Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи

Титаренко Виктория Олеговна

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА И РЕГИОНАЛЬНОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ВИН ПО МНОГОЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ ПОЧВ И ВИНОГРАДА

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Темердашев Зауаль Ахлоович,
доктор химических наук, профессор

Краснодар – 2016

Содержание

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ-ДМД – высокоэффективная жидкостная хроматография с диодноматричным детектором

ВЭЖХ-МС/МС – высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием

ГХ – газовая хроматография

ДА – дискриминантный анализ

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота

ИНС – искусственные нейронные сети

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

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

КА – кластерный анализ

КЭ – капиллярный электрофорез

МГК – метод главных компонент

МОВВ – Международная организация винограда и вина

ПЛС-ДА – дискриминантный анализ с помощью регрессии на латентные структуры

ТЕА – триэтаноламин

УВЭЖХ-ИЦР-МС – ультравысокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ионно-циклотронный резонанс)

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ЭТААС – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ANOVA – дисперсионный анализ

KNN – классификация по K ближайшим соседям

MANOVA – многомерный дисперсионный анализ

SIMCA – метод формального независимого моделирования аналогов классов

ВВЕДЕНИЕ

Проблема качества и региональной принадлежности виноградных вин вызывает большой интерес у исследователей и потребителей алкогольных напитков, особенно вин с контролируемой сортовой и региональной принадлежностью. Система производства винодельческой продукции с защищенным географическим указанием основывается на тесной связи географического местонахождения виноградника (почва, климат, рельеф), сортового состава и особенностей виноделия.

Базовыми нормативными документами при установлении физико-химических показателей виноградных вин в России являются национальные стандарты ГОСТ Р 32030-2013 «Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия» и ГОСТ Р 55242-2012 «Вина защищенных географических указаний и вина защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия». Регламентируемые этими документами испытания направлены, в основном, на контроль безопасности продукции и позволяют установить ее соответствие своей товарной группе, но не в полной мере дают представление о ее подлинности.

Один из подходов к идентификации вин основан на получении большого массива данных по элементному составу напитков, винограда и почв, соответствующих области произрастания ягоды, и установлении взаимосвязи между ними. Некоторыми исследователями получена значимая корреляция между многоэлементным составом вин и соответствующим виноградным соком, а также вином и почвой. Анализ физико-химических показателей вин с использованием статистических методов обработки данных позволяет установить взаимосвязи между изучаемыми переменными, оценить вклад каждой из них в идентификационную мощность статистической модели и выявить критерии качества, подлинности и региональной принадлежности вин.

Цель работы – изучение и разработка подходов по оценке качества и региональной принадлежности виноградных вин на основе многоэлементного анализа, позволяющего с высокой степенью вероятности подтверждать их соответствие заявленным показателям.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Анализ достоинств и недостатков некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин.

2. Исследование условий подготовки к анализу образцов почв, ягод винограда и оценка возможности их применения для определения элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

3. Изучение особенностей определения металлов в образцах почв и винограда методом ИСП-АЭС.

4. Изучение взаимосвязи между минеральным составом винограда и почв, соответствующих территориям его возделывания (на примере продукции и почв хозяйств Анапского и Темрюкского районов Краснодарского края).

5. Поиск критерия региональной и сортовой принадлежности некоторых белых и красных вин на основе их многоэлементного состава и разработка схем их идентификации (на примере вин Краснодарского края).

6. Апробация схемы идентификации географической и сортовой принадлежности вин.

В работе проведен анализ исследований некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности виноградных вин, различных способов подготовки почв и винограда, а также дана оценка возможности их применения при многоэлементном анализе этих объектов методом ИСП-АЭС. По результатам проведенных в рамках диссертационной работы исследований предложен научно-методический подход по оценке качества, сортовой и региональной принадлежности виноградных вин

Краснодарского края, основанный на взаимосвязи между минеральным составом винограда, почв с соответствующих территорий их возделывания и напитков.

Изучено влияние макрокомпонентов (кальция, магния, калия и натрия) на аналитические сигналы элементов при анализе образцов винограда и почв, установлены оптимальные условия их определения методом ИСП-АЭС. По данным многоэлементного анализа вин построены элементные профили, характеризующие содержание элементов в напитках рассматриваемых географических зон.

По результатам анализа образцов (почв, ягод винограда и вин) с мест произрастания установлены элементы-маркеры региональной и сортовой принадлежности для белых и красных сухих вин Краснодарского края.

Отдельные результаты диссертационной работы внедрены в образовательный процесс в Кубанском государственном университете.

Работа выполнена в рамках проектной части Госзадания Минобрнауки РФ (№ 4.873.2014/К от 18.07.2014 г.) и гранта РФФИ (проект 13-03-96502р_юг_а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр»

1 Аналитический обзор

Химический состав, методы установления подлинности, региональной принадлежности виноградных вин

Вина – большая группа алкогольной продукции, объединенная едиными технологическими принципами производства. Наиболее ценными принято считать вина с контролируемой сортовой и региональной принадлежностью. Для того, чтобы подчеркнуть важность областей производства вина, в Европе была введена концепция «терруара», которая учитывает специфические особенности вина, связанные с географическим расположением и характеристиками производства в соответствующих областях. В Европейском союзе качественным винам принято присваивать товарные знаки, такие как защищенное обозначение происхождения (PDO), обозначение места происхождения (CDO), защищенное географическое указание (PGI) [1]. Вина с защищенным географическим указанием и защищенным наименованием места происхождения стали производить и в нашей стране.

Популярность напитка, с одной стороны, и ценность аутентичных вин, с другой, 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.

В связи с этим возрастает актуальность разработки надежных подходов и алгоритмов оценки качества и подлинности вин, их региональной принадлежности.

1.1 Компонентный и элементный составы вин

Вино представляет собой сложную смесь, состоящую из множества компонентов, поступающих в напиток непосредственно из винограда, а также образующихся в результате химических и биохимических превращений, происходящих под воздействием микроорганизмов и/или во время выдержки вина [2]. Химический состав напитка находится в сильной зависимости от многих факторов: совокупности климатических и почвенных условий, сорта и качества винограда, агротехнических приемов его возделывания, способов переработки винограда и технологии производства вин, условий выдержки и транспортировки и др.

1.1.1 Формирование компонентного состава вин

Основной составной частью вина является вода (порядка 70–80%), в сухих винах, содержащих меньшие количества спирта и сахара, ее доля выше, чем в крепких и сладких. Остальные 20–30% приходятся на такие компоненты как этанол и многоатомные спирты, углеводы, альдегиды, органические кислоты, азотистые и фенольные соединения, минеральные компоненты. Наиболее важным химическим соединением вин, образующимся в виноградных клетках в небольших количествах во время углекислотной мацерации и в больших – в процессе спиртового брожения, является этанол. [3]. Содержание этого компонента регламентировано нормативными документами на данный вид продукции и должно находиться в диапазоне 8,5–15% [4]. Наряду с этанолом в процессе брожения вин образуются альдегиды предельного ряда, при этом основная доля от суммарного содержания альдегидов в напитке приходится на уксусный альдегид и составляет примерно 85–90%, при возможности роста его концентрации за счет окисления этилового спирта. Среди многоатомных спиртов, входящих в состав вина в достаточных количествах, можно выделить глицерин, 2,3-бутандиол 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, а также в малых количествах их ацетатные эфиры [5]. Углеводы представлены в виноградном сусле и вине глюкозой, фруктозой, пентозанами, пектиновыми веществами, декстранами и др. [6]. С учетом содержания сахаров вина подразделяются на следующие типы: сухие, полусухие, сладкие и полусладкие [4]. Довольно многообразен кислотный состав вин, в напитке присутствуют уксусная, яблочная, молочная, винная, янтарная, лимонная и др. кислоты, а также углекислота. Они поступают в вино из винограда или образуются при яблочно-молочном и спиртовом брожениях [7]. В меньших количествах в напитке содержатся азотистые вещества: аминокислоты, пептиды, белки и аммиак. Большую часть аминокислот сусла и вина составляют пролин, треонин, глютаминовая кислота, α-аланин, аргинин, меньшую – серин, триптофан, глицин, валин, лейцин, аспарагиновая кислота и цистеин [5]. Весьма разнообразны фенольные вещества, входящие в состав вина, играющие важное значение для формирования вкуса, цвета и типичных свойств напитка.

1.1.2 Формирование элементного состава вин

Наряду с органическими соединениями в вине содержатся минеральные вещества, в их число входят макроэлементы, микроэлементы и элементы, присутствующие в следовых количествах. Общее содержание минеральных компонентов в вине зависит от двух основных источников поступления элементов в напиток: природного и антропогенного.

Элементы поступают в виноград и вино из почв виноградника через корни виноградной лозы. Химический состав растений в значительной степени определяется химическим составом почв, однако не повторяет его. Виноградная лоза, участвуя в геохимических процессах, избирательно поглощает преимущественно необходимые ей элементы в количествах, соответствующих ее физиологическим и биохимическим потребностям из почвы [8]. Для виноградного растения характерно наибольшее поглощение: N, K, Ca, тогда как P, Mg, S менее востребованы растением. Питательные вещества более активно поглощаются в момент начала созревания ягод. Накопление Mn продолжается в течение всего периода роста. Поглощение Cu, Zn и B минимально до созревания ягод, после чего увеличивается [9]. Для разных сортов винограда характерна схожая модель накопления и процентное распределение элементов в частях ягоды. Большее содержание элементов характерно для твердых частей ягоды, а именно, кожицы, клеточных стенок мякоти, косточек и кисти. Такие элементы как Ba, Eu, Sr, Ca, Mg, Mn, Zn накапливаются до начала созревания ягод, Al, Ce, Dy, Er, Ga, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Sn, Zr, Th, Tm, U, Y, Yb – преимущественно до начала и в процессе созревания. Содержание Ag, As, B, Cd, Cs, Cu, Fe, Ge, Hg, K, Li, Na, P, Rb, Sb, Se и Tl постепенно увеличивается в период роста и созревания. Что же касается распределения, то Ba, Ca, Eu, Fe, Mn, P, Sr, Zn содержатся, главным образом, в косточках, Al, B, Ga, Sn, и редкоземельные элементы, за исключением Eu, – в основном в коже, Ag, As, Cd, Cs, Cu, Ge, Hg, K, Li, Mg, Na, Rb, Sb, Se, Чт, Tl, U, Zr – преимущественно в мякоти [10–13].

Антропогенный источник поступления элементов в вина можно условно разделить на 3 подгруппы:

1. Органические и минеральные удобрения, неорганические пестициды и другие вещества, используемые при выращивании винограда. Их применение, как правило, приводит к увеличению концентраций As, Cd, Cu, Mn, Pb и Zn в готовом продукте виноделия [14]. Так, обработка виноградников сульфатом меди, используемым для подавления милдью,

может повлиять на содержание этого металла в сусле и вине [15], а в фосфорных удобрениях наблюдаются высокие концентрации Cd [16].

2. Загрязнение окружающей среды, не связанное с практикой виноградарства. Этот источник в большей степени имеет отношение к взвешенным твердым частицам, присутствующим в воздухе, имеющим либо геогенное (естественное) происхождение (приводит к увеличению литофильных элементов ¬ Sr, Mn, Al, Ti) или антропогенное происхождение (приводит к более высоким содержаниям летучих элементов ¬ Pb, V, Zn, Ni, Cd). Естественное загрязнение окружающей среды практически неизбежно и находится в сильной зависимости от географического расположения виноградников. Если виноградная лоза растет вблизи моря или соленых озер, активных или потухших вулканов, то в винах, полученных из этих мест, как правило, обнаруживаются более высокие содержания Al, As, B, Br, Cl, Fe, Au, I, Mn, Na, Nb, Hg, Zn по сравнению с винами, произведенными из винограда, произрастающего вдали от подобных географических объектов [17]. В качестве антропогенных источников загрязнения окружающей среды, влияющих на состав вин, можно назвать, к примеру, выбросы выхлопных газов автомобилей, которые в связи с применением этилированного бензина, вызывали увеличение концентрации Pb в винах, произведенных из винограда, произрастающего на территориях, граничащих с автомагистралями [18].

3. Технологический процесс производства вин. Согласно литературным данным в процессе брожения и осветления вин концентрация некоторых элементов (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V, Zn) может уменьшиться или напротив увеличиться [19]. Обработка вин гексацианоферратом (II) калия [6] с целью удаления избытка Fe и других тяжелых металлов приводит к изменению исходной концентрации этих металлов. При взаимодействии Fe, Cu, Pb с белками и фенольными веществами образуются трудно растворимые танаты или белково-танатные соединения, которые выпадают в осадок [6]. Для понижения кислотности вин используют карбонат кальция

или бикарбонат калия, тем самым производя увеличение их содержания, однако в результате реакции этих элементов с винной кислотой может происходить их осаждение. При использовании бентонитов для осветления происходит обогащение виноматериалов катионами Na и Ca [7], значительное снижение концентрации Cu, K, Rb и Zn [20], а также изменение концентрации редкоземельных элементов [21]. В процессе выдержки вина наблюдается увеличение концентрации Cr, вызванное загрязнением в процессе хранения в емкостях из нержавеющей стали или в стеклянных бутылках, окрашенных с помощью оксидов хрома [22].

1.2 Подходы к установлению подлинности вин

В связи с тем, что вина достаточно часто становятся объектом фальсификации, проблема установления их подлинности и качества в последнее время вызывает все больший интерес у многих исследователей. В общем смысле термин «фальсификация» включает в себя разбавление виноматериала водой, добавление спирта, ароматизаторов и красителей, смешивание или замену вином с худшими характеристиками, неправильную маркировку, т.е. намеренное введение в заблуждение о сорте, возрасте, географическом происхождении напитка [23]. Специальные программы, направленные на контроль качества вин, разработаны в различных странах, на территории которых расположены винодельческие производства.

Согласно Директивам Международной организации винограда и вина (МОВВ) [24, 25] для подтверждения качества вин обязательно проведение дегустационной оценки, помимо нее может и должно быть выполнено три вида определений:

1. Определения, используемые для идентификации вин и являющиеся основой торговых соглашений (Сертификат № 1): цвет, прозрачность, относительная плотность при 20°С, спиртуозность при 20°С, экстракт общий сухой (г/дм^3), сахара (г/дм^3), общий диоксид серы (мг/дм^3), pH, общая летучая кислотность (мг-экв/дм^3), дикликозид мальвидина; давление углекислого газа (для игристых вин).

2. Определения, позволяющие убедиться в качестве и характере вина (Сертификат № 2): зола и ее щелочность (г/дм^3), содержание калия (г/дм^3), железа (мг/дм^3), меди (мг/дм^3), свободного диоксида серы (мг/дм^3), сорбиновой кислоты (мг/дм^3), лимонной кислоты (мг/дм^3), винной кислоты (г/дм^3), контроль яблочно-молочного брожения, показатель Фолина-Чокальтеу, хроматический показатель (цвет).

3. Определения, применяющиеся только в особых случаях (не являющиеся обязательными): натрий избыточный (мг/дм^3), кальций и магний (мг/дм^3), сульфаты (мг/дм^3), тест на сбраживаемость, тест на искусственные красители.

Действующие в России национальные стандарты в определенной степени гармонизированы с вышеперечисленными директивами МОВВ. Физико-химические показатели вин в России определяются в соответствии с требованиями национальных стандартов [4, 26], которые устанавливают содержание спирта, сахара, диоксида серы, титруемых и летучих кислот, токсичных элементов и радионуклидов, приведенного экстракта, лимонной кислоты. Регламентируемые ими испытания направлены, в основном, на контроль безопасности и позволяют установить соответствие продукции своей товарной группе, но не в полной мере дают представление о ее подлинности, особенно в условиях наблюдающейся тенденции развития способов химической и информационной фальсификации вин, т.к. суррогатная алкогольная продукция по своим физико-химическим параметрам, как правило, соответствует установленным нормам.

Для установления факта фальсификации вин исследователями активно разрабатываются подходы, основанные на определении единичных показателей и их предельных значений, характеризующих подлинность продукта (табл. 1).

Известно, что для улучшения экстрактивности и органолептических характеристик недобросовестные производители добавляют глицерин в вина. На основании того, что коммерчески доступный глицерин зачастую содержит примеси, которые не встречаются в данном соединении, полученном в результате спиртового брожения, информация о концентрации этих примесей в продукте может быть использована для оценки качества вин [27]. В случае же использования высоко чистого глицерина, содержащего низкие концентрации примесей, становится практически невозможным их количественное определение [28], а, следовательно, и установление подобным образом факта фальсификации.

Другой подход, используемый для доказательства подделки вина путем добавления глицерина, основан на информации о содержании в напитке стабильных изотопов H, C и O и их межмолекулярных или даже внутримолекулярной корреляции [29]. Определение изотопов осуществляют с применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии изотопных соотношений. Соотношения изотопов этих элементов ($^{18}O/^{16}O$, D/H и $^{13}C/^{12}C$) используют в целях установления таких фактов как разбавление вина водой [30] и шаптализации (добавление сахара) [31, 32].

Составляющие экстрактивных веществ вина характеризуют показатели зольности и щелочности. Их величины не зависят от искусственно вносимых в продукт органических добавок, поэтому данные показатели используются в мировой практике для установления подлинности вин [33].

