,979</b>	<b>0,007</b>
Изоамиловый спирт	4	-0,696	0,403	-0,012	0,007	-1,726	0,098
1-Гексанол	5	-0,267	0,175	-0,022	0,015	-1,525	0,141
(Р)-2.3-бутандиол	6	-0,439	0,326	-0,004	0,003	-1,348	0,191
<b>K</b>	<b>7</b>	<b>0,614</b>	<b>0,186</b>	<b>0,008</b>	<b>0,002</b>	<b>3,309</b>	<b>0,003</b>
<b>Al</b>	<b>8</b>	<b>-0,708</b>	<b>0,231</b>	<b>-5,372</b>	<b>1,754</b>	<b>-3,062</b>	<b>0,006</b>
Mg	9	0,213	0,374	0,012	0,022	0,570	0,574
<b>Mn</b>	<b>10</b>	<b>0,424</b>	<b>0,201</b>	<b>2,599</b>	<b>1,230</b>	<b>2,113</b>	<b>0,046</b>
Sr	11	0,203	0,213	1,129	1,183	0,954	0,350
Na	12	0,085	0,208	0,012	0,030	0,407	0,688
Zn	13	-0,167	0,155	-1,436	1,333	-1,077	0,293

Еще одним подтверждением адекватности построенной модели является соответствие распределения остатков – разности между исходными значениями отклика  $Y_i$  и прогнозными  $\tilde{Y}_i$  нормальному закону со средним значением, равным 0. Гистограмма остатков визуально соответствовала нормальному распределению со средним значением, близким к 0 (рисунок 5). Уровень значимости  $p$  критерия Хи-квадрат Пирсона, приведенный в информационной части графика, принял значение 0.249, большее, чем 0,05, что означает справедливость гипотезы о соответствии эмпирического распределения остатков нормальному закону.

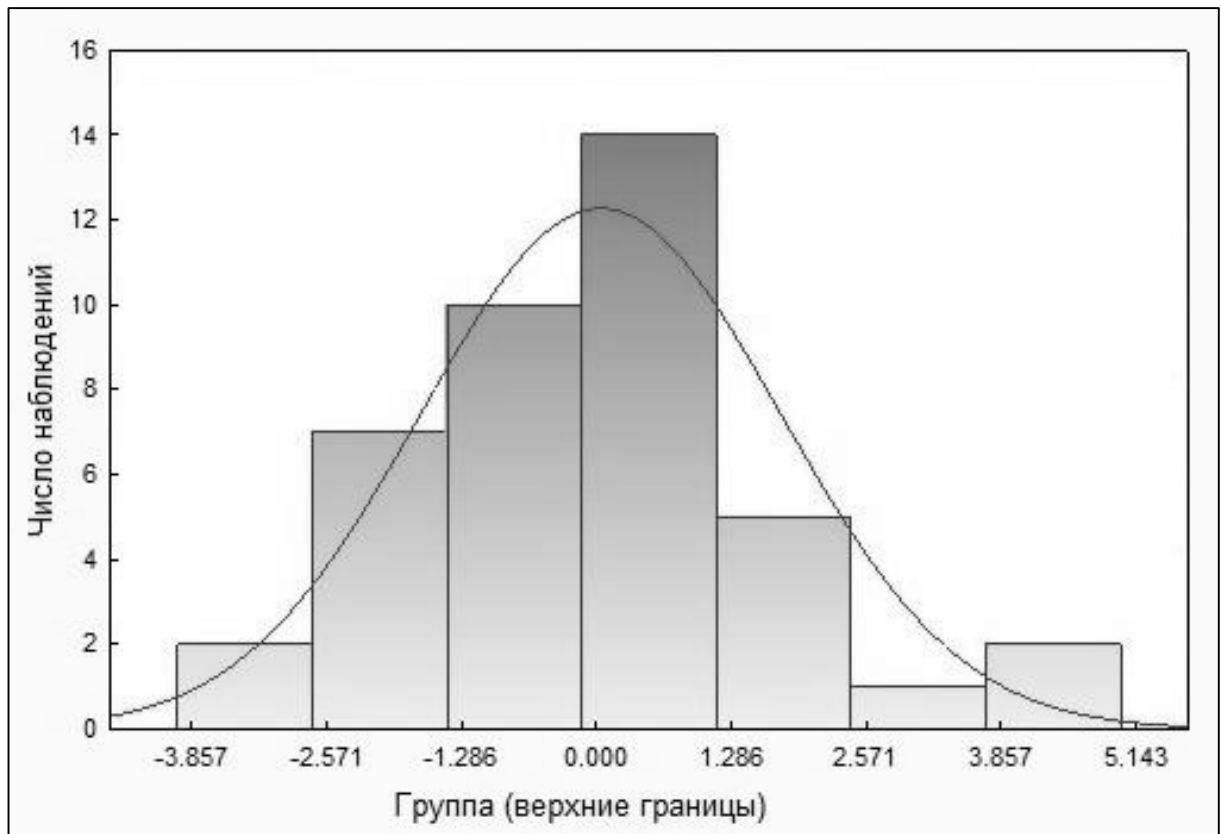


Рисунок 5 – Гистограмма распределения остатков линейной модели для красных вин

Уравнение линейной модели, составленное по коэффициентам, отображенным в столбце  $b$  таблицы 23, имеет вид:

$$Y = 77.319 + 0.023X_1 - 0.008X_2 + 0.128X_3 - 0.012X_4 - 0.022X_5 - 0.004X_6 + 0.008X_7 - 5.372X_8 + 0.012X_9 + 2.599X_{10} + 1.129X_{11} + 0.012X_{12} - 1.436X_{13} \quad (2),$$

где  $Y$  – отклик, определяющий прогнозные значения сенсорной оценки,  $X_1, X_2, \dots, X_{13}$  предикторы модели, обозначающие концентрации компонентов, в соответствии с их номерами в столбце  $N$ .

Параметры модели использовали для оценки вклада компонентов в органолептические свойства вин. С другой стороны, дополнительно проверили адекватность построенной модели на трех контрольных образцах красных вин Каберне, Мерло, Пино Нуар, которые не участвовали в построении модели, вычислив по уравнению (2) прогнозные значения

сенсорной оценки. Концентрации компонентов, исходные данные сенсорной оценки и прогнозные значения трех образцов красных вин приведены в таблице 24. Близость прогнозных значений сенсорной оценки к исходным значениям оценивали через погрешность прогнозного значения:  $\Delta = \left| \frac{Y - \tilde{Y}}{Y} \right| \cdot 100\%$ .

Таблица 24 – Компонентный состав контрольных образцов красных вин и итоги прогнозирования

Компонент	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		
	Каберне	Пино Нуар	Мерло
(Мезо)-2.3-бутандиол	143,15	100,86	221,88
Метанол	110,52	157,82	556,22
1-бутанол	21,41	16,34	60,84
Изоамиловый спирт	335,06	267,20	472,40
1-Гексанол	9,07	33,11	90,49
(Р)-2.3-бутандиол	538,8	308,53	630,54
К	819,85	902,03	1275,63
Al	0,46	1,41	0,39
Mg	153,1	150,28	192,00
Mn	1,55	1,27	1,73
Sr	0,67	1,45	0,99
Na	28,77	72,44	20,04
Zn	0,50	0,50	0,35
Сенсорная оценка			
Исходная оценка (Y), балл	86,71	82,29	87,86
Предсказанная оценка ( $\tilde{Y}$ ), балл	86,13	81,65	90,98
Погрешность прогнозного значения ( $\Delta$ ), %	0,68	0,77	3,56

Среднее значение погрешности прогнозного значения по трем контрольным образцам красных вин составило 1.66%, что является

подтверждением хороших прогностических способностей модели, а значит и ее адекватности.

Нормирование концентраций компонентов позволяет привести предикторы в построенной модели к единому безразмерному виду, при котором средние отклонения равны 1, а среднеквадратические – 0. Поэтому вклады предикторов в значения отклика оценивали по нормированным коэффициентам по принципу – чем выше значение абсолютной величины коэффициента, тем больше вклад компонента в значение отклика. Из таблицы 23 следует, что наибольший вклад в сенсорную оценку имеет 1-бутанол ( $b^* = 1.289$ ), далее (Мезо)-2.3-бутандиола ( $b^* = 1.105$ ) и на 3 месте Al ( $|b^*| = 0.708$ ). Из металлов наибольший вклад после Al вносит K ( $b^* = 0.614$ ), далее Mn ( $b^* = 0.424$ ). Для сравнения вкладов летучих соединений и металлов, вошедших в уравнение (2), воспользуемся средним арифметическим абсолютных значений коэффициентов в столбце  $b^*$ . Для металлов среднее арифметическое значений коэффициентов  $b^*$  составило 0.345, для летучих соединений – 0.734. Это означает, что вклад летучих соединений в сенсорную оценку по сравнению с металлами выше более чем в 2 раза.

*Итоги регрессионного анализа для белых вин.* Регрессионную модель строили по 44 образцам, а по данным трех случайным образом выбранных образцов белых вин оценивали ее прогностические свойства. В регрессионную модель включено 14 компонентов из 30, включая 7 летучих соединений и 7 металлов (таблица 25). Согласно уровню значимости  $p$ -знач. критерия Стьюдента, приведенному в последнем столбце таблицы, предикторы в модели (3) статистически значимы для этилацетата, 1-гексанола, уксусной кислоты, 1-бутанола, метанола, Ca, Cu и Al ( $p < 0.05$ ). Соответствующие строки таблицы выделены жирным курсивом. Уравнение регрессии для белых вин оказалось еще более адекватным. Из информационной части таблицы следует, что регрессионная модель описывает 87% изменчивости сенсорной оценки относительно среднего значения ( $R^2 = 0.87$ ); уравнение регрессии (3) является статистически значимым, поскольку уровень значимости  $F$ -критерия  $p < 0.000$ .



Таблица 25 – Итоги построения регрессионной модели для белых вин

Переменные модели	Сенсорная оценка; $R = 0.933$ ; $R^2 = 0.87$ . Скорректированная $R^2 = 0.808$ . $F(14.32) = 13.935$ , $p < 0.000$ . Стандартная ошибка оценки: 1.085						
	N	$b^*$	Станд. ошибка $b^*$	$b$	Станд. ошибка $b$	$t(35)$	$p$ -знач.
<b>Свободный член</b>				<b>84,886</b>	<b>1,444</b>	<b>58,805</b>	<b>0,000</b>
<b>Этилацетат</b>	<b>1</b>	<b>0,792</b>	<b>0,115</b>	<b>0,056</b>	<b>0,008</b>	<b>6,889</b>	<b>0,000</b>
<b>1-Гексанол</b>	<b>2</b>	<b>-0,304</b>	<b>0,097</b>	<b>-0,051</b>	<b>0,016</b>	<b>-3,122</b>	<b>0,004</b>
<b>Уксусная кислота</b>	<b>3</b>	<b>-0,966</b>	<b>0,160</b>	<b>-0,012</b>	<b>0,002</b>	<b>-6,047</b>	<b>0,000</b>
<b>1-Бутанол</b>	<b>4</b>	<b>-0,549</b>	<b>0,198</b>	<b>-0,120</b>	<b>0,043</b>	<b>-2,780</b>	<b>0,009</b>
Изоамиловый спирт	5	-0,321	0,170	-0,007	0,004	-1,883	0,070
1-Пропанол	6	0,194	0,122	0,024	0,015	1,588	0,123
<b>Метанол</b>	<b>7</b>	<b>0,308</b>	<b>0,125</b>	<b>0,009</b>	<b>0,003</b>	<b>2,472</b>	<b>0,020</b>
<b>Ca</b>	<b>8</b>	<b>0,341</b>	<b>0,105</b>	<b>0,052</b>	<b>0,016</b>	<b>3,239</b>	<b>0,003</b>
<b>Cu</b>	<b>9</b>	<b>-0,230</b>	<b>0,093</b>	<b>-1,697</b>	<b>0,689</b>	<b>-2,462</b>	<b>0,020</b>
Mg	10	-0,077	0,148	-0,003	0,007	-0,522	0,606
<b>Al</b>	<b>11</b>	<b>-0,224</b>	<b>0,104</b>	<b>-1,161</b>	<b>0,540</b>	<b>-2,151</b>	<b>0,040</b>
Na	12	0,118	0,096	0,010	0,008	1,233	0,228
K	13	-0,071	0,097	-0,001	0,001	-0,734	0,469
Sr	14	0,003	0,136	0,020	0,936	0,021	0,983

В соответствии с параметрами построенной модели в столбце  $b$ , линейное уравнение имеет вид (3):

$$Y = 84.886 + 0.056X_1 - 0.051X_2 - 0.012X_3 - 0.12X_4 - 0.007X_5 + 0.024X_6 + 0.009X_7 + 0.052X_8 - 1.697X_9 - 0.003X_{10} - 1.161X_{11} + 0.01X_{12} - 0.001X_{13} - 0.02X_{14} \quad (3)$$

Гистограмма распределения остатков визуально соответствует нормальному распределению (рисунок 6). Уровень значимости критерия Пирсона (Хи-квадрат) принял значение 0.184, поэтому справедлива гипотеза о соответствии распределения остатков нормальному закону со средним значением, равным 0.

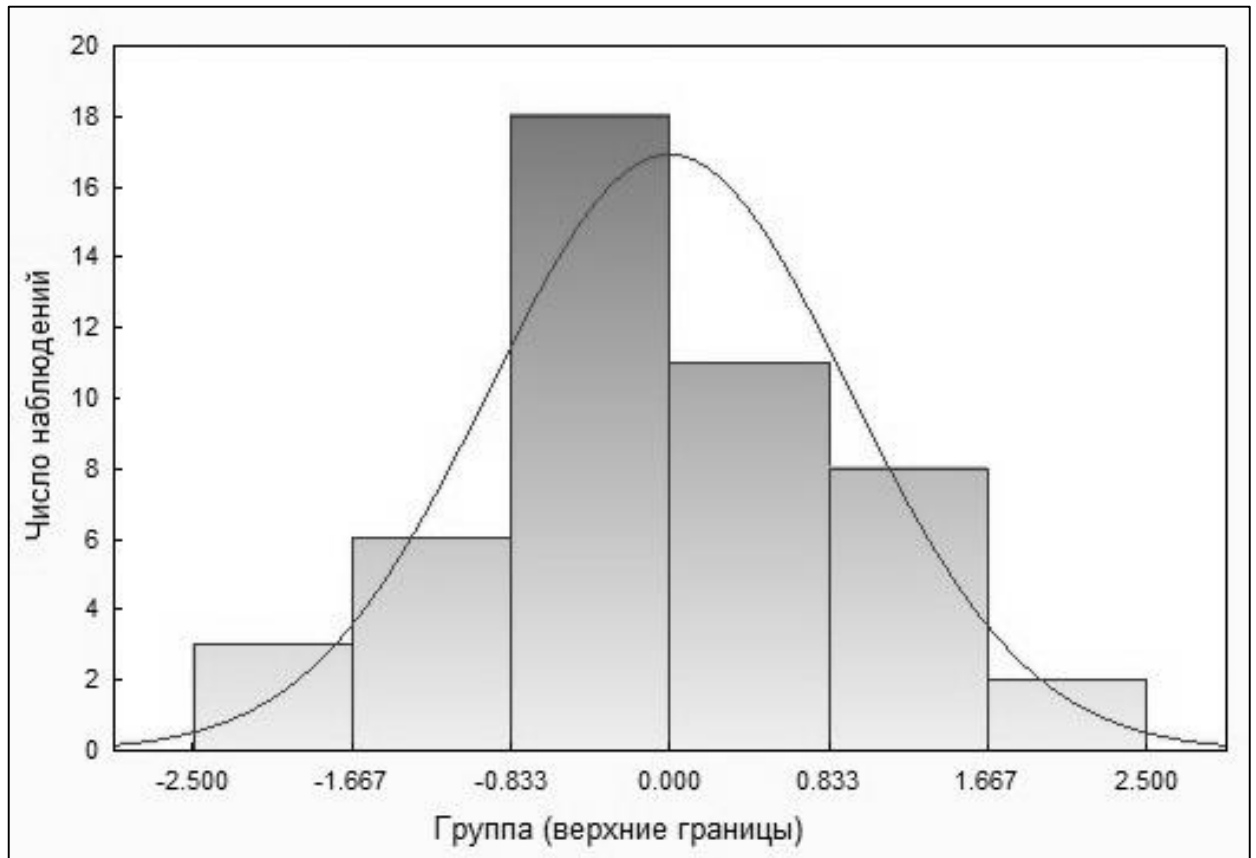


Рисунок 6 – Гистограмма распределения остатков регрессионной модели для белых вин

Для белых вин также проверили адекватность построенной модели вычислением по уравнению (3) прогнозных значений сенсорной оценки трех контрольных образцов (Рислинг, Совиньон Блан и Шардоне), которые не участвовали в построении модели. Концентрации компонентов, исходные данные сенсорной оценки и прогнозные значения трех образцах белых вин приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Компонентный состав контрольных образцов белых вин и итоги прогнозирования

Компоненты	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		
	Рислинг	Совиньон Блан	Шардоне
Этилацетат	114,50	80,83	121,94
1-Гексанол	19,38	13,18	16,78
Уксусная кислота	261,64	694,11	315,50
1-Бутанол	25,98	4,97	29,31
Изоамиловый спирт	295,78	127,74	365,68
1-Пропанол	49,69	28,03	68,99
Метанол	160,26	33,63	246,18
Ca	74,05	88,42	79,98
Cu	0,06	0,14	0,07
Mg	132,55	51,33	154,30
Al	1,45	0,96	1,68
Na	53,22	113,64	58,121
K	639,25	392,12	949,30
Sr	0,58	0,96	0,64
Сенсорная оценка			
Исходная оценка (Y), балл	86,79	86,43	87,00
Предсказанная оценка ( $\tilde{Y}$ ), балл	86,26	87,95	86,23
Погрешность прогнозного значения ( $\Delta$ ), %	0,61	1,76	0,88

Среднее значение погрешности прогнозного значения по 3 образцам контрольных образцов белых вин составило 1.083%, что так же, как и в случае с красными винами, подтверждает хорошие прогностические свойства модели (3), а значит и ее адекватность.

Наибольший вклад в формирование сенсорной оценки вносит уксусная кислота ( $|b^*| = 0.966$ ), далее этилацетат ( $b^* = 0.792$ ), 1-бутанола ( $|b^*| = 0.549$ ) и т.д. Из металлов наибольший вклад вносит Ca ( $b^* = 0.341$ ), далее Cu ( $|b^*| = 0.230$ ), Al ( $|b^*| = 0.224$ ). Среднее арифметическое абсолютных значений коэффициентов в столбце  $b^*$  для металлов и летучих соединений составило 0.152 и 0.490 соответственно. Следовательно, средний вклад летучих соединений в сенсорные характеристики белых вин оказался более чем в 3 раза выше по сравнению с вкладом металлов. Адекватность линейных моделей (2)

и (3) делает возможным их использование для прогнозирования экспертных оценок по значениям концентраций металлов и летучих соединений.

Помимо оценки влияния изучаемых компонентов на сенсорную оценку представляет определенный интерес исследование вклада металлов и летучих соединений в ее вариабельность (изменчивость). Такое исследование возможно с применением общей линейной модели, построение которой предусматривает использование наряду с количественными предикторами категориальных предикторов. Параметры такой модели для красных вин с категориальным предиктором *Сорт*, приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Параметры общей линейной модели для красных вин

Эффект	Оценки параметров Сигма-ограниченная параметризация					
	Метка для эффекта	N	<i>b</i>	<i>t</i>	<i>p</i> -знач.	<i>b</i> *
<b>Свободный член</b>			<b>77,848</b>	<b>23,977</b>	<b>0,000</b>	–
(Мезо)-2.3-бутандиол		1	0,020	1,764	0,092	0,966
Метанол		2	-0,007	-1,631	0,118	-0,570
<b>1-Бутанол</b>		<b>3</b>	<b>0,118</b>	<b>2,113</b>	<b>0,047</b>	<b>1,192</b>
Изоамиловый спирт		4	-0,012	-1,398	0,177	-0,668
1-Гексанол		5	-0,022	-1,469	0,157	-0,267
(Р)-2.3-бутандиол		6	-0,003	-0,825	0,419	-0,323
<b>К</b>		<b>7</b>	<b>0,008</b>	<b>2,966</b>	<b>0,007</b>	<b>0,628</b>
<b>Al</b>		<b>8</b>	<b>-5,248</b>	<b>-2,461</b>	<b>0,023</b>	<b>-0,692</b>
Mg		9	0,011	0,456	0,653	0,186
Mn		10	2,435	1,735	0,097	0,397
Zn		11	-1,410	-1,017	0,321	-0,164
Sr		12	0,829	0,581	0,568	0,149
Na		13	0,010	0,291	0,774	0,071
<i>Сорт</i> <sub>1</sub>	Каберне		0,017	0,028	0,978	0,005
<i>Сорт</i> <sub>2</sub>	Пино Нуар		-0,440	-0,597	0,557	-0,123

Приведенные в столбце  $b^*$  значения коэффициентов показывают, что наибольший вклад в величину сенсорной оценки вин имеют летучие соединения – 1-бутанол ( $b^* = 1.192$ ), (Мезо)-2.3-бутандиол ( $b^* = 0.966$ ). Так как средние значения абсолютных величин коэффициентов для металлов и летучих соединений составили 0.326 и 0.664, то вклад летучих соединений в сенсорную оценку в 2 раза выше вклада металлов. В столбце *Метка для эффекта* указаны названия вин, соответствующие категориальным переменным  $Сорт_1$  и  $Сорт_2$ . Общая линейная модель для красных вин, составленная по коэффициентам столбца  $b$ , имеет вид:

$$Y = 77.848 + 0.02X_1 - 0.007X_2 + 0.118X_3 - 0.012X_4 - 0.022X_5 - 0.003X_6 + 0.008X_7 - 5.248X_8 + 0.011X_9 + 2.435X_{10} - 1.41X_{11} + 0.829X_{12} + 0.01X_{13} + 0.017Сорт_1 - 0.44Сорт_2 \quad (4),$$

где  $Y$  – отклик, определяющий прогнозные значения сенсорной оценки;  $X_1, X_2, \dots, X_{13}$  предикторы модели, обозначающие концентрации компонентов в соответствии с их номерами в столбце N. Уравнение (4) адекватно описывает взаимосвязи сенсорной оценки с концентрациями компонентов и сортами вин ( $R^2 = 0.680$  и  $R = 0.825$ ). Статистически значимыми предикторами в модели являются 1-бутанол, К и А1, так как  $p$  критерия Стьюдента принимает значение меньше, чем 0.05. Переменные  $Сорт_1, Сорт_2$  в соответствии с сигма-ограниченной параметризацией закодированы так, что каждый категориальный предиктор представляется в виде совокупности одноименных двухуровневых предикторов. Так  $Сорт_1$  принимает 2 текстовых значения – Каберне, Мерло;  $Сорт_2$  принимает также 2 значения – Пино Нуар, Мерло. При этом в уравнении (4) наименованию сорта вина, записанного в столбце таблицы *Уровень переменной*, присваивается 1, а в столбце *от Уровень* – 0. Поэтому  $Сорт_1$  в уравнении (4) принимает значение 1, если вино Каберне, в остальных случаях – 0;  $Сорт_2$  принимает значение 1, если вино Пино Нуар, в остальных случаях – 0.

Коэффициенты детерминации и множественной корреляции общей линейной модели незначительно превосходят соответствующие коэффициенты линейной модели, поэтому добавление категориального предиктора *Сорт* несущественно повысило прогностические способности модели. Но общие линейные модели по сравнению с линейными моделями позволяют оценить вклад предикторов в изменчивость зависимой переменной по суммам квадратов отклонений *SS* одномерного критерия значимости (таблица 28). Из предикторов наибольший вклад в изменчивость сенсорной оценки вносят: из металлов - К ( $SS = 37.782$ ) и Al ( $SS = 26.008$ ), из летучих соединений – 1-бутанол ( $SS = 19.171$ ). Усредненный вклад металлов и летучих соединений примерно одинаков, так как средние значения *SS* соответственно равны 11.980 и 10.756.

Таблица 28 – Параметры одномерного критерия значимости для красных вин

Эффект	Сигма–ограниченная параметризация. Декомпозиция гипотезы. Стандартная ошибка оценки – 0.203			
	<i>SS</i>	Степени свободы	<i>F</i>	<i>p</i> –знач.
<b>Свободный член</b>	<b>2469,094</b>	<b>1</b>	<b>574,893</b>	<b>0,000</b>
(Мезо)-2.3-бутандиол	13,360	1	3,111	0,092
Метанол	11,422	1	2,659	0,118
<b>1-бутанол</b>	<b>19,171</b>	<b>1</b>	<b>4,464</b>	<b>0,047</b>
Изоамиловый спирт	8,389	1	1,953	0,177
1-гексанол	9,266	1	2,158	0,157
(Р)-2.3-бутандиол	2,925	1	0,681	0,419
<b>К</b>	<b>37,782</b>	<b>1</b>	<b>8,797</b>	<b>0,007</b>
<b>Al</b>	<b>26,008</b>	<b>1</b>	<b>6,056</b>	<b>0,023</b>
Mg	0,893	1	0,208	0,653
Mn	12,923	1	3,009	0,097
Zn	4,442	1	1,034	0,321
Sr	1,449	1	0,337	0,568
Na	0,364	1	0,085	0,774
Сорт	1,697	2	0,198	0,822
Ошибка	90,192	24	–	–

По аналогии было построено уравнение общей линейной модели для белых вин (5):

$$Y = 85.365 + 0.054X_1 - 0.058X_2 - 0.012X_3 - 0.124X_4 - 0.006X_5 + 0.029X_6 + 0.008X_7 + 0.054X_8 - 1.817X_9 - 0.004X_{10} - 1.109X_{11} + 0.015X_{12} - 0.001X_{13} - 0.266X_{14} + 0.062\text{Сорт}_1 - 0.317\text{Сорт}_2 \quad (5)$$

Уравнение (5) адекватно описывает взаимосвязь сенсорной оценки с концентрацией компонентов и сортом вина, поскольку  $R^2 = 0.875$ ,  $R = 0.936$ . В соответствии с сигма-ограниченной параметризацией  $\text{Сорт}_1$  в уравнении (5) принимает значение 1, если вино Рислинг, в других случаях – 0. Если вино Совиньон Блан, то  $\text{Сорт}_2$  принимает значение 1, а в других случаях – 0. Наибольший вклад в сенсорную оценку внесли летучие соединения уксусная кислота ( $|b^*| = 1.021$ ), затем этилацетат ( $b^* = 0.762$ ) и 1-бутанол ( $|b^*| = 0.564$ ). Как и в случае с линейной моделью, средний вклад летучих соединений в значение сенсорной оценки (0.495) примерно в 3 раза выше среднего вклада металлов (0.173). Все предикторы, кроме изоамилового спирта, 1-пропанола, Al, Mg, K, Na, Sr,  $\text{Сорт}_1$  и  $\text{Сорт}_2$  в модели статистически значимы. Наибольший вклад в изменчивость вносят летучие соединения уксусная кислота ( $SS = 42.998$ ) и этилацетат ( $SS = 40.71$ ), а из металлов - Ca ( $SS = 12.455$ ). Средние значения  $SS$  для летучих соединений и металлов равны 16.616 и 4.148, соответственно. Это означает, что средний вклад летучих соединений в вариабельность сенсорной оценки значительно превышает средний вклад металлов. Учитывая, что модели (3) и (5) имеют примерно одинаковые коэффициенты детерминации и множественной корреляции, включение категориального предиктора  $\text{Сорт}$  так же, как и для красных вин, не улучшило прогностические способности модели.

Индифферентность прогностических способностей моделей (4) и (5) к добавлению сорта вина в качестве предиктора следует из анализа средних значений сенсорных оценок для разных сортов вин. Дисперсионный анализ показал слабую дифференциацию оценок экспертов по различным сортам вин. Например, для красных вин средний балл Мерло (86.076) оказался незначительно выше, чем средний балл Пино Нуар (84.557), что, в свою

очередь, было немного больше, чем средний балл для Каберне (84.060). Отличие средних значений сенсорной оценки по критерию “*наименьшей значимой разности*” при примерно одинаковых разбросах, представленных на диаграмме размаха стандартным отклонением, не является статистически значимым ( $p < 0.05$ ) (рисунок 7). Аналогичный результат был получен по белым винам.

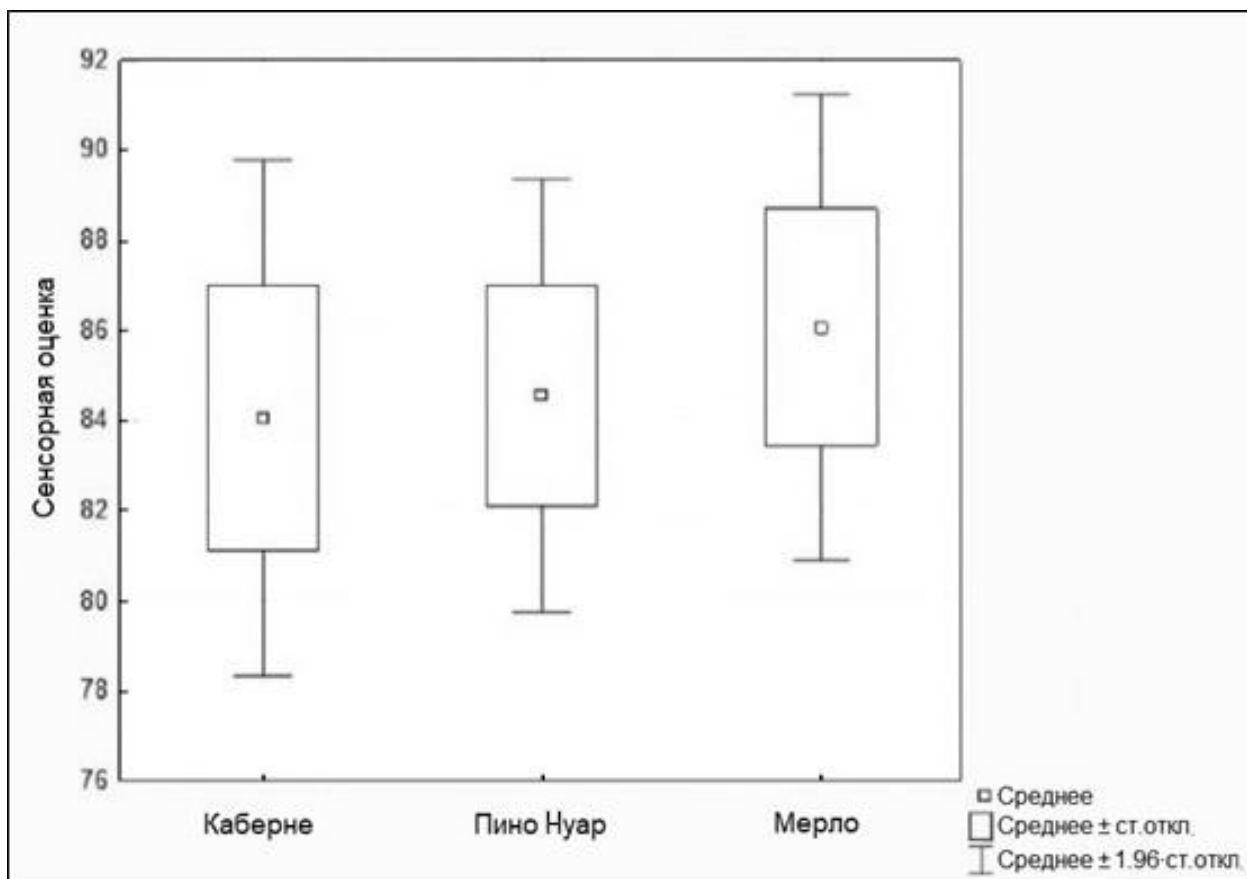


Рисунок 7 – Диаграмма размаха органолептических оценок для красных вин.

Таким образом, построенные линейные и общие линейные модели позволили оценить вклад металлов и летучих соединений в формирование сенсорных свойств вин, и показали возможность прогнозирования сенсорной оценки красных и белых вин по концентрациям летучих соединений и металлов. Использование общих линейных моделей позволило дополнительно оценить вклад металлов и летучих соединений в вариабельность сенсорных оценок вин.



## 2.7 Влияние стадии осветления вин различными бентонитовыми глинами на формирование их элементного «образа»

Для корректного применения статистических методов при установлении региональной и сортовой принадлежности элементный состав вина должен зависеть только от минерального состава почвы, винограда и климатических условий. При обработке виноматериалов бентонитовыми глинами происходит существенное повышение в них концентраций ряда элементов [149, 184, 185, 205, 219, 231, 232, 251], поэтому использование этих элементов в качестве маркеров географического происхождения вин требует определенных пояснений и уточнений. Не совсем ясным представляется также химизм взаимодействия БТ различной природы с виноматериалом и процедура обмена элементами при формировании элементного «образа» вин.

Данная глава посвящена изучению влияния осветления и стабилизации БТ на элементный состав виноматериалов, определяющий их сортовые различия. Исходные образцы виноматериалов, произведенные из сортов винограда Каберне Совиньон, Мерло и Молдова, выращенных на территории Краснодарского края, подвергали осветлению и стабилизации образцами БТ различной степени дисперсности и торговых марок.

### 2.7.1 Физико-химические характеристики применяемых бентонитовых глин

В качестве оклеивающих агентов исследовали 32 образца БТ, произведенных в различных странах, различной степени дисперсности и торговых марок (таблица 9). Все образцы БТ, кроме Хакасского (БТ14), Дагестанского (БТ15) и Крымского (БТ27) происхождения, применяются для коммерческого использования в технологии приготовления вин. Из данных

БТ, отобранных непосредственно с месторождений в республиках Дагестан, Хакасия и Крым, готовили материалы для оклейки виноматериалов (БТ14, БТ15 и БТ27) с учетом требований по производству винодельческой продукции [224]. Физические показатели данных глин, подвергнутых кислотной активации, приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Влияние активации на физические показатели БТ

БТ	Физические показатели			
	Квантили распределения	Средний диаметр частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм
Дагестанское месторождение	D10= 2,413 мкм D25= 3,218 мкм D50= 4,827 мкм D75= 6,436 мкм D90= 8,849 мкм D99= 12,60 мкм	5,21	40,14	1,67
Дагестанское месторождение после активации	D10= 2,253 мкм D25= 3,003 мкм D50= 4,255 мкм D75= 6,007 мкм D90= 8,259 мкм D99= 11,51 мкм	4,79	49,78	1,76
Хакаское месторождение	D10= 2,337 мкм D25= 3,115 мкм D50= 4,673 мкм D75= 6,231 мкм D90= 8,567 мкм D99= 11,94 мкм	5,05	43,43	1,86
Хакаское месторождение после активации	D10= 1,534 мкм D25= 2,191 мкм D50= 3,067 мкм D75= 4,382 мкм D90= 5,916 мкм D99= 9,421 мкм	3,49	48,07	1,98
Крымское месторождение	D10= 2,235 мкм D25= 3,171 мкм D50= 4,512 мкм D75= 5,924 мкм D90= 8,114 мкм D99= 11,76 мкм	4,91	44,14	1,81
Крымское месторождение после активации	D10= 2,136 мкм D25= 2,931 мкм D50= 3,901 мкм D75= 5,486 мкм D90= 7,591 мкм D99= 10,84 мкм	4,63	49,18	1,93

Рентгенофазовый анализ исследуемых оклеивающих агентов проводили на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD-7000» (Япония). Условия проведения съемки:  $\text{Cu K}_\alpha$  - изучение ( $1,54 \text{ \AA}$ ), фильтр Ni, режим съемки 40 кВ, 30 мА, диапазон углов 3-45 град., скорость съемки 1 град/мин. Результаты проведенного фазового анализа показали (рисунок 8-11), что компонентный состав использованных для осветления виноматериалов БТ неодинаков. На дифрактограммах исследуемых образцов зарегистрированы линии, характерные для нескольких фаз. Все изученные образцы БТ с учетом их компонентного состава разделили на четыре группы. К первой группе были отнесены образцы БТ5, БТ6, БТ8, БТ10, БТ17, БТ19, БТ22, БТ23, БТ24, БТ26 и БТ32 основу которых составляет натриевый монтмориллонит, имеющий базальное отражение 001 в области  $12,5 \text{ \AA}$  (рисунок 8). Фазовый состав данной группы характеризуется наличием в натриевом монтмориллоните до 3% кальцита  $\text{CaCO}_3$ . Ко второй группе отнесли БТ1, БТ4, БТ15, БТ18, БТ29 и БТ30, основу которых составлял натрий-кальциевый монтмориллонит с базальным отражением 001 в области  $15,04 \text{ \AA}$ , в их составе присутствует до 3% кварца (рисунок 9). В третью группу были включены БТ2, БТ3, БТ9, БТ11, БТ12, БТ13, БТ14, БТ16, БТ21, БТ25, БТ27, БТ28 и БТ31 (рисунок 10), содержащие разные формы монтмориллонита с содержаниями кварца и кальцита более 5 %. Образцы БТ7 и БТ20 по своим свойствам не были отнесены ни к одной из трех групп (рисунок 11). Образец БТ11 представляет собой смесь натрий-кальциевого монтмориллонита (базальное отражение 001 в области  $12,5 \text{ \AA}$ ) и кварца (10%). Образец БТ7 помимо натрий-кальциевого монтмориллонита (базальное отражение 001 в области  $12,5 \text{ \AA}$ ) содержал около 4% неглинистого минерала - альбита и оксид кремния в виде кристобальта.

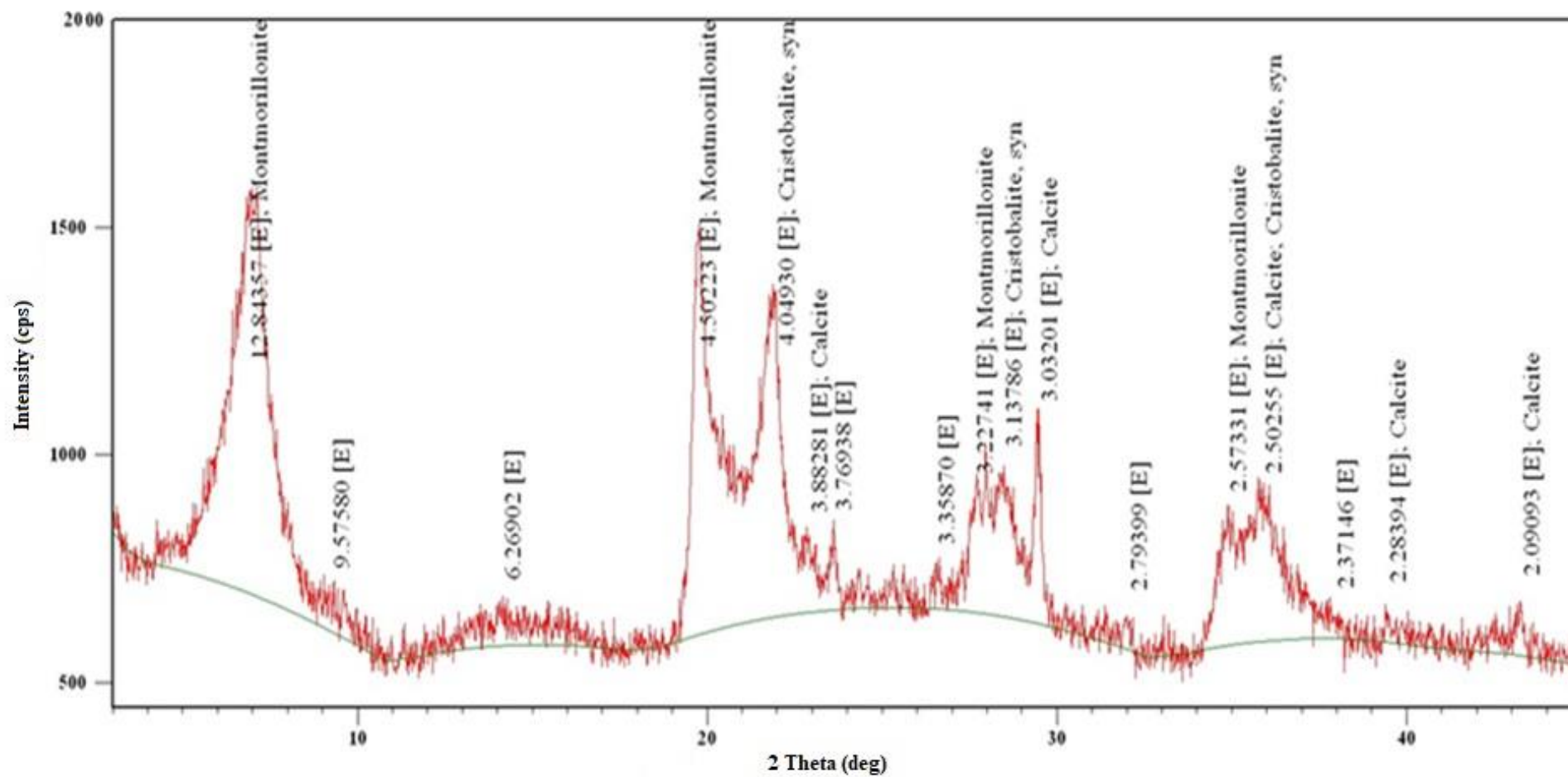


Рисунок 8 – Дифрактограмма БТ26 типичного представителя первой группы

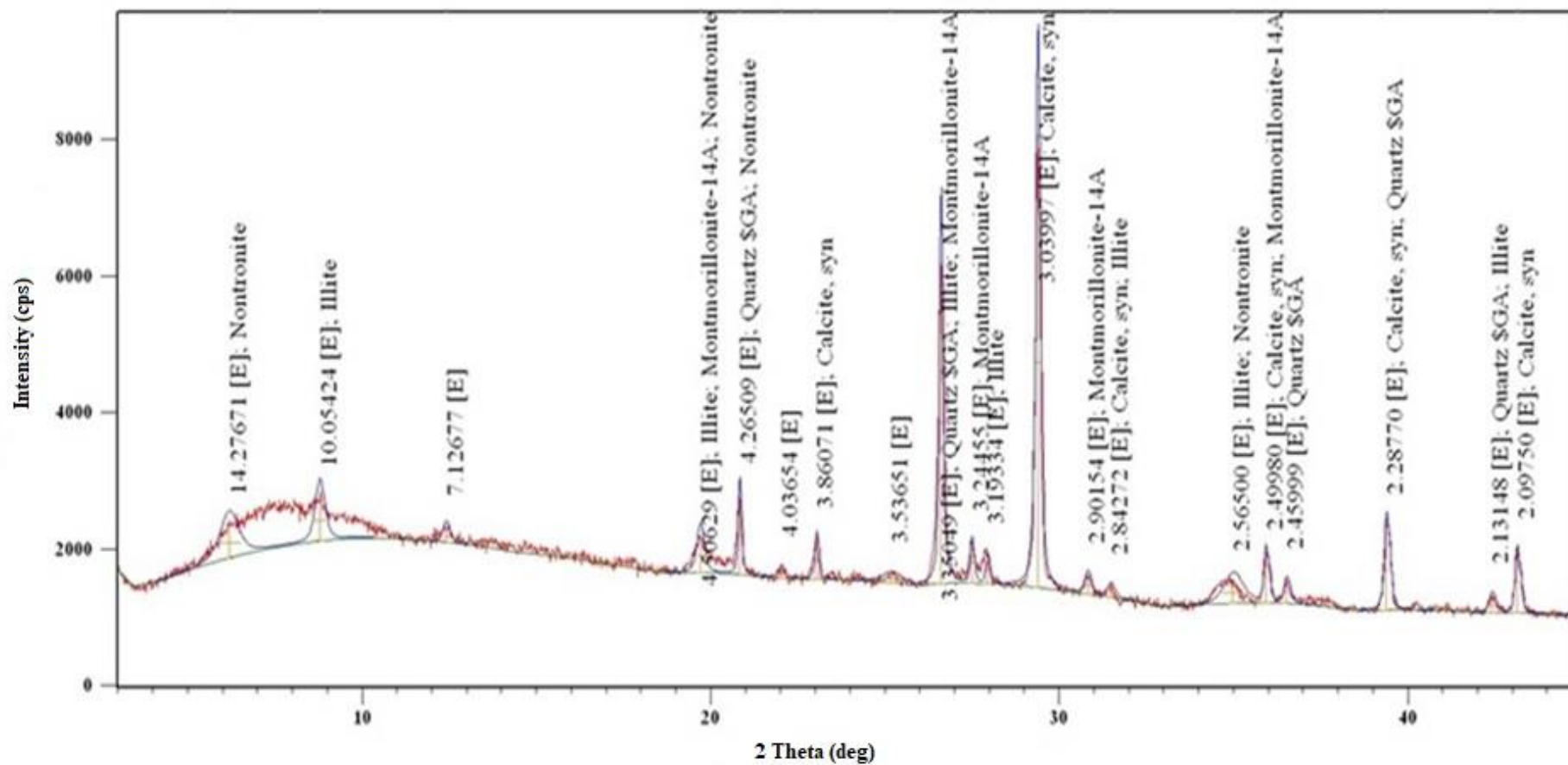


Рисунок 9 – Дифрактограмма БТ15 типичного представителя второй группы

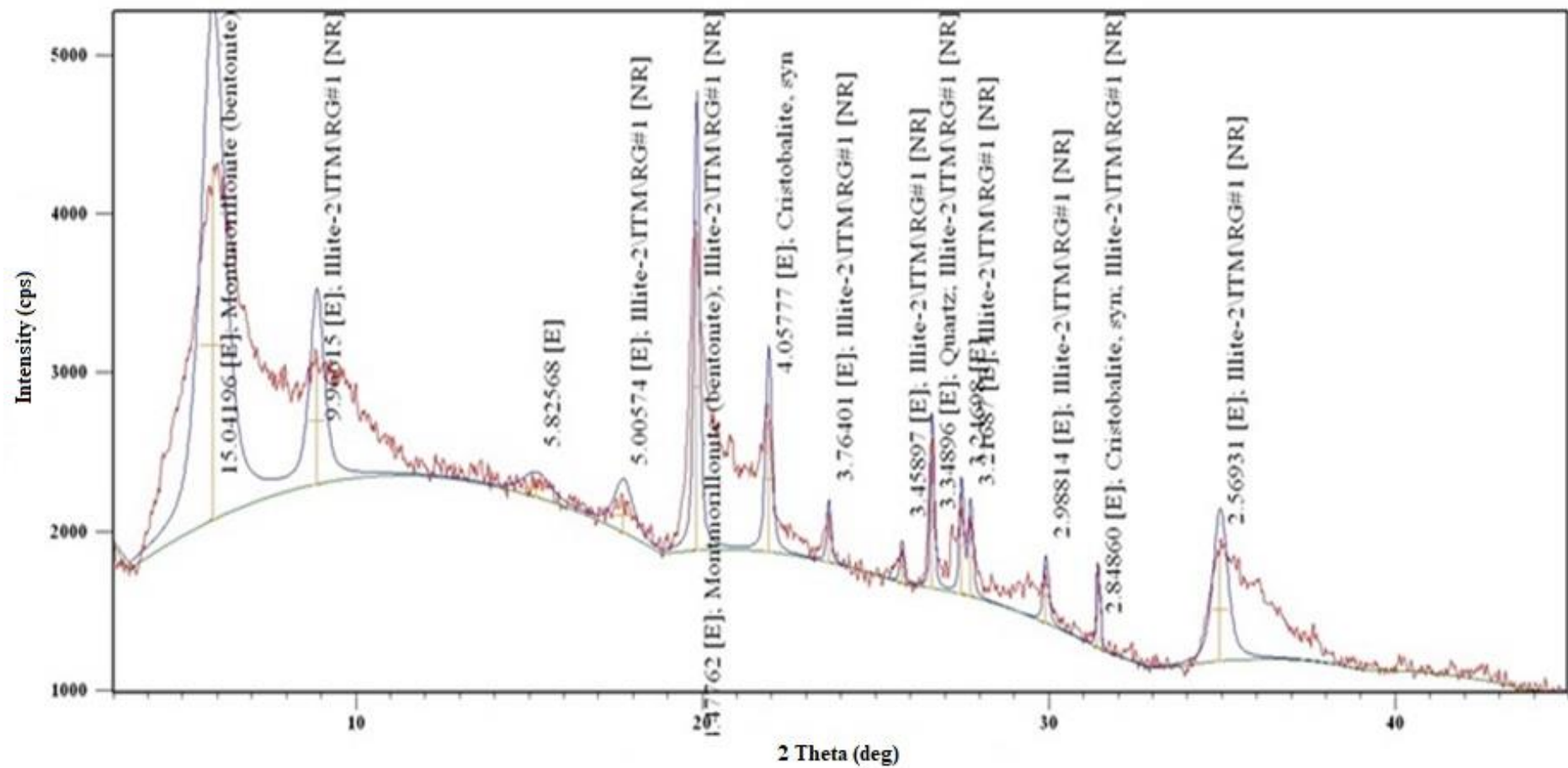


Рисунок 10 – Дифрактограмма БТЗ типичного представителя третьей группы

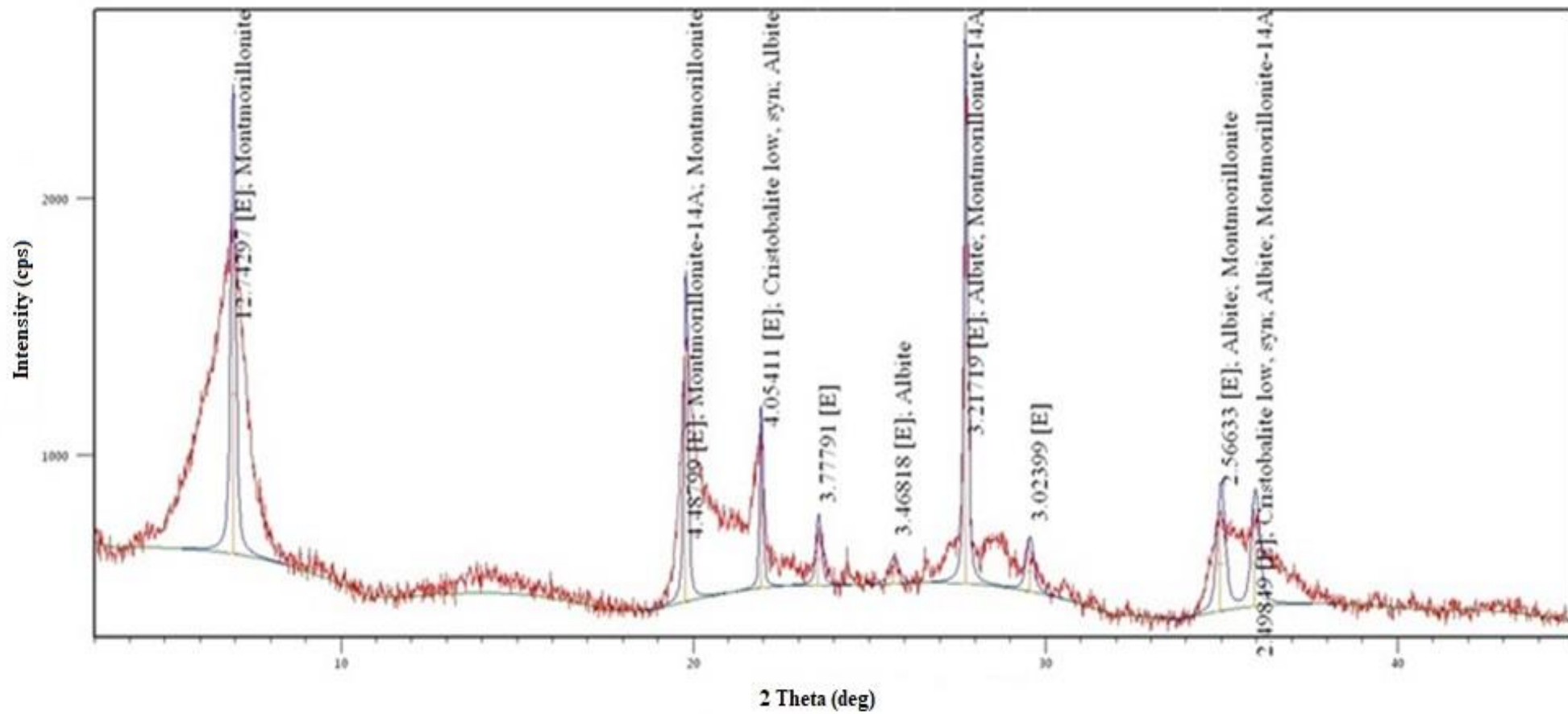


Рисунок 11 – Дифрактограмма БТ7 типичного представителя четвертой группы

Элементный состав БТ изучали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Сводные данные по элементному составу БТ, сгруппированные по групповому признаку их качественного и количественного фазового состава, представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Диапазон содержаний элементов в образцах БТ, объединенных по групповому признаку их качественного и количественного фазового состава

Элемент	Диапазон концентраций, мг/кг			
	группа 1	группа 2	группа 3	группа 4
Ag	1,1-3,7	1,3-3,9	1,3-3,6	1,3-4,5
Al	42385-80247	43421-94428	51072-83210	38012-67442
As	0,43-0,85	0,17-0,99	0,71-1,13	0,88-0,97
Ba	268-399	18-463	289-485	71-382
Be	0,79-6,86	1,17-4,58	0,77-6,75	0,27-6,71
Bi	0,14-0,58	0,19-0,92	0,14-0,60	0,39-0,49
Ca	6434-75484	5082-15428	5736-16827	603-5823
Cd	0,63-2,42	0,22-1,76	0,66-1,66	0,44-0,83
Co	0,62-21,08	1,5-12,9	0,64-3,70	0,64-1,52
Cs	0,54-4,77	0,64-3,21	1,28-4,55	1,68-3,25
Cu	0,40-20,00	1,8-12,3	1,0-13,0	1,3-2,0
Fe	6928-28235	2672-19880	6525-19676	4080-7848
Ga	8,6-27,1	5,6-19,2	5,1-17,8	7,1-18,9
Ge	0,53-0,76	0,28-0,72	0,42-0,66	0,57-0,67
Hf	2,2-8,4	2,8-10,2	3,3-8,5	5,9-8,8
K	1540-13764	155-3317	1377-3521	675-1293
Li	21-45	18-35	21-37	22-37
Mg	631-797	702-1032	734-1153	650-797
Mn	54-642	90-496	47-613	68-79
Mo	0,79-3,02	0,86-3,11	1,57-4,21	1,2-2,2
Na	384-9752	866-7108	5280-8007	394-6137
Nb	7,6-23,0	5,2-23,0	2,9-26,0	17-19
Ni	0,67-43,37	2,6-26,7	1,2-11,0	1,3-1,4
Pb	3,5-7,9	2,3-16,8	3,8-8,9	5,3-9,8
Rb	20-171	2,7-88,2	19-63	12-22



## Продолжение таблицы 30

Sb	1,3-7,4	0,45-3,75	1,1-6,8	3,8-4,9
Si	337150-585341	407740-593641	380855-670384	452394-711349
Sn	0,7-1,9	0,28-2,74	0,59-2,57	1,9-2,6
Sr	23-218	41-194	41-142	7-47
Ta	0,09-1,74	0,11-0,91	0,26-1,65	0,24-0,36
Th	0,84-2,42	0,59-3,74	0,40-3,61	1,2-2,7
Ti	137-236	40-498	183-692	167-298
Tl	0,07-0,88	0,02-0,81	0,02-0,21	0,06-0,52
U	4,3-17,3	2,2-14,9	5,1-17,9	5,5-6,2
V	10,5-57,3	5,0-29,3	10-23	7,3-10,2
W	0,13-0,74	0,17-0,88	0,12-0,78	0,38
Y	3,3-5,8	2,2-7,0	2,5-8,8	2,6-3,2
Zn	14-60	7,1-48,0	15-42	16
Zr	9,0-63,1	2,1-58,6	30-111	31-66

### 2.7.2 Процедура осветления и стабилизации виноматериалов бентонитовыми глинами

Исследования по осветлению и стабилизации БТ различной природы проводили с виноматериалами, произведенными из сортов винограда Каберне Совиньон, Мерло и Молдова. Сбор винограда для переработки на виноматериалы проводили при достижении им технической зрелости, т.е. по достижении массовой концентрации сахаров (не менее 170 г/дм<sup>3</sup>), титруемых кислот (6-9 г/дм<sup>3</sup>) и соответствующего количества красящих веществ. Сбор винограда производился в сентябре 2019 г. на территории Темрюкского района (сорт Каберне Совиньон) и хутора Копанского г. Краснодара (Мерло и Молдова). Переработка винограда и получение виноматериалов проводилось в соответствии с общими правилами и технологическими инструкциями по производству вин [259]. Виноматериалы приготовили путем сбраживания мезги расой дрожжей Каберне 5 при 24-26 °С в течение 7 суток. По окончании брожения мезгу

прессовали с использованием пневматического прессы «Busher Vaslin» (Франция) и отделением вина. По завершению полного сбраживания сахаров и отделения дрожжевых осадков были отобраны пробы виноматериалов для исследований.