Таблица 1 – Единичные показатели, характеризующие подлинность вин

Показатель	Предельные значения для вин				Страна производ-ства вина	Лите-ратура
	подлинные		сомнительные			
	белые	красные	белые	красные		
Зола, г/дм^3	1,5–2,0		2,1–2,9		Россия	[34]
	1,42–1,68	1,72–2,98	–	–	Россия	[33]
	1,42–2,03	–	–	–	ЮАР	[35]
	1,71–2,17	–	–	–	Австралия	[35]
		1,3–2,3	–	0,23–0,47	Россия	[36]
Глицерин, г/дм^3	–	5,2–6,8	–	3,4–4,9	Россия	[34]
	–	7,2	–	0,8	Россия	[37]
	–	2,7	–	0	Россия (специаль-ные крепкие)	[37]
	4,74–6,24	–	–	–	ЮАР	[35]
	4,6–5,1	–	–	–	Австралия	[35]
Щелочность, мг*экв/дм^3	36,0–47,5	–	–	–	ЮАР	[35]
	39,25–42,75	–	–	–	Австралия	[35]
Винная кислота, г/дм^3	2,1–3,1	–	–	–	Германия	[38]
	0,7–2,6		0–0,6			[39]
	1,25–2,12		–		ЮАР	[35]
	1,69–2,24		–		Австралия	[35]
	1,9–3,4		–		Россия	[40]
	> 1,0		–			[41]
Яблочная кислота, г/дм^3	0,4–2,9	–	–		Германия	[38]
	1,81–2,87	–	–		ЮАР	[35]
	1,53–2,45	–	–		Австралия	[35]
Молочная кислота, г/дм^3	0,5–2,4	–	–		Германия	[38]
	0,05–0,89	–	–		ЮАР	[35]
	0,15–0,96	–	–		Австралия	[35]
Лимонная кислота, г/дм^3	0,1–0,5	–	–		Германия	[38]
	0–2,0		> 2,0			[39]
	< 1		–			[41]
Янтарная кислота, г/дм^3	0,2–1,3	–	–		Германия	[38]
	0,4–1,7	–	–		Россия	[40]
Уксусная кислота, г/дм^3	0,1–1,0	–	–		Россия	[40]
Суммарная концентрация аминокислот, мг/дм^3	800–1500		< 125		Россия	[37]
	–	250–2500	–	–	Россия	[40]
Аргинин, мг/дм^3	40–200	50–300	–	–	Россия	[42]
Треонин, мг/дм^3	40–100	50–500	–	–	Россия	[42]
Пролин, мг/дм^3	300–1000	600–2000	–	–	Россия	[42]
Фенилаланин, мг/дм^3	1–8	1–10	–	–	Россия	[43]
Триптофан, мг/дм^3	3–30	3–5	–	–	Россия	[43]
Тирозин, мг/дм^3	5–20	5–30	–	–	Россия	[43]

Продолжение таблицы 1

Показатель	Предельные значения для вин				Страна производ-ства вина	Лите-ратура
	подлинные		сомнительные			
	белые	красные	белые	красные		
Приведенный экстракт	14,8–33,3		0–10.5		Россия	[37]
	17,1–20,3	–	–	–	ЮАР	[35]
	18,6–21,6	–	–	–	Австралия	[35]
Интенсивность светопоглощения при λ = 280 нм	0,07–0,30	0,21–0,71	–	0,04–0,10	–	[39]
Содержание высших спиртов, мг/дм^3	610–2500		10–600		–	[39]
Содержание фенилэтилового спирта, мг/дм^3	5–23		0–4,5		–	[39]
Искусственные красители	отсутствие		–		–	[39]
Содержание 5-гидроксиметил-фурфурола	следы (сухие) 40–80 (полусладкие)		–		–	[44]
Содержание альдегидов, мг/дм^3	3–100		–		–	[45]
Содержание K, мг/дм^3	400–1100		–		Россия	[46]
Устойчивость двухсторонней пленки дистиллята, с	15,0–18,0		–		–	[47]
Окисляемость дистиллята, с	4,0–5,5		–		–	[47]

Качество и органолептические свойства вин в определенной степени зависят от их минерального состава. Для повышения достоверности оценки подлинности напитка предложено определять концентрацию некоторых макроэлементов, содержащихся в винах (K, Na, Ca, Mg) [36], так как их концентрация в фальсифицированной продукции заметно ниже, чем в подлинных винах.

Допустимые диапазоны единичных показателей, установленные различными авторами (табл. 1), достаточно широки и могут отличаться для вин, произведенных по отличающимся технологиям и на разных территориях, что приводит к усложнению процедуры их идентификации.

Более надежными и объективными показателями подлинности вин представляются критерии, полученные на основе расчета соотношений между содержаниями различных химических соединений в напитке и/или другими физико-химическими показателями (табл. 2). Так, исследователями [36, 39, 46] для установления подлинности вин были предложены: отношение массовых концентраций калия к натрию, а также доля калия в зольности продукта. Эти критерии, как правило, существенно отличаются в подлинных и фальсифицированных винах и могут служить дополнительными критериями установления аутентичности вин. Для оценки качества напитка достаточно широко применяют соотношение количества глицерина и спирта (этанола, пропандиола, бутандиола) [35, 48, 49]. Фальсификацию вин, осуществленную путем добавления лимонной кислоты, выявляют с помощью рекомендованных МОВВ отношений Блареза и Росса [24, 37], при расчете которых учитывается массовая концентрация связанных кислот в вине. Для обнаружения разбавления виноматериала водой могут быть использованы: отношение Блареза, отношение Росса, число Готье, отношение спирт/приведенный экстракт [38].

Помимо классического подхода, основанного на анализе единичных компонентов и их соотношений, существует принципиально другой метод контроля подлинности – распознавание вин как целого на основе анализа их «образов», отражающих качественный и количественный составы содержащихся в напитке высших спиртов, эфиров, альдегидов, терпенов, составляющих букет вина, а также органических кислот, аминокислот, фенольных соединений, сахаров, сложных эфиров высших кислот, обеспечивающих его вкус [50]. Идентификацию вин при этом осуществляют путем получения, обработки и сравнения характеристических профилей (электрофоретических [51–53], хроматографических [54–56], элементных [57]), а также спектров поглощения и/или эмиссии веществ в определенных диапазонах длин волн [58–60], соответствующих некоторому объекту с «нормой», с профилем веществ, присущему исследуемому вину [61].

Таблица 2 – Расчетные критерии подлинности вин

Показатель	Характерные значения	Литература
Отношение содержаний фурфурола и этил-2-фуроата	1 : 2	[34]
Отношение содержаний этил-2-фуроата, 5-гидроксиметил-фурфурола и фурфурола	1 : 3 : 6	[34]
Сумма содержаний яблочной и молочной кислот, г/дм^3	> 2,0	[38, 41]
	2,2–2,5 (ЮАР)	[35]
Отношение содержаний винной и лимонной кислот	6,2 : 1–21,0 : 1	[38]
Отношение содержаний винной и яблочной кислот	1,1 : 1–5,3 : 1	[38]
Отношение содержаний глюкозы и фруктозы	0,70–0,76	[38]
Отношение Блареза	2,3–2,9	[38]
	2,3–5,8	[37]
Число Готье	11,4–14,0	[38]
	11,6–14,4	[37]
Отношение Росса	2,9–3,7	[37]
Отношение содержаний спирта и приведенного экстракта	4,5–5,6	[38]
	3,9–4,0	[37]
Отношение содержаний глицерина и бутандиола	15–30/1	[48]
Отношение содержаний бутандиола и пропандиола	> 10/1	[48]
Отношение интенсивности поглощения красных вин при длине волн 420/520 нм	0,52–1,00	[39]
Отношение содержаний K и Na	10–170	[39]
Отношение содержаний спирта и глицерина	1,9–2,9 (Чили)	[49]
	2,1–2,7 (ЮАР)	[49]
Отношение содержания глицерина к приведенному экстракту за вычетом винной, яблочной, молочной, лимонной и янтарной кислот	0,34–0,42 (ЮАР)	[49]
Отношение общей минерализации к массовой концентрации K	1,6 : 1–3 : 1	[36]

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

Важной задачей оценки качества вин является установление возраста напитка [61, 62]. Разработку критериев зрелости винодельческой продукции проводят на основе представлений о механизме созревания вин, в процессе которого происходит изменение их химического состава, главным образом, фенольных соединений [63], что приводит к изменению цветовых характеристик напитка. Большинство подходов к установлению возраста вин основано на изучении их спектров поглощения в видимой области и определении отношения оптических плотностей при 420 и 520 нм [39, 63, 64], а также определении индексов химического возраста вин [65]. Кроме того, зрелость напитка подтверждают путем исследования в нем состава органических компонентов: аминокислот и летучих компонентов [66], ацеталей [67], ряду металлов [68], метаболомическому профилю вин [69].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что нет единого подхода к оценке качества и подлинности вин. Для более надежной их идентификации необходимо проведение комплексного анализа и установление специфических характеристик напитка, позволяющих повысить достоверность результатов испытаний. Важным аспектом установления критериев качества вин является разработка методических подходов, обладающих высокой достоверностью, базирующихся на результатах современных методов физико-химического анализа, математического моделирования и математической статистки.

1.3 Методы установления региональной принадлежности вин

1.3.1 Статистические методы идентификации и классификации вин

Оценку подлинности и региональной принадлежности вин на основании информации о химическом составе образцов невозможно провести без привлечения статистических методов обработки данных. В качестве таковых наибольшее распространение получили: дисперсионный анализ, метод главных компонент, дискриминантный метод анализа, кластерный метод анализа, деревья классификации, метод искусственных нейронных сетей, моделирование классов аналогий и т.д. Наиболее распространенные процедуры, используемые для установления происхождения, могут быть разделены на два типа: контролируемые и неконтролируемые. Цель неконтролируемых методов заключается в классифицировании образцов без априорного знания об их происхождении.

Дисперсионный анализ (ANOVA) является наиболее простым подходом, применяется ко всем переменным и образцы классифицируются на основании одного атрибута, что облегчает указание силы корреляции между двумя переменными различных категорий. В случае многомерного дисперсионного анализа (MANOVA) классификация зависит от нескольких переменных, которые используют для сравнения продукции различного географического происхождения, различных лет изготовления [70–72].

Кластерный анализ – неконтролируемый метод классификации, используемый для разделения объектов на подмножества (кластеры) с точки зрения их сходства, предполагающий, что близость объектов отражает сходство их свойств [70–72].

Метод главных компонент (МГК) позволяет добиться снижения количества переменных, полученных в качестве наилучшей линейной комбинации исходных параметров, для которых изменение в исходных данных ведет к минимальной потери информации. В то же время этот способ статистической обработки данных позволяет выяснить, чем отличаются образцы друг от друга и какие переменные вносят наибольший вклад в эту разницу [70–72].

Дискриминантный метод анализа (ДА) является управляемым методом анализа, позволяющим максимизировать дисперсию между категориями и минимизировать дисперсию внутри категорий. Количество категорий и образцы, которые относятся к каждой категории, определены заранее [70–72].

В качестве способа классификации достаточно часто применяют метод *K* ближайшего соседа, который является непараметрической процедурой, использующей евклидово расстояние для выбора *K* ближайших объектов для образца, которые могут быть классифицированы. Он не формулирует каких-либо гипотез о распределении используемых переменных. После того, как *K* ближайшие объекты определены, образец классифицируется как принадлежащий к той категории, к которой принадлежит большинство выбранных объектов, при этом значимость данной функции в принятии решений пропорциональна ее вкладу в расчет расстояния [73].

Метод искусственных нейронных сетей (ИНС) представляет собой набор взаимосвязанных алгоритмов обработки, работающих параллельно, имитирующих процессы человеческого мозга. ИНС является контролируемым методом, для которого необходимо минимальное количество известных данных, используемое для правильного обучения системы [73].

В исследованиях практически всегда используют сразу несколько хемометрических методов, позволяющих провести всесторонний анализ исследуемых объектов.

К примеру, в работе [74] многомерный анализ данных проводили в несколько этапов:

1. Предварительный анализ данных с помощью метода главных компонент с привлечением полного набора данных.

2. Метод классификации был применен сначала к полному набору данных, затем был использован пошаговый дискриминантный метод анализа для выбора наиболее значимых для дискриминации переменных и для получения правильной классификации с минимальным количеством переменных.

3. Кластерный анализ был использован для получения кластеров в соответствии с географическим происхождением вин

1.3.2 Подходы к установлению региональной принадлежности вин

Для установления подлинности вин и получения более глубоких представлений о химическом составе, а также изменениях, происходящих при их фальсификации, разрабатываются аналитические подходы, основанные на определении минерального и изотопного составов вин, исследовании спектральных характеристик напитка, определении фенольных и летучих соединений с использованием хроматографических и спектрометрических методов анализа. Как правило, летучие соединения используют для установления сорта, микроэлементы и спектральные характеристики могут быть использованы для установления региональной принадлежности, тогда как фенольные соединения и для того и для другого.

1.3.2.1 Установление региональной принадлежности вин по содержанию в них фенольных компонентов

Информация о содержании фенольных соединений достаточно широко используется исследователями для установления подлинности вин, а именно для определения сорта винограда и географической принадлежности [23]. Этот класс соединений включает в себя множество различных молекул, начиная от фенольных кислот до сложных полифенолов. Содержание фенольных веществ в винах оказывает влияние на цвет напитка, а также его сенсорные характеристики, такие как вкус, горечь, терпкость. На их содержание влияют три основных фактора: содержание этих компонентов в винограде (особенно в косточках и кожице), технология виноделия (дробление, прессование, сульфитирование, материал емкости, в которой вино подвергается выдержке, продолжительность контакта с кожицей ягод и др.) и реакции полимеризации, протекающие в процессе выдержки вин [75]. Как правило, в красных винах содержание фенольных веществ значительно выше (в 10 раз), чем в белых [76], что в большей степени обусловлено отличиями в технологических процессах, а именно продолжительностью стадии мацерации (более длительной при производстве красных вин), ведущей к экстракции этих соединений из твердых частей ягоды.

Наиболее широко используемыми методами определения полифенолов в винах являются газовая хроматография, чаще всего с масс-спектрометрическим детектированием, и высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым, флуоресцентным и электрохимическим типами детекторов [77]. К примеру, содержание фенольных соединений, определенных методом ВЭЖХ-ДМД в 92 образцах винного уксуса, произведенного в различных регионах Испании, было успешно применено для установления технологического процесса и географического происхождения продукции методом дискриминантного анализа и методом искусственных нейронных сетей [78]. Применение дискриминантного метода анализа к результатам определения содержания 15 полифенолов в образцах красных вин, произведенных на Канарских островах, позволило добиться высокой степени дифференцирования образцов в зависимости от их региона производства [79]. В другом исследовании на примере вин, произведенных в 11 регионах Австралии, был разработан экспресс-метод количественного определения этих компонентов методом ЖХ-МС/МС, полученные данные использовали для установления года урожая, географической и сортовой принадлежности с применением канонического дискриминантного анализа [80]. В красных винах, произведенных в Греции, в 2004 г. было определено содержание девятнадцати полифенольных соединений с помощью ВЭЖХ-ДМД. Все проанализированные вина были молодыми (не выдержанными), произведены и хранились в одинаковых условиях, для снижения влияния древесины дуба и технологии винификации. Дискриминантный анализ, примененный к полученным данным, с уровнем значимости 95% дифференцировал образцы в соответствии с сортом и регионом происхождения, и в качестве наиболее значимых переменных было выбрано четыре компонента. По мнению авторов, другие фенольные соединения, такие как флавонолы, также могут быть полезными для установления региона происхождения [81].

1.3.2.2 Установление региональной принадлежности вин по их изотопному составу

Естественная распространенность изотопов практически всех элементов периодической системы является величиной постоянной, однако существуют элементы с переменным изотопным составом, к числу которых относятся стронций и свинец [82]. Стронций – щелочноземельный металл, имеющий четыре стабильных изотопа естественного происхождения: ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr и ^{88}Sr, среди них только ^{87}Sr имеет радиогенное происхождение, и его концентрация в полезных ископаемых постепенно увеличивается в связи с радиоактивным распадом ^{87}Rb. Свинец имеет четыре стабильных изотопа, три из которых радиогенного происхождения, они образуются при радиоактивном распаде изотопов урана (^{238}U; ^{235}U) и технеция (^{232}Th), получаются соответственно ^{206}Pb; ^{207}Pb и ^{208}Pb, и только изотоп ^{204}Pb имеет естественное происхождение. Концентрация изотопов металлов, имеющих радиогенное происхождение, находится в зависимости от геологического возраста материнских пород и будет отличаться для разных географических зон [83]. Элементы поглощаются корнями растений в тех же изотопных соотношениях, в которых они присутствуют в почве, что является основанием для применения информации о содержании изотопов и их отношений в целях установления региональной принадлежности сельскохозяйственной продукции, в том числе вин [84]. Однако, необходимо учитывать другие источники поступления элементов в растение, которые могут оказать влияние и внести дополнительный вклад в содержание изотопов элементов в систему почва–виноградная лоза, например, воды, применяемые для орошения [85].

Установление региональной принадлежности вин на основании соотношения изотопов стронция ($^{87}Sr/^{86}Sr$) получило большее распространение по сравнению с изотопами свинца ($^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$) [86, 87] и бора [88, 89] и было реализовано в различных странах

[90–92] путем исследования почв, соответствующих региону произрастания винограда, виноградного сусла и вин. Было доказано, что процессы производства напитка и его выдерживания не оказывают влияния на соотношение изотопов данного элемента [93].

Возможность использования отношения изотопов бора [88] в целях установления подлинности вин связана с тем, что на него оказывают влияние различные геохимические факторы. Так, одним из механизмов фракционирования является pH зависимый изотопный обмен между борной кислотой $B(OH)_3$ и ионами бората, $B(OH)_4^-$, приводящий к обогащению борной кислоты изотопом ^{11}B, следовательно, отношение $^{11}B/^{10}B$ будет отличаться для объектов различного географического происхождения.

Основными методами определения изотопов стронция, свинца и бора являются масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с термической ионизацией. В случае квадрупольных масс-спектрометров определение стронция осложнено изобарическими интерференциями, т.к. изотопы рубидия и стронция имеют одинаковую атомную массу – 87. Данную проблему решают путем применения предварительного хроматографического отделения рубидия [90].

Изотопные отношения легких элементов (H, C, O) также применяют для установления географической подлинности вин, т.к. вариации их распространенности находятся в зависимости от региона выращивания винограда и условий его возделывания (количества солнечных дней, водного и температурного режимов и др.) [94–96].