Осветление и стабилизацию виноматериалов БТ проводили на базе научного центра «Виноделие» ФГБНУ СКФНЦСВВ (г. Краснодар). 10 %-ые винно-водные суспензии БТ готовили по общепринятой технологии [259]. Взвешивали 10 г глины и смешивали с горячей дистиллированной водой в соотношении 1:4, выдерживали в течение 12-16 часов до полного набухания после чего доводили до требуемого объема (100 см<sup>3</sup>) обрабатываемым вином. Суспензию перемешивали с помощью механической мешалки (1500 об/мин.) в течение 30 минут. Таким образом получали 10%-ные винно-водные суспензии всех исследуемых БТ.

Оптимальные технологические дозировки БТ определяли путем пробной обработки виноматериалов. Для этого в шесть стеклянных цилиндров вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносили по 200 см<sup>3</sup> виноматериала, подлежащего обработке, и добавляли тщательно перемешанную винно-водную суспензию БТ в количестве от 0,2 до 0,7 г/дм<sup>3</sup>, что составляет 0,4-1,4 см<sup>3</sup>. Содержимое цилиндров (смесь виноматериала и суспензии БТ) перемешивали вручную в течение 10 минут. По окончании обработки цилиндры с обработанным виноматериалом оставляли в покое на сутки, после чего визуально с помощью щелевого фонаря оценивали прозрачность образцов. Оптимальной считали такую дозировку, которая обеспечила прозрачность с блеском и образование плотного осадка.

### 2.7.3 Влияние вносимых бентонитовых глин на элементный состав

#### ВИН

Элементный анализ виноматериалов устанавливали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Использование двух методов было обусловлено

необходимостью определения средних (ИСП-АЭС) и низких (ИСП-МС) концентраций элементов. При выполнении анализов учитывались особенности определения аналитов с учетом анализируемых матриц [302, 303]. Li, Be, Ti, V, Co, Ga, Ge, As, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Nb, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th и U определяли методом ИСП-МС; Zn, Ni, Si, Mn, Fe, Mg, Cu, Al, Sr, Ca, Ba, Na, K и Rb – ИСП-АЭС. Оптимизированные операционные параметры работы приборов, а также пределы обнаружения аналитов приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Операционные параметры работы приборов

ИСП-МС (iCAP RQ)		ИСП-АЭС (iCAP 7400)	
Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	15,0	Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	12,0
Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин	1,1	Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин	0,5-0,6
Мощность высокочастотного генератора прибора, Вт	1500	Мощность высокочастотного генератора прибора, Вт	1200
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0,8	Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0,3-0,4
Изотоп, (ПО, мкг/дм <sup>3</sup> )		Спектральная линия, (ПО, мкг/дм <sup>3</sup> )	
<sup>7</sup> Li (0.001); <sup>9</sup> Be, (0.001); <sup>49</sup> Ti, (0.081); <sup>51</sup> V, (0.014); <sup>59</sup> Co, (0.008); <sup>69</sup> Ga, (0.003); <sup>73</sup> Ge, (0.002); <sup>75</sup> As, (0.015); <sup>89</sup> Y, (0.001); <sup>90</sup> Zr, (0.003); <sup>98</sup> Mo, (0.006); <sup>109</sup> Ag, (0.003); <sup>111</sup> Cd, (0.002);	<sup>120</sup> Sn, (0.003); <sup>121</sup> Sb, (0.002); <sup>133</sup> Cs, (0.002); <sup>146</sup> Nb, (0.003); <sup>178</sup> Hf, (0.002); <sup>181</sup> Ta, (0.003); <sup>182</sup> W, (0.006); <sup>205</sup> Tl, (0.001); <sup>208</sup> Pb, (0.009); <sup>209</sup> Bi, (0.001); <sup>232</sup> Th, (0.002); <sup>238</sup> U, (0.001) <sup>139</sup> La (0.001);	<sup>140</sup> Ce, (0.001); <sup>141</sup> Pr, (0.011); <sup>146</sup> Nd, (0.014); <sup>152</sup> Sm, (0.006); <sup>151</sup> Eu, (0.003); <sup>157</sup> Gd, (0.002); <sup>159</sup> Tb, (0.005); <sup>163</sup> Dy, (0.003); <sup>165</sup> Ho, (0.006); <sup>166</sup> Er, (0.003); <sup>169</sup> Tm, (0.002); <sup>174</sup> Yb, (0.002); <sup>175</sup> Lu, (0.002)	Zn 213.856 I, (0.35); Ni 231.604 II, (0.26); Si 251.611 I, (11.10); Mn 257.610 II, (0.15); Fe 259.940 II, (1.63); Mg 280.270 II, (8.14); Cu 324.754 I, (0.11); Al 396.152 I, (1.23); Sr 421.552 II, (0.57); Ca 422.673 I, (14.22); Ba 455.403 II, (0.41); Na 588.995 I, (2.43); K 766.490 I, (5.21); Rb 780.023 I, (0.46)
I – нейтральный атом, II – однократно ионизированный атом			

Результаты по влиянию стадии стабилизации и осветления БТ на «элементный образ» различных сортов виноматериалов с учетом групп их отнесения приведены в таблицах 32-34.

Таблица 32 – Диапазон содержаний элементов в виноматериале сорта Каберне Совиньон до и после обработки БТ

Элемент	Диапазон содержаний элементов, мкг/дм <sup>3</sup> (кроме Са, К, Mg и Na, мг/дм <sup>3</sup> )				
	Исходный виноматериал	группа 1	группа 2	группа 3	группа 4
Ag	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Al	410	820-1020	840-1220	750-1060	630-810
As	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ba	52	91-203	85-240	116-236	83-216
Be	0,15	0,63-6,31	0,58-6,20	0,46-7,44	0,17-8,36
Bi	0,55	0,20-0,88	0,18-0,86	0,30-0,76	0,30-0,58
Ca	73	82-135	92-109	85-96	82-85
Cd	0,12	0,52-1,42	0,53-1,21	0,48-1,19	0,56-0,63
Co	1,6	1,9-7,4	1,7-4,2	1,7-4,9	1,8-2,2
Cs	0,98	1,25-3,44	1,18-2,12	1,27-3,11	1,63-1,86
Cu	356	94-126	90-130	86-127	97-117
Fe	550	710-1110	590-1030	620-1160	690-750
Ga	0,31	0,57-0,93	0,54-0,94	0,41-0,93	0,62-0,90
Ge	<ПО	<ПО -0,27	<ПО -0,14	<ПО -0,28	0,11-0,12
Hf	0,26	0,32-1,25	0,18-1,25	0,68-1,33	0,96-1,42
K	726	595-676	599-652	630-643	638-641
Li	24	24-28	24-27	24-27	25-27
Mg	70	79-87	76-94	83-96	77-85
Mo	0,38	0,60-2,02	0,40-1,51	0,92-1,73	0,93-1,29
Mn	540	580-1270	610-830	630-920	610-620
Na	45	61-86	62-86	72-104	77-86
Nb	<ПО	<ПО -0,56	<ПО -0,52	<ПО -0,57	<ПО -0,48
Ni	43	46-67	52-64	48-59	53-54
Pb	7,1	8,4-12,2	10,1-27,5	9,3-14,8	12,9-13,6
Rb	970	710-850	730-850	740-830	800-810
Sb	0,17	0,25-0,54	0,20-0,54	0,25-0,62	0,28-0,55
Sn	<ПО	<ПО -0,37	<ПО -0,73	<ПО -0,60	<ПО -0,70
Sr	640	710-1470	890-1200	890-1270	830-910
Ta	0,25	<ПО -0,47	<ПО -0,52	<ПО -0,48	<ПО
Th	0,82	0,19-0,95	0,14-0,47	0,21-0,87	0,21-0,26
Ti	29	30-33	30-48	30-45	32-39
Tl	0,69	0,66-2,83	0,66-2,55	0,69-1,27	0,7-2,0
U	0,28	0,34-1,56	0,46-1,54	0,51-1,74	0,26-0,60
V	<ПО	<ПО -6,8	<ПО -2,9	<ПО -2,2	<ПО
W	<ПО	<ПО -0,90	<ПО -0,47	<ПО -0,41	<ПО
Y	0,29	0,85-2,29	0,64-3,35	1,18-4,25	1,06-1,46
Zn	270	210-250	210-260	190-240	215-220
Zr	4,3	9,6-49,7	7,6-41,9	14,2-71,8	17,7-30,5

Таблица 33 – Диапазон содержаний элементов в виноматериале сорта Мерло до и после обработки БТ

Элемент	Диапазон содержаний элементов, мкг/дм <sup>3</sup> (кроме Са, К, Mg и Na, мг/дм <sup>3</sup> )				
	Исходный виноматериал	группа 1	группа 2	группа 3	группа 4
Ag	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Al	290	770-990	740-1140	840-1000	570-760
As	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ba	49	91-179	63-219	82-240	51-182
Be	0,07	0,23-4,88	0,47-3,43	0,58-7,38	0,14-7,02
Bi	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ca	69	74-131	82-106	81-97	79-89
Cd	0,11	0,50-1,44	0,58-1,10	0,50-0,87	0,54-0,60
Co	1,2	1,9-6,3	1,9-4,0	1,8-4,5	1,8-2,1
Cs	3,4	3,9-9,2	3,4-5,8	3,7-8,7	4,2-5,1
Cu	271	131-151	115-156	116-153	124-133
Fe	410	520-1090	430-840	470-810	600-660
Ga	0,21	0,42-1,03	0,37-0,87	0,29-1,23	0,44-0,77
Ge	<ПО	<ПО -0,15	<ПО	<ПО -0,27	<ПО -0,14
Hf	<ПО	0,14-0,44	<ПО -0,74	<ПО -0,45	0,27-0,43
K	849	734-805	732-780	769-779	768-773
Li	15	15-19	16-18	16-18	16-18
Mg	94	103-108	103-122	107-124	101-110
Mn	870	920-1580	880-1180	830-1420	840-970
Mo	1,2	1,5-2,2	1,3-3,5	1,2-3,3	1,4-1,7
Na	19	30-53	27-50	33-62	42-49
Nb	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ni	19	22-35	22-35	22-24	22-24
Pb	4,9	6,7-9,1	8,4-20,6	6,4-11,1	8,9-10,4
Rb	870	660-720	630-710	660-710	690-710
Sb	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО -0,13	<ПО
Sn	<ПО	<ПО -0,23	<ПО -0,38	<ПО -0,35	<ПО -0,33
Sr	600	730-1410	840-1090	810-1320	850-890
Ta	0,39	<ПО -0,80	<ПО -0,81	0,25-1,06	0,22-0,29
Th	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ti	28	31-33	30-44	31-47	35-40
Tl	0,15	0,17-2,22	0,16-1,29	0,18-0,45	0,27-0,92
U	<ПО	0,12-1,29	0,18-1,10	0,23-1,20	0,10-0,24
V	1,4	3,5-10,3	2,3-6,9	2,2-4,0	1,8-3,4
W	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Y	0,11	0,55-1,86	0,54-2,89	0,84-3,80	0,64-1,17
Zn	380	240-290	250-290	230-270	250-255
Zr	2,5	7,8-22,1	8,3-37,0	12,2-62,1	15,9-22,5

Таблица 34 – Диапазон содержаний элементов в виноматериале сорта Молдова до и после обработки БТ

Элемент	Диапазон содержаний элементов, мкг/дм <sup>3</sup> (кроме Са, К, Mg и Na, мг/дм <sup>3</sup> )				
	Исходный виноматериал	группа 1	группа 2	группа 3	группа 4
Ag	0,41	0,27-0,63	0,27-0,70	0,27-0,59	0,59-0,69
Al	200	740-870	660-1080	730-960	550-720
As	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ba	62	112-196	74-225	111-228	53-210
Be	<ПО	0,29-5,10	0,80-7,40	1,11-12,67	0,42-12,18
Bi	0,13	0,12-0,62	<ПО -0,59	<ПО -0,48	0,19-0,26
Ca	92	105-184	104-121	105-126	108-109
Cd	<ПО	0,40-1,52	0,45-1,08	0,35-0,85	0,40-0,53
Co	2,4	2,9-9,2	3,4-8,6	3,2-7,8	3,4-3,7
Cs	1,3	1,6-7,1	1,4-4,0	2,1-10,3	2,7-4,1
Cu	158	60-87	45-90	43-92	57-58
Fe	1790	1980-2920	1550-2740	1860-2770	2140-2190
Ga	0,70	1,20-2,46	1,61-2,30	1,27-2,51	1,86-2,20
Ge	1,2	2,6-3,9	1,5-3,2	2,3-4,0	2,6-3,2
Hf	<ПО	0,12-0,52	<ПО -0,66	0,15-0,81	0,28-0,48
K	732	612-690	622-673	650-665	655-659
Li	13	13-18	13-17	13-17	13-16
Mg	79	81-93	83-99	88-101	83-89
Mn	650	700-1400	710-880	640-1310	720-740
Mo	1,7	2,7-4,3	1,7-5,0	2,3-5,0	2,7-3,5
Na	22	29-59	34-56	39-65	46-54
Nb	<ПО	<ПО -1,28	<ПО -1,11	<ПО -1,16	0,76-1,01
Ni	17	21-45	22-35	22-24	21-22
Pb	19	27-37	26-49	29-36	31-36
Rb	660	470-500	470-500	470-500	480-485
Sb	0,26	0,35-0,76	0,17-0,65	0,23-0,91	0,54-0,78
Sn	<ПО	<ПО -0,42	<ПО -0,68	<ПО -0,68	<ПО -0,84
Sr	580	700-1230	760-1050	760-1050	720-770
Ta	0,59	<ПО -0,62	<ПО -0,68	<ПО -0,93	<ПО -0,22
Th	0,32	0,12-0,31	<ПО -0,44	<ПО -0,22	0,24-0,27
Ti	38	40-45	39-59	44-61	43-53
Tl	0,07	0,15-1,95	0,08-1,05	0,09-0,32	0,26-0,85
U	0,24	0,27-1,29	0,40-1,25	0,47-1,65	0,17-0,47
V	2,2	5,1-15,6	3,5-8,7	3,2-7,2	3,0-5,1
W	<ПО	<ПО -0,47	<ПО -0,47	<ПО -0,80	<ПО
Y	0,07	0,88-1,95	0,47-3,49	0,70-3,95	0,91-1,26
Zn	860	570-620	580-620	560-600	570-610
Zr	0,50	7,0-19,5	5,7-38,6	16,7-55,9	9,6-26,8

В таблицу 35 свели данные по диапазонам содержаний макро- (Ca, K, Mg и Na) и микроэлементов (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Gd, Ge, Ho, Li, Mo, Mn, Nb, Ni, Pb, Ru, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn и Zr) в виноматериалах при обработке БТ различных групп. Следует отметить, что вклад БТ в формировании суммарного содержания макро- и микрокомпонентов в виноматериалах происходит как с повышением концентраций (Na, Mg, Ba, Cd), так и понижением (K, Cu, Zn).

Таблица 35 – Динамика изменения суммарных содержаний макро- и микрокомпонентов в различных сортах виноматериалов при обработке БТ

Диапазон содержаний элементов, мг/дм <sup>3</sup>					
Исходный виноматериал		группа 1	группа 2	группа 3	группа 4
Каберне- Совиньон					
макроэлементы	919	818-985	830-931	871-940	875-898
микроэлементы	3,9	4,1 - 6,5	4,2-6,0	4,2-6,1	4,1-4,6
Мерло					
макроэлементы	1036	941-1098	945-1058	991-1062	990-1021
микроэлементы	3,8	4,2-6,6	4,0-5,8	4,1-6,1	4,1-4,7
Молдова					
макроэлементы	926	828-1026	844-950	883-957	893-912
микроэлементы	5,1	5,5-8,0	5,1 -7,4	5,3-7,8	5,4-6,0

Анализ полученных данных позволил сделать вывод, что БТ по-разному влияют на формирование элементного состава вин, полученных из разных сортов винограда. Наименьшее влияние на изменение элементного состава виноматериала, полученного из сорта Каберне Совиньон, оказывали бентониты первой группы (БТ5, БТ23 и БТ32); Мерло – бентониты третьей группы (БТ9, БТ12, БТ13 и БТ28); Молдовы – бентониты первой группы (БТ17, БТ19, БТ24). Наибольший вклад в изменении элементного состава виноматериалов наблюдали при применении БТ4 и БТ15, что может отрицательно сказаться как на идентификационные, так и на потребительские свойства готовой продукции.

Обсуждение изменений концентраций элементов в процессе взаимодействия виноматериала с БТ проводили с учетом ряда нормативных

ограничений по содержаниям металлов в вине, а также некоторых рекомендаций исследователей при оценке их потребительских свойств. Международной организацией виноградарства и виноделия установлены предельно допустимые концентрации металлов в винах, составляющие: As – 0,20 мг/дм<sup>3</sup>; Cd – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>; Cu – 1,00 мг/дм<sup>3</sup>; Pb – 0,15 мг/дм<sup>3</sup> и Zn – 5,00 мг/дм<sup>3</sup> [176]. В странах ЕС нормируется концентрация Na, которая не должна превышать 60 мг/дм<sup>3</sup>. Повышенные концентрации Ca приводят к образованию нерастворимого виннокислого кальция и формированию кристаллических и кальций-коллоидных помутнений [229]. Концентрации Mg и Na могут оказывать влияние на органолептические свойства вина. Избыток Na ухудшает гармонию вкуса – вино приобретает «мыльные тона», а избыток Mg способствует появлению горечи в вине [151]. Повышение концентрации Mn в сусле и виноматериалах в определенной степени способствует улучшению их качества, а также активизирует жизнедеятельность дрожжей и процессов окисления-восстановления [316]. Снижение концентраций Cu и Zn положительно сказывается на стабильности виноматериала, а также снижает риск возникновения помутнения [259].

Анализ данных по суммарному содержанию макро- и микроэлементов в виноматериалах показал (таблица 35), что концентрации макроэлементов в виноматериалах, обработанных БТ, меняются разнонаправленно. При внесении БТ первой, второй и третьей групп в виноматериалы происходит увеличение (до 11% от общего содержания Na, Mg, Ba и Ca) и снижение (до 11% K, Cu, Zn и Rb) суммарной концентрации макрокомпонентов по сравнению с их исходными содержаниями. Обработка виноматериалов всех типов БТ четвертой группы приводит к снижению их суммарных содержаний макрокомпонентов на 2,2-4,8 % в исходном материале.

Концентрации микроэлементов в виноматериалах после обработки возрастают по суммарному их содержанию от 5 до 73 % в зависимости от группы используемых БТ. Обработка БТ первой группы всех



виноматериалов привела к максимальному увеличению концентраций Cd, Co, Li, Mn, Ni, Sr и V; второй – Pb и Al; третьей – Ge, Sb, Y и Zr. Для четвертой группы БТ максимальные увеличения концентраций элементов не были отмечены. Концентрации Bi, Hf, Sn, Ta, Th, Tl и W после обработки БТ менялись как в сторону их увеличения, так и снижения по сравнению с их содержаниями в исходном виноматериале.

Обработка всех типов виноматериалов БТ привела к значительному увеличению концентрации Са: Каберне Совиньон на 12-85 %; Мерло на 7-89 % и Молдова на 13-100 %. Максимальный рост содержания Са наблюдался при обработке виноматериалов БТ первой группы (85-100 %). Во всех обработанных БТ образцах виноматериалов наблюдали повышение содержаний Na и Mg. Увеличение концентраций этих элементов связано с наличием в исследуемых виноматериалах компонентов, способствующих усилению диффузии металлов из структуры (или межслоевого пространства) глины и присутствием в них магнезиальных смектитов [205]. Наибольшее увеличение концентрации Na (129-225 %) и Mg (127-137 %) во всех виноматериалах наблюдалось при использовании БТ третьей группы.

При обработке виноматериалов БТ наблюдается снижение концентрации К на 6-18 %. Концентрация К в виноматериале сорта Мерло оказалась выше на 120 мг/дм<sup>3</sup>, чем в других. Концентрация К снижается на 10-17 % при обработке виноматериала Каберне Совиньон БТ второй группы, при обработке виноматериала Мерло БТ четвертой группы - на 9-10 %, при обработке виноматериала Молдова БТ первой группы - на 6-16%. Снижение концентрации К в виноматериалах происходит, по-видимому, за счет ионного обмена с катионами глины в силу его более высокой аффинности к структуре силикатов алюминия. Аналогичное снижение в виноматериалах происходит и с Rb, обладающим более низким ионным потенциалом. Снижение концентрации рубидия в виноматериале Каберне Совиньон составило 12-26 % при обработке БТ первой группы, а

виноматериалах Мерло и Молдова при обработке БТ второй группы - 19-27 и 25-29 %, соответственно.

Обработка БТ виноматериалов привела к увеличению концентраций Al и Fe, повышенные содержания которых могут приводить к появлению пороков вина (кассов) и вызывать его помутнение. Наибольшее повышение концентрации Al во всех виноматериалах наблюдалась при обработке БТ второй группы. Концентрация Fe в виноматериале Каберне Совиньон максимально увеличилась на 13-111 % при обработке БТ третьей группы, при обработке БТ первой группы виноматериалов Мерло и Молдова на 25-163 % и 10-63 %, соответственно.

Концентрации Cu и Zn в виноматериалах существенно снизились после обработки БТ. Так, концентрация Cu в виноматериале сорта Каберне Совиньон снижалась на 64-76 % после обработки БТ третьей группы, Мерло - на 42-58% после обработки БТ второй группы, Молдовы - на 45-62 % после обработки БТ первой группы. Концентрация Zn в виноматериале сорта Каберне Совиньон снижалась на 6-28 %, Мерло на 22-39 % и Молдовы на 28 – 35 %, наибольшее извлечение металла наблюдалось при взаимодействии всех виноматериалов с БТ третьей группы (6-39 %). Снижение концентраций Cu и Zn, по-видимому, связано с возможностью комплексообразования с конденсированными танинами виноматериалов [205], Zn может также образовывать комплексы с димерами рамногалактуронана II [317].

Анализ полученных данных показал, что на технологической стадии оклейки и осветления виноматериала с применением в качестве оклеивающего агента БТ взаимосвязи между элементным составом вина, винограда и почвы могут быть нарушены. Следовательно, при установлении маркеров, определяющих их сортовую принадлежность, необходимо учитывать их вклад в элементный «образ» виноматериала с использованием конкретной группы БТ.

В процессе исследования влияния БТ при освещении и стабилизации виноматериалов, произведенных в Краснодарском крае, выяснилось, что их элементный «образ» существенно зависит от сорта винограда. После обработки БТ виноматериала Каберне Совиньон наблюдали снижение концентраций Cu, Zn, K, Ta, Bi, Th, Rb, Мерло - Cu, Zn, K, Ta, Rb и Молдова - Cu, Zn, K, Ta, Th, Rb. Внесение БТ одной и той же группы при освещении по-разному сказывается на элементный «образ» и зависит от сорта виноматериала. Так, при обработке виноматериала Каберне Совиньон внесение БТ первой группы максимально увеличивало концентрации Bi, Ca, Cd, Co, Cs, Li, Mo, Ni, Sr, Th, Tl, V и W; второй - Al, Ba, Ga, Pb, Sn, Ta и Ti; третьей - Fe, Ge, Na, Nb, Sb, U, Y и Zr; четвертой - Be и Hf. При обработке виноматериала Мерло БТ первой группы максимально увеличивались концентрации Ca, Cd, Co, Cs, Fe, Li, Mn, Ni, Sr, Tl, U и V; второй - Al, Hf, Mo, Pb и Sr; третьей – Ba, Be, Ga, Ge, Mg, Na, Sb, Ta, Ti, Y и Zr. При обработке виноматериала Молдова БТ первой группы максимально увеличивались концентрации Bi, Ca, Cd, Co, Fe, Li, Mn, Nb, Ni, Sr, Ta и V; второй – Ag, Al, Mo, Pb и Th; третьей -Ba, Be, Cs, Ga, Ge, Hf, Mg, Na, Sb, Ta, Ti, U, W, Y и Zr; четвертой – Sn.

Кластерную структуру обработанных и необработанных виноматериалов, определяемую сортовыми различиями по совокупности концентраций металлов, исследовали контролируемым ДА, широко используемым при хемометрической обработке данных [318]. ДА позволяет строить прогностические модели установления принадлежности объектов к заданным классам, но его также можно использовать для выявления и демонстрации тенденций, сходств и различий между классами объектов за счет сокращения размерности пространства посредством вычисления канонических значений с последующим построением диаграммы рассеяния в системе координат Корень1, Корень2. Стандартным методом ДА при помощи критерия Фишера (F-критерия) из 39 элементов были выделены 16 информативных в процедуре дискриминации элементов, т.е. наиболее

важных в определении кластерной структуры виноматериалов. Отбирали статистически значимые в модели дискриминации элементы с уровнем значимости F-критерия  $p < 0,05$ . Итоги ДА, приведенные в таблице 36, свидетельствуют о весьма успешной дискриминации: лямбда Уилкса в информационной части таблицы равная 0,000001, приняла близкое к 0 значение; уровень значимости F-критерия  $p < 0,00$ ; уровни значимости всех 16 металлов меньше 0,05.

Таблица 36 – Результаты дискриминантного анализа виноматериалов

N=99	Итоги анализа дискриминантных функций Переменных в модели 17; Группирующая: Сорт (6 групп) Лямбда Уилкса: 0,000001прибл. $F(85,391) = 121,23 p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	F-исключ (5.79)	p-уров.	Толер.	1-толер.
Zn	0,00000243	0,05	326,90	0,00	0,42	0,58
Cu	0,00000034	0,34	31,49	0,00	0,75	0,25
K	0,00000030	0,37	26,80	0,00	0,58	0,42
Rb	0,00000025	0,46	18,91	0,00	0,65	0,35
Ge	0,00000019	0,60	10,68	0,00	0,50	0,50
Mo	0,00000018	0,62	9,86	0,00	0,40	0,60
Li	0,00000018	0,62	9,81	0,00	0,46	0,54
Mg	0,00000018	0,63	9,42	0,00	0,58	0,42
Ca	0,00000017	0,68	7,61	0,00	0,35	0,65
Pb	0,00000016	0,71	6,43	0,00	0,64	0,36
Zr	0,00000016	0,72	6,22	0,00	0,50	0,50
Na	0,00000015	0,78	4,59	0,00	0,52	0,48
Cd	0,00000014	0,79	4,29	0,00	0,29	0,71
Nb	0,00000014	0,80	3,89	0,00	0,53	0,47
Co	0,00000013	0,84	3,02	0,02	0,40	0,60
Be	0,00000013	0,86	2,70	0,03	0,53	0,47

По величине лямбды Уилкса, являющейся результатом исключения соответствующего металла из модели дискриминации, можно судить о вкладе металла в процедуру дискриминации. Чем больше значение лямбды Уилкса, тем выше вклад, а значит и роль данного металла в процедуре дискриминации. Упорядоченная последовательность 16 металлов по степени убывания их вклада в модель дискриминации, а значит, и формирование сортовой кластерной структуры виноматериалов, выглядит следующим образом: Zn, Cu, K, Rb, Ge, Mo, Li, Mg, Ca, Pb, Zr, Na, Cd, Nb, Co, Be. Для графической иллюстрации кластерной структуры использовали диаграмму рассеяния канонических значений, на которой необработанные и обработанные БТ виноматериалы отображены в виде различных геометрических фигурок на плоскости (рисунок 12). Диаграмма позволила перенести объекты многомерного пространства размерности 16 в пространство размерности 2, т.е. на плоскость, с сохранением порядка расстояний между объектами.

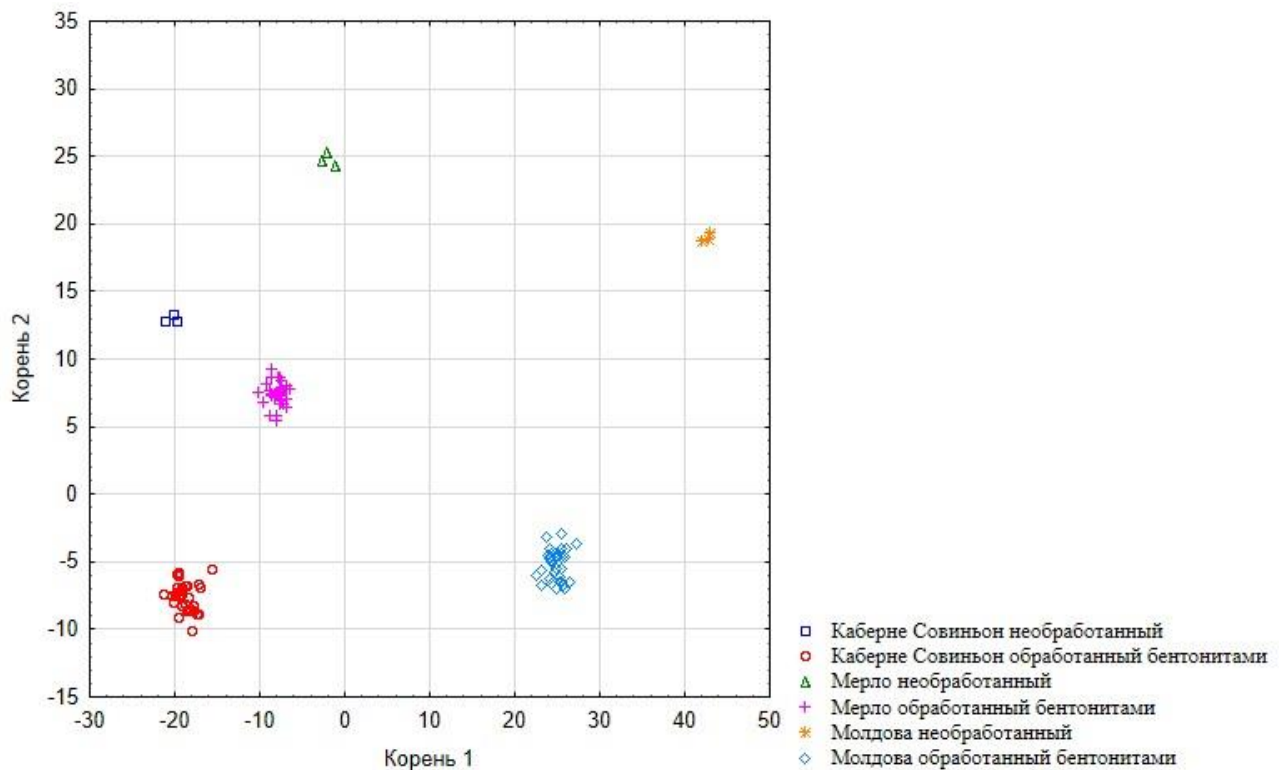


Рисунок 12 – Диаграмма рассеяния канонических значений образцов виноматериалов

На диаграмме видно образование объектами групп однородности – кластеров, также по диаграмме можно оценить степень сходства/различия, как между объектами, так и между их группами посредством расстояний между ними по принципу – чем больше расстояние, тем меньше сходство, а значит больше отличие. Наблюдается определенное отличие между необработанными образцами виноматериалов, причем отличие между сортами Каберне Совиньон и Мерло меньше, чем между ними и Молдовой. Такой же характер сортового отличия сохранился и после обработки виноматериалов БТ. Высокая плотность расположения обработанных виноматериалов одного наименования говорит о высокой степени сходства между виноматериалами каждого наименования. Дополнительным подтверждением наличия «сортовой» кластерной структуры исходных и обработанных БТ виноматериалов является и тот факт, что все образцы, верно, классифицированы моделью дискриминации.

Кроме того, актуальным представляется оценка роли по отдельности макро- и микроэлементов в сохранении межсортовых отличий и внутрисортового сходства виноматериалов после их обработки БТ. Оценка роли макроэлементов в сохранении межсортовых отличий проводили по концентрациям 4 макроэлементов из состава ранее выделенных 16 элементов. Качество дискриминации взаимосвязано с конфигурацией образцов виноматериалов как объектов многомерного пространства – чем оно выше, тем более выражена их кластерная структура. Приведенные в таблице 37 характеристики дискриминации виноматериалов, а именно: в информационной части таблицы близкое к 0 значение лямбды Уилкса (0,002) и уровень значимости F-критерия  $p < 0,00$ ; уровни значимости всех 4 металлов  $< 0,05$ , говорят об успешности проведенной дискриминации образцов, а значит и о наличии кластерной структуры у виноматериалов. Металлы в таблице расположены в порядке убывания их вклада в модель дискриминации, определяемого величиной лямбда Уилкса в столбце 1.

Таблица 37 – Результаты дискриминантного анализа виноматериалов по концентрациям макроэлементов

N=105	Итоги анализа дискриминантных функций Переменных в модели 4; Группирующая: Сорт (6 групп) Лямбда Уилкса: 0,002 пригл. $F(20,319) = 82,439$ $p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	$F$ -исключ (5.79)	$p$ -уров.	Толер.	$I$ -толер.
К	0,013	0,181	86,642	0,000	0,847	0,153
Mg	0,009	0,258	55,284	0,000	0,923	0,077
Na	0,006	0,433	25,186	0,000	0,892	0,108
Ca	0,005	0,484	20,457	0,000	0,826	0,174

Графическим подтверждением наличия кластерной структуры виноматериалов является диаграмма рассеяния канонических значений, позволившая перенести виноматериалы, как объекты пространства размерности 4 (по количеству макроэлементов), в пространство размерности 2, т.е. на плоскость, с сохранением порядка расстояний между ними. Необработанные и обработанные БТ виноматериалы изображены различными геометрическими фигурками (рисунок 13).

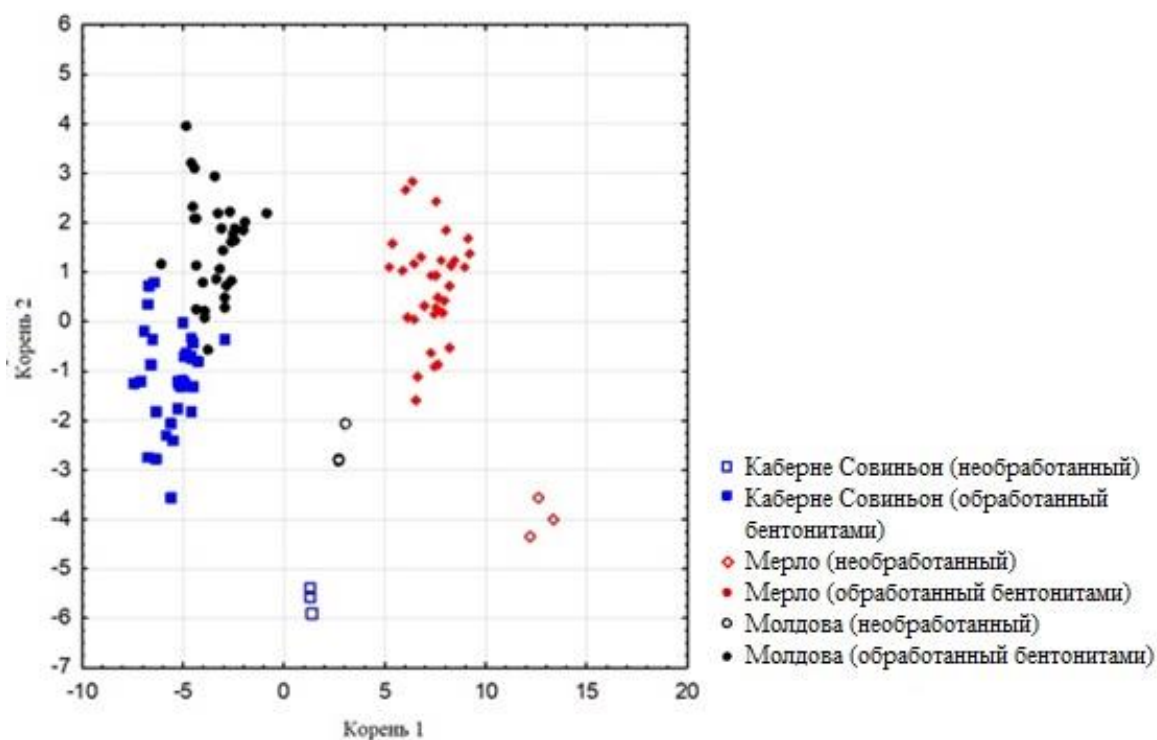


Рисунок 13 – Диаграмма рассеяния канонических значений образцов виноматериалов, построенная по концентрациям макроэлементов

На диаграмме видно образование обработанными виноматериалами групп однородности – кластеров в соответствии с их сортовой принадлежностью, так как обработанные образцы одного сорта локализованы в определенной части плоскости в непосредственной близости друг от друга. Необработанные виноматериалы находятся на удалении друг от друга, а значит, между ними также есть отличие. Тем не менее, недостаточно высокая плотность расположения образцов одного сорта на графике, соприкосновение областей расположения обработанных виноматериалов сортов Каберне Совиньон и Молдова, ошибочная классификация 2 образцов Каберне Совиньон как Молдова, говорят о недостаточном внутрисортовом сходстве и межсортовом отличии виноматериалов, т.е. о слабой выраженности их кластерной структуры.

Оценку роли микроэлементов в сохранении межсортовых отличий проводили по концентрациям 4 микроэлементов, чтобы анализ роли макро и микроэлементов в формировании кластерной структуры виноматериалов проходил в равных условиях их количественных соотношений. Для этого по столбцу 1 итоговой таблицы 38, построенной методом ДА, из 12 микроэлементов были выбраны 4 микроэлемента – Zn, Cu, Li, Rb с наибольшим вкладом в дискриминацию виноматериалов, а значит и в формировании их кластерной структуры.

Таблица 38 – Результаты дискриминантного анализа виноматериалов по концентрациям микроэлементов

N=99	Итоги анализа дискриминантных функций Переменных в модели 12; Группирующая: Сорт (6 групп) Лямбда Уилкса: 0,000001 при бл. $F(60,415)=143,89$ $p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	$F$ -исключ (5.79)	$p$ -уров.	Толер.	1-толер.
Zn	0,00001357	0,040	420,799	0,000	0,647	0,353
Cu	0,00000276	0,197	71,685	0,000	0,793	0,207
Li	0,00000204	0,266	48,456	0,000	0,665	0,335
Rb	0,00000137	0,398	26,602	0,000	0,767	0,233



## Продолжение таблицы 38

Ge	0,00000103	0,530	15,603	0,000	0,602	0,398
Pb	0,00000089	0,611	11,224	0,000	0,705	0,295
Co	0,00000074	0,732	6,443	0,000	0,421	0,579
Zr	0,00000073	0,743	6,079	0,000	0,593	0,407
Mo	0,00000072	0,754	5,757	0,000	0,593	0,407
Cd	0,00000069	0,793	4,581	0,001	0,399	0,601
Be	0,00000059	0,917	1,585	0,173	0,589	0,411
Nb	0,00000058	0,933	1,273	0,283	0,715	0,285

Результаты ДА по 4 выделенным микроэлементам приведены в таблице 39 и на рисунке 14.

Таблица 39 – Результаты дискриминантного анализа виноматериалов по концентрациям микроэлементов четырех выделенных микроэлементов

N=96	Итоги анализа дискриминантных функций Переменных в модели 4; Группирующая: Сорт (6 групп) Лямбда Уилкса: 0,00001 при бл. $F(20,319)=591,51$ $p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	$F$ -исключ (5.79)	$p$ -уров.	Толер.	$I$ -толер.
Zn	0,000285	0,020	934,345	0,000	0,991	0,009
Cu	0,000037	0,156	103,680	0,000	0,960	0,040
Li	0,000032	0,179	88,313	0,000	0,958	0,042
Rb	0,000027	0,212	71,530	0,000	0,996	0,004

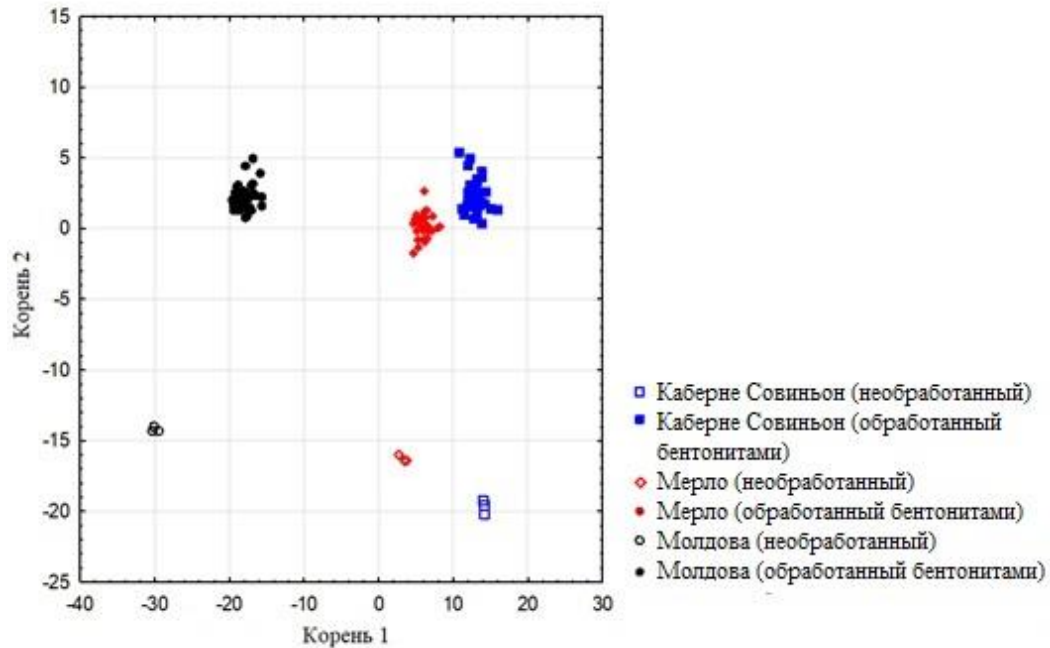


Рисунок 14 – Диаграмма рассеяния канонических значений образцов виноматериалов, построенная по концентрациям микроэлементов - Zn, Cu, Li, Rb

Сравнение итогов ДА, представленных в таблицах 37 и 39 и на рисунках 13 и 14, позволяет утверждать, что роль микроэлементов в разделении виноматериалов по сортам выше, чем у макроэлементов. Так, лямбда Уилкса = 0,00001 в информационной части таблицы 39 в 200 раз меньше лямбда Уилкса = 0,002 в информационной части таблицы 37; расстояние между обработанными образцами виноматериалов одного сорта, расстояния между обработанными образцами разных сортов, характеризующие межсортные отличия на рисунке 14 значительно больше, чем на рисунке 13. При этом, если 2 образца моделью дискриминации по макроэлементам были ошибочно классифицированы, то моделью дискриминации по микроэлементам не было ошибочных классификаций.

Примечательно, что элементные образцы обработанных виноматериалов сохраняют характер сортового отличия элементных образцов исходных виноматериалов. Так на рисунке 14 видно, что отличие, определяемое расстоянием, между исходными сортами Каберне Совиньон и Мерло меньше, чем между ними и Молдовой; из расположения обработанных виноматериалов одного сорта на плоскости следует, что такой же характер сортового отличия сохранился и после обработки

виноматериалов БТ. При формировании элементного образа виноматериалов макроэлементами несколько иной характер сортового отличия – отличие между сортами Каберне Совиньон и Молдова меньше, чем между ними и Мерло (рисунок 13).

На диаграмме рассеяния канонических значений ДА (рисунок 15), построенном по объединенным 4 макро- и микроэлементам, видно, что по сравнению с графическим представлением образцов виноматериалов отдельно по макро- и микроэлементам, более выражены кластерные структуры образцов – существенно уменьшилось расстояние между ними внутри классов и возросло расстояние между классами, определяемыми сортовой принадлежностью. Это означает, что объединение макро- и микроэлементов привело к значительному увеличению внутрисортного сходства и межсортовых различий виноматериалов. Доминирование микроэлементов в разделении виноматериалов по сортам проявилось в характере сортового отличия элементных образов виноматериалов – отличие между исходными и обработанными сортами Каберне-Совиньон и Мерло меньше, чем между ними и Молдовой.

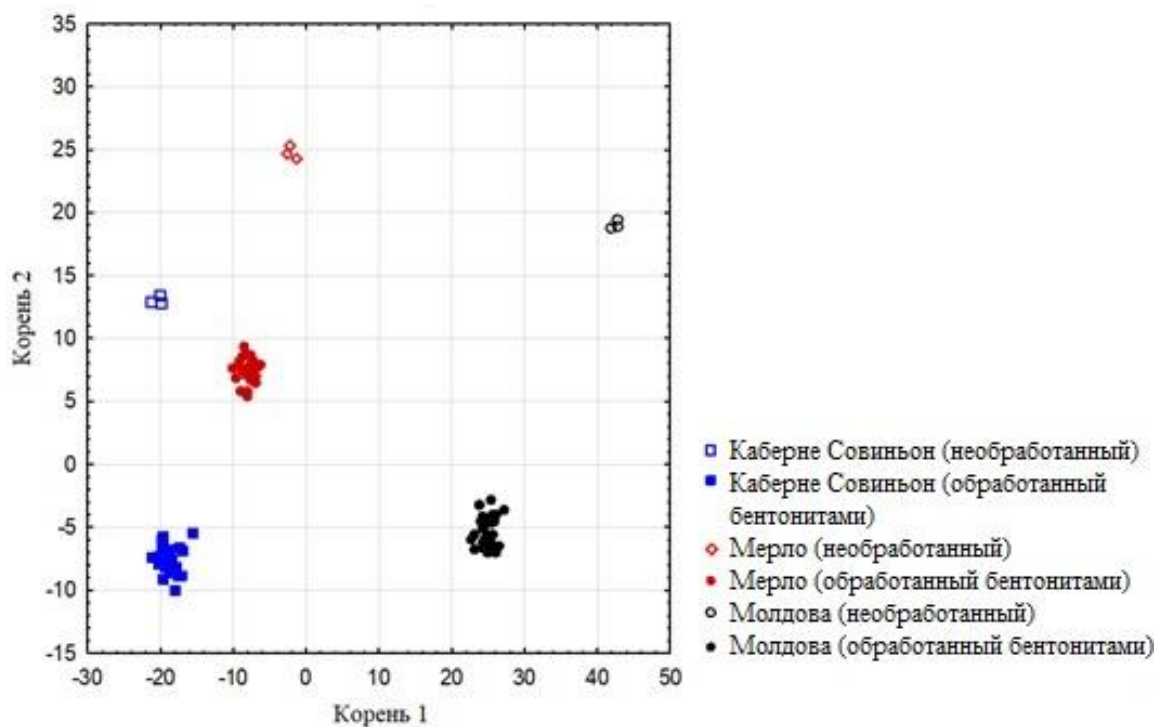


Рисунок 15 – Диаграмма рассеяния канонических значений образцов виноматериалов по совокупности 4 макро- и микроэлементов

Таким образом, знание состава и структуры БТ, вносимых в виноматериалы, помогает решать энологические проблемы, связанные с нежелательным загрязнением напитков. Повышенное содержание элементов может негативно сказаться на идентификационные и потребительские свойства готовой продукции, а также на их безопасность. Сделана попытка объяснить химический аспект взаимодействия БТ разной природы с разными сортами вин и порядок обмена элементами при формировании их элементного состава. Обработанные БТ виноматериалы по сравнению с исходными имеют иной химический состав, отличающийся по концентрациям определяемых элементов. Наблюдается нарушение взаимосвязи между элементным составом вина, винограда и почвы на стадии оклейки и осветления виноматериалов с применением БТ.

## 2.8 Установление сортовой и региональной принадлежности вин методами статистического анализа

Одной из самых сложных аналитических задач в определении подлинности вина является установление его географического происхождения. Единичные параметры оценки качества вина не в полной мере определяют соответствие товара его маркировке. Для установления подлинности и региональной принадлежности вин, а также изменений, происходящих при их фальсификации, разрабатываются аналитические подходы, основанные на определении минерального и изотопного состава, исследовании спектральных характеристик, выявлении фенольных и летучих соединений с использованием различных методов анализа [70, 74-78, 86-88, 159-164, 298].

Выявление критериев подлинности и региональной принадлежности вин основано на получении большого массива данных об анализируемых объектах и последующей его обработке путем привлечения

хеометрических алгоритмов, позволяющих выявить скрытые взаимосвязи между изучаемыми переменными и оценить вклад каждой из них в идентификационную мощность статистической модели [91, 274, 306, 319].

### 2.8.1 Установление региональной и сортовой принадлежности красных и белых вин с использованием нейронных сетей

Для установления региональной и сортовой принадлежности исследовали сортовые сухие красные и белые вина наименований Каберне (76 образцов), Мерло (68 образцов), Рислинг (49 образцов), Шардоне (56 образцов) и Мускат (48 образцов), произведенные в период с 2012 по 2015 гг. на территории основных винодельческих предприятий Краснодарского края: ЗАО “Запорожское”, ООО “Кубань-Вино”, ОАО АПФ “Фанагория”, ООО АПК “Мильстрим-Черноморские вина”, ЗАО АФ “Кавказ”, ЗАО “Абрау-Дюрсо”, ЗАО АПК “Геленджик”, ЗАО АФ “Мысхако”, ООО “Фирма Сомелье”, ООО АФ “Саук-Дере”, ООО “Союз-Вино”, относящиеся к разным географическим зонам (подзонам) Краснодарского края: Южно-предгорной и Черноморской зонах, Анапской и Таманской подзонах. Исследуемые вина были предоставлены производителями или приобретены в торговой сети.

Для выделения элементов – предикторов нейросетевых моделей классификации использовали коэффициент непараметрической корреляции Спирмена, характеризующий корреляционную связь наименований образцов вин, региона, в котором был выращен виноград и концентрациями микроэлементов в этих образцах. Предикторными переменными для красных и белых вин были выбраны элементы со статистически значимыми, наибольшими корреляционными связями между наименованиями регионов и образцов вин – *Fe, Mg, Rb, Ti, Na*.

Средние и стандартные отклонения содержания микроэлементов в белых и красных винах отображены в таблицах 40 и 41 соответственно. Видно, что есть существенные отличия в значениях средних для вин различных наименований и регионов произрастания винограда. Именно эти отличия и являются решающим фактором в возможности построения классификационных моделей, в том числе и нейронными сетями.

Тем не менее, адекватные нейросетевые модели, которые позволили бы по концентрациям выделенных элементов определить наименование вина – сорт винограда и регион его произрастания, построить не удалось. Поэтому эту задачу решали в 2 этапа. Сначала строили сети для предсказания наименования вин по концентрациям *Fe, Mg, Rb, Ti, Na*. Далее по предсказанному сетью наименованию – качественному предиктору и тому же набору элементов – количественным предикторам, строили сети для определения регионов произрастания винограда. По критериям, характеризующим их прогностические свойства – производительность, количество ошибок классификации и др., выбирали лучшую сеть. Производительность – это процент верно классифицированных образцов вин. Чем больше производительность, тем точнее прогноз, максимально возможная производительность равна 100%. Для увеличения прогностической достоверности, сети строили, предварительно разбив данные на 3 части – обучающую, контрольную и тестовую выборки. Наиболее важными являются значения критериев адекватности на тестовой выборке. Комбинируя различные варианты сетей, добивались построения сети с наилучшими прогностическими возможностями, поэтому количество построенных сетей на различных этапах решения задачи различно.

Программой *Neural Network* пакета *STATISTICA* образцы вин были разделены на 3 группы – обучающую, контрольную и тестовую выборки. Для красных вин соотношение выборок образцов составило 102/21/21, для белых - 109/22/22 соответственно.

Таблица 40 – Средние значения и стандартные отклонения концентраций элементов в образцах белых вин

Зона (подзона)	Шардоне, мкг/дм <sup>3</sup>				Рислинг, мкг/дм <sup>3</sup>			Мускат, мкг/дм <sup>3</sup>				
	Статистики	Таманская подзона	Анапская подзона	Южно-предгорная зона	Черноморская зона	Таманская подзона	Южно-предгорная зона	Черноморская зона	Таманская подзона	Анапская подзона	Южно-предгорная зона	Черноморская зона
Fe	среднее	2,686*10 <sup>3</sup>	2,574*10 <sup>3</sup>	5,022*10 <sup>3</sup>	1,274*10 <sup>3</sup>	2,662*10 <sup>3</sup>	4,546*10 <sup>3</sup>	3,448*10 <sup>3</sup>	2,612*10 <sup>3</sup>	7,942*10 <sup>3</sup>	3,904*10 <sup>3</sup>	5,638*10 <sup>3</sup>
	ст.откл.	2,046*10 <sup>3</sup>	297	434	1,073*10 <sup>3</sup>	1,850*10 <sup>3</sup>	837	2,906*10 <sup>3</sup>	1,572*10 <sup>3</sup>	616	526	397
Mg	среднее	8,464*10 <sup>4</sup>	5,297*10 <sup>4</sup>	5,624*10 <sup>4</sup>	5,128*10 <sup>4</sup>	9,147*10 <sup>4</sup>	6,992*10 <sup>4</sup>	5,838*10 <sup>4</sup>	8,151*10 <sup>4</sup>	5,390*10 <sup>4</sup>	7,458*10 <sup>4</sup>	8,189*10 <sup>4</sup>
	ст.откл.	4,450*10 <sup>4</sup>	1,447*10 <sup>3</sup>	7,362*10 <sup>3</sup>	4,488*10 <sup>3</sup>	4,424*10 <sup>4</sup>	8,690*10 <sup>3</sup>	1,267*10 <sup>4</sup>	2,324*10 <sup>4</sup>	4,321*10 <sup>3</sup>	1,005*10 <sup>4</sup>	1,183*10 <sup>4</sup>
Na	среднее	4,778*10 <sup>4</sup>	2,302*10 <sup>4</sup>	5,847*10 <sup>4</sup>	3,153*10 <sup>4</sup>	7,753*10 <sup>4</sup>	3,868*10 <sup>4</sup>	5,877*10 <sup>4</sup>	6,958*10 <sup>4</sup>	3,573*10 <sup>4</sup>	4,742*10 <sup>4</sup>	7,201*10 <sup>4</sup>
	ст.откл.	1,564*10 <sup>4</sup>	1,505*10 <sup>3</sup>	6,284*10 <sup>3</sup>	1,279*10 <sup>4</sup>	3,019*10 <sup>4</sup>	1,651*10 <sup>4</sup>	3,924*10 <sup>4</sup>	2,253*10 <sup>4</sup>	2,028*10 <sup>3</sup>	5,029*10 <sup>3</sup>	3,452*10 <sup>3</sup>
Rb	среднее	1,795*10 <sup>3</sup>	615	614	1,431*10 <sup>3</sup>	1,005*10 <sup>3</sup>	585	560	621	251	635	522
	ст.откл.	1,754*10 <sup>3</sup>	31	186	575	334	67	86	137	38	101	256
Ti	среднее	16,4	13,1	20,4	22,3	23,4	31,6	24,2	12,2	14,4	16,9	23,8
	ст.откл.	6,1	2,1	2,9	2,6	6,8	9,3	11,8	4,1	17,0	1,1	4,2

Таблица 41 – Средние значения и стандартные отклонения концентраций элементов в образцах красных вин

Зона (подзона)	Статистики	Каберне, мкг/дм <sup>3</sup>				Мерло, мкг/дм <sup>3</sup>		
		Анапская подзона	Южно-предгорная зона	Черноморская зона	Таманская подзона	Анапская подзона	Южно-предгорная зона	Таманская подзона
Fe	среднее	8098	3398	4188	3657	13248	4073	4883
	ст.откл.	3017	1151	973	915	4214	606	1661
Mg	среднее	74037	116978	96780	141678	71221	114459	158520
	ст.откл.	12846	21053	27030	59802	6553	21715	28073
Na	среднее	21434	31760	35268	33699	20698	51380	62561
	ст.откл.	9680	27186	13784	8590	10064	28798	30852
Rb	среднее	514	977	817	1515	563	2063	6157
	ст.откл.	360	290	236	352	531	1786	2707
Ti	среднее	7	31	16	8	11	33	28
	ст.откл.	3	22	11	3	11	7	15

Топология нейронной сети *MLP 5-10-3* на примере белых вин схематично изображена на рисунке 16. Сеть имеет 5 входов, обозначающие предикторные переменные  $X_i$  – концентрации микроэлементов; 10 скрытых нейронов  $Y_j$ ; 3 выходных нейрона, представляющие объекты классификации  $Q_k$  – наименования вин «Мускат», «Рислинг», «Шардоне», а также связи между ними в виде весов  $W_{ij}$ ,  $W_{jk}$ . Аббревиатура из букв *MLP* определяет тип нейронной сети – многослойный персептрон; первая цифра (5) указывает на количество предикторных переменных в модели, которая складывается из числа количественных предикторов и количества значений качественных предикторов; вторая (10) и третья (3) – число скрытых и выходных нейронов.