1.3.2.3 Установление региональной принадлежности вин на основе спектроскопических исследований

Один из способов установления региональной принадлежности основан на получении и анализе ИК-спектров [23]. Данный подход базируется на том, что каждая функциональная группа молекулы имеет уникальную вибрационную частоту в инфракрасной области, на основании чего она может быть идентифицирована [97]. ИК-часть электромагнитного спектра делится на три области, названные по их отношению к видимой части спектра: ближнюю, среднюю и дальнюю. Средний ИК-диапазон (4000–400 $см^{-1}$) традиционно используется для изучения фундаментальных колебаний и связанных с ними вращательно-колебательными структурами, в то время как высокая энергия в ближней ИК-области (12500–4000 $см^{-1}$) может возбуждать обертон или гармонические колебания [98]. В случае совместного рассмотрения всех функциональных групп, присутствующих в образце, получаются уникальные молекулярные «отпечатки пальцев», которые могут быть использованы для подтверждения подлинности исследуемого объекта [23, 99]. Однако, с помощью визуального осмотра спектров невозможно различить подлинную и фальсифицированную продукцию, поэтому для интерпретации полученных спектров используют многомерные методы анализа данных, такие как метод главных компонент, дискриминантный анализ, метод формального независимого моделирования аналогов классов (SIMCA).

К примеру, авторами [100] была исследована возможность установления региональной принадлежности вин «Совиньон Блан» из Австралии и Новой Зеландии путем многомерного анализа спектров, полученных в ближней и средней ИК-, УФ- и видимой областях. В качестве методов хемометрической обработки данных использовали метод главных компонент, метод формального независимого моделирования аналогов классов и дискриминантный анализ с помощью регрессии на латентные структуры, при этом получили правильную классификацию 86% вин из Новой Зеландии и 73, 86 и 93% австралийских вин с использованием ближней ИК-области, средней ИК-области и в случае их объединения соответственно. При применении статистических методов обработки данных (метода главных компонент, дискриминантного анализа с помощью регрессии на латентные структуры и пошагового дискриминантного анализа) к спектрам вин «Рислинг», полученных в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, удалось успешно классифицировать вина, произведенные в Австралии, Новой Зеландии, Франции и Германии [101]. В случае вин «Темпранильо», произведенных в Австралии и Испании, на основании спектров, полученных в видимой и ближней инфракрасной областях с помощью применения линейного дискриминантного анализа и дискриминантного анализа с регрессией на латентные структуры, удалось достигнуть степени дискриминации свыше 70% в зависимости от региона производства [102].

1.3.2.4 Установление региональной принадлежности вин по их минеральному составу

Информация об элементном составе вин, представляющая большой интерес для характеристики образцов с позиции безопасности, может быть полезна также для контроля технологического процесса, а в сочетании с хемометрическими методами обработки данных позволяет осуществлять идентификацию происхождения вин (табл. 3) [99, 103]. Первые успешные попытки использовать многоэлементной анализ для классификации вин относительно региона или страны происхождения датированы еще 1979 г. [14]

Таблица 3 – Основные способы идентификации вин по региональной принадлежности

Объект	Место происхож-дения	Определяемые характеристики	Метод анализа	Метод обработки данных (классификация, %)	Критерии подлинности	Идентификационный признак	Лите-ратура
1	2	3	4	5	6	7	8
Вина (красные)	Галисия (Испания)	Na, K, Ca, Mg, Mn, Li	КЭ	КА, МГК, ДА (93%), KNN (94%), SIMCA (79%)	Na, K, Ca, Mg, Mn, Li	регион	[104]
Вина (красные)	Италия	Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Rb, Zn, Ag, Ba, Cd, Ga, I, Li, Sc, Th, Ti, Tl, V, Zr, Eu, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb, Be, Bi, Cu, Ge, Mo, Pb, Sb, Si, Sn, U, W	ААС, ИСП-МС	дисперсионный анализ, ДА, КА	Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Rb, Zn, Ag, Ba, Cd, Ga, I, Li, Sc, Th, Ti, Tl, V, Zr, Eu, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb	регион	[105]
Вина (красные)	Канарские острова (Испания)	K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Sr, Li, Rb	ААС, АЭС	МГК, ДА (94%),	Li, Sr, Mg, Mn, Ca, K, Fe, Zn	регион	[106]
				ИНС (95%)	Li, Sr, Mg, Mn		
Вина (красные)	Испания	As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V, Al, B, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Zn	ИСП-АЭС	МГК, ДА (97%)	As, Cd, Cu, Pb, Li, Sr	регион	[107]
Вина (сладкие)	Канарские острова (Испания)	Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu	ААС	дисперсионный анализ, линейный корреляционный анализ, МГК, КА, ДА (100%)	Na, K, Ca, Mg, Cu	регион	[74]
Вина (сухие и сладкие)	Канарские острова (Испания)	K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Sr, Li, Rb	ААС, АЭС	КА, ДА (100%)	K, Na, Mn, Sr	регион	[108]
				SIMCA (100%)	Sr, Zn, Li, Rb		

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Вина (белые и красные)	Хорватия	Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn, U, Sn, Sb, Ga	ИСП-МС	дисперсионный анализ, МГК, КА, ДА (регион – 100%, сорт – 96%)	Al, As, Be, Li, Sr, Ti, Tl	регион	[109]
Вина (белые)	Германия	Li, B, Mg, Ca, V, Mn, Co, Fe, Zn, Rb, Sr, Cs, Pb	ИСП-МС	ДА (83%)	Li, B, Mg, Fe, Zn, Sr, Cs, Pb	регион	[110]
				дерево решений (84%)	Li, Zn, Mg, Sr		
Вина (красные)	Бразилия	Cu, Li, Rb, Na, K, Mn, Co, Ca, Sr, Be	ААС, ИСП-АЭС	МГК, КА	K, Mn, Rb, Sr	регион	[111]
Вина (красные)	Испания	Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sr, Zn, Ca, K, Na, Mg, Ni, Pb	ЭТААС, ИСП-АЭС	ДА (90%), вероятностные нейронные сети (95%)	Zn, Ba, Pb, Na, Mg, Al (ДА)	регион	[112]
Вина (белые и красные)	Португалия	Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Zn	ИСП-МС	дисперсионный анализ, МГК, ДА (регион 98%)	B, Ba, Mg, Mn, P, Zn	тип вина (белое, красное); регион	[113]
Вина (красные)	Южная Америка (Аргентина, Бразилия, Чили и Уругвай)	Al, Ag, As, Ba, Be,Bi, Ca, Cd, Ce, Co,Cr, Cu, Dy, Er, Eu,Fe, Gd, Ho, K, La,Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sn, Se, Sm, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Yb, Zn	ИСП-МС, ИСП-АЭС	МГК, КА, ДА (100%)	Li, Mg, Rb, Tl, U	регион	[114]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Вина (красные)	Валенсия (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	ИСП-АЭС	КА, МГК, деревья классификации и регрессии (96%), ДА (100%)	Li, Mg, Ho, Fe, Sm	регион	[115]
Почва, вина (белые и красные)	Румыния	Cr, Ni, Rb, Sr, Ag, Zn, Mn, Cu, Co, V, Pb, Be	ИСП-МС	корреляционный анализ, МГК	Mn, Cr, Sr, Ag, Co	регион	[116]
Вина (молодые и выдер-жанные)	Испания	Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Na, K, Al, Sr	ААС, АЭС	МГК, КА, ДА (регион – 98%; возраст – 94%)	возраст – Mg, K, Sr, Zn, Mn; регион – Mg, Fe, Mn, Zn, Na	возраст, регион	[68]
Вина (белые и красные)	Южная Африка	Li, B, Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Nd, W, Tl, Pb, U	ИСП-МС	дисперсионный анализ, МГК, ДА (100%)	Al, Mn, Rb, Ba, W, Tl	регион	[117]
Вина (красные)	Испания	Li, Na, K, Rb, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, летучие и фенольные соединения	ААС, АЭС, ГХ, ВЭЖХ	КА, МГК, ДА (100%), KNN (98%), SIMCA (83%)	Li, Rb, Fe, эпикатехин, делфинидин	регион	[118]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Вина (красные)	Бразилия	$^{13}C/^{12}C$; $^{18}O/^{16}O$, Mg, Mn, Ca, Rb, Li	ААС, АЭС, масс-спектрометрия изотопных отношений	дисперсионный анализ, ДА (80 %)	$^{18}O/^{16}O$, Mg, Rb	регион	[119]
Вина	Италия, Словения	зольность, винная, лимонная, янтарная кислоты; Al, B, Ba, Cu, Fe, Mn, Zn; 1H	эксклюзионная ВЭЖХ, ИСП-АЭС, ЯМР-спектроскопия	дисперсионный анализ, МГК, КА, ДА (100%)	^{1}H	регион	[120]
Вина (красные)	Бразилия	$^{13}C/^{12}C$, $^{8}O/^{16}O$ Mg, Mn, Ca, Rb, Li	масс-спектрометрия изотопных отношений, ААС, АЭС	дисперсионный анализ, ДА (76%)	сорт ($^{13}C/^{12}C$, Rb и Li), регион ($^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$)	сорт регион	[96]
Вина (белые и красные), почвы	Россия	Al, Co, Cu, Mn, Ti, Zn, Ba, Rb	ИСП-АЭС	ДА	Al, Co, Cu, Mn, Ti, Zn, Ba, Rb	наименование, регион	[121]
Вина (белые и красные)	Швейцария	$^{2}H/^{1}H$; $^{18}O/^{16}O$, 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 (d20).	ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия изотопных отношений, ИСП-АЭС, ИСП-МС, ИК-Фурье спектроскопия	ДА, дисперсионный анализ	все переменные	регион	[122]

Содержание металлов в винах, произведенных в разных винодельческих регионах, достаточно сильно различается между собой (табл. 4), что позволяет реализовать по этому признаку идентификацию вин по региональной принадлежности.

Таблица 4 – Содержание некоторых металлов в винах на примере ряда стран [123]

Элемент	Содержание элементов, мг/дм^3				
	Чехия	Франция	Германия	Италия	Испания
K	553 – 3056	265 – 426	480 – 1860	–	338 – 2032
Na	2,0 – 110	7,7 – 14,6	6 – 25	–	3,5 – 300
Ca	40 – 210	65 – 161	58 – 200	88 – 151	12 – 241
Mg	7,8 – 138	55 – 96	56 – 105	53 – 60	50 – 236
Al	–	0,56 – 1,27	–	–	0,57 – 14,3
Cu	–	< ПО – 0,48	0,02 – 0,71	–	< ПО – 3,1
Fe	0,9 – 5,2	0,81 – 2,51	0,4 – 4,2	–	0,4 – 17,4
Mn	0,28 – 3,26	0,63 – 0,96	0,5 – 1,3	–	0,1 – 5,5
Rb	0,56 – 1,20	0,64 – 0,72	0,2 – 2,9	0,50 – 9,90	0,1 – 5,3
Sr	0,34 – 0,53	0,22 – 0,47	0,12 – 1,28	0,40 – 1,16	0,28 – 1,50
Zn	–	0,44 – 0,74	0,3 – 1,5	–	< ПО – 4,63
Ba	0,09 – 0,12	0,025 – 0,24	0,04 – 0,26	0,07 – 0,14	0,01 – 0,35
Cd	–	< ПО – 0,0002	–	–	< ПО – 0,019
Co	< ПО – 0,018	0,004 – 0,011	0,004 – 0,005	0,003 – 0,006	< ПО – 0,040
Cr	0,032 – 0,037	0,030 – 0,057	0,022 – 0,078	0,023 – 0,034	0,025 – 0,029
Li	0,015 – 0,052	0,008 – 0,036	0,005 – 0,043	–	0,002 – 0,13
Ni	–	< ПО – 0,052	–	–	0,005 – 0,079
Pb	–	0,006 – 0,023	–	–	0,001 – 0,043
V	0,020 – 0,054	0,06 – 0,23	0,01 – 0,14	–	0,026 – 0,043

На минеральный состав вин оказывают влияние различные факторы, поэтому для целей идентификации должны быть выбраны элементы, которые в наименьшей степени зависимы от внешних воздействий. В качестве таковых наиболее часто используют: Sr, Mn, Mg, Li, Co, Rb, B, Cs, Zn, Al, Ba, Si, Pb и Ca [124].

Металлы в винах содержатся в широких диапазонах концентраций: макроэлементы (Ca, K, Na, и Mg) присутствуют в количествах от 10 до 1000 мг/дм^3, минорные элементы (Al, Fe, Cu, Mn, Rb, Sr и Zn) – в пределах 0,1–10 мг/дм^3 и микроэлементы (Ba, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, V и др.) – в диапазоне 0,1–1000 мкг/дм^3) [123]. Исходя из этого, методы их определения должны быть выбраны в соответствии с задачами исследования и концентрацией компонентов, представляющих интерес.

Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендован МОВВ [24] в качестве основного метода определения содержания элементов в винах. Этот метод нашел широкое применение при определении макроэлементов и некоторых микроэлементов (Cu, Fe, Mn, Zn) в данном виде продукции в пламени ацетилен-воздух [106]. Снижения пределов обнаружения добиваются путем применения альтернативной системы ввода пробы, так при использовании термораспыления становится возможным определение в винах и виноградных соках Cu, Pb, Cd, присутствующих на уровне мкг/дм^3 [125]. При измерении концентрации некоторых металлов могут возникнуть трудности, вызванные присутствием высокого содержания калия (300–1500 мг/дм^3) и фосфатов (300–800 мг/дм^3 в пересчете на PO_4^{2-}) [126], данные проблемы решают путем использования калибровочных растворов, содержащих калий и добавлением к пробе хлорида лантана соответственно [127].

Метод ЭТААС позволяет определять широкий круг элементов, присутствующих в низких концентрациях, поэтому он часто используется для контроля качества вин [128]. При определении металлов в образцах анализ сильно осложнен неспецифическим поглощением фона. Для снижения подобного рода влияний используют дейтериевую коррекцию фона или эффект Зеемана. Лучших аналитических характеристик для определения содержания элементов добиваются путем выбора подходящего способа калибровки, оптимизации параметров графитовой печи, а также с помощью различных химических модификаторов, используемых для термической стабилизации аналитов и позволяющих снизить влияние матричных компонентов: (Pd [129], $Pd(NO_3)_2$ [130], $Pd(NO_3)_2$+$Mg(NO_3)_2$ [131], $NH_4H_2PO_4$ [132] и $NH_4H_2PO_4$+$Mg(NO_3)_2$ [131, 133]).

Для определения некоторых элементов (Pb, Te, Sn, As, Bi) применяют метод атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов, позволяющий значительно снизить их пределы обнаружения и сократить продолжительность анализа по сравнению с методом абсорбции с электротермической атомизацией [134].

В настоящее время наибольшее предпочтение отдается методам, позволяющим осуществлять одновременную многоэлементную количественную оценку образца в широком диапазоне концентраций аналитов, наиболее подходящими методами для этих целей являются атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [135]. Так, например, методом ИСП-АЭС были определены Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn, Se, Sr и даже некоторые редкоземельные элементы в винах, произведенных в различных странах [112, 115, 136]. С целью снижения матричных помех и пределов обнаружения элементов было предложено использовать различные системы ввода образца альтернативные традиционным, такие как микроволновая система распыления [137], ультразвуковой распылитель, совмещенный с проточно-инжекционной системой [138]. В случае необходимости определения элементов, присутствующих в следовых количествах, используют масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Применение данного метода анализа [139] позволяет охватить практически всю таблицу Менделеева: легкие и тяжелые элементы, редкоземельные элементы и даже лантаноиды. Так, были проведены исследования вин на предмет содержания в них 14 редкоземельных элементов [21], 56 элементов [140] и 72 элементов [141]. Возможность работы масс-спектрометрического оборудования в полуколичественном режиме позволяет сократить продолжительность анализа при незначительной потере точности (порядка 20%) [142].

Для установления элементного состава вин методами атомной спектроскопии практически всегда необходима стадия подготовки их к анализу. В качестве способов пробоподготовки наиболее широко используют разбавление образца водой, сухую и мокрую минерализацию, СВЧ-кислотную минерализацию, ультрафиолетовую обработку. Такой поход как разбавление вина водой (коэффициент разбавления от 1:1 до 1:1000 об/об) достаточно широко используется исследователями и позволяет снизить влияние матричных компонентов (органических и неорганических) на аналитический сигнал определяемых элементов, а также значительно упростить эту стадию анализа и сократить ее продолжительность. Соответствующий коэффициент разбавления зависит от концентрации определяемого элемента в образце, от используемого метода анализа и его чувствительности. Так, при атомно-абсорбционном определении Na, вино разбавляли водой 1:50, Mg – 1:100, Ca – 1:50, а K – 1:1000 [105], при масс-спектрометрическом определении используют разбавление 1:1 [143], 1:5 [140], 1:3 и 1:1000 [124]. В некоторых случаях для разбавления вин применяют растворы азотной и соляной кислот [131].

Различные методы разложения вин также нашли широкое применение при установлении минерального состава, т.к. позволяют сократить влияние органических компонентов матрицы на определяемые элементы. Способ мокрой минерализации заключается в нагревании образца с HNO_3 [144] и в сочетании с другими реагентами H_2O_2 [145], H_2O_2 и H_2SO_4 [136], $HClO_4$ [146]. Интенсификацию пробоподготовки проводят путем использования системы микроволнового разложения проб [115, 147], воздействия УФ-облучения [148]. Способ сухой минерализации основан на разложении органической составляющей образца при длительном нагревании в муфельной печи [112, 149]. Еще одним методом подготовки проб вин к анализу является способ дезалколизации, который заключается в длительном нагревании проб (порядка 12 ч) при 50–80°С, необходимом для удаления летучих компонентов [150–152]. Основными недостатками вышеперечисленных способов подготовки проб к анализу являются: большое количество необходимых реагентов; их трудоемкость и длительность; возможность потери легколетучих элементов; загрязнение пробы, используемыми реагентами [135]. I.M. Moreno и соавт. [153] сравнили несколько способов подготовки вин (сухое озоление, мокрое озоление и удаление спирта путем выпаривания) к анализу методом ИСП-ОЭС для определения содержания Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr и Zn. Были получены сходимые результаты при использовании всех трех способов, но в качестве наиболее приемлемого назван способ сухого озоления. При определении Ca и Fe методом атомно-абсорбционной спектроскопии в качестве наиболее подходящего метода пробоподготовки авторы рекомендуют использовать мокрую минерализацию смесью азотной и хлорной кислот и азотной и серной кислот соответственно [151, 152]. При многоэлементном анализе (Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Y, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb и Bi) вин рекомендован способ микроволнового разложения проб [154]. В случае атомно-эмиссионного многоэлементного анализа вин предложено в качестве способа пробоподготовки использовать разбавление образца в 15–20 раз [155].