Частоты правильно и неправильно классифицированных сетью образцов вин в выборках приведены в таблице 42. Из таблицы следует, что для красных вин один образец Мерло из обучающей и тестовой выборки



классифицирован ошибочно как Каберне; также два образца Мерло контрольной выборки классифицированы ошибочно. Все образцы Каберне в трех выборках верно определены. Общее количество ошибочных классификации из 144 образцов – 4, что составило, примерно 2,8%, т.е. нейронной сетью правильно идентифицировано 97,2% образцов вин.

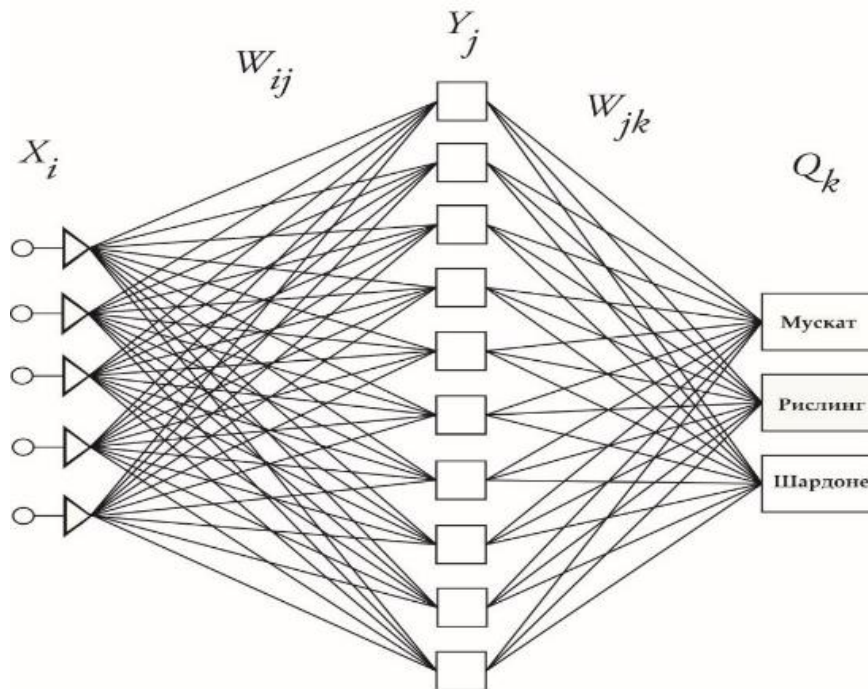


Рисунок 16 – Нейронная сеть для определения наименований белых вин

Для белых вин образцы трех сортов вин обучающей выборки классифицированы без ошибок. Образцы Муската также без ошибок определены для всех выборок. Наименьший процент правильной классификации в обучающей, контрольной и тестовой выборках у Рислинга – 100%; 83,33%; 90%. Значительно больше доли правильной классификации у Шардоне – 98,21%; 87,5%; 100%. Как итог, у двух наименований вин из трех – Муската и Шардоне в тестовой выборке доля правильно классифицированных образцов составила 100%, у Рислинга – 90%. Общее количество ошибочных классификации из 153 образцов – 3, что составило  $\approx 2\%$ , т.е. нейронной сетью правильно идентифицировано примерно 98% образцов вин.

Таблица 42 – Результаты классификации вин в выборках для определения их наименований

Выборка	Правильность классификации	Красные вина			Белые вина			
		Каберне	Мерло	Все	Мускат	Рислинг	Шардоне	Все
Обучающая	<b>Все</b>	57	45	102	33	33	43	109
	Правильно	57	44	101	33	33	43	109
	Неправильно	0	1	1	0	0	0	0
	Правильно (%)	100	97,78	99,01	100	100	100	100
	Неправильно (%)	0	2,22	0,99	0	0	0	0
Контрольная	<b>Все</b>	12	9	21	8	6	8	22
	Правильно	12	7	19	8	5	7	20
	Неправильно	0	2	2	0	1	1	2
	Правильно (%)	100	77,78	90,48	100	83,33	87,50	90,91
	Неправильно (%)	0	22,22	9,52	0	16,67	12,50	9,09
Тестовая	<b>Все</b>	7	2	21	7	10	5	22
	Правильно	7	13	20	7	9	5	21
	Неправильно	0	1	1	0	1	0	1
	Правильно (%)	100	92,86	95,24	100	90	100	95,45
	Неправильно (%)	0	7,14	4,76	0	10	0	4,55

По чувствительности сети можно оценить вклады каждого предиктора в ее прогностические свойства, в нашем случае определяемых элементов в классификационную модель. Из значений чувствительности представленных в таблице 43, следует, что во всех 3 выборках вклады элементов в прогностические свойства сети для красных вин убывают в последовательности *Fe, Rb, Mg, Na, Ti*, для белых – в последовательности *Fe, Ti, Rb, Na, Mg*.

Таблица 43 – Анализ чувствительности построенных сетей

Выборка	<i>Fe</i>	<i>Rb</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>Ti</i>
<i>Красные вина</i>					
Тестовая	141,09	52,18	40,62	42,80	17,12
Обучающая	21,01	8,42	4,73	2,99	1,41
Контрольная	6,86	3,58	5,63	3,12	2,64
<i>Белые вина</i>					
Тестовая	70,27	26,14	23,13	21,49	18,91
Обучающая	6080,92	5017,31	3831,60	1970,31	1648,02
Контрольная	34,05	21,21	13,57	10,78	10,70

Возможность предсказания наименования сети по 5 выбранным элементам сделала возможным решение более сложной задачи – определения региона произрастания винограда по сочетанию элементов *Fe, Mg, Rb, Ti, Na* и наименованиям вин. Для решения этой задачи программой *Statistica Neural Network* образцы вин были также разделены на обучающую, контрольную и тестовую выборку с тем же количеством образцов.

Для белых вин наибольший процент (100%) правильной классификации сетью у Черноморской зоны – без ошибок определены образцы по всем выборкам (таблица 44). Таманская подзона следующая по точности классификации – по обучающей, контрольной и тестовой выборке классифицированы правильно соответственно: 98%; 91,67%; 100%. Далее идет Южно-предгорная зона точность классификации по выборкам которой составила 90,48%, 100%, 100% соответственно. Наихудшая классификация у образцов Анапской подзоны: 85,71%, 100%, 100%. Важно то, что на тестовой выборке образцы правильно классифицированы по всем регионам.

Для красных вин характерно такое же распределение точности классификации по регионам: Черноморская зона (100%, 100%, 100%); Таманская подзона (100%, 85,71%, 100%); Южно-предгорная зона (100%, 80,95%, 100%) и Анапская подзона (100%, 71,43%, 100%). На тестовой выборке образцы красных вин также верно классифицированы по всем регионам.

Таблица 44 – Итоги классификации вин в выборках для различных зон

Выборка	Правильность классификации	Анапская подзона	Таманская подзона	Черноморская зона	Южно-предгорная зона	Все
Красные вина						
Обучающая	Все	26	46	14	16	102
	Правильно	26	46	14	16	102
	Неправильно	0	0	0	0	0
	Правильно (%)	100	100	100	100	100
	Неправильно (%)	0	0	0	0	0
Контрольная	Все	7	7	3	4	21
	Правильно	5	6	3	3	17
	Неправильно	2	1	0	1	4
	Правильно (%)	71,43	85,71	100	75	80,95
	Неправильно (%)	28,57	14,29	0	25	19,05
Тестовая	Все	7	8	1	5	21
	Правильно	7	8	1	5	21
	Неправильно	0	0	0	0	0
	Правильно (%)	100	100	100	100	100
	Неправильно (%)	0	0	0	0	0
Белые вина						
Обучающая	Все	14	50	24	21	109
	Правильно	12	49	24	19	104
	Неправильно	2	1	0	2	5
	Правильно (%)	85,71	98	100	90,48	95,41
	Неправильно (%)	14,29	2	0	9,52	4,59
Контрольная	Все	3	12	3	4	22
	Правильно	3	11	3	4	21
	Неправильно	0	1	0	0	1
	Правильно (%)	100	91,67	100	100	95,5
	Неправильно (%)	0	8,33	0	0	4,54
Тестовая	Все	1	11	5	5	22
	Правильно	1	11	5	5	22
	Неправильно	0	0	0	0	0
	Правильно (%)	100	100	100	100	100
	Неправильно (%)	0	0	0	0	0

Анализ чувствительности сети показал, что усредненные вклады предикторов в прогностические свойства сети для определения региона для красных вин убывают в последовательности: *наименование вина, Rb, Ti, Mg, Fe, Na*, для белых вин в последовательности - *Fe, наименование вина, Na, Ti, Mg, Rb*.

Таким образом, для красных и белых вин Мерло и Каберне построены адекватные нейросетевые модели с высокими прогностическими свойствами, способные по минимальному количеству элементов определить наименование вина, и далее, по наименованию и тем же микроэлементам определить регион произрастания винограда.

Для автоматизации вычислений был создан программный модуль в среде программирования *Visual C#*, позволивший автоматизировать процесс идентификации наименований красных вин, с последующим определением региона произрастания винограда. Полученные в процессе обучения параметры сетей – их топология и значения весов позволили сделать автономный программный продукт, функционирующий независимо от наличия программного обеспечения *STATISTICA*. Стартовое окно программы изображено на рисунке 17. В предусмотренные поля интерфейсного окна следует ввести значения концентраций (в мкг/дм<sup>3</sup>) микроэлементов *Fe, Mg, Na, Rb, Ti* и нажать на кнопку рассчитать. В нижней левой части окна появится наименование вина (Каберне) и регион, в котором был выращен виноград (Анапская зона).

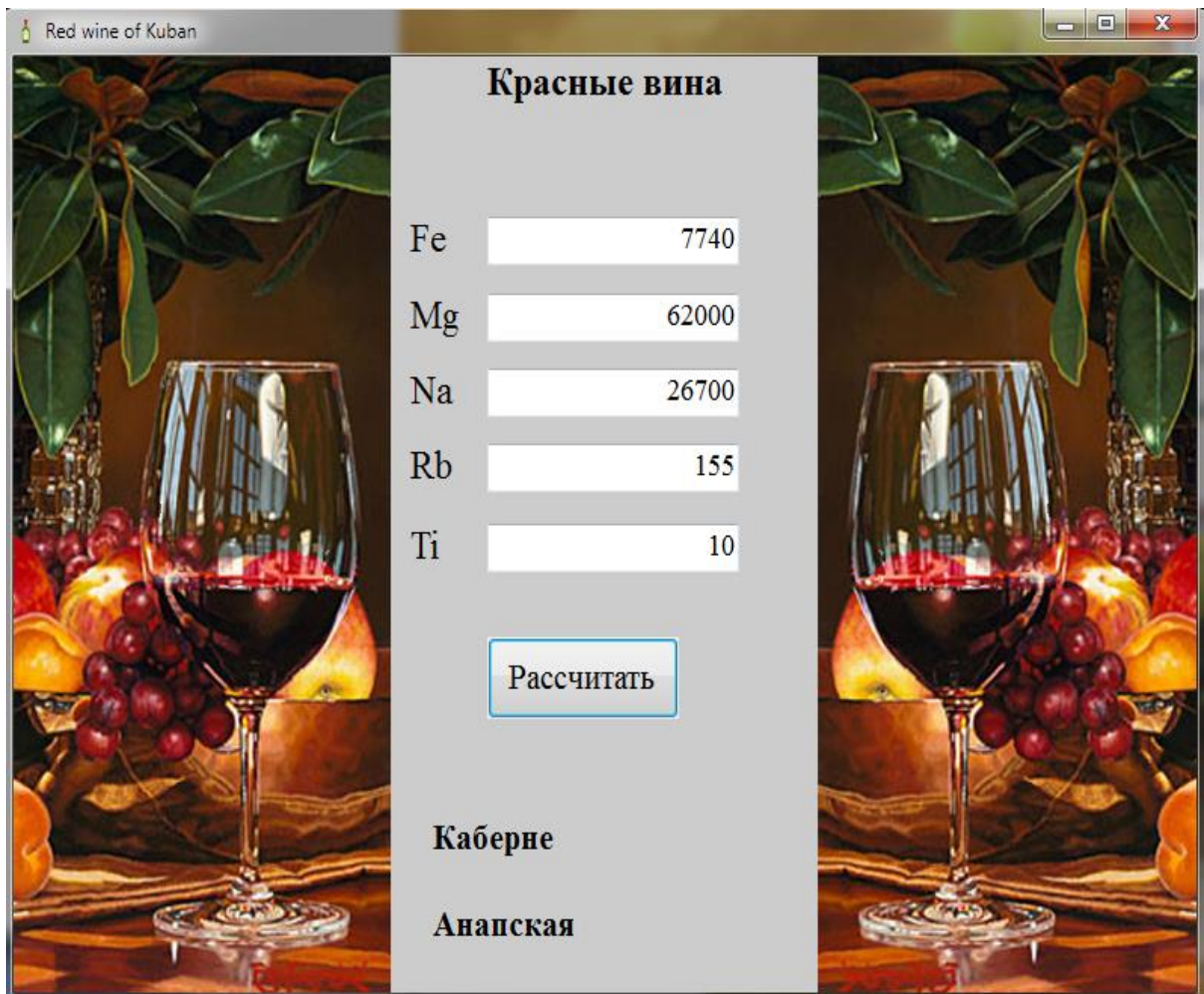


Рисунок 17 – Стартовое окно программы

Таким образом, применение нейронных сетей позволило успешно идентифицировать как наименование, так и регион произрастания сортовых красных вин. При этом не менее важным является тот факт, что определенный набор элементов в вине содержит информацию не только о сорте винограда, из которого оно произведено, но и месте его произрастания. Традиционные и эвристические методы классификационного анализа, реализованные в современных инструментариях анализа данных, позволяют по «элементной» памяти вина с высокой достоверностью установить сорт винограда и место его выращивания.

## 2.8.2 Идентификация сортовой и региональной принадлежности красных вин методами классификационного анализа

Данные по элементному составу 144 образцов красных вин наименований Каберне (76) и Мерло (68) были обработаны с привлечением метода классификационного анализа с целью идентификации зон произрастания винограда и сорта винограда.

Первоначально строили модель дискриминации образцов вин по 7 выделенным группам сортовой и региональной принадлежности. Важной частью дискриминантного анализа является канонический анализ, который предусматривает построение дискриминантных функций, называемых также каноническими корнями. Канонические корни позволяют объекты  $n$ -мерного пространства перенести в пространство размерности 2, сохранив порядок расстояний между объектами. На диаграмме, представленной на рисунке 18, в системе координат ось  $OX$  – *корень 1*, ось  $OY$  – *корень 2* образцы вин в зависимости от зоны и наименования изображены различными геометрическими фигурками.

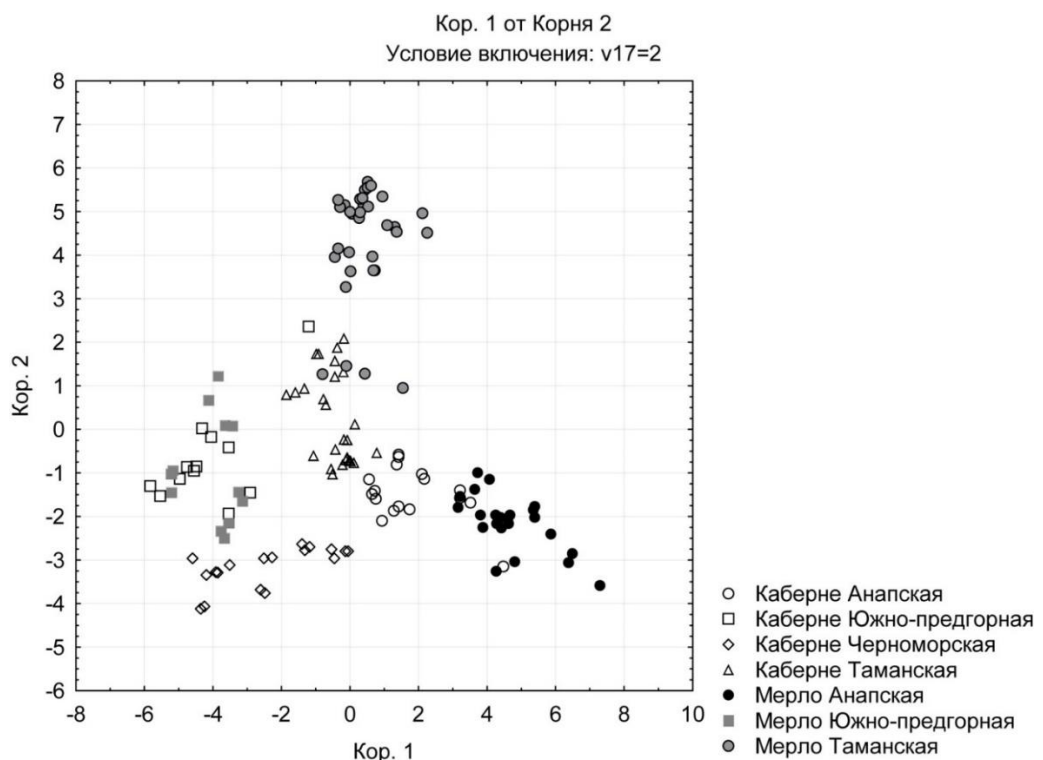


Рисунок 18 – Диаграмма рассеяния канонических значений для образцов вин

Из диаграммы видно, что образцы вин 7 групп образуют кластеры, локализованные на плоскости, что свидетельствует об их некоторой неоднородности. Так, вина Каберне Таманской подзоны и Черноморской зоны образуют кластеры в достаточной степени изолированные от кластеров других групп. Однако, остальные группы расположены достаточно близко, перемешиваясь друг с другом. Вина Каберне и Мерло Южно-предгорной зоны, а также Каберне Черноморской зоны и Мерло Анапской подзоны локализованы в одной части плоскости. Отсутствие четкой кластерной структуры различных групп вин говорит о возможных ошибках классификации вин по концентрациям элементов. Так при классификации 144 образцов из обучающей выборки моделью дискриминации общее число неверно классифицированных вин составило 13, а общий процент верной классификации составил всего 91%. Это означает, что при установлении по модели дискриминации региональной и сортовой принадлежности образцов вин, не принадлежащих обучающей выборке, вероятность ошибочной классификации может быть еще выше. Поэтому было решено осуществить декомпозицию решаемой задачи – сначала определить сорт винограда, из которого произведено вино, а далее идентифицировать регион его произрастания.

Для констатации факта, что сорта винограда Каберне и Мерло уникальны по содержанию микроэлементов и возможно создание их статистического «образа» наиболее приемлемым оказался метод дерева классификации, который позволяет из совокупности признаков, характеризующих объекты, выбрать наиболее информативные и, по ним построить дерево классификации. Оптимальное относительно количества вершин и точности прогноза дерево удалось построить для совокупности элементов Al, Ba, Fe, K, Ni, Rb методом полного перебора (*C&RT*), по правилу *прямой остановки (FACT)* с долей неверно классифицированных наблюдений 0.035 (рисунок 19). Узел, или вершина дерева изображены в виде прямоугольника. Номер узла написан в левом верхнем углу прямоугольника,



над которым отображено количеству образцов вин, причисленных к этому узлу. Внутри каждой вершины графа дерева изображены столбчатые диаграммы, представляющие классы (группы образцов вин).

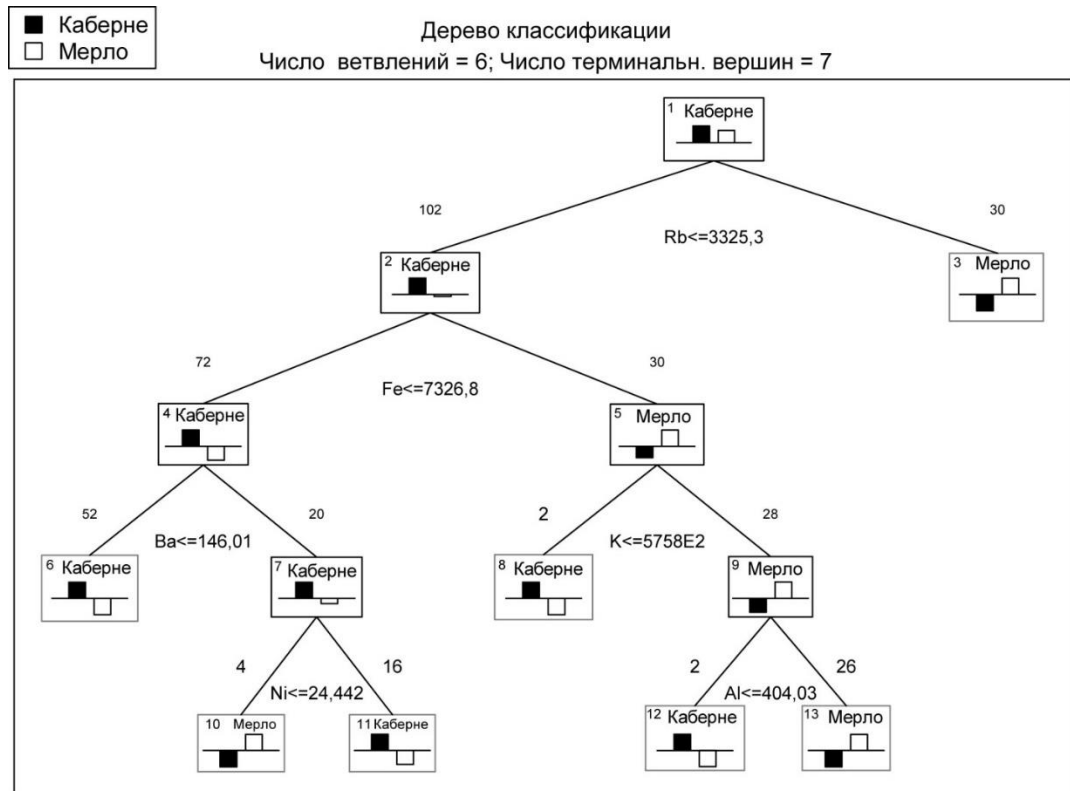


Рисунок 19 – Граф дерева классификации вин

Адекватность построенной модели классификации подтверждается тем, что из наблюдаемых классов обучающей выборки ошибочно отнесен моделью только один образец Мерло, классифицированный как Каберне.

Алгоритм классификации предельно прост и состоит из 6 шагов:

Шаг 1. Если  $Rb \leq 3325.3$ , то переходим к шагу 2, в противном случае образец – Мерло.

Шаг 2. Если  $Fe \leq 7326.8$ , то переходим к шагу 3, в противном случае – к шагу 5.

Шаг 3. Если  $Va \leq 146.01$ , то образец – Каберне, в противном случае переходим к шагу 4.

Шаг 4. Если  $Ni \leq 24.442$ , то образец – Мерло, в противном случае образец – Каберне.

Шаг 5. Если  $K \leq 575778.7$ , то образец – Каберне, в противном случае переходим к шагу 6.

Шаг 6. Если  $Al \leq 404.03$ , то образец – Каберне, в противном случае Мерло.

**Пример 1.** Определим сорт винограда при значениях концентраций элементов:  $Al = 809$ ,  $Ba = 57$ ,  $Fe = 3667$ ,  $K = 857500$ ,  $Ni = 4$ ,  $Rb = 911$ .

Шаг 1. Так как  $Rb \leq 3325.3$ , то переходим к шагу 2.

Шаг 2. Так как  $Fe \leq 7326.8$ , то переходим к шагу 3.

Шаг 3. Так как  $Ba \leq 146.01$ , то образец – Каберне.

В таблице 45 представлены итоговые результаты дискриминантного анализа. Близкое к 0 значение *лямбды Уилкса* (0.00214) – интегрального критерия качества процедуры дискриминации, говорит о высокой адекватности модели классификации.

Таблица 45 – Итоги дискриминантного анализа

N = 75	Итоги анализа дискриминантных Функций, лямбда Уилкса: 0.00214 при бл. F (39.175) = 31.349 p < 0.000			
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	F-исключ (3.59)	p-уров.
Mg	0,0061	0,350	36,382	0,000
Fe	0,0055	0,388	30,970	0,000
K	0,0043	0,489	20,520	0,000
Rb	0,0043	0,496	19,926	0,000
Ti	0,0039	0,535	17,029	0,000
Zn	0,0038	0,556	15,655	0,000
Na	0,0036	0,586	13,843	0,000
Ba	0,0034	0,629	11,569	0,000
Mn	0,0031	0,671	9,604	0,000
Sr	0,0031	0,681	9,192	0,000
Li	0,0030	0,697	8,528	0,000
Ca	0,0029	0,721	7,599	0,000
Al	0,0029	0,738	6,960	0,000

По значениям статистик в столбцах таблицы можно судить о вкладе элементов в процедуру дискриминации вин по зонам. Чем больше значение *лямбда* в первом столбце таблицы, соответственно, чем меньше значение *частной лямбда* во втором столбце, тем больше роль микроэлемента в процедуре классификации. Поэтому наиболее информативным микроэлементом является Mg, далее Fe, K, Rb и т.д. В таблице 45 элементы

упорядочены по убыванию значения *лямбды*, а значит и по убыванию их роли в классификации вин. О статистической значимости микроэлементов в дискриминацию вин можно судить по значениям критерия Фишера (*F-исключ*) и его уровня значимости (*p-уров*). При уровне значимости, большем, чем 0.05 целесообразно переменные из модели исключить, по этой причине в таблице отсутствуют микроэлементы Cu, Ni. Анализ матрицы классификации показал, что общий процент правильной классификации составил 100%.

Для классификации объектов (образцов вин) могут быть использованы функции классификации – объект приписывают той группе, для которой функция имеет наибольшее значение. Обозначим классификационные функции для Южно-предгорной, Черноморской зон, Анапской и Таманской подзон соответственно  $F_{Анап}$ ,  $F_{Южн.}$ ,  $F_{Черн.}$ ,  $F_{Там.}$ , тогда, по таблице коэффициентов сгенерированной программой, легко составить их математические выражения:

$$F_{Анап.} = - 69.411 + 0.007Al + 0.168Ba + 0.001Ca + 0.002Fe + 0.0001K - 0.352Li + 0.00002Mg - 0.052Mn - 0.0008Na + 0.025Rb + 0.027Sr - 0.888Ti + 0.023Zn \quad (1)$$

$$F_{Южн.} = - 93.66 + 0.022Al + 0.365Ba + 0.001Ca - 0.003Fe + 0.0001K - 0.379Li - 0.0004Mg - 0.04Mn - 0.001Na + 0.042Rb + 0.031Sr - 0.497Ti + 0.027Zn \quad (2)$$

$$F_{Черн.} = - 109.100 + 0.031Al + 0.306Ba + 0.001Ca - 0.002Fe + 0.0001K - 0.47Li - 0.0002Mg - 0.074Mn - 0.001Na + 0.055Rb + 0.046Sr - 1.204Ti + 0.069Zn \quad (3)$$

$$F_{Там.} = - 112.241 + 0.021Al + 0.091Ba + 0.002Ca - 0.001Fe + 0.00005K + 0.203Li - 0.0001Mg - 0.064Mn - 0.001Na + 0.059Rb + 0.01Sr - 0.357Ti + 0.032Zn \quad (4)$$

**Пример 2.** Определим регион для вина Каберне со значениями концентраций элементов:  $Al = 809$ ;  $Ba = 57$ ;  $Ca = 69833$ ;  $Fe = 3667$ ;  $K = 857500$ ;  $Li = 10$ ;  $Mg = 74400$ ;  $Mn = 979$ ;  $Na = 19550$ ;  $Rb = 911$ ;  $Sr = 1097$ ;  $Ti = 9.7$ ;  $Zn = 713$ .