В некоторых работах вина анализируют без какой-либо предварительной подготовки, а для снижения различных влияний применяют моделирование матрицы, используя в качестве калибровочных растворов растворы с добавкой этанола, т.к. содержание этого компонента, по мнению многих исследователей, значимо влияет на определение элементов с помощью методов на основе индуктивно-связанной плазмы [127, 156].

1.3.2.4.1 Примеры исследования региональной принадлежности вин на основе их минерального состава

Установление подлинности белых вин, произведенных в четырех немецких винодельческих регионах, основано на определении содержания некоторых макро- и микроэлементов, а также элементов, присутствующих в следовых количествах [110]. В этом исследовании были проанализированы 127 образцов белых вин 2000 г. урожая, имеющих сертификат о происхождении товара. Концентрацию 13 элементов (Li, B, Mg, Ca, V, Mn, Co, Fe, Zn, Rb, Sr, Cs и Pb) определяли в разбавленных 1:20 образцах с помощью магнитно-секторного масс-спектрометра. В качестве методов статистической обработки данных выступали дискриминантный метод анализ (ДА) и деревья классификации. ДА позволил разделить четыре исследуемые области с точностью 83% при использовании только восьми переменных (Li, B, Mg, Fe, Zn, Sr, Cs и Pb) и возможностью прогнозирования классификации новых образцов – 76%. Посредством применения дерева решений была достигнута классификация 84% при использовании четырех элементов: Li, Zn, Mg и Sr. Для этого метода возможность прогнозирования идентификации неизвестных образцов составила 74%. Для классификации новых образцов вин из этих областей немецких винодельческих производств авторами рекомендуется использовать дерево решений, т.к. надежность модели, полученной с применением дискриминантного метода анализа, недостаточно высока.

В 120 образцах красных вин, произведенных в 2000–2002 гг. в трех винодельческих регионах Италии, было определено содержание 61 элемента (макро-, микроэлементы и лантаниды). Полученные результаты показали, что на основании элементного анализа возможно дифференцировать вина в соответствии с регионом, даже если содержание элементов не зависит от года изготовления вина. Канонический анализ переменных выявил

29 элементов, из которых 9 макроэлементов (Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Rb, Zn), 12 микроэлементов (Ag, Ba, Cd, Ga, I, Li, Sc, Th, Ti, Tl, V, Zr) и 8 лантанидов (Eu, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb) могут быть использованы для оценки подлинности вин из исследованных регионов [105]. В другом исследовании, посвященном винам, произведенным в Италии, было рассмотрено шестьдесят восемь образцов красных вин на предмет содержания в них пятидесяти шести элементов, присутствующих в следовых количествах. С помощью хемометрических методов обработки данных (метод главных компонент и дискриминантный метод анализ) были определены наиболее значимые элементы (Si, Mg, Ti, Mn и Mo) для установления географической принадлежности исследованных образцов. По мнению авторов, концентрация выбранных металлов в основном зависит от минеральных свойств почвы и/или способности поглощать питательные элементы виноградной лозой [141].

При масс-спектрометрическом определении элементов в винах из Португалии авторами выявлено значимое различие между минеральным составом белых и красных вин. Содержание таких элементов, как B, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Ni и Sr, как правило, выше в красных винах, а Al, Ca и Na – в белых. Кроме того, с помощью дискриминантного и факторного методов анализа удалось классифицировать образцы в соответствии с местом производства продукции [113].

К сожалению, в России проводилось только несколько исследований, посвященных установлению региональной принадлежности вин на основании их минерального состава. Так, Кауновой А. и соавторами [121] при изучении красных и белых вин, произведенных в Краснодарском крае, методом ИСП-АЭС с привлечением дискриминантного анализа и метода главных компонент было показано, что наиболее значимыми элементами для установления региональной принадлежности являются: Al, Co, Cu, Mn, Ti, Zn, Ba, Rb

Для установления региональной принадлежности вин необходимо изучение взаимосвязи между элементным составом вин, винограда и почв, соответствующих региону выращивания винограда. Для этого получают информацию о содержании различных форм элементов в почвах: валовое содержание, кислоторастворимые и подвижные формы. Для извлечения подвижных форм нашли применение разнообразные химические соединения, извлекающие из почв долю элементов доступных для растений [157–159]. В качестве экстрагентов достаточно часто используют: ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8; разбавленные растворы кислот (HC1, HNO_3), раствор ЭДТА; смесь растворов ДТПА + $CaC1_2$ + ТЕА, растворы солей ($CaCl_2$, $NaNO_3$, KCl), экстрагент Мелиха 3. По отношению к металлам они значительно различаются по своей экстрагирующей способности. В частности, 1 н раствор HC1 извлекает тяжелых металлов в несколько раз больше, чем ацетатно-аммонийный буфер, что, по мнению Ильина В.Б. [160], может быть связано с тем, что растворы сильных кислот (1 н HC1 и 1 н HNO3) помимо непосредственно усвояемой растениями формы за счет большей химической активности извлекают тяжелые металлы еще и из «ближнего резерва».

Основными способами подготовки проб винограда и виноградного сока к анализу являются способы сухой и мокрой минерализации с возможностью интенсификации процесса при наложении микроволнового поля. К примеру, способом мокрой минерализации были разложены виноградный сок, ягоды, а также их отдельные части (кожица и косточки) [10]. В некоторых работах предложен прямой анализ виноградного сока при его разбавлении водой 1:1 в присутствии азотной кислоты [12, 161–163], однако определение элементов в этих растворах может быть осложнено различными мешающими влияниями, например, при масс-спектрометрическом анализе могут наблюдаться полиатомные интерференции, возникающие в результате неполного разложения сахаров, содержащихся в соке [164].

При исследовании взаимосвязи между содержанием подвижных форм элементов в почвах, полученных при проведении экстракции раствором Мелиха 3, и минеральным составом вин по содержанию Mg обнаружена статистически значимая зависимость в объектах исследования. Авторами высказано предположение об аналогичном пути поступления других литофильных элементов (K, Mn, Cs, Cr, Ba, Sr) в вино [165]. Другими исследователями [12] при изучении почв использовали псевдо-общее содержание металлов, извлекаемых «царской водкой» и подвижные формы, полученные путем экстрагирования ДТПА + $CaCl_2$ + TEA. Статистически значимые коэффициенты корреляции в системе почва–вино были выявлены для содержания K и Mg. При изучении вин Канады была получена значимая корреляция между многоэлементным составом почв (валовым содержанием элементов) и вин [162].

Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Проведенный анализ литературных данных показывает, что проблема качества вин представляет несомненный теоретический и, особенно, практический интерес у исследователей многих стран. Установление подлинности напитка является достаточно сложной задачей, обусловленной многокомпонентным составом исследуемого объекта, а также широким распространением различных видов фальсификации вин, таких как применение красителей, ароматизаторов, стабилизаторов цвета и вкуса, разбавление вин водой и более дешевым сырьем, а также информационная фальсификация.

Действующие в России национальные стандарты в определенной степени гармонизированы с директивами Международной организации винограда и вина (МОВВ). Базовым ориентиром при установлении физико-химических показателей вин в России являются национальные стандарты ГОСТ Р 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» [26], которые устанавливают содержание спирта, сахара, диоксида серы, титруемых и летучих кислот, токсичных элементов и радионуклидов, приведенного экстракта, лимонной кислоты. Регламентируемые этими ГОСТ испытания направлены, в основном, на контроль безопасности и позволяют установить соответствие продукции своей товарной группе, но не в полной мере дают представления о ее подлинности.

В последнее время проблема подлинности вин вызывает все больший интерес у потребителей алкогольных напитков, особенно вин с контролируемой сортовой и региональной принадлежностью. Система производства винодельческой продукции с защищенным географическим указанием основывается на тесной связи географического местонахождения виноградника (почва, климат, рельеф), сортового состава и особенностей 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 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. Некоторыми исследователями [162] получена значимая корреляция между многоэлементным составом вин и соответствующим виноградным соком, а также вином и почвой. В работах других авторов в качестве наиболее значимых переменных для установления связи между почвой и вином указаны K и Mg [12] или только Mg [165, 166].

Сложность подтверждения аутентичности винодельческой продукции обусловлена отсутствием объективных и надежных критериев идентификации, позволяющих с высокой степенью вероятности подтверждать их соответствие типу, сорту, марке, сроку выдержки, а также определенному месту происхождения. Сочетание информации о физико-химических показателях вин со статистическими методами обработки данных позволяет осуществить поиск взаимосвязей между изучаемыми переменными, оценить вклад каждой из них в идентификационную мощность статистической модели и выявить критерии качества, подлинности и региональной принадлежности вин. Применение статистических методов позволяет сформировать множество исследуемых объектов и признаков на однородные группы (кластеры), установить статистическую взаимосвязь двух или более параметров физико-химических величин и определить элементы-идентификаторы, которые позволяют идентифицировать вина по их региональной принадлежности, что дает возможность установить качество и подлинность вина.

Целью настоящей диссертационной работы являлось изучение и разработка подходов по оценке качества и региональной принадлежности виноградных вин на основе многоэлементного анализа, позволяющего с высокой степенью вероятности подтверждать их соответствие заявленным показателям.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ достоинств и недостатков некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин.

2. Исследование условий подготовки к анализу образцов почв, ягод винограда и оценка возможности их применения для определения элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

3. Изучение особенностей определения металлов в образцах почв и винограда методом ИСП-АЭС.

4. Изучение взаимосвязи между минеральным составом винограда и почв, соответствующих территориям его возделывания (на примере продукции и почв хозяйств Анапского и Темрюкского районов Краснодарского края).

5. Поиск критерия региональной и сортовой принадлежности некоторых сортов белых и красных вин на основе их многоэлементного состава и разработка схем их идентификации (на примере вин Краснодарского края).

6. Апробация схемы идентификации географической и сортовой принадлежности вин.

2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

С учетом проведенного анализа литературных данных для выработки некоторых подходов по оценке качества, подлинности вин ряд образцов был исследован на соответствие стандартизированным и некоторым другим показателям, характеризующим качество данного вида напитка.

Для установления качества и региональной принадлежности вин были проведены исследования элементного состава образцов почв, винограда и вин и рассмотрена взаимосвязь между содержаниями элементов в почвах и винограде.

2.1 Объекты исследования и методы анализа

В качестве объектов исследования выступали образцы почв и винограда, отобранные на территории двух винодельческих предприятий Анапского и Темрюкского районов, а также образцы красных и белых сухих, белых полусладких вин, произведенные в Краснодарском крае. Исследуемые вина были получены непосредственно от производителей или приобретены в торговой сети. Все образцы вин являлись сортовыми, изготовленными из винограда сортов: Мерло, Каберне Совиньон, Шардоне и Мускат, Рислинг. Для апробации моделей дискриминации использованы сортовые вина наименований: «Каберне», «Мерло», «Шардоне», «Рислинг» и «Мускат», изготовленные в рассматриваемых географических зонах; вина этих же наименований, произведенные в Ростовской области; Чили и Испании, а также купажные вина, произведенные в Краснодарском крае.

Образцы вин были проанализированы на соответствие стандартизированным показателям по методикам [167–172].

Содержание лимонной кислоты устанавливали с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-104Т» (ООО «ЛЮМЭКС») по ГОСТ Р 52841-2007 [173]. Зольность и щелочность в исследуемых образцах вин определяли по ГОСТ Р 53954-2010 [174], а содержание фенольных соединений в винах устанавливали спектрофотометрически [24].

Спектральные характеристики вин (характеризующий оттенок) в УФ- и видимом диапазоне изучали на спектрофотометре SHIMADZU UV-2401 PC как отношение интенсивности поглощения при длине волны 420 нм к интенсивности поглощения при 520 нм [39].

Пробы почв и винограда были отобраны с полей хозяйств ООО АПФ «Фанагория», ЗАО АФ «Кавказ» в разные периоды развития виноградного куста (июль и октябрь) в период с 2013 по 2014 гг. Образцы почв перед анализом высушили до постоянной массы.

Для подготовки образцов ягод винограда к анализу методом ИСП-АЭС была применена автоклавная СВЧ-кислотная минерализация с использованием системы Ethos 1 (Milestone).

Атомно-эмиссионный анализ испытуемых образцов почв, винограда и вин на содержание микро- и макроэлементов проводился с использованием спектрометра iCAP-6500 Thermo Scientific (США).

Полученные данные по многоэлементному составу исследованных образцов были обработаны в среде пакета STATISTICA 10.

2.1.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование

В работе использованы следующие реактивы и оборудование:

– атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 (Thermo Scientific, USA);

– система микроволновой подготовки проб Ethos 1 (Milestone, Италия);

– спектрофотометр «Leki SS2107» («MEDIORA OY», Финляндия);

– спектрофотометр UV-2401 (Shimadzu, Япония);

– система капиллярного электрофореза «Капель-104РТ» (НПФ «Люмекс», Россия);

– иономер «Эксперт-001»;

– электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10601, ГОСТ 22261-94;

– весы лабораторные ВЛР–200 2 класса точности ТУ 25-06-1131–75;

– шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2 5,5.2,5/2М-М01, ТУ 16-531-099;

– дозатор 100–1000 мкл, производство «BIOHIT»;

– 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^3, ГОСТ 23932-90;

– вода для лабораторного анализа, ГОСТ 52501-2005;

– аргон повышенной чистоты, ГОСТ Р 10157-79;

– 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;

– калий двухромовокислый х.ч., ГОСТ 4220-75;

– калий фосфорнокислый однозамещенный х.ч., ГОСТ 4198-75;

– калий-натрий виннокислый 4-водный ч.д.а., ГОСТ 5845-79;

– медь (II) сернокислая 5-водная х.ч., ГОСТ 4165-78;

– натрия гидроокись х.ч., ГОСТ 4328-77;

– натрий тетраборнокислый (бура) 10-водный х.ч., ГОСТ 4199-76;

– аммиак водный ос.ч., ГОСТ 24147-80;

– водорода перекись, ГОСТ 177-88;

– свинца окись ч.д.а., ТУ 6-09-5382-88;

– свинец (II) уксуснокислый 3-водный х.ч., ГОСТ 1027-67;

– сахароза х.ч., ГОСТ 5833-75;

– соль динатриевая этилендиамин – N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) х.ч., ГОСТ 10652-73;

– фенолфталеин, ТУ 6-09-5360-87;

– бромтимоловый синий ч.д.а., ТУ 6-09-2086-77;

– барий сернокислый ч.д.а., по ГОСТ 3158-75;

– крахмал растворимый ч.д.а., по ГОСТ 10163-73;

– СО состава раствора ионов алюминия ГСО 7927-2001;

– СО состава раствора ионов мышьяка ГСО 7344-96;

– СО состава раствора ионов бария ГСО 7760-2000;

– СО состава раствора ионов кальция ГСО 7772-2000;

– СО состава раствора ионов кадмия ГСО 6690-93;

– СО состава раствора ионов кобальта ГСО 8089-94;

– СО состава раствора ионов хрома ГСО 7834-2000;

– СО состава раствора ионов меди ГСО 7764-2000;

– СО состава раствора ионов железа ГСО 7835-2000;

– СО состава раствора ионов ртути ГСО 7343-96;

– СО состава раствора ионов калия ГСО 8092-94;

– СО состава раствора ионов лития ГСО 7780-2000;

– СО состава раствора ионов магния ГСО 7767-2000;

– СО состава раствора ионов марганца ГСО 7875-2000;

– СО состава раствора ионов молибдена ГСО 7768-2000;

– СО состава раствора ионов натрия ГСО 7775-2000;

– СО состава раствора ионов никеля ГСО 7785-2000;

– СО состава раствора ионов свинца ГСО 7778-2000;

– СО состава раствора ионов рубидия ГСО 7034-95;

– СО состава раствора ионов стронция ГСО 7145-95;

– СО состава раствора ионов титана ГСО 7205-95;

– СО состава раствора ионов ванадия ГСО 7774-2000;

– СО состава раствора ионов цинка ГСО 8053-94;

– многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-A (ICP-MS Multi elements Standard Cat. No ICP-MS-68A-A, производство High-Purity Standards, США) содержащий 10 мг/дм^3 Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co,Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn;

– многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-B (ICP-MS Multi elements Standard B Cat. No ICP-MS-68A-B, производство High-Purity Standards, США) содержащий 10 мг/дм^3 Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr;

– многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-C (ICP-MS Multi elements Standard B Cat. No ICP-MS-68A-C, производство High-Purity Standards, США) содержащий 10 мг/дм^3 Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru.

2.1.2 Приготовление рабочих растворов

2.1.2.1 Приготовление растворов для оценки подходов к установлению качества вин

- раствор гидроокиси натрия с концентрацией 1 моль/дм^3 и массовой концентрацией 20 г/100 г см^3. Для приготовления растворов навески массой 4,0 г и 20,0 г поместили в мерные колбы вместимостью 100 см^3 и довели до метки дистиллированной водой;
- растворы Фелинга готовили следующим образом:

первый раствор – навеску сернокислой меди массой 40,00 г растворили в дистиллированной воде, и объем довели до метки в мерной колбе вместимостью 1000 см^3;

второй раствор – навески калия – натрия виннокислого массой 200,0 г и гидроокиси натрия массой 150,0 г растворили в дистиллированной воде, и объем довели до метки в мерной колбе вместимостью 1000 см^3;

- свинец уксуснокислый: навески окиси свинца массой 200,0 г и уксуснокислого свинца массой 600,0 г перемешали и растерли в ступке, смесь перенесли в стакан, добавили 100 см^3 дистиллированной воды и выпарили на водяной бане до получения массы белого или красновато-белого цвета. Полученную массу пересыпали в склянку, добавили 1900 см^3 дистиллированной воды, тщательно перемешали и после отстаивания прозрачную жидкость декантировали в склянку с притертой пробкой;

- калий марганцовокислый, $C_{(1/5\ KMnO_4)}$ = 0,14 моль/дм^3 готовили из стандарт-титра (фиксанала);

- метилоранж, готовили растворением навески массой 0,10 г в 100 см^3 дистиллированной воды;

- раствор гидроокись натрия или калия с концентрацией 4 моль/дм^3 готовили растворением навески массой 16,0 г в 100 см^3 дистиллированной воды;

- раствор трилона Б (динатриевая соль этилендиамин – N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты) с массовой концентрацией 30 г/дм^3 готовили растворением навески массой 9,31 г в 100 см^3 дистиллированной воды;

- раствор йода $C_{(1/2\ J_2)}$ = 0,02 моль/дм^3 готовили ежедневно из раствора с концентрацией $C_{(1/2\ J_2)}$ = 0,1 моль/дм^3, приготовленного из стандарта-титра (фиксанала);

- суспензию сернокислого бария готовили следующим образом: к 20–25 г сернокислого бария добавляли 100 см^3 воды, перемешивали. Перед употреблением суспензию взбалтывали.

2.1.2.2 Приготовление растворов для установления влияния макрокомпонентов на определение микрокомпонентов

Исходные растворы металлов с концентрацией 10 г/дм^3 готовили растворением точных навесок KNO_3, $Ca(NO_3)_2 4\ H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NaNO_3$ в бидистиллированной воде. Рабочие растворы готовили путем разбавления исходных бидистиллированной водой.

2.1.2.3 Приготовление калибровочных растворов для определения металлов в ацетатно-аммонийных вытяжках почв

Промежуточный многоэлементный раствор. В мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 внесли по 0,5 см^3 стандартных растворов Cu, Ni, Pb (С = 200 мг/дм^3) и по 0,1 см^3 стандартных растворов Cd, Co, Cr, Li, Rb, Ti, V (С = 200 мг/дм^3), довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора №5* в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 внесли 1,25 см^3 промежуточного стандартного раствора, по 0,25 см^3 стандартных растворов металлов: Al, Fe, Sr, Zn (С = 200 мг/дм^3) и по 0,5 см^3 стандартных растворов: Ba, Mn, K, Na (С = 200 мг/дм^3) металлов, 1,25 см^3 раствора Са (С = 10 г/дм^3). Раствор довели до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН = 4,8), тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора №4* в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 внесли 1,25 см^3 промежуточного стандартного раствора и по 0,25 см^3 стандартных растворов металлов: Al, Fe, Sr, Zn (С = 200 мг/дм^3), добавили по 0,5 см^3 стандартных растворов металлов: Ba, Mn, K, Na (С = 200 мг/дм^3), 2,5 см^3 раствора Са (С = 10 г/дм^3). Раствор довели до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН = 4,8), тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 3* в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 внесли 3,1 см^3 калибровочного раствора № 5, внесли 1,1 см^3 раствора Са (С = 10 г/дм^3), довели до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН = 4,8), тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 2* в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 внесли 2,5 см^3 калибровочного раствора № 5, добавили 2,4 см^3 раствора Ca (C = 10 г/дм^3), довели до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8), тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 1* в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 внесли 2,5 см^3 калибровочного раствора № 5, добавили 4,9 см^3 раствора Ca (C = 10 г/дм^3), довели до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором (pH = 4,8), тщательно перемешали.

Холостой раствор готовили на основе ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH = 4,8) с добавлением 5,0 см^3 раствора Ca (C = 10 г/дм^3).

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

Для приготовления *калибровочного раствора №5* в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 внесли по 0,5 см^3 стандартных растворов Ca и Mg (C = 200 мг/дм^3), 0,50 см^3 $HNO_{3(конц)}$, раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора №4* в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 внесли по 0,50 см^3 стандартных растворов Ca и Mg (C = 200 мг/дм^3), 1,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 3* в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 внесли 3,1 см^3 калибровочного раствора № 5, 0,45 см^3 $HNO_{3(конц)}$, раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 2* в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 внесли 2,5 см^3 калибровочного раствора № 5, 1,0 см^3

$HNO_{3(конц)}$, раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 1* в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 внесли 2,5 см^3 калибровочного раствора № 5, 2,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление холостого раствора. В колбу вместимостью 100,0 см^3 внесли 2,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

2.1.2.5 Приготовление калибровочных растворов для определения металлов в ягодах винограда после СВЧ-кислотной минерализации

Промежуточный многоэлементный раствор. В мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 внесли по 0,25 см^3 стандартных растворов металлов: Cd, Cr, Li, Co, Pb, V (C = 200 мг/дм^3), по 0,50 см^3 стандартных растворов Ba, Ni (C = 200 мг/дм^3) и 1,25 см^3 стандартного раствора Ti (C = 200 мг/дм^3), довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора №6* в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 внесли 2,5 см^3 промежуточного стандартного раствора, по 0,25 см^3 стандартных растворов металлов: Zn, Rb, Cu, Fe, Mn, Al, Sr (C = 200 мг/дм^3), 0,50 см^3 стандартного раствора Mg (C = 200 мг/дм^3), 1,25 см^3 стандартного раствора Na (C = 200 мг/дм^3), 2,5 см^3 $HNO_{3(конц)}$, добавили 0,50 см^3 раствора K (10 г/дм^3) и 0,25 см^3 раствора Ca (10 г/дм^3). Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 5* в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ внесли объемы растворов элементов ($C = 200$ $мг/дм^3$) аналогичные указанным для приготовления *калибровочного раствора № 6,* добавили 1,0 $см^3$ раствора K (10 $г/дм^3$), 0,50 $см^3$ раствора Ca (10 $г/дм^3$), 5,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 4* в мерную колбу вместимостью 25,0 $см^3$ отобрали 6,25 $см^3$ калибровочного раствора № 6, добавили 1,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$, 0,20 $см^3$ раствора K (10 $г/дм^3$), 0,10 $см^3$ раствора Ca (10 $г/дм^3$). Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 3* в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ внесли 5,0 мл калибровочного раствора № 6, добавили 2,5 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$, 0,45 $см^3$ раствора K (10 $г/дм^3$), 0,23 $см^3$ раствора Ca (10 $г/дм^3$). Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 2* в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ внесли 2,5 $^3см$ калибровочного раствора № 6, добавили 2,5 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$, 0,48 $см^3$ раствора K (10 $г/дм^3$), 0,24 $см^3$ раствора Ca (10 $г/дм^3$). Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 1* в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ внесли 1,0 $см^3$ калибровочного раствора № 6, добавили 5,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$, 1,0 $см^3$ раствора K (10 $г/дм^3$), 0,50 $см^3$ раствора Ca (10 $г/дм^3$). Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление холостого раствора. В колбу вместимостью 100,0 $см^3$ внесли 5,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$, 1,0 $см^3$ раствора K (10 $г/дм^3$), 0,50 $см^3$ раствора Ca (10 $г/дм^3$), довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

2.1.2.6 Приготовление калибровочных растворов для определения макрокомпонентов в ягодах винограда после СВЧ-кислотной минерализации

Для приготовления *калибровочного раствора № 6* в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ отобрали по 2,5 $см^3$ стандартных растворов Са и К (С = 200 мг/$дм^3$), 0,5 $см^3$ стандартного раствора Mg (С = 200 мг/$дм^3$), 1,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 5* в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ внесли объемы растворов элементов (С = 200 мг/$дм^3$) аналогичные указанным для приготовления *калибровочного раствора № 6,* добавили 2,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 4* в мерную колбу вместимостью 25,0 $см^3$ отобрали 6,25 $см^3$ калибровочного раствора № 6, добавили 0,40 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 3* в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ внесли 5,0 мл калибровочного раствора № 6, добавили 0,90 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 2* в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ внесли 2,5 ^{3}см калибровочного раствора № 6, добавили 1,0 $см^3$ $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Для приготовления *калибровочного раствора № 1* в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ внесли 1,0 $см^3$ калибровочного раствора № 6, добавили 2,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$. Раствор довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление холостого раствора. В колбу вместимостью 100,0 см^3 внесли 2,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

2.1.2.7 Приготовление калибровочных растворов для определения металлов в разбавленных образцах вин

Приготовление промежуточного раствора. В мерную колбу объемом 25,0 см^3 добавили по 0,5 см^3 стандартных растворов Al, Zn, Mn, Sr с концентрацией 200 мг/дм^3, по 0,1 см^3 Li, Cr, Co, Cu, Cd, Ba, Pb, Ti, V, Ni, 0,1 см^3 Rb с концентрацией C = 1 г/дм^3, 0,2 см^3 As с концентрацией C = 100 мг/дм^3, и 0,5 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали

Приготовление стандартного раствора № 6. В колбу объемом 25,0 см^3 добавили 6,0 см^3 промежуточного раствора, 0,5 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление стандартного раствора № 5. В колбу объемом 25,0 см^3 добавили по 1,2 см^3 стандартных растворов Na, Mg, K, Ca, Fe с концентрацией 200 мг/дм^3, 1,2 см^3 промежуточного раствора, 0,5 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление стандартного раствора № 4. В колбу объемом 50,0 см^3 добавили по 1,2 см^3 стандартных растворов Na, Mg, K, Ca, Fe с концентрацией, 1,2 см^3 промежуточного раствора, 1,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление стандартного раствора № 3. В колбу объемом 25,0 см^3 добавили 6,25 см^3 стандартного раствора № 5, 0,5 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали

Приготовление стандартного раствора № 2. В колбу объемом 25,0 см^3 добавили 1,25 см^3 раствора №5, 0,5 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешать

Приготовление стандартного раствора № 1. В колбу объемом 50,0 мл добавили 1,5 см^3 раствора № 4, 1,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

Приготовление холостого раствора. В колбу объемом 100,0 см^3 добавили 2,0 см^3 $HNO_{3(конц)}$, довели до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешали.

2.2 Анализ некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин

Для анализа некоторых подходов по оценке качества и подлинности вин были испытаны красные и белые вина производителей Краснодарского края, представленные на рынке алкогольной продукции (табл. 5). Все образцы являлись сортовыми, изготовленными из винограда сорта Каберне Совиньон, Шардоне и Мускат, один из них маркирован как выдержанное вино и пять – как вина географического наименования [175].

Первоначально все вина были проанализированы на соответствие показателям ГОСТ:

Таблица 5 – Исследуемые образцы вин

	Наименование	Производитель	Тип вина	Особые указания	Год сбора урожая
1	Каберне. Шато Тамань Резерв 2011	ООО «Кубань-Вино», Темрюкский район	красное выдержанное сухое	вино географического наименования	2011
2	Каберне. Кубанская Лоза	ООО «Кубанские вина», г. Темрюк	красное сухое	—	2013
3	Каберне. Вина Тамани	ООО «Кубань-Вино», Темрюкский район	красное сухое	—	2012
4	Каберне. Кубанский винодел	ООО КПП «Северское», Северский район	красное сухое	—	2013
5	Каберне	ОАО «Долина», г. Темрюк	красное сухое	—	2013
6	Каберне Тамани	ООО «Кубань-Вино», Темрюкский район	красное сухое	вино географического наименования	2013
7	Каберне-Совиньон Премиум	ООО «Союз-Вино», Крымский район	красное сухое	—	2012
8	Звезда Тамани. Каберне Совиньон	ООО «Кубанские Вина», г. Темрюк	красное сухое	—	2012
9	Гостагай. Каберне Совиньон огненной лисы	ООО «Кубанские Вина», г. Темрюк	красное сухое	—	2012
10	Каберне Совиньон	ЗАО АФ «Кавказ», г-к Анапа	красное сухое	—	2012
11	Шардоне Фанагории. Номерной резерв	ОАО АПФ «Фанагория», Темрюкский район	белое сухое	вино географического наименования	2012
12	Шардоне Тамани	ООО «Кубань-Вино», Темрюкский район	белое сухое	вино географического наименования	2012
13	Мускат Кубани Бархатный	ООО «ТВК-Кубань», Темрюкский район	белое полусладкое	—	2012
14	Виноградный Рай. Мускатное	ООО «Торговый дом "Виктория"», г. Майкоп	белое полусладкое	—	2013
15	Шардоне. Звезда Тамани	ООО «Кубанские Вина», г. Темрюк	белое сухое	—	2012
16	Шардоне Мысхако	ЗАО Агрофирма «Мысхако», г. Новороссийск	белое сухое	вино географического наименования	2012

– массовая концентрация сахаров, титруемых и летучих кислот, общего диоксида серы (определяли титриметрическим методом [167–169, 171]);

– объемная доля этилового спирта (определяли пикнометрическим методом в дистилляте после предварительной перегонки [172]);

– массовая концентрация приведенного экстракта пикнометрическим методом [170];

– массовая концентрация лимонной кислоты в образцах была определена методом капиллярного электрофореза при предварительном разбавлении продуктов в 39 раз [173].

Полученные нами результаты (табл. 6) подтверждают требуемое российским стандартом качество всей изучаемой продукции.

Содержание спирта в красных винах составило от 12,2 до 13,6 об. %, что говорит о достаточно высокой сахаристости винограда, используемого для производства напитка. Можно отметить достаточно ровные показатели по содержанию титруемых кислот и сахара в сухих винах и заметные различия в значениях концентрации приведенного экстракта в исследуемых образцах, причем в четырех образцах (№№ 5, 11, 15 и 16) получены значения, близкие к нижнему пределу.

Известно, что для улучшения экстрактивности многие недобросовестные производители добавляют глицерин в вина. В связи с этим для оценки качества вин часто используют данные о его концентрации в продукте и/или соотношение количества глицерина и спирта (этанола, пропандиола, бутандиола) [35, 48, 49]. С другой стороны, подлинность вина можно установить на основе показателей зольности и щелочности, характеризующих составляющие экстрактивных веществ, величины которых не зависят от искусственно вносимых органических добавок [33]. Рядом исследователей [5] установлено, что минимальное содержание золы в подлинных белых винах составляет 1,4 г/дм^3, в красных – 1,3 г/дм^3, а щелочность золы составляет 20–50 мг-эквNaOH/дм^3.

Таблица 6 – Результаты анализа вин на соответствие показателям ГОСТ [4, 26]

Образец № п/п	Массовая концентрация общего диоксида серы, мг/дм³		Массовая концентрация титруемых кислот (в пересчете на винную), г/дм³		Массовая концентрация летучих кислот (в пересчете на уксусную), г/дм³		Массовая концентрация приведенного экстракта, моль/ дм³		Массовая концентрация сахаров, г/дм³		Объемная доля этилового спирта, %		Содержание лимонной кислоты, г/дм³	
	Результат	Норматив	Результат	Норматив	Результат	Норматив	Результат	Норматив	Результат	Норматив	Результат	Норматив	Результат	Норматив
1	179	≤ 200	4,5	≥ 3,5	0,48	≤ 1,00	41,2	≥ 20,0	3,0	≤ 4,0	13,0	4,5 ≤ x ≤ 16,5	0,29	≤ 1,0
2	111	≤ 200	7,1		0,21	≤ 1,20	68,2	≥ 18,0	3,0	≤ 4,0	12,6	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,25	
3	145	≤ 200	5,9		0,15	≤ 1,20	27,5	≥ 18,0	2,8	≤ 4,0	13,6	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,10	
4	200	≤ 200	6,7		0,45	≤ 1,20	20,8	≥ 18,0	3,0	≤ 4,0	12,3	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,12	
5	58	≤ 200	4,8		0,15	≤ 1,20	19,2	≥ 18,0	2,8	≤ 4,0	11,2	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,08	
6	197	≤ 200	5,6		0,54	≤ 1,00	31,1	≥ 20,0	3,3	≤ 4,0	12,2	4,5 ≤ x≤ 16,5	0,09	
7	171	≤ 200	5,4		0,42	≤ 1,20	39,9	≥ 18,0	3,2	≤ 4,0	13,4	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,34	
8	196	≤ 200	4,9		0,68	≤ 1,20	31,4	≥ 18,0	2,7	≤ 4,0	13,2	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,10	
9	188	≤ 200	5,2		0,66	≤ 1,20	29,4	≥ 18,0	3,4	≤ 4,0	13,6	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,11	
10	191	≤ 200	5,9		0,54	≤ 1,20	28,1	≥ 18,0	3,9	≤ 4,0	13,2	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,96	
11	105	≤ 200	5,5		0,66	≤ 0,90	18,3	≥ 18,0	3,6	≤ 4,0	10,3	4,5 ≤ x≤ 16,5	0,56	
12	118	≤ 200	5,3		0,72	≤ 0,90	24,6	≥ 18,0	3,0	≤ 4,0	10,4	4,5 ≤ x≤ 16,5	0,35	
13	59	≤ 300	5,4		0,64	≤ 1,10	38,2	≥ 16,0	21,0	18,0 ≤ x ≤ 45,0	9,4	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,57	
14	111	≤ 300	5,3		0,66	≤ 1,10	40,2	≥ 16,0	24,1	18,0 ≤ x ≤ 45,0	9,2	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,15	
15	113	≤ 200	6,0		0,36	≤ 1,10	18,4	≥ 16,0	3,5	≤ 4,0	10,7	8,5 ≤ x ≤ 15,0	0,29	
16	68	≤ 200	5,4		0,42	≤ 0,90	18,1	≥ 18,0	3,0	≤ 4,0	12,1	4,5 ≤ x ≤ 16,5	0,46	

Нами были определены значения этих показателей в соответствии с ГОСТ Р 53954-2010 [174] (табл. 7). Щелочность золы в испытуемых винах варьируется в широком диапазоне, причем для четырех образцов (№№ 4, 5, 7 и 8) установлены значения показателя ниже характерного для подлинных вин.