Произведя вычисления по формулам (1)–(4), получим:  $F_{Анап} = 91.299$ ,  $F_{Южн.} = 88.427$ ,  $F_{Черн.} = 115.479$ ,  $F_{Там.} = 99.068$ . Наибольшее значение имеет

$F_{Черн.} = 115.479$ , следовательно, образец вина Каберне принадлежит к Черноморской зоне произрастания винограда.

Для увеличения достоверности идентификации регионов произрастания винограда воспользовались альтернативным методом – деревьями классификации. Оптимальное дерево классификации (рисунок 20), в котором удалось найти компромисс между сложностью дерева и трудоемкостью процедуры классификации, удалось построить методом полного перебора (C&RT) при выборе правила *прямой остановки* (FACT) с долей неправильно классифицированных наблюдений, равной 0.04, при равных ценах ошибок классификации по всем зонам вин. Граф дерева состоит из 11 терминальных вершин, не предполагающих дальнейшее ветвление. Анализ таблицы ошибок классификации обучающей выборки показал, что их количество равно 0. Из графа видно, что дерево классификации построено по значениям концентраций 7 микроэлементов: Rb, K, Li, Fe, Zn, Al, Mn.



Рисунок 20 – Дерево классификации по четырем зонам

По графу на рисунке 20 легко составить алгоритм, который по значениям концентраций элементов позволит предсказать зону произрастания винограда для произвольного образца вина Каберне.

Шаг 1. Если  $Rb \leq 116$ , то переходим к шагу 3, в противном случае – к шагу 2;

Шаг 2. Если  $Li \leq 16.54$ , то вино Южно-Предгорной зоны, в противном случае – Таманской подзоны, завершение работы алгоритма.

Шаг 3. Если  $K \leq 854100$ , то переходим к шагу 4, в противном случае к шагу 6.

Шаг 4. Если  $Fe \leq 3729.7$ , то вино Таманской подзоны, завершение работы алгоритма; в противном случае переходим к шагу 5.

Шаг 5. Если  $Z \leq 708.93$ , то вино Анапской подзоны, в противном случае – Южно-Предгорной, завершение работы алгоритма.

Шаг 6. Если  $K \leq 1439400$ , то переходим к шагу 7, в противном случае к шагу 10.

Шаг 7. Если  $Al \leq 682.43$ , то переходим к шагу 8, в противном случае к шагу 9.

Шаг 8. Если  $Mn \leq 1057.2$ , то вино Черноморской зоны, в противном случае – Южно-Предгорной, завершение работы алгоритма.

Шаг 9. Если  $Rb \leq 1121$ , то вино Черноморской зоны, в противном случае – Южно-Предгорной, завершение работы алгоритма.

Шаг 10. Если  $Li \leq 52.318$ , то вино Южно-Предгорной зоны, в противном случае – Таманской подзоны, завершение работы алгоритма.

**Пример 3.** Определим регион для образца вина из предыдущего примера, учитывая, что для него  $Zn = 713$ ;  $K = 857500$ ;  $Fe = 3667$ ;  $Mn = 979$ ;  $Rb = 911$ ;  $Li = 10$ ;  $Al = 809$ .

Шаг 1. Так как  $Rb > 116$ , то переходим к шагу 3.

Шаг 3. Так как  $K > 854100$ , то переходим к шагу 6.

Шаг 6. Так как  $K \leq 1439400$ , то переходим к шагу 7.

Шаг 7. Так как  $Al > 682.43$ , то переходим к шагу 9.

Шаг 9. Так как  $Rb \leq 1121$ , то зона Черноморская. Завершение работы алгоритма.

Для вин марки Мерло также удалось построить адекватные модели классификации. Так в модели дискриминации при составе элементов – Zn, Fe, Mg, K, Mn, Al, Ni, Rb, Cu, Ba, Na, Ti, Sr, Ca значение *лямбды Уилкса* составило 0.00212. Если сравнить с составом элементов для модели дискриминации вин марки Каберне, то дополнительно включены Ni, Cu, но исключен Li. Количество ошибок классификации по обучающей выборке равно 0.

Функции классификации для Анапской и Таманской подзон, Южно-предгорной зоны имеют соответственно вид:

$$F_{Анап.} = -170.971 - 0.014Al + 0.233Ba + 0.004Ca - 0.123Cu + 0.006Fe + 0.00006K + 0.00008Mg - 0.022Mn + 0.0001Na - 0.196Ni + 0.006Rb - 0.039Sr + 0.721Ti - 0.044Zn \quad (5)$$

$$F_{Южн.} = -184.863 - 0.038Al + 0.305Ba + 0.004Ca + 0.074Cu - 0.0008Fe + 0.00009K + 0.0004Mg + 0.0003Mn + 0.0005Na - 0.15Ni - 0.001Rb - 0.071Sr + 0.118Ti + 0.058Zn \quad (6)$$

$$F_{Там.} = -220.038 - 0.049Al + 0.429Ba + 0.005Ca - 0.145Cu + 0.0001Fe + 0.000008K + 0.001Mg + 0.029Mn + 0.0004Na + 0.004Ni - 0.0008Rb - 0.078Sr - 0.156Ti - 0.075Zn \quad (7)$$

**Пример 3.** Определим регион для образца вина “Мерло” со значениями концентраций элементов:  $Al = 949$ ;  $Ba = 141$ ;  $Ca = 59818$ ;  $Fe = 3749$ ;  $K = 523461$ ;  $Mg = 175842$ ;  $Mn = 1706$ ;  $Na = 54281$ ;  $Ni = 37$ ;  $Rb = 8987$ ;  $Sr = 1405$ ;  $Ti = 18$ ;  $Zn = 652$ . Произведя вычисления по формулам (5)–(7), получим:  $F_{анап.} = 161.386$ ,  $F_{южн.} = 151.427$ ,  $F_{там.} = 210.93$ . Наибольшее значение имеет  $F_{там.} = 210.93$ , следовательно, образец вина Мерло принадлежит к Таманской подзоне произрастания винограда.

Методом полного перебора (*C&RT*) при выборе правила *прямой остановки* (*FACT*) с долей неправильно классифицированных наблюдений, равной 0.04, критерии согласия *мера Джини*, априорных вероятностях, пропорциональных количеству образцов вин в трех зонах обучающей выборки

удалось построить оптимальное дерево классификации с малым количеством терминальных вершин – 4 (рисунок 21).

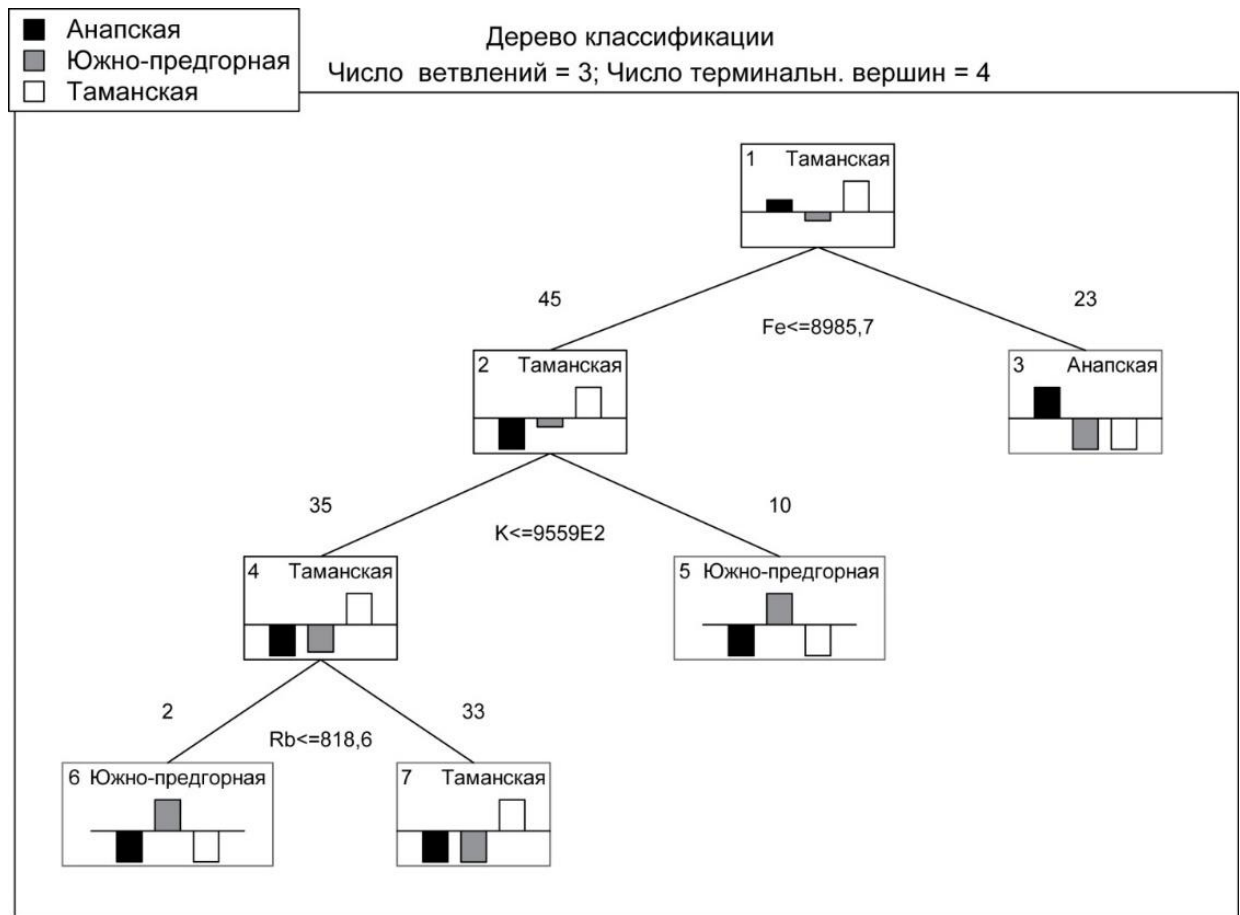


Рисунок 21 – Дерево классификации по трем регионам

По условиям ветвления и графу дерева, изображенному на рисунке 21, легко составить алгоритм классификации.

Шаг 1. Если  $Fe \leq 8985.7$ , то переходим к шагу 2, в противном случае Анапская подзона, завершение работы алгоритма.

Шаг 2. Если  $K \leq 955878.5$ , то переходим к шагу 3, в противном случае Южно-Предгорная зона, завершение работы алгоритма.

Шаг 3. Если  $Rb \leq 818.6$ , то Южно-Предгорная зона, в противном случае Таманская подзона, завершение работы алгоритма.

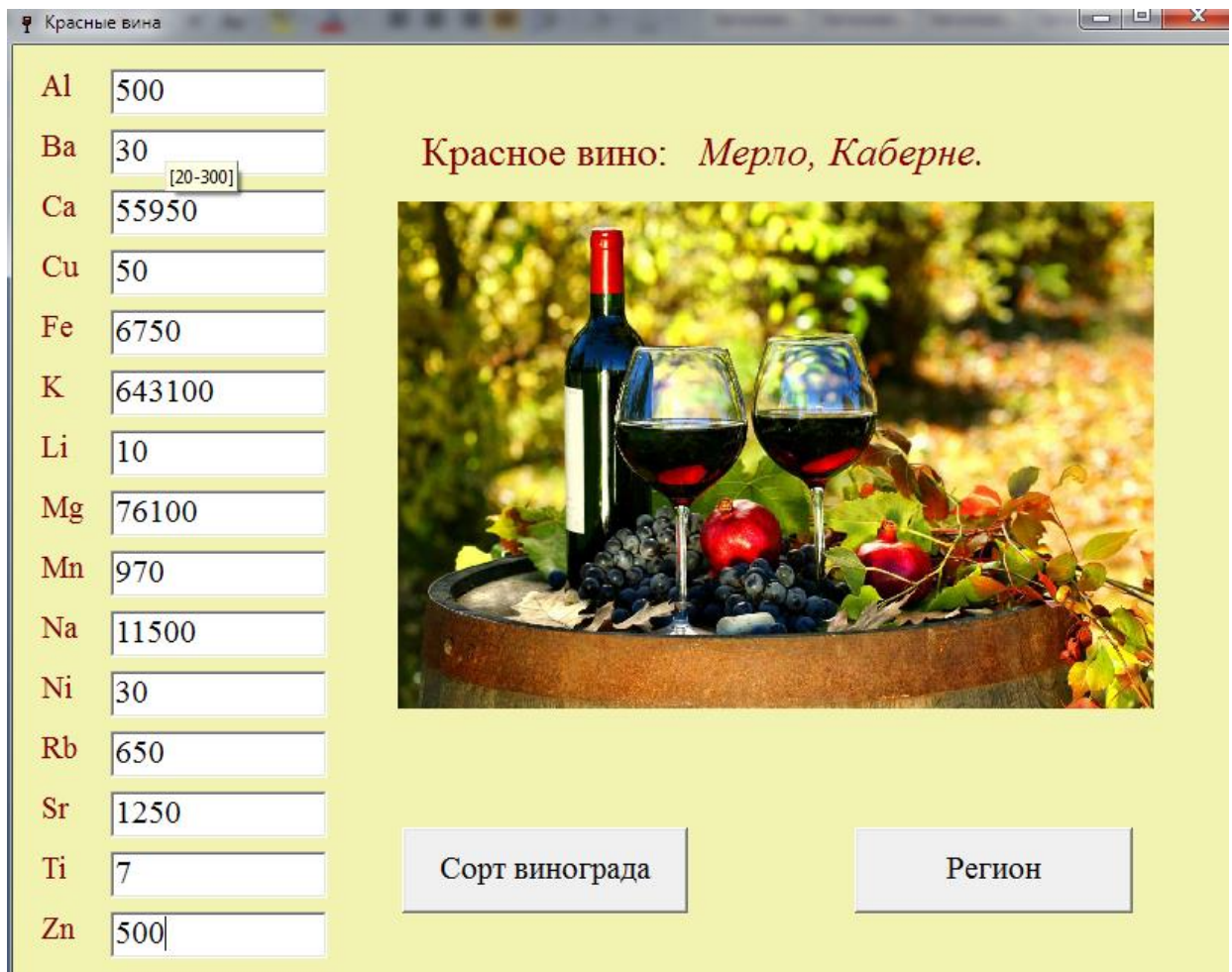
**Пример 4.** Определим зону для образца вина из предыдущего примера, учитывая, что для него  $Fe = 3749$ ;  $K = 523461$ ;  $Rb = 8987$ .

Шаг 1. Так как  $Fe \leq 8985.7$ , то переходим к шагу 2.

Шаг 2. Так как  $K \leq 955878.5$ , то переходим к шагу 3.

Шаг 3. Так как  $Rb > 818.6$ , то вино Таманской подзоны, завершение работы алгоритма.

Для автоматизации вычислений по предложенным алгоритмам классификации разработан программный продукт, имеющий простой и удобный интерфейс – от пользователя не требуется знаний методов классификационного анализа. Стартовое окно программы отображено на рисунке 22.



Красные вина

Al 500

Ba 30 [20-300]

Ca 55950

Cu 50

Fe 6750

K 643100

Li 10

Mg 76100

Mn 970

Na 11500

Ni 30

Rb 650

Sr 1250

Ti 7

Zn 500

Красное вино: *Мерло, Каберне.*

Сорт винограда

Регион

Рисунок 22 – Стартовое окно программы расчета

В поля с названиями элементов следует ввести концентрации (в  $\text{мкг/дм}^3$ ) анализируемого образца вина. Естественно, при реализации методов классификации желательно придерживаться диапазонов изменения



концентраций элементов в соответствии с обучающей выборкой. Поэтому, при подведении курсора к полю с названием элемента высвечивается рекомендуемый диапазон, соответствующий наименьшему и наибольшему значениям в обучающей выборке. Если щелкнуть по кнопке *Сорт винограда*, то появится окно с указанием сорта винограда (Каберне); если щелкнуть по кнопке *Регион*, появится окно с указанием региона произрастания вина (например, Черноморская зона).

## Заключение

1. Изучены взаимосвязи между минеральным составом в цепочке почва-виноград-вино для установления территории произрастания винограда, а также характера поступления металлов в систему почва-виноград с учетом валовой, кислоторастворимой и подвижной форм элементов в почве. Показано, что виноградная лоза помимо подвижных форм извлекает из почвы и более труднорастворимые соединения. С использованием диаграмм рассеяния канонических значений, построенных по концентрациям металлов, показано, что, независимо от формы их извлечения из почвы, образуются сгруппированные по сортам винограда кластеры.

2. Изучено распределение макро- и микроэлементов в ягоде винограда и составляющих ее фрагментах (кожица, косточки и мякоть). Пошаговым дискриминантным анализом по элементному «образу» установлены элементы-маркеры отличия различных фрагментов ягод винограда Каберне и Рислинг. Составлены функции классификации, позволяющие по концентрациям элементов-маркеров Ba, Cr, Mg, Rb, Sr и Ti определять сортовую принадлежность винограда.

3. Проведен сравнительный анализ вклада металлов и летучих соединений в сенсорные свойства вин, где консолидированной характеристикой является среднее значение экспертных оценок. Линейными регрессионными моделями установили, что вклад летучих соединений в сенсорную оценку красных вин более чем в два, а белых вин в три раза выше вклада металлов. Общими линейными моделями оценили вклад металлов и летучих соединений в изменчивость сенсорных оценок: для красных вин он приблизительно одинаков для металлов и летучих соединений, для белых - летучие соединения в четыре раза превышали суммарный вклад металлов.

4. Проведена оценка формирования элементного «образа» красных вин при осветлении и стабилизации виноматериалов из сортов винограда Каберне

Совиньон, Мерло и Молдова бентонитовыми глинами различной природы. Кластерная структура обработанных бентонитовыми глинами виноматериалов сохраняется относительно содержаний в них металлов, что подтверждает образование групп однородности в соответствии с наименованиями виноматериалов. Бентонитовые глины, влияя на элементный состав, сохраняли элементный «образ» виноматериалов, а также сортовую индивидуальность и характер их сортового отличия.

5. Построены характеристические элементные профили вин географических объектов со схожим характером распределения элементов в винах различных производителей внутри каждой зоны. По данным многоэлементного анализа построены вероятностно-статистические модели, позволившие идентифицировать сорт винограда и регион произрастания. Для белых и красных вин нейронными сетями Neural Network показана возможность установления сорта винограда и региона его произрастания.

6. Для автоматизации вычислений по разработанным моделям созданы программные модули, позволяющие оценить сортовую принадлежность вина и регион его производства по содержанию выбранных для построения модели элементов.

## Список использованных источников

1. Егоров, Е. А. Перспективы и проблемы развития винодельческой промышленности Кубани / Е. А. Егоров, Т. И. Гугучкина, Н. М. Агеева // Виноделие и виноградарство. – 2003. – № 4. – С. 10-11.
2. Ханухов, Э. Р. Система основных мероприятий по развитию виноградарства и виноделия России / Э. Р. Ханухов // Виноделие и виноградарство. – 2004. – № 3. – С. 4-5.
3. Агеева, Н. М., Идентификация и экспертиза виноградных вин и коньяков / Н. М. Агеева, Т. И. Гугучкина. – Краснодар : ГНУ СКЗНИИСиВ; Просвещение-Юг, 2008. – 174 с.
4. ГОСТ 32030-2021. Вина. Общие технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 7 с.
5. ГОСТ Р 55242-2012. Вина с защищенным географическим указанием и вина с защищенным наименованием места происхождения товара. Общие технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 7 с.
6. ГОСТ 13192-73. Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров. – Москва: Стандартинформ, 2011. – 10 с.
7. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 8 с.
8. ГОСТ 31765-2012. Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 10 с.
9. ГОСТ 32000-2012. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации приведенного экстракта. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 6 с.

10. ГОСТ 32001-2012. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации летучих кислот. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 6 с.

11. ГОСТ 32095-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 4 с.

12. ГОСТ 32113-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Ферментативный метод определения массовой концентрации лимонной кислоты. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 8 с.

13. ГОСТ 32115-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 6 с.

14. ГОСТ 53954-2010. Продукция винодельческая. Идентификация. Метод определения массовой концентрации золы и щелочности золы. – Москва: Стандартинформ, 2011. – 8 с.

15. ГОСТ Р 52841-2007. Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 8 с.

16. ГОСТ Р 53193-2008. Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 12 с.

17. ГОСТ Р 53971-2010. Продукция винодельческая. Определение массовой концентрации пестицидов группы триазолов методом капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией. – Москва: Стандартинформ, 2012. – 8 с.

18. ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 46 с.

19. ГОСТ 32051-2013. Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 13 с.
20. ГОСТ 32114-2013. Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации титруемых кислот. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 6 с.
21. ГОСТ 51822-2001. Вина и виноматериалы. Газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта, массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот. – Москва: Госстандарт России, 2001. – 11 с.
22. ГОСТ 32710-2014. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  спиртов и сахаров в винах и сулах. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 9 с.
23. ГОСТ 13195-73. Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 4 с.
24. ГОСТ Р 54740-2011. Продукция винодельческая. Метод определения сульфатов. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 8 с.
25. ГОСТ 12280-75. Вина, виноматериалы, коньячные и плодовые спирты. Метод определения альдегидов. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 6 с.
26. ГОСТ 14138-2014. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Спектрофотометрический метод определения массовой концентрации высших спиртов. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 6 с.
27. ГОСТ 32713-2014. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Ферментативный метод определения массовой концентрации D-яблочной кислоты-яблочной кислоты. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 8 с.
28. ГОСТ 32081-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения относительной плотности. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 5 с.

29. ГОСТ 13193-73. Вина, виноматериалы и коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Методы определения летучих кислот. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 6 с.

30. ГОСТ Р 51823-2001. Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 19 с.

31. ГОСТ Р 55518-2013. Продукция винодельческая. Определение состава растворенного диоксида углерода методом изотопного уравнивания. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 9 с.

32. Кушнерева, Е. В. Разработка критериев подлинности природно-полусладких и природно-полусухих вин / Е.В. Кушнерева, Т.И. Гугучкина // Известия вузов. Пищевая технология. – 2012. – №5-6. – С. 70-72.

33. Kosmerl, T. Determination of ash content in Slovenian wines by empirical equations / T. Kosmerl, D. Bavčar // Zb. Bioteh. Fak. Univ. Ljublj. Kmet. – 2003. – Vol. 81. – P. 325-334.

34. Показатели «зола и ее щелочность» в системе критериев подлинности столовых вин / А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина, М. А. Захаров [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2011. – №1. – С. 20-21.

35. Панасюк, А. Л. Критерии качества белых вин Нового Света / А. Л. Панасюк, М. И. Бабаева // Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 5. – С. 22- 24.

36. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю. Ф. Якуба, А. А. Каунова, З. А. Темердашев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 4. – С. 344-372.

37. Агеева, Н. М. Еще раз о фальсификации виноградных вин / Н. М. Агеева, Т. И. Гугучкина, М. Г. Марковский // Виноделие и виноградарство. – 2002. – № 4. – С. 22-23.

38. Beleniuc, G. The relationship established between the glycerol forming in the wines and fermentation conditions / G. Beleniuc, C. Baduca-Campeanu, J. Pardo // *Research Journal of Agricultural Science*. – 2013. – Vol. 45 (1). – P. 87-92.

39. Аникина, Н. С. Содержание глицерина в винах как идентифицирующий показатель их подлинности / Н. С. Аникина // *Виноградарство и виноделие. Сборник научных трудов*. – 2016. – Т. 46. – С. 59- 61.

40. Аристова, Н. И. Определение массовой концентрации глицерина в сухих столовых виноматериалах / Н. И. Аристова, В. Г. Гержилова, Т. А. Жилиякова, Э. П. Панова // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского*. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 139-144.

41. Шелудько, О. Н. Критериальный метод идентификации винных напитков / О. Н. Шелудько, Т. И. Гугучкина // *Научные труды СКЗНИИСиВ*. – 2015. – № 7. – С. 227-234.

42. Сенькина, З. Е. Инструментальные методы анализа для идентификации виноградных вин / З. Е. Сенькина, В. Н. Арбузов, Б. М. Алешкин // *Виноделие и виноградарство*. – 2004. – № 1. – С. 25-27.

43. Дергунов, А. В. Влияние биохимического состава виноматериалов из белых перспективных сортов винограда на качество винодельческой продукции / А. В. Дергунов, С. А. Лопин, О. И. Ильяшенко // *Виноделие и виноградарство*. – 2012. – № 4. – С. 22-25.

44. Валгина, Л. А. Разработка комплексной товароведной оценки и идентификации столовых полусладких вин : специальность 05.18.15 «Технология и товароведение продуктов функционального и специализированного назначения и общественного питания» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Валгина Любовь Александровна ; Московский Государственный Университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского. – Москва, 2011. – 147 с.

45. Захарова, А. М. Определение органических кислот, углеводов и подсластителей в пищевых продуктах и биологически активных добавках



методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.М. Захарова, Л.А. Карцова, И.Л. Гринштейн // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – №2. – С. 204-210.

46. Захарова, А. Сравнительный анализ красного сухого вина методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-эмиссионной спектроскопии / А. Захарова, А. Кравченко, А. Иванова [и др.] // Аналитика. – 2017. – №.2. – С. 86-96.

47. Валгина, Л. В. Идентификация винодельческой продукции / Л. В. Валгина, В. В. Жирова, Е. А. Смирнова / Виноделие и виноградарство. – 2010. – № 1. – С. 10-11.

48. Wilkes, E. Wine acids, not just tartaric / E. Wilkes // Technical Review. – 2016. – № 221. – P. 10-13.

49. Bayraktar, V. N. Organic acids concentration in wine stocks after *Saccharomyces cerevisiae* fermentation / V. N. Bayraktar // Biotechnologia acta. – 2013. – Vol. 6, № 2. – P.97-106.

50. Якуба, Ю. Ф. Прямое определение основных аминокислот вина / Ю. Ф. Якуба // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 4. – С. 12-14.

51. Определение содержания аминокислот в винах методом ВЭЖХ/МС / И. М. Почипкая, В. П. Субач, В. Л. Рослик [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. – 2012. – № 1. – С. 39-46.

52. Bouloumpasi, E. Primary amino acid composition and its use in discrimination of Greek red wines with regard to variety and cultivation region / E. Bouloumpasi, E. Soufleros, C. Tsarchopoulos, C. Biliaderis // Vitis. – 2002. – Vol. 41 (4). – P. 195-202.

53. Якуба, Ю. Ф. Прямое определение фенилаланина, триптофана и тирозина в винах / Ю. Ф. Якуба // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74. – № 2. – С.15-18.

54. Белякова, Е. А. Биологическая ценность вин из новых сортов винограда селекции СКЗНИИСиВ / Е. А. Белякова, Т. И. Гугучкина,

Т. А. Нудьга, Ю. Ф. Якуба // Плодоводство и виноградарство Юга России. – 2012. – № 18. – С. 138-147.

55. Иукуридзе, Э. Ж. Результаты исследования ароматического профиля виноматериалов из винограда сорта Тельти Курук / Э. Ж. Иукуридзе, О. Б. Ткаченко, Т. С. Лозовская // Хімія харчових продуктів і матеріалів. Нові види сировини. – 2015. – №2 (31). – С. 63-69.

56. Zhang, W. Chemical and volatile composition of jujube wines fermented by *Saccharomyces cerevisiae* with and without pulp contact and protease treatment // W. Zhang, L. Zhang, C. Xu // Campinas. – 2016. – Vol. 36(2). – P. 204-209.

57. Патент № 2312342 Российская Федерация, МПК G01N 33/14. Способ определения качества столового виноградного вина : № 2005130463/13 : заяв. 30.09.2005 : опубл. 10.12.2007 / Ю. Ф. Якуба, Т. И. Гугучкина, Н. М. Агеева [и др.]; заявитель : Лунина Людмила Викторовна. – 5 с.

58. Бриленок, Н. С. Оценка антиоксидантной активности полифенолов по методу FRAP в присутствии комплексантов / Н. С. Бриленок, В. И. Вершинин, М. В. Бахарева // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 209-217.

59. Полифенолы винограда красных сортов в вине и концентратах для применения в реабилитационных технологиях / А. В. Кубышкин, А. М. Авидзба, В. С. Борисюк [и др.] // Сельскохозяйственная биология. – 2017. – Т. 52. – № 3. – С. 622-630.

60. Caridi, A. Influence of yeast on polyphenol composition of wine / A. Caridi, A. Cufari, R. Lovino, R. Palumbo // Food Technol. Biotechnol. – 2004. – Vol. 42 (1). – P. 37-40.

61. Mitic, N. M. Antioxidant capacities and phenolic levels of different varieties of Serbian white wines / M. N. Mitić, M. V. Obradovic, Z. B. Grahovac, A. N. Pavlovic // Molecules. – 2010. – Vol. 15. – P. 2016-2027.

62. Dimitrovska, M. Evolution of anthocyanins during vinification of merlot and pinot noir grapes to wines / M. Dimitrovska, M. Bocevska, D. Dimitrovski, D. Doneva-Sapceska // Acta Alimentaria. – 2015. – Vol. 44(2). – P. 259-267.

63. Phenolic concentrations and antioxidant properties of wines made from North American grapes grown in China / L. Zhu, Y. Zhang, J. Deng [et al.] // *Molecules*. – 2012. – Vol. 17. – P. 3304-3323.

64. Color, anthocyanin, and antioxidant characteristics of young wines produced from spine grapes (*Vitis davidii* Foex) in China / F. Han, Y. Ju, X. Ruan [et al.] // *Food & nutrition research*. – 2017. – Vol. 61. – P. 1123-1139.

65. Титаренко, В. О. Оценка качества и региональной принадлежности вин по многоэлементному составу почв и винограда : специальность 02.00.02 «Аналитическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Титаренко Виктория Олеговна ; Кубанский государственный университет. – Краснодар, 2016. – 156 с.

66. Петров, В. И. Разработка схемы идентификации натуральных вин по результатам их мультиэлементного анализа : специальность 02.00.02 «Аналитическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Петров Вячеслав Игоревич ; Кубанский государственный университет. – Краснодар, 2013. – 157 с.

67. Якуба, Ю. Ф. Контроль качества винных дистиллятов и виноградных вин. Проблемы и аналитические решения : специальность 02.00.02 «Аналитическая химия» : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Якуба Юрий Федорович ; Кубанский государственный университет. – Краснодар, 2016. – 373 с.

68. Сарварова, Н. Н. Определение содержания полиолов методом ГХ-МС без экстракции для оценки качества столовых вин / Н. Н. Сарварова И. А. Марченко, И. Х. Ризванов, Д. Г. Токмин. // *Виноделие и виноградарство*. – 2012. – № 6. – С. 16-20.

69. Rapeanu, G. Possibilities to assess the wines authenticity / G. Rapeanu, C. Vicol, C. Bichescu // *Innovative Romanian Food Biotechnology*. – 2009. – Vol. 5. – P. 1-9.

70. Spectrofluorometric analysis combined with machine learning for geographical and varietal authentication, and prediction of phenolic compound

concentrations in red wine / R. K. R. Ranaweera, A. M. Gilmore, D. L. Capone, [et al.] // *Food Chemistry*. – 2021. – Vol. 361. – P. 130149.

71. Власова, О. Элементный состав почв и винограда ампелоэкопотов центральной и южной зон Дагестана / О. Власова, Г. Магомедов, З. Бахмулаева // *Проблемы развития АПК региона*. – 2013. – № 14. – С. 3-7.

72. Tracing the “terroirs” via the elemental composition of leaves, grapes and derived wines in Nebbiolo (*Vitis vinifera* L.) / A. Cugnetto, A. Laura, L. Rolle [et al.] // *Scientia Horticulturae*. – 2014. – Vol. 172. – P. 101-108.

73. Determination of the age of dry red wine by multivariate techniques using color parameters and pigments / G. Han, L. Dai, Y. Sun, [et al.] // *Food Control*. 2021. – Vol. 129. – P. 108253.

74. Wine varietal discrimination and classification using a voltammetric sensor array based on modified screen-printed electrodes in conjunction with chemometric analysis / E.-I. Geană, C. Teodora Ciucure, V. Artem, C. Apetrei // *Microchemical Journal* – 2020. – Vol. 159. – P. 105451.

75. Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis / C. J. Bevin, R. G. Damberg, A. J. Fergusson, D. Cozzolino // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Vol. 621. – № 1. – P. 19-23.

76. Martelo-Vidal, M. J. Ultraviolet/visible/near-infrared spectral analysis and chemometric tools for the discrimination of wines between subzones inside a controlled designation of origin: a case study of Rías Baixas / M. J. Martelo-Vidal, F. Domínguez-Agis, M. Vázquez // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2012. – Vol. 19. – № 1. – P. 62-67.

77. The Effect of Grapevine Variety and Wine Region on the Primer Parameters of Wine Based on <sup>1</sup>H NMR-Spectroscopy and Machine Learning Methods / Á.D. Nyitrai Sárdy, M. Ladányi, Z. Varga [et al.] // *Diversity*. – 2022. – Vol. 14. – № 74.

78. From Soil to Grape and Wine: Geographical Variations in Elemental Profiles in Different Chinese Regions / X. Hao, F. Gao, H. Wu [et al.] // *Foods*. – 2021. – Vol. 10. – P. 3108.

79. Modeling wine preferences by data mining from physicochemical properties / P. Cortez, A. Cerdeira, F. Almeida [et al.] // *Decision Support Systems*. – 2009. – Vol. 47. – P. 547–553.

80. Baker, A. K. Sensory evaluation of impact of wine matrix on red wine finish: a preliminary study / A. K. Baker, C. F. Ross // *Journal of Sensory Studies*. – 2014. – Vol. 29. – P. 139–148.

81. Development of a quantitative sensory method for the description of young red wines from rioja alavesa / I. Etaio, F. J. Pérez Elortondo, M. Albisu [et al.] // *Journal of Sensory Studies*. – 2008. – Vol. 23. – P. 631-655.

82. The relationship between sensory attributes and wine composition for Australian Cabernet Sauvignon wines / A. L. Robinson, D. O. Adams, P. Boss [et al.] // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2011. – Vol. 17. – № 3. – P. 327-340.

83. Relationships between wine phenolic composition and wine sensory properties for Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*L.) / H. E. Holt, I. L. Francis, J. Field [et al.] // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2008. – Vol. 14. – № 3. – P. 162-176.

84. Aromatic Higher Alcohols in Wine: Implication on Aroma and Palate Attributes during Chardonnay Aging / A.G. Cordente, D. Espinase Nandorfy, M. Solomon [et al.] // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. P. 4979.

85. Assuring the authenticity of northwest Spain white wine varieties using machine learning techniques / S. Gómez-Meire, C. Campos, E. Falqué [et al.] // *Food Research International*. – 2014. – Vol. 60. – P. 230-240.

86. Volatile and Non-Volatile Characterization of White and Rosé Wines from Different Spanish Protected Designations of Origin / R. Del Barrio-Galán, H. D. Valle-Herrero, M. Bueno-Herrera [et al.] // *Beverages*. – 2021. – Vol. 7. – № 49.

87. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters / G. Gremaud, S. Quaile, U. [et al.] // *Piantini European Food Research and Technology*. – 2004. – Vol. 219. – № 1. – P. 97-104.

88. Characterisation of Galician (NW Spain) Ribeira Sacra wines using pattern recognition analysis / S. Rebolo, R. Peña, M. Latorre [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – Vol. 417. – № 2. – P. 211-220.

89. Jackson, R. S. *Wine Tasting. Oral Sensations (Taste and Mouthfeel)*, 3rd Ed. / R. S Jackson ; San Diego : Academic Press, 2017. – P. 103-136.

90. Monteiro, B. Sensory profile of pink port wines: Development of a flavour lexicon / B. Monteiro, A. Vilela, E. Correia // *Flavour and Fragrance Journal*. – 2014. – Vol. 29. – P. 50-58.

91. Using neural networks to identify the regional and varietal origin of Cabernet and Merlot dry red wines produced in Krasnodar region / Z. Temerdashev, A. Khalafyan, A. Kaunova [et al.] // *Foods and Raw Materials*. – 2019. – P. 124-130.

92. Phenolic and sensory profiles discriminate geographical indications for Malbec wines from different regions of Mendoza, Argentina / R. Urvieta, F. Buscema, R. Bottini [et al.] // *Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 265. – P. 120-127.

93. Chemical Composition and Polyphenolic Compounds of Red Wines: Their Antioxidant Activities and Effects on Human Health—A Review / B. Nemzer, D. Kalita, A. Y. Yashin,; Y. I. Yashin // *Beverages*. – 2022. – Vol. 8. – № 1.

94. Sirén, H. Evaluation of organic and inorganic compounds levels of red wines processed from Pinot Noir grapes / H. Sirén, K. Sirén, J. Sirén // *Analytical Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 3. – P. 26-36.

95. Jackson, R.S. *Wine, food, and health* / R. S Jackson ; Amsterdam: Elsevier, 2020. – P. 947-978.

96. Determination of free and total sulfite in red globe grape by ion chromatography / J. Lin, Y. Zhu, W. Cheng [et al.] // *Food Science and Technology Research*. – 2014. – Vol. 20. – P. 1079-1085.

97. Pekka, L. Determination of amines and amino acids in wine / L. Pekka // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 1996. – Vol. 47. – P. 127-133.
98. *Wine Analysis and Production* / B. Zoecklein, K. Fugelsang, B. Gump, F. Nury ; New York: Chapman & Hall, 1995. – P. 101-104.
99. Waterhouse, A. L. Wine phenolics / A. L. Waterhouse // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 2002. – Vol. 957. – P. 21-36.
100. Gutiérrez-Escobar, R. Wine polyphenol content and its influence on wine quality and properties / R. Gutiérrez-Escobar, M. J. Aliaño-González, E. Cantos-Villar // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – P. 718.
101. Counet, C. Chocolate and cocoa: New sources of trans-resveratrol and trans-piceid / C. Counet, D. Callemien, S. Collin // *Food Chemistry*. – 2006. – Vol. 98. – P. 649-657.
102. A rapid quantification of stilbene content in wine by ultra-high pressure liquid chromatography mass-spectrometry / R. F. Guerrero, J. Valls-Fonayet, T. Richard, E. Cantos-Villar // *Food Control*. – 2020. – Vol. 108. – P. 106821.
103. Comparative analyses of stilbenoids in canes of major *Vitis vinifera* L. cultivars / C. Lambert, T. Richard, E. Renouf [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 61. – P. 11392-11399.
104. Grosch, W. Evaluation of the Key Odorants of Foods by Dilution Experiments, Aroma Models and Omission / W. Grosch // *Chemical Senses*. – 2001. – Vol. 26. – № 5. – P. 533-545.
105. Jackson R. S. *Wine Tasting: A Professional Handbook* / R. S. Jackson ; San Diego: Academic Press, 2009. – 512 pp.
106. *Chemistry of Fruit Wines* / H. P. Vasantha Rupasinghe, V. K. Joshi, A. S mith, I. Parmar // *Science and Technology of Fruit Wine Production*. – 2017. – P. 105-176.
107. Perestrelo, R. Madeira wine volatile profile. A platform to establish madeira wine aroma descriptors / R. Perestrelo, C. Silva, J. S. Câmara // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 3028.

108. Chen, L. Analysis of potent odour-active volatile thiols in foods and beverages with a focus on wine / L. Chen, D. L. Capone, D. W. Jeffery // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 2472.
109. Zhu, F. Aroma compounds in wine. In *Grape and Wine Biotechnology* / F. Zhu, B. Du, J. Li ; London: InTech, 2016. – P. 273-283.
110. Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection / R. Lopez, M. Aznar, J. Cacho, V. Ferreira // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 966. – P. 167-177.
111. Wine aroma compounds in grapes / C. González-Barreiro, R. Rial-Otero, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gándara // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2015. – Vol. 55. – P. 202-218.
112. Unraveling *Vitis vinifera* L. grape maturity markers based on integration of terpenic pattern and chemometric methods / R. Perestrelo, C. Silva, P. Silva, J. S. Câmara, // *Microchemical Journal*. – 2018. – Vol. 142. – P. 367-376.
113. Terpene content of wine from the aromatic grape variety “Irsai Oliver” (*Vitis vinifera* L.) depends on maceration time / M. Baron, B. Prusova, L. Tomaskova [et al.] // *Open Life Sciences*. – 2017. – Vol. 12. – P. 42-50.
114. Ferreira, V. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties / V. Ferreira, R. López, J. Cacho // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2000. – Vol. 80. – P. 1659-1667.
115. Guth, H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties / H. Guth // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1997. – Vol. 45. – P. 3027-3032.
116. Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv. ‘Baga’ ripening / E. Coelho, S. Rocha, I. Delgadillo, M. A. Coimbra // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 563. – P. 204-214.
117. Dubourdieu, Polyfunctional thiol compounds. In *Wine Chemistry and Biochemistry* / D. Dubourdieu, T. Tominaga ; New York : Springer, 2009. – P. 275-293.



118. Ultrasound as an effective technique to reduce higher alcohols of wines and its influencing mechanism investigation by employing a model wine / Q. A. Zhang, B. W. Xu, B. Y. Chen [et al.] // *Ultrason. Sonochemistry*. – 2020. – Vol. 61. – P. 104813-104823.

119. Higher alcohols concentration and its relation with the biological aging evolution / D. Muñoz, R. A. Peinado, M. Medina, J. Moreno // *European Food Research and Technology*. – 2006. – Vol. 222. – P. 629-635.

120. Waterhouse A.L. *Understanding wine chemistry* / A. L. Waterhouse, G. L. Sacks, D. W. Jeffery ; USA : John Wiley & Sons. – 2016. – 472 pp.

121. Cretin, B.N. Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines / BN Cretin, D Dubourdieu, A Marchal // *LWT - Food Science and Technology*. – 2018. – Vol. 87. – P. 61-66.

122. Wilson C. W. M. MacAirt The effect of metronidazole on the human taste threshold to alcohol Br / C. W. M. Wilson, C. O'Brien // *Journal of Studies on Alcohol and Drugs*. – 2010. – Vol. 68. – P. 99-110.

123. Headspace concentrations of ethyl esters at different alcoholic strengths / J. Conner, L. Birkmyre, A. Paterson, J. Piggott // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 1999. – Vol. 77. – P. 121-126.

124. Pisarnitskii, A.F. Formation of wine aroma: Tones and imperfections caused by minor components / A. F. Pisarnitskii // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 2001. – Vol. 37. – P. 552-560.

125. Microbial contribution to wine aroma and its intended use for wine quality improvement / I. Belda, J. Ruiz, A. Esteban-Fernández [et al.] // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – P. 189.

126. Aznar, M. Analysis of wine volatile profile by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry. Application to the analysis of red and white wines from different Spanish regions / M. Aznar, T. Arroyo // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1165. – P. 151-157.

127. Liu, P. T. Comparing the effects of different unsaturated fatty acids on fermentation performance of *Saccharomyces cerevisiae* and aroma compounds

during red wine fermentation / P. T. Liu, C.-Q. Duan, G.-L. Yan // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 538.

128. König, H. *Biology of Microorganisms on Grapes, in Must and in Wine* / H. König, G. Unden, J. Fröhlich ; New York : Springer, 2009. – 710 pp.

129. Pereira, V. Volatile profile of Madeira wines submitted to traditional accelerated ageing / V. Pereira, J. Cacho, J. C. Marques // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 162. – P. 122-134.

130. Fermentation-derived aroma compounds in varietal young wines from South Africa / L. Louw, A. G. J Tredoux, P. van Rensburg [et al.] // *South African Journal of Enology and Viticulture*. – 2010. – Vol. 31. – P. 213-225.

131. Chen, S. Aroma characterization of Chinese rice wine by gas chromatography–olfactometry, chemical quantitative analysis, and aroma reconstitution / S. Chen, Y. Xu, M. C. Qian // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 61. – P. 11295-11302.

132. Jackson, R. S. Chemical constituents of grapes and wine. In *Wine Science* / R. S. Jackson ;, 2000. – P. 232-280.

133. Tylewicz, U. Food aroma compounds. In *Nutraceutical and Functional Food Components: Effects of Innovative Processing Techniques* / U. Tylewicz, R. Inchingolo, M. T. Rodriguez-Estrada ; London : Elsevier Inc., 2017. – P. 297-334.

134. Volatile compounds of red wines macerated with Spanish, American, and French oak chips / J. J. Rodríguez-Bencomo, M. Ortega-Heras, S. Pérez-Magariño, C. González-Huerta // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. –2009. – Vol. 57. – P. 6383-6391.

135. Determination of 4-ethylguaiacol and 4-ethylphenol in red wines using headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography / N. Martorell, M. P. Martí, M. Mestres [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 975. – P. 349-354.

136. Characterization of the key aroma compounds in Chinese Syrah wine by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry and aroma reconstitution studies / P. Zhao, J. Gao, M. Qian, H. Li // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – P. 1045.

137. 4-Ethylphenol, 4-ethylguaiacol and 4-ethylcatechol in red wines: Microbial formation, prevention, remediation and overview of analytical approaches / J. Milheiro, L. Filipe-Ribeiro, A. Vilela [et al.] // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2019. – Vol. 59. – P. 1367-1391.

138. Geographical origin traceability of red wines based on chemometric classification via organic acid profiles / X. Y. Huang, Z. T. Jiang, J. Tan,; R. Li, // *Journal of Food Quality*. – 2017. – P. 1-7.

139. Contribution of non-volatile and aroma fractions to in-mouth sensory properties of red wines: Wine reconstitution strategies and sensory sorting task / M. P. Sáenz-Navajas, E. Campo, J. M. Avizcuri, [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 732. – P. 64-72.

140. Garrido, J. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective / J. Garrido, F. Borges // *Food Research International*. – 2013. – Vol. 54. – P. 1844-1858.

141. Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin of red wine of different geographical origins / M. S. McDonald, M. Hughes, J. Burns [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1998. – Vol. 46. – P. 368-375.

142. Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin / V. Katalic, M. Milos, D. Modun [et al.] // *Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 86. – P. 593-600.

143. Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis / A. de Villiers, G. Vanhoenacker, P. Majek, P. J. Sandra // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 29. – P. 195-204.

144. A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine / M. Wen, G. Anque, Z. Yulin [et al.] // *Trends in Food Science & Technology*. – 2014. – Vol. 40. – P. 6-9.

145. Amino acids and biogenic amines evolution during the Estufagem of fortified wines / V. Pereira A. C. Pereira, J. P. Pérez Trujillo [et al.] // *Journal of Chemistry*. – 2015. – P. 1-9.
146. Biogenic amines in wine / Y. Guo, Y. Yang, Q. Peng, Y. Han // *International Journal of Food Science & Technology*. – 2015. – Vol. 50. – P. 1523-1532.
147. Konosu, S. The Taste of Fish and Shellfish / S. Konosu // *ACS Symposium Series*. – 2009. – Vol. 115. – P. 185-203.
148. Nutrient Availability in the Soil and Its Absorption, Transport, and Redistribution in Vines Communications in Soil / M. Silva, M. Pavan, A. Muniz [et al.] // *Science and Plant Analysis*. – 2008. – Vol. 39. – P. 1507-1516.
149. Changes in the contents of micro- and trace elements in wine due to winemaking treatments / G. Nicolini, R. Larcher, P. Pangrazzi, L. Bontempo // *Vitis*. – 2004. – Vol. 43. – № 1. – P. 41-45.
150. Determination of Selected Metals in Fruit Wines by Spectroscopic Techniques / J. Płotka-Wasyłka, M. Rutkowska, B. Cieślík [et al.] // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. – 2017. – P. 1-9.
151. Tariba, B. Metals in wine-impact on wine quality and health outcomes / B. Tariba // *Biological Trace Element Research*. – 2011. – Vol. 144. – № 1-3. – P. 143-156.
152. Pohl, P What do metals tell us about wine? / P. Pohl // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 26. – P. 941-949.
153. Differentiation of Czech wines using multielementcomposition - a comparison with vineyard soil / P. Kment, M. Mihaljevic, V. Ettler [et al.] // *Food Chemistry*. – 2005. – Vol. 91. – P. 157-165.
154. McKinnon, A. J. Aluminum in wine - its measurement and identification of major sources / A. J. McKinnon, R. W. Cattrall, G. R. Scollary // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 1992. – Vol. 43. – P. 166-170.

155. A human health risk assessment of Trace elements present in chinese wine / Z.-H. Deng, A. Zhang, Z.-W. Yang, Y.-L. Zhong // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – № 2. – P. 248.

156. The International Organisation of Vine and Wine // Maximum acceptable limits. – 2015. – URL: <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/oenological-practices/maximum-acceptable-limits> (дата обращения 15.08.2021).

157. Решение от 9 декабря 2011 г. № 880 «О принятии Технического регламента Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции»». – Введ. 2013 – 07 – 01. – 176 с.

158. Fiket, Ž. Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia / Ž. Fiket, N. Mikac, G. Kniewald // *Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 126. – P. 941-947.

159. Šelih, V. S. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia / V. S. Šelih, M. Šala, V. Drgan // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 153. – P. 414-423.

160. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis / I. Geana, A. Iordache, R. Ionete [et al.] // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 138. – P. 1125-1134.

161. Soares, F. Element selection and concentration analysis for classifying South America wine samples according to the country of origin / F. Soares, M. J. Anzanello, F. S. Fogliatto // *Computers and Electronics in Agriculture*. – 2018. – Vol. 150. – P. 33-40.

162. ICP-MS Analysis of Multi-Elemental Profile of Greek Wines and Their Classification According to Variety, Area and Year of Production / K. Pasvanka, M. Kostakis, M. Tarapoulouzi [et al.] // *Separations*. – 2021. – Vol. 8. – P.119.

163. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia / A. González, A. Llorens, M. L. Cervera, [et al.] // *Food Chemistry*. – 2009. – Vol. 112. – № 1. – P. 26-34.

164. Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values / S. V. Dutra, L. Adami, A. R. Marcon, [et al.] // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 141. – № 3. – P. 2148-2153.

165. Вино и алкогольные напитки. Директивы и Регламенты Европейского союза. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2006. – 605 с.

166. Елизарова, Л. Г. Экспертиза качества виноградных вин. Методическое руководство / Л. Г. Елизарова. – М.: Московская высшая школа экспертизы, 2001. – 51 с.

167. Sánchez-Palomo, E. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS-SPME coupled with GC-MS / E. Sánchez-Palomo, M. C. Díaz-Maroto, M. S. Pérez-Coello // *Talanta*. – 2005. – Vol. 66(5). – P. 1152-1157.

168. Aroma profile of Garnacha Tintorera-based sweet wines by chromatographic and sensorial analyses / R. Noguero-Pato, M. González-Álvarez, C. González-Barreiro [et al.] // *Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 134. – P. 2313-2325.

169. Geographical characterization of South America wines based on their phenolic and melatonin composition: An exploratory analysis / C. N. Carneiro, F. J. V. Gomez, A. Spisso [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2020. – Vol. 158. – P. 105240.

170. Targeted UPLC-QqQ-MS/MS profiling of phenolic compounds for differentiation of monovarietal wines and corroboration of particular varietal typicity concepts / I. Lukic', S. Radeka, I. Budic'-Leto [et al.] // *Food Chemistry*. – 2019. Vol. 300. – P. 125251.

171. A supplement of ultraviolet-B radiation under field conditions increases phenolic and volatile compounds of tempranillo grape skins and the resulting wines / M. Á. Del-Castillo-Alonso, L. Monforte, R. Tomás-Las-Heras [et al.] // *European Journal of Agronomy*. – 2020. – Vol. 121. – P. 126150.

172. Wine evolution during bottle aging, studied by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis / C. Cassino, C. Tsolakis, F. Bonello [et al.] // *Food Research International*. – 2019. – Vol. 116. – P. 566-577.

173. Hong, Y.S. NMR-based metabolomics in wine science / Y. S. Hong // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2011. – Vol. 49. – P. 13-21.

174. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance / F. Galgano, F. Favati, M. Caruso [et al.] // *LWT - Food Science and Technology*. – 2008. – Vol. 41. – P. 1808-1815.

175. Freschi, G. P. G. Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry / G. P. G. Freschi, C. Dakuzaku, M. Moraes [et al.] // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 2001. – Vol. 56. – P. 1987-1993.

176. Huguet, M. H. R. Monitoring of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in fine Uruguayan wines by atomic absorption spectroscopy / M. H. R. Huguet // *Atomic Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 25. – P. 177-184.

177. Kristl, J. The application of ETAAS to the determination of Cr, Pb and Cd in samples taken during different stages of the winemaking process / J. Kristl, M. Vcbr, M. Slejkovec // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 373. – P. 200-204.

178. Cocchi, M. A chemometric approach to the comparison of different sample treatments for metals determination by atomic absorption spectroscopy in aceto balsamico tradizionale di Modena / M. Cocchi, G. Franchini, D. Manzini [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 52. – P. 4047-4056.

179. Aceto, M. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES): A review / M. Aceto, O. Abollino, M. C. Bruzzoniti [et al.] // *Food Additives & Contaminants*. – 2002. – Vol. 19. – P. 126-133.

180. Fernandes, K.G. Evaluation and application of bismuth as an internal standard for the determination of lead in wines by simultaneous electrothermal atomic absorption spectrometry / K. G. Fernandes, M. Moraes, J. Neto [et al.] // *Analyst*. – 2002. – Vol. 127. – P. 157-162.

181. Stozhko, N. Yu. Electrochemical sample preparation for the voltammetric determination of heavy-metal ions in wine / N. Yu. Stozhko, L. I. Kolyadina // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 60, № 10. – P. 901-907.

182. The International Organisation of Vine and Wine // OIV Resolution OIV-OENO 478–2013: Analysis of mineral elements in wines using ICP-AES. – 2013. – URL: [http:// https://www.oiv.int/public/medias/1567/oiv-oeno-478-2013-en.pdf](http://https://www.oiv.int/public/medias/1567/oiv-oeno-478-2013-en.pdf) (дата обращения 15.08.2021).

183. Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data / E. I. Geana, R. Popescu, D. Costinel [et al.] // *Food Control*. – 2016. – Vol. 62. – P. 1-9.

184. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry / M. Castiñeira, R. Brandt, N. Jakubowski, J. T. Andersson // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 52(10). – P. 2953-2961.

185. Influence of winemaking practices on the concentration of rare earth elements in white wines studied by inductively coupled plasma mass spectrometry / E. C. Rossano, Z. Szilágyi, A. Malorni, G. Pocsfalvi // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2007. – Vol. 55(2). – P. 311-317.

186. Analysis of resveratrol in wine by capillary electrophoresis / X. Gu, Q. Chu, M. Dwuer, M. Zeece // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 881. – P. 471-481.



187. Arribas, A. S. The role of electroanalytical techniques in analysis of polyphenols in wine / A. S. Arribas, M. Martinez-Fernandez, M. Chicharro // Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 34. – P. 78-96.

188. Analysis of polymeric phenolics in red wines using different techniques combined with gel permeation chromatography fractionation / L. Guadalupe, A. Soldevilla, M. P. Sáenz-Navajas, B. Ayestarán // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1112. – P. 112-120.

189. Cetó, X. BioElectronic tongue for the quantification of total polyphenol content in wine / X. Cetó, F. Céspedes, M. del Valle, // Talanta. – 2012. – Vol. 99. – P. 544-551.

190. Evaluation of the feasibility of the electronic tongue as a rapid analytical tool for wine age prediction and quantification of the organic acids and phenolic compounds. The case-study of Madeira wine / A. Rudnitskaya, S. M. Rocha, A. Legin [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Vol. 662. – P. 82-89.