Таблица 7 – Массовая концентрация золы и ее щелочность в испытуемых образцах вин

Образец, № п/п	Массовая концентрация золы, г/дм³	Щелочность золы, мг-эквNaOH/дм³	Образец, № п/п	Массовая концентрация золы, г/дм³	Щелочность золы, мг-эквNaOH/дм³
1	2,4±0,1	25,5±0,9	9	2,2±0,1	20,5±0,7
2	2,0±0,1	20,0±0,7	10	1,5±0,1	21,2±0,7
3	2,2±0,1	20,0±0,7	11	1,8±0,1	35,0±1,2
4	1,6±0,1	15,5±0,5	12	2,2±0,1	34,2±1,2
5	0,72±0,04	7,0±0,2	13	2,1±0,1	49,9±1,7
6	1,9±0,1	38,2±1,3	14	1,3±0,1	49,0±1,7
7	3,3±0,2	16,2±0,4	15	2,5±0,1	42,0±1,5
8	2,4±0,1	16,2±0,4	16	2,0±0,1	36,2±1,3

Массовая концентрация золы (табл. 7) колеблется в достаточно узких пределах от 1,5 до 2,4 г/дм^3 для красных вин и от 1,8 до 2,5 г/дм^3 – для белых, за исключением двух образцов с относительно низким содержанием: 0,72 и 1,3 г/дм^3 (№№ 5 и 14) – и одного (№ 7) с высоким.

Качество и органолептические свойства вин в определенной степени зависят от их минерального состава. Для повышения достоверности оценки их качества наряду с содержанием золы ряд авторов рекомендуют определять концентрацию основных ее катионов (K и Na). Их абсолютное содержание, отношение массовых концентраций калия к натрию, а также доля калия в зольности продукта, как правило, существенно отличаются в подлинных и фальсифицированных винах, что позволяет их рассматривать в качестве дополнительных критериев установления аутентичности вин [36, 39, 46].

Исследуемые в работе образцы вин были проанализированы на содержание в них макро- и микроэлементов [155]. Массовая концентрация калия (табл. 8) в винах изменяется в широких диапазонах, что может быть, с одной стороны, связано с особенностями почвенно-климатических условий произрастания винограда, а с другой, с различной степенью интенсивности обработки холодом при производстве продукта.

Таблица 8 – Результаты испытания вин по критериям, основанным на минеральном составе образцов

Образец № п/п	C_{Na}^+, мг/дм^3	C_K^+, мг/дм^3	C_{K^+}/C_{Na^+}	$M_{общ}/C_{K^+}$
1	29 ± 3	790 ± 90	27	3,0
2	20 ± 2	630 ± 70	31	3,2
3	22±2	570 ± 60	26	3,8
4	36 ± 4	550 ± 60	15	2,9
5	50 ± 5	107 ± 12	2,1	6,7
6	41 ± 4	830 ± 90	20	2,2
7	34 ± 3	1110 ± 120	33	3,0
8	23 ± 2	820 ± 90	36	2,9
9	28 ± 3	890 ± 100	32	2,5
10	32 ± 3	650 ± 70	20	2,2
11	49 ± 5	500 ± 60	10	3,0
12	57 ± 6	610 ± 70	11	3,6
13	290 ± 29	410 ± 50	1,4	5,1
14	130 ± 13	450 ± 50	3,4	2,9
15	26 ± 3	810 ± 90	31	3,0
16	17 ± 2	620 ± 70	36	3,2
Установленные характеристики качества		400 – 1100 [47]	10 – 170 [40]	3,0 – 1,6 [34]

Содержание K в образце № 5 существенно ниже установленных для подлинных вин значений, а концентрация Na в образцах №№ 13, 14 – значительно выше его средней концентрации в изучаемых объектах.

Критериальные отношения массовых концентраций K и Na и массовых концентраций золы и калия для этих трех вин также не соответствуют характеристикам натурального продукта. Для ряда вин величина $M_{общ}/C_{K+}$ незначительно превышает установленное авторами [39] предельное значение 3:1, что может быть обусловлено особенностями минерального состава почв региона произрастания винограда.

Результаты многоэлементного анализа вин показали (табл. 9), что массовая концентрация токсичных элементов (свинца, мышьяка, ртути и кадмия) во всех образцах не превышает допустимых норм [176]. В некоторых образцах вин можно отметить низкие содержания макро- (Al, Ca, Fe, K, Mg) и микроэлементов (Mn, Rb, Sr, Zn). Для образцов №№ 4 и 7, напротив, получены относительно высокие содержания тяжелых металлов (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Ba) в сравнении с остальными винами, что, скорее всего, может быть связано с определенными особенностями технологического процесса их производства или его нарушением.

Вкусовые особенности вин, их букет и цвет в наибольшей степени определяются содержанием и составом фенольных соединений. Суммарное содержание фенольных соединений (по показателю Фолина-Чокальтеу) определяли спектрофотометрически в соответствии с [24]. Совокупность фенольных соединений вина окисляется реактивом Фолин-Чокальтеу, в состав которого входит смесь фосфорно-вольфрамовой кислоты ($H_3PW_{12}O_{40}$) и фосфорно-молибденовой кислоты ($H_3Pmo_{12}O_{40}$), которая восстанавливается при окислении фенолов смесью окислов вольфрама (W_8O_{23}) и молибдена (Mo_8O_{23}), дающих синюю окраску. Появляющаяся синяя окраска имеет максимальную величину абсорбции при 750 нм, которая пропорциональна уровню содержания фенольных соединений. Содержание фенольных соединений в винах определяли методом градуировочного графика, полученного на основе стандартных растворов галловой кислоты (рис. 1).

Таблица 9 – Результаты элементного анализа вин (на примере ряда металлов)

Элемент, ед. изм.	Содержание элементов в образцах															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Al, мг/дм^3	0,98±0,21	5,9±1,2	1,3±0,3	1,0±0,2	0,28±0,06	0,82±0,17	0,57±0,12	0,54±0,11	0,52±0,11	1,7±0,4	0,60±0,13	1,1±0,2	1,7±0,4	1,0±0,2	1,1±0,2	1,1±0,2
As, мкг/дм^3	1,5±0,5	<1,0	1,1±0,3	<1,0	2,5±0,8	<1,0	1,2±0,4	2,3±0,7	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,8±0,5	1,1±0,3	<1,0	<1,0
Ba, мкг/дм^3	61±10	34±5	47±8	39±6	20±3	180±31	252±43	129±22	108±18	137±23	94±16	118±20	59±10	65±11	105±18	78±13
Ca, мг/дм^3	78±9	78±9	71±9	68±8	47±6	96±12	82±10	74±9	48±6	73±9	87±10	86±10	110±13	60±7	104±12	80±10
Cd, мкг/дм^3	<0,2	<0,2	0,44±0,11	1,1±0,3	0,51±0,12	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2±	<0,2	<0,2	<0,2
Co, мкг/дм^3	6,4±1,7	5,3±1,4	4,9±1,3	5,4±1,4	2,8±0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4,1±1,1	0,95±0,25
Cr, мкг/дм^3	14±2	11±2	13±2	916±183	4,5±0,9	29±6	25±5	32±6	32±6	29±6	12±2	23±5	13±2	5,0±1,0	35±7	14±3
Cu, мкг/дм^3	13±1	42±4	35±3	129±12	54±5	44±4	19±2	109±11	317±32	320±31	26±3	17±2	45±4	65±6	103±10	19±2
Hg, мкг/дм^3	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Fe, мг/дм^3	2,5±0,4	3,7±0,6	6,4±1,1	16±3	1,4±0,2	2,4±0,4	1,9±0,3	2,8±0,5	2,7±0,5	20±3	2,1±0,4	4,2±0,7	4,1±0,7	2,6±0,4	4,7±0,8	2,7±0,5
Mg, мг/дм^3	127±16	84±11	106±14	57±7	31±4	253±33	267±35	175±23	184±11	143±19	175±23	206±27	93±12	54±7	198±26	149±19
Mn, мг/дм^3	1,9±0,2	1,3±0,1	1,6±0,2	0,64±0,07	0,44±0,05	2,2±0,2	1,9±0,2	1,6±0,2	1,5±0,2	0,79±0,09	1,3±0,1	2,0±0,2	0,68±0,08	0,84±0,09	1,6±0,2	0,95±0,10
Ni, мкг/дм^3	23±8	29±10	31±11	88±30	4,4±1,6	35±12	53±18	54±18	52±18	23±8	30±10	35±12	30±10	7,0±2,0	51±18	17±6
Pb, мкг/дм^3	67±17	24±6	27±7	26±6	24±6	3,7±0,8	5,0±1,3	5,8±1,5	6,8±1,8	13±3	2,3±0,6	6,0±1,6	1,0±0,3	4,1±1,1	5,4±1,4	<0,5
Rb, мг/дм^3	1,7±0,3	0,89±0,17	1,2±0,2	0,64±0,12	0,21±0,04	9,1±1,7	10±2	8,0±1,5	7,9±1,5	0,91±0,17	6,9±1,3	6,7±1,3	0,75±0,14	1,4±0,3	6,4±1,2	3,8±0,7
Sr, мг/дм^3	1,9±0,2	1,1±0,1	1,5±0,1	1,5±0,1	0,68±0,07	1,6±0,2	1,6±0,2	1,3±0,1	1,3±0,1	1,7±0,2	0,95±0,10	1,8±0,2	1,4±0,1	0,67±0,07	1,0±0,1	0,98±0,10
Ti, мкг/дм^3	8,7±1,8	7,6±1,6	10±2	27±5	6,0±1,3	19±4	21±4	18±4	13±2	20±4	21±4	19±4	26±5	27±5	23±4	22±4
Zn мг/дм^3	0,85±0,09	0,43±0,05	0,56±0,06	0,32±0,04	0,15±0,02	0,63±0,07	0,73±0,08	0,85±0,09	0,81±0,09	0,37±0,04	0,53±0,06	0,69±0,08	0,33±0,04	0,15±0,016	0,64±0,07	0,48±0,05

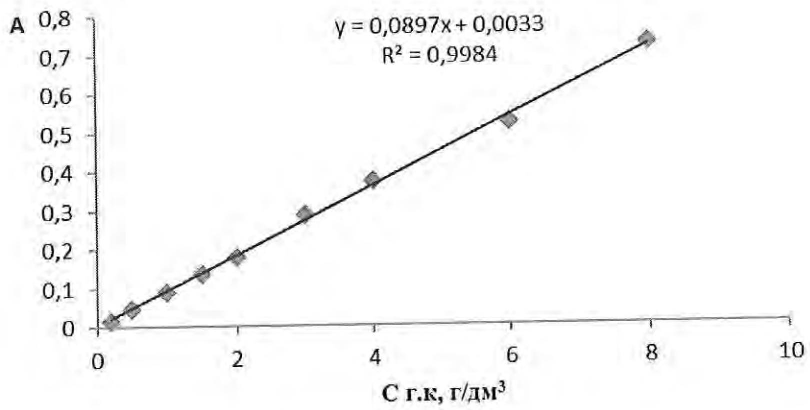


Рисунок 1 – Градуировочный график для определения содержания фенольных соединений

Подготовку образца к анализу осуществляли следующим образом: в мерную колбу емкостью 100 см^3 помещали 1 см^3 вина, предварительно разбавленного 1:5, 50 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 реактива Фолина-Чокальтеу и 20 см^3 раствора карбоната натрия. Доводили объем до 100 см^3 дистиллированной водой, выдерживали 30 мин и измеряли оптическую плотность полученных растворов при 750 нм ($l = 1$ см). Раствором сравнения служила контрольная проба, при подготовке которой вместо вина использовали дистиллированную воду.

Полученные таким образом результаты представлены в табл. 10, во всех образцах (за исключением пробы № 5) значение этого параметра отвечает характерным для натуральных вин значениям.

В качестве дополнительного критерия подлинности красных вин авторы [39] рассматривали характеризующее их оттенок критериальное отношение интенсивности поглощения при длине волны 420 нм к интенсивности поглощения при 520 нм. Данные табл. 11 показывают, что для образца № 2 значение данного критерия ниже установленных границ, что может свидетельствовать о возможном внесении в продукт искусственных красителей, обеспечивающих устойчивый розовый цвет продукта даже при разбавлении образца в 100 раз (рис. 2).

Таблица 10 – Оценка качества натуральных вин с помощью показателя Фолина-Чокальтеу

Наименование образца	Содержание фенольных соединений, г/дм³	Критерий качества, г/дм³
1	2,9	1,5–4,0
2	1,7	
3	1,7	
4	1,5	
5	0,43	
6	2,8	
7	3,2	
8	2,3	
9	3,0	
10	2,1	
11	0,35	0,2–1,0
12	0,50	
13	0,35	
14	0,26	
15	0,27	
16	0,33	

Рисунок 2 – Градация цвета испытуемых вин при их разбавлении

Таблица 11 – Спектральные характеристики испытуемых красных вин

Образец № п/п	I_{420}	I_{520}	I_{420}/I_{520}	Границы критерия, установленные для качественных вин [39]
1	0,405	0,447	0,91	0,52–1,00
2	0,269	0,535	0,50	
3	0,301	0,371	0,81	
4	0,241	0,307	0,79	
5	0,150	0,244	0,61	
6	0,408	0,491	0,83	
7	0,452	0,591	0,76	
8	0,639	0,836	0,76	
9	0,621	0,778	0,80	
10	0,273	0,314	0,87	

Максимальная величина данного показателя (0,91) отмечена для выдержанного образца вина № 1, что можно объяснить связыванием антоцианов танинами в процессе выдержки, в результате чего вина приобретают свойственный танинам коричневый оттенок. Поэтому данный показатель может быть выбран в качестве критерия подлинности в совокупности с другими подходами.

Обобщая полученные данные (табл. 12), можно заключить, что из 16 испытуемых образцов 10 удовлетворяют всем изучаемым критериям качества, отмечено несоответствие с нормой для пяти образцов (№№ 2, 4, 7, 8 и 14) по 1–2 показателям, и по большинству из них для образцов №№ 5 и 13. Несмотря на то, что изучаемые критерии и показатели несколько субъективны, значения их параметров зависимы от места и технологии производства вина, и отсутствуют установленные законодательством нормы, анализ комплекса показателей может обеспечить высокую достоверность оценки качества и подлинности вин. Исходя из этого посыла, можно поставить под сомнение подлинность образцов №№ 5 и 13.

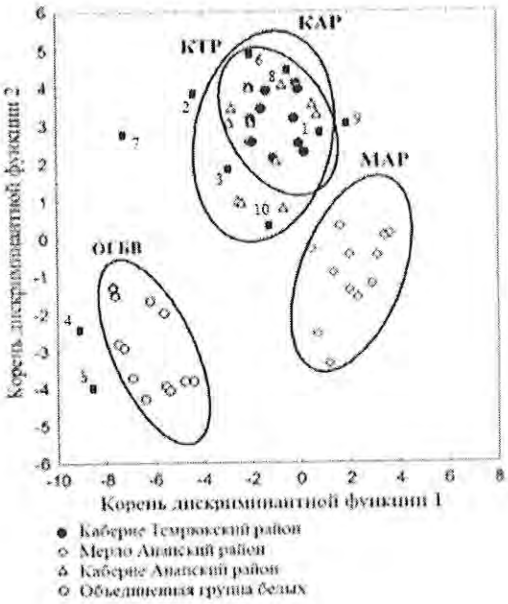
Таблица 12 – Оценка соответствия качества вин выбранным критериям

Образец	Критерии качества								
	Показатели ГОСТ	Массовая концентрация золы, $г/дм^3$	Щелочность золы, $мг \cdot экв NaOH/дм^3$	Показатель Фолина–Чокальтеу, $г/дм^3$	I_{420}/I_{520}	C_{Na^+}, $мг/дм^3$	C_{K^+}, $мг/дм^3$	C_{K^+}/C_{Na^+}	$M_{общ}/C_{K^+}$
Шато Тамань Резерв 2011	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Кубанская Лоза	+	+	+	+	–	+	+	+	+
Вина Тамани	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Кубанский винодел	+	+	+	+/–	+	+	+	+	+
Каберне Долина	+	–	–	–	+	+	–	–	–
Каберне Тамани	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Каберне – Совиньон Премиум	+	+	+	+	+	+	+/–	+	+
Каберне Звезда Тамани	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Каберне Гостагай	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Каберне Совиньон	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Продолжение таблицы 12

Образец	Критерии качества								
	Показатели ГОСТ	Массовая концентрация золы, г/дм^3	Щелочность золы, мг·эквNaOH/дм^3	Показатель Фолина–Чокальтеу, г/дм^3	I_{420}/I_{520}	C_{Na^+}, мг/дм^3	C_{K^+}, мг/дм^3	C_{K^+}/C_{Na^+}	$M_{общ}/C_{K^+}$
Шардоне Фанагория н/р 2012	+	+	+	+		+	+	+	+
Шардоне Тамани	+	+	+	+		+	+	+	+
Мускат Кубани бархатный	+	+	–	+		–	+/	–	–
Виноградный Рай (мускатное)	+	+	–	+		–	+/–	–	+
Шардоне Звезда Тамани	+	+	+	+		+	+	+	+
Шардоне Мысхако	+	+	+	+		+	+	+	+

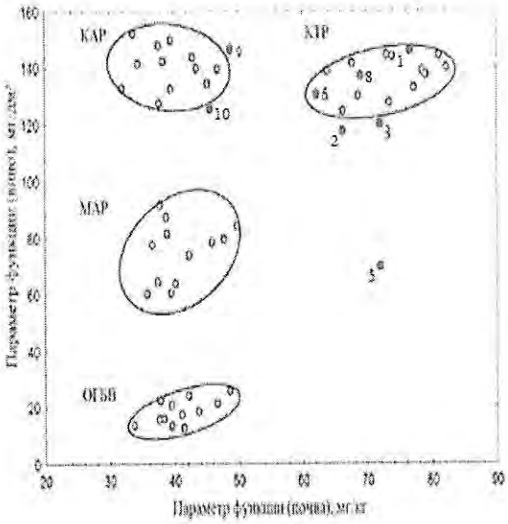
Представляет интерес подход по оценке качества вин и их идентификации по региональной принадлежности по данным многоэлементного анализа [115, 116]. Предложенные авторами [121] модели классификации вин Краснодарского края были использованы нами для идентификации образцов вин «Каберне» по наименованию и региональной принадлежности. Экспериментальные данные по содержанию элементов-маркеров (Al, Co, Cu, Mn, Ti, Zn, Ba и Rb) в анализируемых объектах обрабатывали методом дискриминантного анализа с помощью программного обеспечения Statistica 10. Для всех исследуемых вин были рассчитаны значения функций классификаций. Результаты дифференцирования вин по наименованию наглядно представлены на рис. 3. Как видно, образцы №№ 1–3, 6, 8–10 положительно классифицируются как вина наименования «Каберне», а №№ 4, 5 и 7 локализованы вне установленных диапазонов значений функций, что ставит под сомнение подлинность данных продуктов.