191. Салманов, М. Минеральный состав винограда / М. Салманов, Т. Исригова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2004. – № 1. – С. 12-15.

192. Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes / C. P. Panceri, M. Gomes, S. De Gois [et al.] // Food Research International. – 2013. – № 54. – P.1343-1350.

193. Influence of the harvest date on berry compositions and wine profiles of *Vitis vinifera* L. cv. “Cabernet Sauvignon” under a semiarid continental climate over two consecutive years / X.-T. Gao, H.-Q. Li, Y. Wang [et al.] // Food Chemistry. – 2019. – Vol. 292. – P. 237-246.

194. Renée Mozell, M. The impact of climate change on the global wine industry: Challenges & solutions / M. Renée Mozell, L. Thachn // Wine Economics and Policy. – 2014. – Vol. 3. – P. 81-89.

195. Soil chemistry and meteorological conditions influence the elemental profiles of West European wines / S. Blotevogel, E. Schreck, C. Laplanche, [et al.] // *Food Chemistry*. – 2019. – Vol. 298. – P. 125033.

196. 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) / S. Blotevogel, E. Schreck, S. Audry [et al.] // *Geoderma*. – 2019. – Vol. 343. – P. 72-85.

197. Marisa, C. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin / C. Marisa, R. Almeida, M. Teresa // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 51. – P. 4788-4798.

198. Duncan, R.A. Population dynamics of epiphytic mycoflora and occurrence of bunch rots of wine grapes as influenced by leaf removal / R. A. Duncan, J.J. Stapleton, G. M. Leavitt // *The Plant Pathology Journal*. – 1995. – Vol. 44. – P. 956-965.

199. Linsenmeier, A. W. Changes in norisoprenoid levels with long-term nitrogen fertilisation in different vintages of *Vitis vinifera* var. Riesling wines / A. W. Linsenmeier, O. Löhnertz // *South African Journal of Enology and Viticulture*. – 2007. – Vol. 28. – P. 17-24.

200. Effect of foliar nitrogen and sulphur application on aromatic expression of *Vitis Vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc / F. Lacroux, O. Tregoat, C. Van Leeuwen [et al.] // *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. – 2008. – Vol. 42. – P. 125-132.

201. Influence of foliage-sprayed zinc sulfate on grape quality and wine aroma characteristics of Merlot / C. Z. Song, M. Y. Liu, J. F. Meng [et al.] // *European Food Research and Technology*. – 2016. – Vol. 242. – P. 609-623.

202. Accumulation and Distribution Pattern of Macro- and microelements and trace elements in *vitisvinifera* L. cv. Chardonnay berries / D. Bertoldi, R. Larcher,

M. Bertamini [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry article. – 2011. – Vol.59. – P. 7224-7236.

203. Coombe, B. G. Research on development and ripening of the grape berry / B. G. Coombe // American Journal of Enology and Viticulture. – 1992. – Vol. 43. – P.101-110.

204. Marangon, M. Protein stabilisation of white wines using zirconium dioxide enclosed in a metallic cage / M. Marangon, M. Lucchetta, E. J. Waters // Australian Journal of Grape and Wine Research. – 2011. – Vol. 17(1). – P. 28-35.

205. Effect of Bentonite Characteristics on the Elemental Composition of Wine / S. Catarino, M. Madeira, F. Monteiro [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2008. – Vol. 56(1). – P. 158-165.

206. Marangon, M. Wine Fining with Plant Proteins / M. Marangon, S. Vincenzi, A. Curioni // Molecules. – 2019. – Vol. 24(11). – P. 2186.

207. Filter aid selection allows modulating the vanadium concentration in beverages / B. May, T. Dreifke, C.-D. Patz, [et al.] // Food Chemistry. – 2019. – Vol. 300. – P. 125168.

208. Using zeolites to protein stabilize white wines / A. Mierczynska-Vasilev, S. K. Wahono, P. A. Smith [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – P. 12240-12247.

209. Валуйко, Г. Стабилизация виноградных вин / Г. Валуйко, В. Зинченко, Н. Мехузла ; Симферополь: Таврида, 2002. –208 с.

210. Ricardo-da-Silva, M. Gelatin, casein and potassium caseinate as distinct wine fining agents: different effects on color, phenolic compounds and sensory characteristics / M. Ricardo-da-Silva, O. Laureano // Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin. – 2007. – V. 41. – P. 203-214.

211. Mierczynska-Vasilev, A. Current state of knowledge and challenges in wine clarification / A. Mierczynska-Vasilev, P. A. Smith // Australian Journal of Grape and Wine Research. – 2015. – Vol. 21. – P. 615-626.

212. Carrazana, A. Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines / A. Carrazana, C. Saeznavarrete, E. Bordeu // *Journal of Food Engineering*. – 2005. – Vol. 68. – P. 363-368.

213. Ribereau-Gayon, P. Clarifying Wine by Filtration and Centrifugation / P. Ribereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean // *The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments*. – 2006. – Vol. 22. – P. 333-367.

214. Христюк, В. Т. Применение природных минеральных сорбентов для обработки виноградных и плодовых вин / В. Т. Христюк ; Краснодар : Экоинвест, 2010. – 332 с.

215. Codruța, L. Heat treatments of barrels for wine making / L. Codruța // *Analele Universității din Oradea, Fascicula Protecția Mediului*. – 2013. – Vol. 21. – P. 431-436.

216. Sidani, B. Interactions of natural antioxidants with red grape pomaceanthocyanins in a liquid model matrix: stability and copigmentation effects / B. Sidani, D. P. Makris // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. – 2011. – № 1. – P. 59-66.

217. Агеева Н. М. Применение ферментных препаратов в виноделии для увеличения выхода сусла / Н. М. Агеева. Т. И. Гугучкина В. А. Ажогина // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. – 1995. – № 5. – С. 34-35.

218. Karamanidou, A. Fining of red wines: effects on their analytical and sensory parameters / A. Karamanidou, S. Kallithraka, E. Hatzidimitriou // *OENO One*. – 2011. – Vol. 45(1). – P. 47-60.

219. Variation in the mineral composition of wine produced using different winemaking techniques / H. Shimizu, F. Akamatsu, A. Kamada [et al.] // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2020. – Vol. 130(2). – P. 166-172.

220. Effect of the combined application of heat treatment and proteases on protein stability and volatile composition of Greek white wines / P. Comuzzo, S. Voce, J. Fabris [et al.] // *OENO One*. – 2020. – Vol. 54(1). – P. 175-188.

221. Oberholster, A. Investigation of the effect of gelatine, egg albumin and cross-flow microfiltration on the phenolic composition of Pinotage wine / A. Oberholster, L. M. Carstens, W. J. du Toit // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 138(2-3). – P. 1275-1281.

222. Clarifying effect of different fining agents on mulberry wine / M. Ren, S. Liu, R. Li [et al.] // *International Journal of Food Science & Technology*. – 2020. – Vol. 55(4). – P. 1578-1585.

223. Weber, P. Characterization, antigenicity and detection of fish gelatine and isinglass used as processing aids in wines / P. Weber, H. Steinhart, A. Paschke // *Food Additives & Contaminants: Part A*. – 2010. – Vol. 27(3). – P. 273-282.

224. Innovations in the Use of Bentonite in Oenology: Interactions with Grape and Wine Proteins, Colloids, Polyphenols and Aroma Compounds / M. Lambri, D. Colangelo, R. Dordoni [et al.] // *Grape and Wine Biotechnology*. – 2016. – P. 381-400.

225. Redan, B. W. Processing Aids in Food and Beverage Manufacturing: Potential Source of Elemental and Trace Metal Contaminants / B. W. Redan // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2020. – Vol. 68. – P. 13001-13007.

226. Effect of Bentonite Characteristics on Wine Proteins, Polyphenols, and Metals under Conditions of Different pH / R. Dordoni, D. Colangelo, M. Giribaldi [et al.] // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2015. – Vol. 66(4). – P. 518-530.

227. Bentonite fining during fermentation reduces the dosage required and exhibits significant side-effects on phenols, free and bound aromas, and sensory quality of white wine / I. Horvat, S. Radeka, T. Plavša, I. Lukić // *Food Chemistry*. – 2019. – Vol. 285. – P. 305-315.

228. Study of Combined Effect of Proteins and Bentonite Fining on the Wine Aroma Loss / S. Vincenzi, A. Panighel, D. Gazzola [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 63(8). – P. – 2314-2320.

229. Comparing the impact of bentonite addition for both must clarification and wine fining on the chemical profile of wine from Chambave Muscat grapes.

International / M. Lambri, R. Dordoni, A. Silva, D. De Faveri // *Journal of Food Science & Technology*. – 2012. – Vol. 47(1). – P. 1-12.

230. Unterkofler, J. Processes and purposes of extraction of grape components during winemaking: current state and perspectives / J. Unterkofler, R. Muhlack, D. Jeffery // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2020. – Vol. 101(11). P. 4737-4755.

231. Influence of different bentonites on the rare earth element concentrations of clarified Romanian wines / V. G. Mihucz, C. J. Done, E. Tatár [et al.] // *Talanta*. – 2006. – Vol. 70(5). – P. 984-990.

232. Effect of four bentonite samples on the rare earth element concentrations of selected Hungarian wine samples / E. Tatár, V. G. Mihucz, I. Virág, [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2007. – Vol. 85(1). – P. 132-135.

233. О взаимодействии препаратов танина и желатина / О. А. Чурсина, В.Г. Гержилова, В.А. Загоруйко [и др.] // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2008. – № 4. – С. 20-22.

234. Сорбционная очистка вин / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, Н. А. Багровская, М. В. Родионова // *Химия растительного сырья*. – 2007. – № 1. – С. 69-73.

235. Marchal-Delahaut, L. Wheat gluten used as clarifying agent of musts and white wines / L. Marchal-Delahaut, F. Michels, M. Parmentier // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2002. – Vol. 53. – P. 308-310.

236. Managing WINE quality (second edition) volume II: Oenology and wine quality woodhead / M. Belinda, A. Marangon, E. Curioni, R. Waters // *Food Science, Technology and Nutrition*. – 2022. – P. 245-301.

237. Сергеева, И. Ю. Совершенствование процессов повышения биологической стойкости напитков брожения / И. Ю. Сергеева // *Техника и технология пищевых производств*. – 2014. – № 2. – С. 81-87.

238. The International Organisation of Vine and Wine // OIV Resolution OIV-OENO 28/2004: Codex—Protein Plant Origin. – 2004. – URL:

<http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/resolutions-of-the-oiv/oenology-resolutions> (дата обращения 15.08.2021).

239. Unveiling the potential of novel yeast protein extracts in white wines clarification and stabilization / J. P. Fernandes, R. Neto, F. Centeno [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2015. Vol. 3. – № 20.

240. Fining of red wines with pomace cell wall material: effect on wine phenolic composition / M. D. Jiménez-Martínez, E. Gómez-Plaza, N. Molero, A. B. Bautista-Ortín // *Food and Bioprocess Technology*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1531-1539.

241. Grape seed extract: the first protein-based fining agent endogenous to grapes / D. Gazzola, S. Vincenzi, M. Marangon [et al.] // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2017. – Vol. 23. – P. 215-225.

242. Grape seed proteins: A new fining agent for astringency reduction in red wine / S. Vincenzi, C. Dinnella, A. Recchia [et al.] // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2013. – Vol. 19. – P. 153-160.

243. Сизов, А.И. Образование уксусного альдегида при обработке водноспиртовых растворов активным углем / А.И. Сизов, И. В Кручина-Богданов // *Ликероводочное производство и виноделие*. – 2009. – № 3. – С. 11-13.

244. Косолапенко, А. В. Современные материалы для фильтрации спиртных напитков / А. В. Косолапенко // *Ликероводочное производство и виноделие*. – 2008. – № 4. – С. 20-22.

245. Шубина, Н.А. К оценке эффективности обработки водноспиртовых растворов активными углями / Н. А. Шубина, А. Н. Макеева, И. М. Абрамова // *Производство спирта и ликероводочных изделий*. – 2007. – № 6. – С. 24-25.

246. Патент № 2004/003128 Германия, 2330879, Российская Федерация, МПК C12C7/14 (2006.01), C12H1/02 (2006.01), C12H1/048 (2006.01), A23L2/80 (2006.01). Применение коллоидного, анионного кремниевого золя в качестве

осветлителя : № 2005102089/13 : заяв. 20.08.05 : опубл. 10.08.08 / У. Фальк, Э. Жаконо, М. Перар Лор ; заявитель : АЗ ЭЛЕКТРОНИК. – 8 с.

247. Влияние различных технологических способов и оклеивающих материалов на коллоидную стабильность вина / Ш. И Шатиришвили, М. Р. Махароблидзе, Х. Ш. Чхиквадзе, Б. С. Церетели // Известия аграрной науки. – 2011. – № 3. – С. 94-96.

248. Lin, T. Y. Identification and reduction of ellagic acid in muscadine grapejuice / T. Y Lin, R. P. // Journal of Food Science. – 1990. – Vol. 55. – P. 1607-1609.

249. Effect of polyvinylpolypyrrolidone treatment on roses wines during fermentation: Impact on color, polyphenols and thiol aromas / M. Gil, P. Louazil, N. Iturmendi [et al.] // Food Chemistry. – 2019. – Vol. 295(15). – P 493-498.

250. Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine Stabilisation and Treatments / P. Ribreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu ; Chichester: John Wiley & Sons Ltdю – 2000. – P. 291-298.

251. Таран, Н. Изучение влияния обработки виноматериалов активированным бентонитом на их минеральный и фенольный состав / Н. Таран // Научные труды ГНУ СКЗНИИСиВ. – 2013. – Т. 4. – С.116-121.

252. Fining white wine with plant proteins: effects of fining on proanthocyanidins and aroma components / T. M. Granato, A. Nasi, P. Ferranti [et al.] // European Food Research and Technology. – 2014. – Vol. 238. – P. 265-274.

253. Influence of macromolecules and treatments on the behavior of aroma compounds in a model wine / A. Voilley, C. Lamer, P. Dubois, M J. Feuillat // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1990. – Vol. 38. – P. 248-251.

254. Dufour, C. Interactions between wine polyphenols and aroma substances. An insight at the molecular level / C. Dufour, C. L. Bayonove // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1999. – Vol. 47. – P. 678-684.

255. Influence of clarification treatment on concentrations of selected free varietal aroma compounds and glycoconjugated in Falalnghina (*Vitis vinifera*, L.)



must and wine / L. Moio, M. Ugliano, A. Gambuti [et al.] // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2004. – Vol. 46. – P. 69-78.

256. Parker, R. M. *Bordeaux: A Consumer's Guide to the World's Finest Wines*, 4th Ed / R. M. Parker ; London: Simon & Schuster, 2003. – 1264 p.

257. Spence, C. Perceptual learning in the chemical senses: A review / C. Spence // *International Food Research Journal*. – 2019. – Vol. 123. – P. 746-754.

258. An integrative salivary approach regarding palate cleansers in wine tasting / D. Taladrid, L. Lorente, B. Bartolomé [et al.] // *Journal of Texture Studies*. – 2019. – V. 50. – № 1. – P. 75-83.

259. Ribéreau-Gayon, P. *The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments. Handbook of Enology*, 2nd Ed. / P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu ; Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2006. – 450 p.

260. Rodrigues, H. Contribution of cross-cultural studies to understanding wine appreciation: A review / H. Rodrigues, W. Parr // *International Food Research Journal*. – 2019. – Vol. 115. – P. 251-263.

261. Wang, Q.J. Wine complexity: An empirical investigation / Q. J. Wang, C. Spence // *Food Quality and Preference*. – 2018. – Vol. 68. – P.238-244.

262. Jackson, R. S. *Wines: Wine Tasting* / R. S Jackson, B. Caballero, P. Finglas, F. Toldrá ; London: Elsevier Inc, 2016. – P. 577-584.

263. Khalafyan, A. A. Study of consistency of expert evaluations of wine sensory characteristics by positional analysis / A. A. Khalafyan, Z. A. Temerdashev, V.A. Akin'shina, Yu.F. Yakuba // *Heliyon*. – 2021. – V. 7. – № 2. – P. e06162.

264. Халафян, А. А. Позиционный анализ как метод оценки согласованности экспертных оценок / А. А. Халафян, З. А. Темердашев, Ю. Ф. Якуба // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2015. – Т.81. – № 12. – С. 69-78.

265. Effects on varietal aromas during wine making: A review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine / J. Ruiz, F. Kiene, I. Belda [et al.] // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2019. – Vol. 103. – P. 7425-7450.

266. Gardner, D. M. Aroma characterization of petit manseng wines using sensory consensus training, SPME GC-MS, and electronic nose analysis / D. M Gardner, S. E. Duncan, B. W. Zoecklein // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2017. – Vol. 68. – P. 112-119.

267. Effects of two different irrigation systems on the amino acid concentrations, volatile composition and sensory profiles of Godello Musts and wines / J. M. Mirás-Avalos, Y. Bouzas-Cid, E. Trigo-Córdoba [et al.] // *Foods*. – 2019. – Vol. 8. – P. 8040135.

268. Vilanova, M. Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albariño wines / M. Vilanova, Z. Genisheva, A. Masa, J. Oliveira // *Microchemical Journal*. – 2010. – Vol. 95. – P. 240-246.

269. Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts / A. L. Robinson, P. K. Boss, P. S. Solomon [et al.] // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2014. – Vol. 65. – P. 1-24.

270. Analysis of aroma compounds in wine. hyphenated techniques in grape and wine chemistry / G. Versini, E. Dellacassa, S. Carlin [et al.] ; Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Ltd., 2008. – P. 173-225.

271. Temerdashev, Z. A. Comparative assessment of amino acids and volatile compounds role in the formation of wines sensor properties by means of covariation analysis / Z. A. Temerdashev, A. A. Khalafyan, Yu. F. Yakuba // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5. – № 10. – P. e02626.

272. Халафян, А.А. Применение классификационного анализа для оценки качества вин в номинальной шкале / А. А. Халафян, Ю. Ф. Якуба, З. А. Темердашев // *Журнал аналитической химии*. – 2016. – Т. 71. – № 2. – С. 212-222.

273. Вероятностно-статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин / А. А. Халафян, Ю. Ф. Якуба, З. А. Темердашев [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2016. – Т 71. – № 11. – С. 1196-1202.

274. Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин с использованием нейросетевых технологий / А. А. Халафян,

З. А. Темердашев, А. А. Каунова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 6. С. 464-471.

275. Bouzas-Cid, Y. Effects of irrigation over three years on the amino acid composition of Treixadura (*Vitis vinifera* L.) musts and wines, and on the aromatic composition and sensory profiles of its wines / Y. Bouzas-Cid, E. Falqué, I. Orriols, J. M. Mirás-Avalos // Food Chemistry. – 2018. – Vol. 240. – P. 707-716.

276. Vilanova, M. Volatile composition and sensory properties of *Vitis vinifera* red cultivars from North West Spain: Correlation between sensory and instrumental analysis / M. Vilanova, A. Escudero, M. Graña, J. Cacho // Analytica Chimica Acta. – 2012. – Vol. 720. – P. 104-111.

277. Piclin, N. Sensory analysis of red wines: discrimination by adaptive fuzzy partition / N. Piclin, M. Pintore, C. M. Lanza // Journal of Sensory Studies. – 2008. – Vol. 23. – P. 558-569.

278. Rinaldi, A. Effect of enological tannin addition on astringency subqualities and phenolic content of red wines / A. Rinaldi, L. Moio // Journal of Sensory Studies. – 2018. – Vol. 33. – P. e12325.

279. Vidal, L. Evaluation of palate cleansers for astringency evaluation of red wines / L. Vidal, L. Antúnez, A. Giménez, G. Ares // Journal of Sensory Studies. – 2016. – Vol. 31. – P. 93-100.

280. Vidal, L. Astringency evaluation of Tannat wines: Comparison of assessments from trained assessors and experts / L. Vidal, L. Antúnez, A. Giménez [et al.] // Journal of Sensory Studies. – 2018. – Vol. 33. – P. e12330.

281. Jose-Coutinho, A. Sensory profile of Portuguese white wines using long-term memory: a novel Nationwide approach / A. Jose-Coutinho, P. Avila, J. M. Ricardo-Da-Silva // Journal of Sensory Studies. – 2015. – Vol. 30. – P. 381-394.

282. Kapusta, I. The anthocyanins profile of red grape cultivars growing in south-east Poland (Subcarpathia region) / I. Kapusta, T. Cebulak, J. Oszmiański // Journal of Food Measurement and Characterization. – 2017. – Vol. 11. – P. 1863-1873.

283. Rapid spectrophotometric methods as a tool to assess the total phenolics and antioxidant potential over grape ripening: a case study of Madeira grapes / R. Perestrelo, C. Silva, P. Silva, J. S. Câmara // *Journal of Food Measurement and Characterization*. – 2018. – Vol. 12. – P. 1754-1762.

284. González Hernández, J. Sensory analysis of traditionally produced red wine from the Tacoronte-Acentejo area of the Canary Islands / J. González Hernández, A. Hardisson de la Torre // *Italian Journal of Food Science*. – 2002. – Vol. 14. – № 1. – P. 35-44.

285. Chemical and sensory characterization of Cabernet Sauvignon wines from the Chinese Loess Plateau Region / K. Tang, Y.-R. Xi, Y. Ma [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 1122.

286. Compositional and sensory impacts from blending red wine varieties / L. M. Dooley, R. T. Threlfall, J.-F. Meullenet, L. R. Howard // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2012. – Vol. 63. – P. 241-250.

287. Dooley, L. Optimization of blended wine quality through maximization of consumer liking / L. Dooley, R. T. Threlfall, J.-F. Meullenet // *Food Quality and Preference*. – 2012. – Vol. 24. – P. 40-47.

288. Hopper, H. How blending affects the sensory and chemical properties of red wine / H. Hopper, S. E. Ebeler, H. Heymann // *American Journal of Enology and Viticulture*. – 2012. – Vol. 63. – P. 313-324.

289. Blending of different domestic grape wines using mixture design and optimization technique / H. Koak, B. S. Kang, Y. T. Hahm [et al.] // *Food Science and Biotechnology*. – 2010. – Vol. 19. – P. 1011-1018.

290. Vismara, P. Constrained global optimization for wine blending / P. Vismara, R. Coletta, G. Trombettoni // *Constraints*. – 2016. – Vol. 21. – P. 597-615.

291. Llobodanin, L. G. Prediction of the functionality of young South American red wines based on chemical parameters / L. G. Llobodanin, L. P. Barroso, I. A. Castro // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. – 2014. – Vol. 20. – P. 15-24.

292. Yin, S. Quality Evaluation Based on Multivariate Statistical Methods / S. Yin, X. Zhu, H. R. Karimi // *Mathematical Problems in Engineering*. – 2013. – P. 1-10.

293. Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines / E. N. Epova, S. Bérail, F. Séby [et al.] // *Food Chemistry*. – 2019. – Vol. 303. – P. 125277.

294. Authenticity assessment and protection of high-quality Nebbiolo-based Italian wines through machine learning / L. Portinale, G. Leonardi, M. Arlorio [et al.] // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2017. – Vol. 171. – P. 182-197.

295. LC-MS based metabolomics for the authentication of selected Greek white wines / A. Tzachristas, M. Dasenaki, R. Aalizadeh [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2021. – Vol. 169. – P. 106543.

296. Authentication of Douro DO monovarietal red wines based on anthocyanin profile: Comparison of partial least squares – discriminant analysis, decision trees and artificial neural networks / F. Cosme, J. Milheiro, J. Pires [et al.] // *Food Control*. – 2021. – Vol. 125. – P. 107979.

297. Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon / K. Bindon, C. Varela, J. Kennedy [et al.] // *Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 138. – № 2-3. – P. 1696-1705.

298. Identification of Tentative Traceability Markers with Direct Implications in Polyphenol Fingerprinting of Red Wines: Application of LC-MS and Chemometrics / L.M. Methods Palade, C. Croitoru, C. Albu [et al.] // *Separations*. – 2021. – Vol. 8. – № 233.

299. Identification of the geographical origin of Ecolly (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics / F. Gao, X. Hao, G. Zeng, I. Guan // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2021. – Vol. 1059230. – P. 104248

300. Durdic, S. Elemental composition as a tool for the assessment of type, seasonal variability, and geographical origin of wine and its contribution to daily

elemental Intake / S. Durdic, M. Pantelić, J. Trifković [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 2151-2162.

301. Tian, Y. Delepine-Gilon, N.; et al. Classification of wines according to their production regions with the contained trace elements using laser-induced breakdown spectroscopy / Y. Tian, C. Yan, T. Zhang // Spectrochimica Acta, Part B. –2017. \_ Vol. 135. – P. 91-101.

302. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications / G. Grindlay, J. Mora, L. Gras, M. T. C. de Loos-Vollebregt // Analytica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 691(1-2). – P. 18-32.

303. Identification of wine provenance by ICP-AES multielement analysis / A. A. Kaunova, V. I. Petrov, T. G. Tsyupko [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 68(9). – P. 831-836.

304. Rao, C. R. M. Review of the different methods applied in environmental geo-chemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials / C. R. M. Rao, A. Sahuquillo, J. F. A. Lopez Sanchez [et al.] // Water Air Soil Pollutions. – 2008. – Vol. 189. – P. 291-333.

305. Bertin, C. The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere / C. Bertin, X. Yang, L. A. Weston // Plant and Soil. – 2003. – Vol. 256. – P. 67-83.

306. Установление сортовой принадлежности винограда по выявленным элементам-маркерам в ягоде и различных её составляющих частях / А. Г. Абакумов, В. О. Титаренко А. А. Халафян [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23. – № 1. – С. 61-70.

307. Marschner, P. Marschner's mineral nutrition of higher plants / P. Marschner ; London, UK: Elsevier, 2012. – 643 p.

308. Metal bioaccumulation in the soil–leaf–fruit system determined by neutron activation analysis / I. Zinicovscaia, R. Sturza, I. Gurmeza [et al.] // Journal of Food Measurement and Characterization. – 2018. – Vol. 13. – № 1. – P. 592-601.

309. Bioaccumulation of mineral elements in grapevine varieties cultivated in “La Mancha.”/ J. A. Amorós, C. Pérez-de-los Reyes, F. J. García Navarro [et al.] // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2013. – Vol. 176. – № 6. – P. 843-850.

310. Biological diversity of carbon assimilation among isolates of the yeast *Dekkera bruxellensis* from wine and fuel-ethanol industrial processes / J. da Silva, G. da Silva, D. Parente [et al.] // *FEMS Yeast Research*. – 2019. – Vol. 19. – № 3. – P. foz022.

311. Zhao, H. Effects of geographical origin, variety, harvest season, and their interactions on multi-elements in cereal, tuber, and legume crops for authenticity / H. Zhao, J. Tang, Q. Yang // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2021. – Vol. 100. – P. 103900.

312. Взаимосвязи между элементным составом винограда, почвы с места его произрастания и вина / З. А. Темердашев, А. Г. Абакумов, А. А. Халафян, Н. М. Агеева // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2021. – Т. 87(11). – С. 11-18.

313. Якуба, Ю.Ф. Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин / Ю. Ф. Якуба, З. А. Темердашев // *Аналитика и контроль*. – 2015. – № 4. – С. 288-301.

314. ISO 20613-2019 Sensory analysis — General guidance for the application of sensory analysis in quality control. – 2019. – 11 p.

315. ISO 8586:2012. Sensory analysis. General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors. – 2014. – 28 p.

316. Benítez, P. Removal of iron, copper and manganese from white wines through ion exchange techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning / P. Benítez, R. Castro, C. G. Barroso // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 458(1). – P. 197-202.

317. Deco, T. Isolation and characterisation of a rhamnogalacturonan II from red wine / Deco, T. J. Brillouet // *Carbohydrate Research*. – 1993. – Vol. 243. – P. 333-343.

318. Qualitative pattern recognition in chemistry: Theoretical background and practical guidelines / P. Oliveri, C. Malegori, E. Mustorgi, M. Casale // *Microchemical Journal*. – 2021. – Vol. 162. – P. 105725.

319. Идентификация сортовой и региональной принадлежности красных вин методами классификационного анализа / В. О. Титаренко, А. А. Халафян, З. А. Темердашев [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2018. – Т. 73. – № 2. – С. 141-152.