КАР – «Каберне» Анапского района, МАР – «Мерло» Анапского района,
КТР – «Каберне» Темрюкского района,
ОГБВ – объединенная группа белых вин Анапского района

Рисунок 3 – Модель дифференцирования вин по наименованию

Для дифференциации вин по региональному признаку, основанной на зависимости параметров классификации вин и почв виноградников соответствующих регионов, в качестве допущения было принято, что образцы почв, используемые в дискриминантном анализе, являлись характерными для изучаемых районов, а потребительская информация о региональной принадлежности вин достоверна. При идентификации вин «Каберне» производителей Анапского и Темрюкского районов получен положительный результат в отношении образцов №№ 1–3, 6, 8–10 (рис. 4).



КАР – «Каберне» Анапского района, МАР – «Мерло» Анапского района,
КТР – «Каберне» Темрюкского района,
ОГБВ – объединенная группа белых вин Анапского района

Рисунок 4 – Модель дифференцирования вин по наименованию по региональной принадлежности

Образец № 9 по данным маркировки произведен на винзаводе в г. Темрюк, однако его виноградники территориально расположены в Анапском районе, этим можно объяснить его расположение вблизи границы локализации групп вин КАР. Как и следовало ожидать, образец вина № 5 не вошел ни в одну из групп классификации. Полученные данные подтверждают результаты проведенной комплексной оценки качества вин.

Анализируя результаты экспериментальных исследований некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин, можно заключить, что для целей идентификации напитков недостаточно проведения их испытаний по показателям, установленным действующими нормативными документами, требуется анализ и обобщение результатов различных методов исследований по нескольким независимым параметрам, которые позволят комплексно оценить качество продукта. Наиболее информативными при оценке региональной принадлежности вин представляются исследования минерального состава вин, почв и винограда и установление взаимосвязей между содержаниями элементов в этих объектах.

2.3 Исследование взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания

Большая часть площадей современных виноградников и заводов первичного виноделия России расположена в Южных регионах: Краснодарском и Ставропольском краях, Ростовской области, Республиках Дагестан, Северной Осетии, Кабардино-Балкарии и Чеченской республике. Согласно данным Министерства сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности Краснодарского края [177] в Краснодарском крае расположены виноградники площадью 26,1 тыс. га, что составляет 30,3% от площадей, занятых под этой культурой на всей территории РФ. Основные промышленные насаждения винограда в этом регионе расположены в пяти областях возделывания: Темрюкском районе (Таманский полуостров – Таманская подзона), Анапском районе (Анапская подзона), Черноморской зоне (в районе городов Геленджик и Новороссийск), Крымском районе (Южно-Предгорная зона) и Новокубанском районе [178].

Для разработки схемы, направленной на установление региональной принадлежности вин, была рассмотрена взаимосвязь между содержанием элементов в почвах и винограде [179–181].

С целью реализации данного этапа исследования был произведен отбор образцов винограда технических сортов Каберне Совиньон, Рислинг, Мерло и Мускат Оттонель, а также образцов почв, используемых для их возделывания с полей двух винодельческих предприятий Краснодарского края – ЗАО Агрофирма «Кавказ» (Анапский район) и ОАО АПФ «Фанагория» (Темрюкский район). Рассматриваемые предприятия расположены на территории Анапо-Таманской зоны, ЗАО Агрофирма «Кавказ» – Анапской подзоне, а ОАО АПФ «Фанагория» – Таманской подзоне.

Отбор проб почв осуществляли в сезоны созревания ягод и сбора урожая способом конверта [182] с глубины 40 см с пяти полей общей площадью 120 га. Выбор глубины отбора обусловлен тем, что слои почвы глубиной от 40 до 80 см составляют основную поглощающую зону растения [183] и в меньшей степени подвержены техногенным воздействиям. В этих же точках отбора был собран виноград. Общее число проб почв и винограда составило 160 образцов.

2.3.1 Подготовка проб почв и винограда к анализу

Обоснование выбора экстрагента

Для изучения возможности поступления металлов из почв в виноград необходимо было провести поиск реагентов, извлекающих из почв долю элементов (подвижные их формы), доступных для растений. В этих целях применяют разнообразные химические соединения, обладающие неодинаковой экстрагирующей силой [157–159]. В качестве экстрагентов достаточно часто используют: ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8;

разбавленные растворы кислот (HC1, HNO_3) раствор ЭДТА; раствор 0,005 М ДТПА + 0,01 М $CaC1_2$ + 0,1 М ТЕА, растворы солей ($CaCl_2$, $NaNO_3$, KCl).

Известно, что в процессе своей жизнедеятельности (дыхания и других процессов) корни растений выделяют углекислоту, аминокислоты, фенольные соединения, полисахариды, белки и некоторые органические кислоты (лимонную, яблочную, щавелевую и др.) [184]. Присутствие органических кислот на поверхности корневых волосков создает особые условия активного воздействия растения на труднорастворимые соединения почвы, в результате чего растения могут извлекать из почвы не только водорастворимые соединения, но и другие ионы менее растворимых соединений [185, 186].

Извлечение подвижных форм элементов из почв

pH раствора ацетатно-аммонийного буфера близок кислотности почвенного раствора, образующегося на поверхности корней растений. Поэтому при проведении наших исследований по извлечению доступных для усвоения растениями форм металлов нами использовался ацетатно-аммонийный буфер с pH = 4,8. Для этого навеску почвы массой 2 г помещали в коническую колбу, приливали 20 мл буфера и выдерживали в течение 24 ч при периодическом помешивании, после чего пробы фильтровали через фильтр «синяя лента» и доводили раствор до метки буферным раствором.

Пробоподготовка винограда

С целью выбора оптимального способа подготовки проб ягод винограда к анализу методом ИСП-АЭС нами были изучены следующие способы пробоподготовки [187]: сухая минерализация [149], кислотная минерализация [188] и автоклавная СВЧ-кислотная минерализация.

Способ *сухой минерализации* предусматривает полное разложение органических веществ вин при контролируемом температурном режиме. Образцы винограда выжигали на электропечи до прекращения выделения дыма, после чего озоляли в муфельной печи при постепенном повышении температуры от 250 до 450°С с ее увеличением на 50°С каждые 30 мин и выдерживали при 450°С в течение 10–15 часов. Пробу вынимали, охлаждали, смачивали минимальным количеством раствора азотной кислоты (1:1 по объему) и выпаривали жидкость на водяной бане. Затем помещали в электропечь и выдерживали в течение 30 минут при 300°С. Цикл повторяли несколько раз до получения золы белого цвета. Полученный сухой остаток проб винограда растворяли в 2% растворе азотной кислоты и выполняли измерения содержания элементов.

При *кислотной минерализации* образцы винограда обрабатывали азотной кислотой и нагревали на электроплите до прекращения выделения NO_2. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, после чего добавляли раствор хлорной кислоты и нагревали до состояния «влажных солей». После охлаждения соли растворяли в 1 М азотной кислоте.

Пробоподготовку винограда с использованием метода *СВЧ-кислотной минерализации* проводили по схеме, рекомендуемой разработчиками микроволновой системы: 1 стадия: постепенный нагрев до 200°С в течение 10 минут; 2 стадия: выдерживание реакционной камеры при 200°С в течение 10 минут (рис. 5). В качестве окислительной смеси использовали смесь растворов азотной кислоты и пероксида водорода. После охлаждения полученный минерализат разбавляли и проводили испытания пробы на содержание металлов.

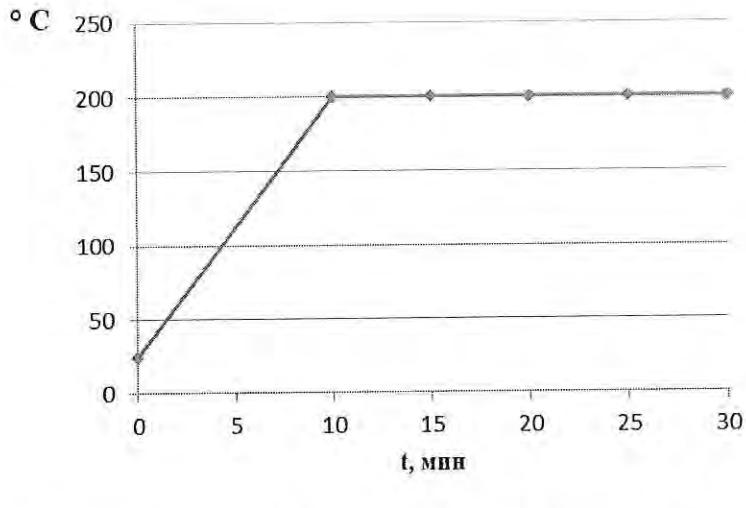


Рисунок 5 – Температурный профиль СВЧ-кислотной минерализации

Данные, полученные при реализации различных способов подготовки проб ягод винограда к анализу, удовлетворительно согласуются между собой (табл. 13).

Таблица 13 – Результаты анализа винограда сорта Кардинал методом ИСП –АЭС с использованием различных способов пробоподготовки ($n = 5$, $P = 0{,}95$)

Элемент	Содержание, мг/кг		
	ГОСТ 26929-94 («сухое» золение)	Способ кислотной минерализации	Способ СВЧ-кислотной минерализации
K	1150 ± 160	1200 ± 200	1200 ± 100
Ca	100 ± 20	79 ± 20	94 ± 6
Mg	57 ± 10	58 ± 10	53 ± 2
Mn	0,40 ± 0,12	0,45 ± 0,10	0,52 ± 0,05
Sr	0,85 ± 0,20	0,66 ± 0,14	0,80 ± 0,08
Cu	0,87 ± 0,27	0,95 ± 0,11	0,85 ± 0,07
Ni	0,022 ± 0,007	0,022 ± 0,008	0,030 ± 0,006

Отмечено занижение результатов при использовании способа кислотной минерализации, связанного с неполным разрушением органической матрицы пробы в данных условиях. Подготовка проб винограда по ГОСТ 26929-94 наиболее трудоемка, длительна и сопряжена с потерями легколетучих элементов. Однако использование этого способа обеспечивает минимальные пределы определения большинства элементов благодаря низким фоновым аналитическим сигналам и относительно большой массе образца (табл. 14).

Применение способа СВЧ-кислотной минерализации позволило существенно сократить длительность анализа и достигнуть высокой воспроизводимости получаемых результатов, что делает этот метод наиболее привлекательным в условиях проведения серийных анализов при определении микро- и макроэлементов в винограде, поэтому именно этот способ был использован в процессе проведения данного исследования.

Таблица 14 – Аналитические возможности определения элементов в ягодах винограда сорта Кардинал методом ИСП-АЭС с использованием различных способов пробоподготовки (n = 5, P = 0,95)

Элемент	Предел обнаружения, мкг/кг		
	ГОСТ 26929-94 («сухое» озоление)	Способ кислотной минерализации	Способ СВЧ-кислотной минерализации
K	18	102	35
Ca	11	120	30
Mg	17	60	27
Mn	0,45	12	3,0
Sr	0,36	1,5	0,61
Cu	4,8	56	9,2
Ni	0,90	18	6,0

2.3.2 Определение элементного состава почв и винограда методом ИСП-АЭС

2.3.2.1 Оптимизация условий измерения аналитических сигналов определяемых элементов

В исследуемых пробах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой было определено содержание 20 элементов (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb), для чего предварительно была осуществлена оптимизация условий работы прибора. При определении содержания практически всех исследуемых металлов были использованы их наиболее чувствительные аналитические линии (табл. 15) за исключением Al, V, Ca, Mg, Sr, для которых были выбраны альтернативные линии, что связано с наличием спектральных наложений, а также в случае некоторых макроэлементов, необходимостью снижения интенсивности сигнала.

Таблица 15 – Спектральные линии определяемых элементов

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Cr	267,716 (II)	Zn	213,856 (I)	Na	588,995 (I)
Fe	259,940 (II)	Pb	220,353 (II)	Ba	455,403 (II)
Li	670,784 (I)	Ca*	422,673 (I)	Co	238,892 (II)
Cd	226,502 (II)	K	766,490 (I)	Mn	257,610 (II)
Cu	324,754 (I)	Mg*	280,270 (II)	Ni	231,604 (II)
Sr*	421,552 (II)	Ti	334,941 (II)	V*	292,402 (II)
Rb	780,023 (I)	Al*	396,152 (I)		
*альтернативная аналитическая линия элемента					

Для исключения влияния матрицы, проявляющегося в изменении интенсивности непрерывного фона, применяли прием двухточечной его коррекции. Выбор точек коррекции фона проводили на модельных растворах, измеряя интенсивности фонового сигнала с одной или с двух сторон измеряемого спектрального пика элемента.

Изучение операционных характеристик ИСП-спектрометра при определении элементов

На аналитические возможности метода атомно-эмиссионной спектрометрии, в частности, на пределы обнаружения элементов, существенное влияние оказывают такие операционные характеристики, как *скорости потоков аргона, скорость подачи анализируемого раствора, мощность высокочастотного генератора.* Поэтому было исследовано влияние этих параметров на величину аналитических сигналов определяемых элементов на модельных растворах и растворах исследуемых образцов, для чего осуществляли варьирование одного из операционных параметров при постоянстве остальных. Так, мощность высокочастотного генератора (Вт) изучали в диапазоне 1000–1350 Вт с шагом 50 Вт, скорость потока распылителя (л/мин) – в диапазоне 0,3–0,8 л/мин с шагом 0,1 л/мин, скорость плазмообразующего потока (л/мин) – в диапазоне 0,3–0,9 л/мин с шагом

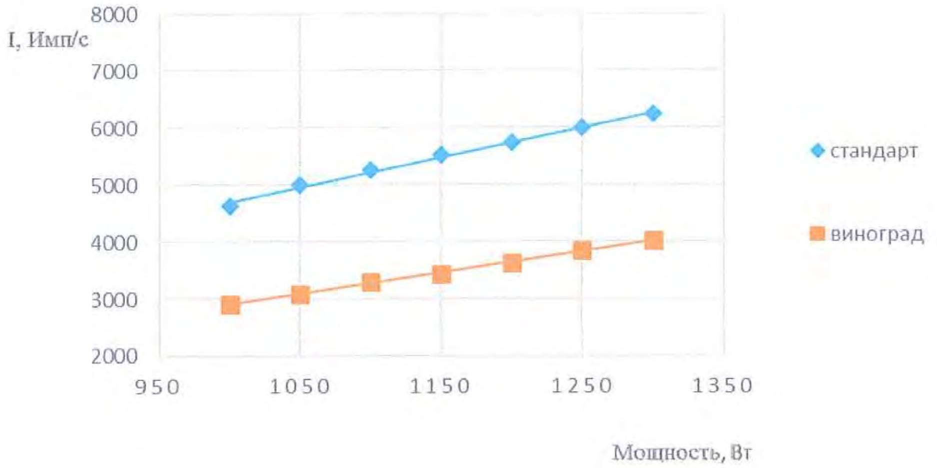
0,1 л/мин, скорость охлаждающего потока (л/мин) – в диапазоне 11–13 л/мин с шагом 1 л/мин.

Зависимость интенсивности спектральных линий определяемых элементов от мощности генератора для большинства из них имела возрастающий характер (рис. 6), за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, для которых варьирование данного параметра не привело к значимым изменениям их аналитических сигналов (рис. 7). В качестве рабочего значения была выбрана мощность генератора в 1150–1200 Вт., т.к. при таком ее значении достигается оптимальное соотношение между процессами атомизации и ионизации элементов.

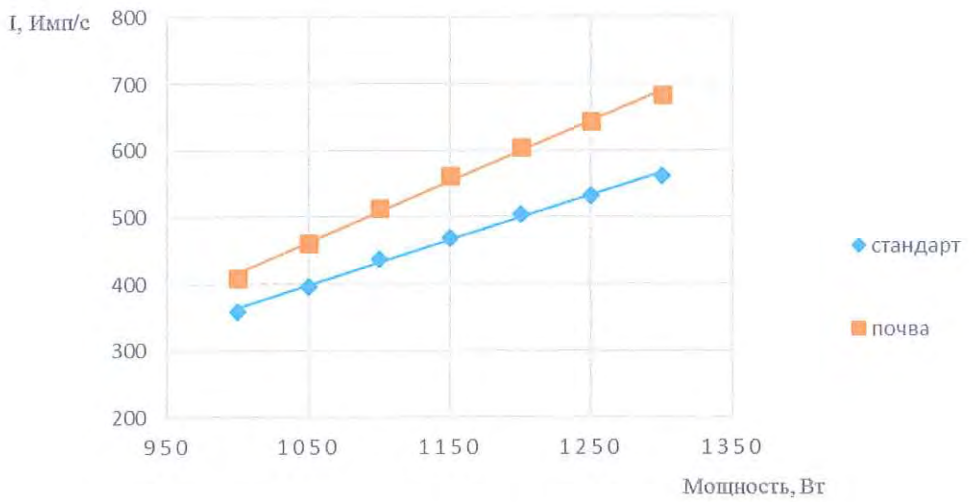
При увеличении *скорости потока аргона, несущего аэрозоль,* наблюдается увеличение АС с достижением максимума при 0,5–0,6 л/мин в случае образцов минерализатов винограда и 0,4–0,5 л/мин – при анализе экстрактов проб почв, причем в обоих случаях положение максимума не зависит от наличия матрицы пробы (рис. 8). При более высоких значениях этого параметра происходит снижение интенсивности спектральных линий всех определяемых компонентов.

При использовании *для образования плазмы потока аргона* скоростью 0,3–0,4 л/мин были получены максимальные АС элементов (рис. 9), а изменение расхода охлаждающего потока аргона не привело к значимому изменению в интенсивности сигналов определяемых элементов (рис. 10).

а)



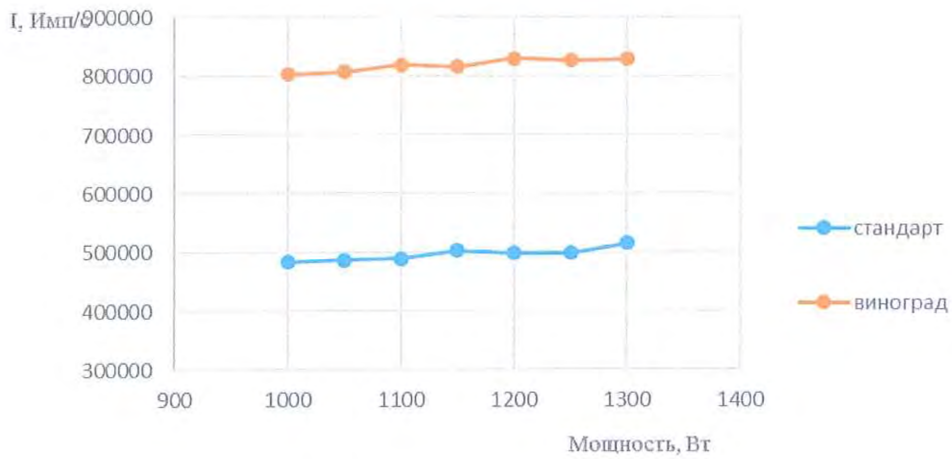
б)



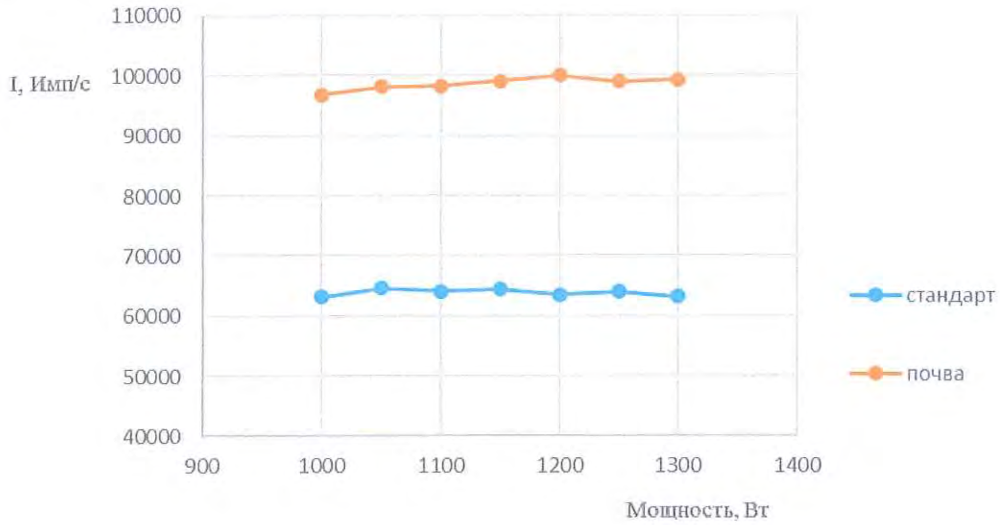
а) Zn и б) Ni

Рисунок 6 – Зависимость аналитического сигнала элементов от мощности высокочастотного генератора

а)

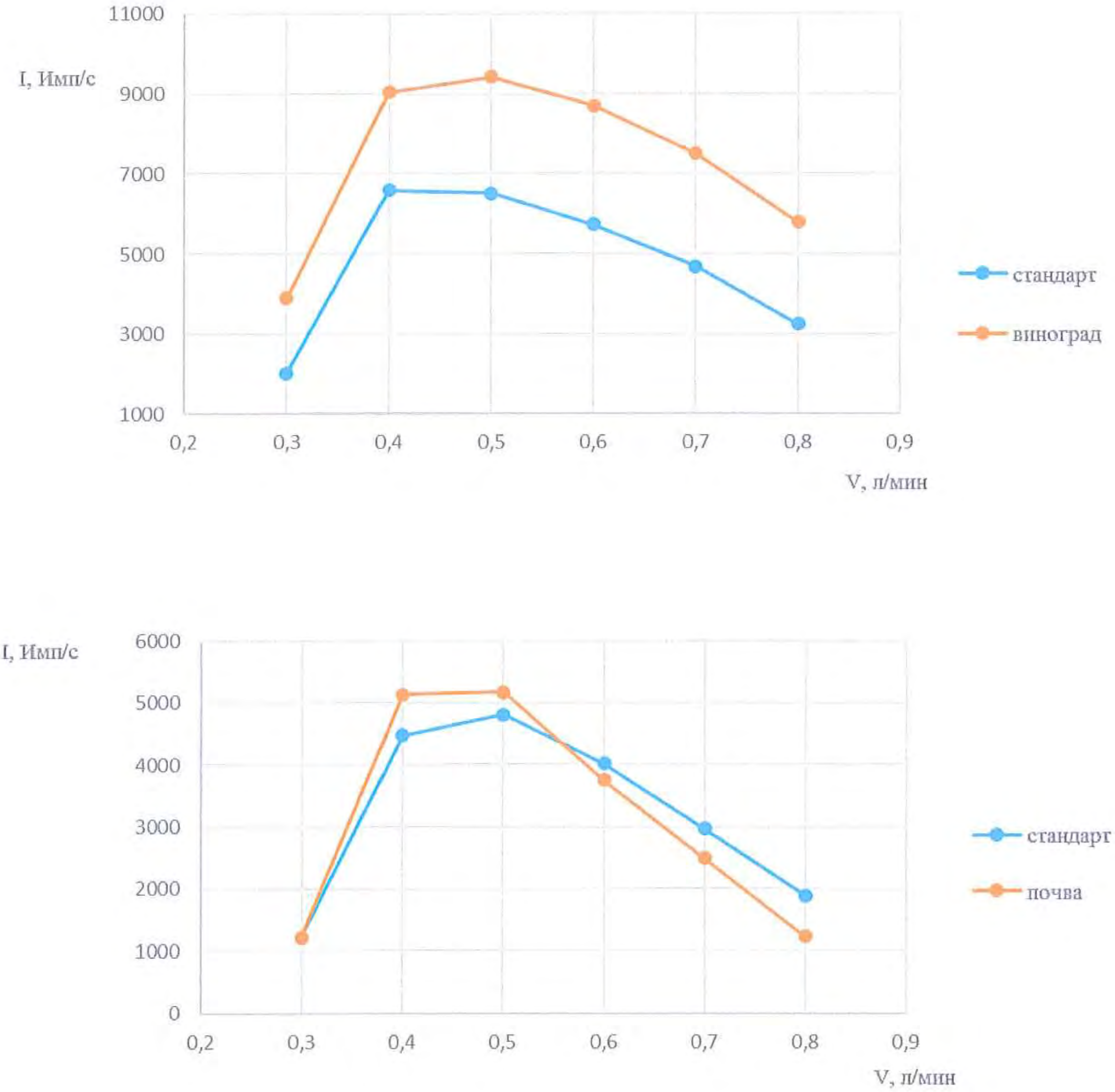


б)



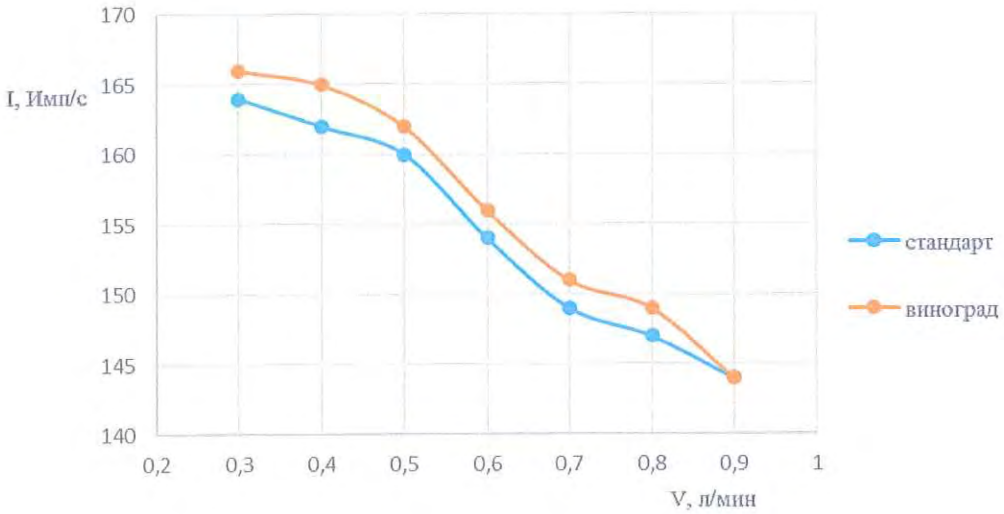
а) Na и б) Li

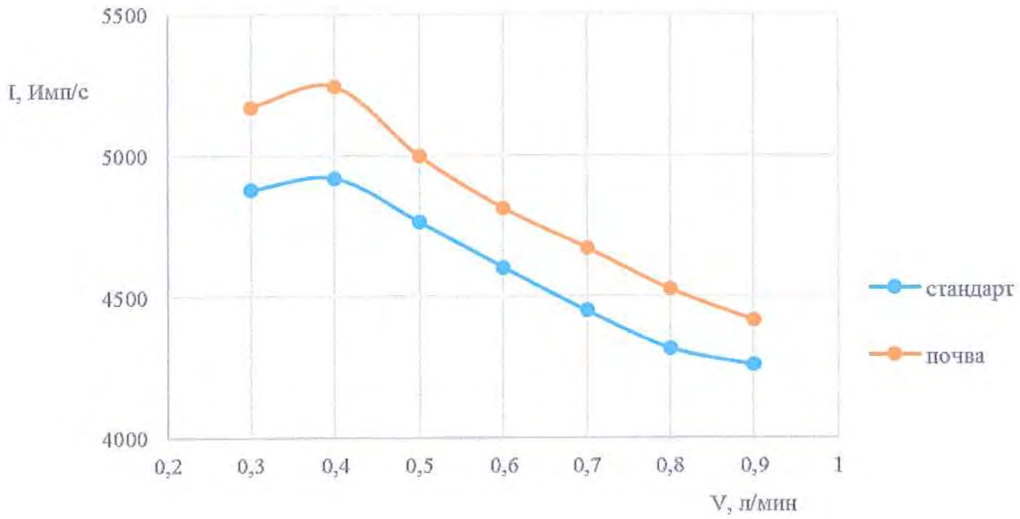
Рисунок 7 – Зависимость аналитического сигнала элементов от мощности высокочастотного генератора



а) Al и б) Fe

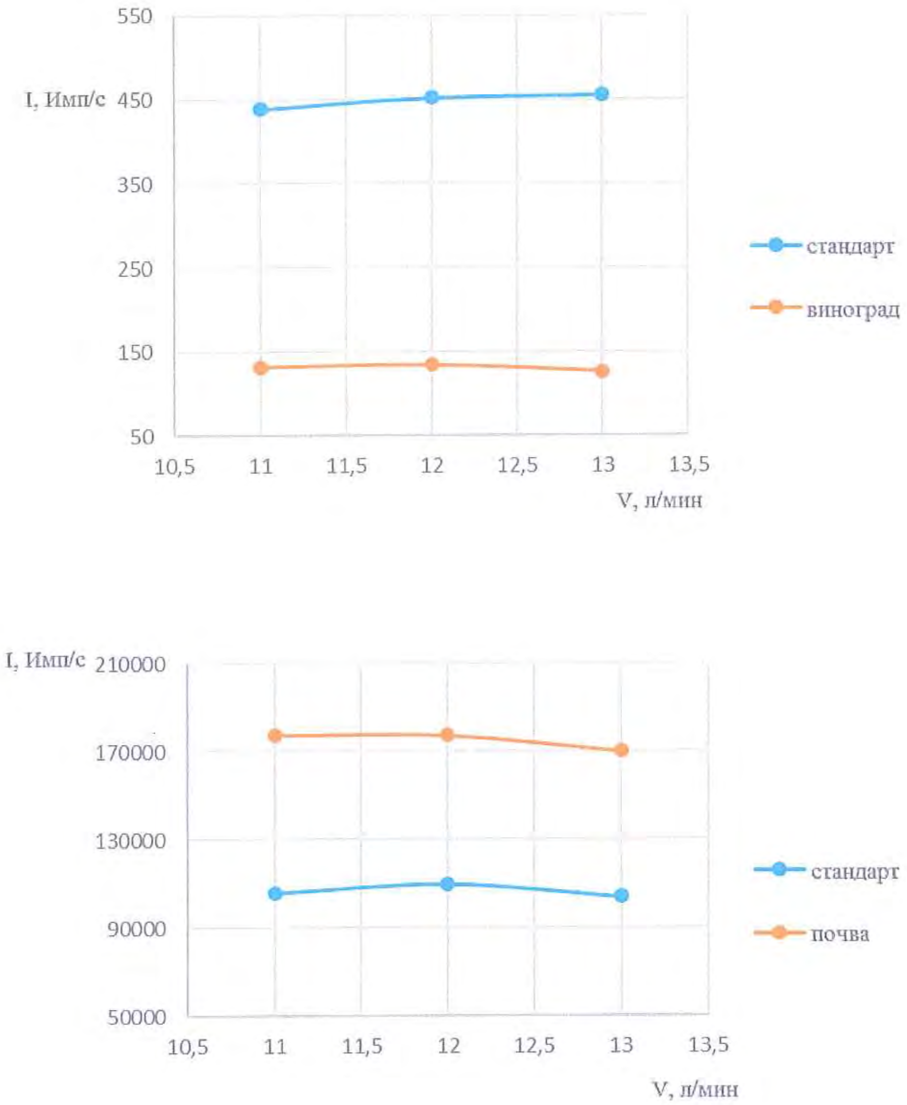
Рисунок 8 – Зависимость аналитического сигнала элементов от скорости потока распылителя





а) Mo и б) Fe

Рисунок 9 – Зависимость аналитического сигнала элементов от скорости плазмообразующего потока



а) Ni и б) Mn

Рисунок 10 – Зависимость аналитического сигнала элементов от скорости охлаждающего потока

2.3.2.2 Исследование влияния матричных компонентов на интенсивности сигналов определяемых элементов

В связи с тем, что присутствие матричных компонентов может существенно изменить характер и величину АС других элементов, было изучено взаимное влияние микро- и макрокомпонентов, а также фоновых компонентов, подготовленных к анализу образцов на модельных растворах, содержащих их переменные количества. Руководствуясь литературными данными и информацией о содержании элементов в образцах винограда и почвах Краснодарского края, полученной нами ранее, исследуемые элементы были поделены на группы микро-, макро- и минорных компонентов (табл. 16, 17). Было изучено влияние Na, Ca, Mg, K на аналитические сигналы микро- и минорных компонентов, а также влияние минорных компонентов при определении микрокомпонентов [189].

Таблица 16 – Распределение содержания элементов в винограде

	Содержание	Элементы
Микрокомпоненты	< 1 мг/кг	Cd, Co, Cr, Mo, V, Li, Ni, Pb, Ti, Ba
Минорные компоненты	< 10 мг/кг	Cu, Mn, Zn, Al, Sr, Rb, Fe
Макрокомпоненты	>> 10 мг/кг	Na, Ca, Mg, K

Таблица 17 – Распределение содержания элементов в почвах

	Содержание	Элементы
Микрокомпоненты	< 1 мг/кг	Li, Cd, Pb, Rb, V, Ti
Минорные компоненты	< 10 мг/кг	Cu, Zn, Co, Ni, Zn, Cr
Макрокомпоненты:	> 10 мг/кг	Na, Mg, Al, K, Mn, Sr, Ba, Fe
	> 1000 мг/кг	Ca

Значимых влияний со стороны минорных элементов на интенсивности сигналов микроэлементов не наблюдалось как в случае определения содержания элементов в образцах почв, так и винограда. Введение Na и Mg в количестве до 5 мг/дм^3 в модельные растворы, близкие по составу и содержанию элементов подготовленным к анализу способом СВЧ-кислотной минерализации растворам ягод винограда, не привело к значимому изменению величин коэффициентов чувствительности градуировочных прямых для микро- и минорных компонентов образцов (табл. 18).

Таблица 18 – Валидация градуировочных графиков определения элементов в модельных растворах с различным составом фона (на примере переменного содержания Na)

Эл-т	Градуировочные функции (n = 5, P = 0,95)			
	Содержание Na в растворах, мг/дм^3			
	отсутв.	1,0	2,0	5,0
Li	y=(2485±117)x– –(118±14)	y=(2540±119)x– –(114±114)	y=(2532±119)x– –(53±7)	y=(2485±121)x– –(139±18)
Al	y=(15±1)x+(346±48)	y=(15±1)x+(281±39)	y=(15±1)x+(256±33)	y=(14±1)x+(248±32)
Ti	y=(70±4)x+(69±9)	y=(71±4)x+(55±8)	y=(70±4)x+(48±6)	y=(69±4)x+(46±6)
V	y=(28±2)x–(26±5)	y=(28±2)x–(26±5)	y=(28±2)x–(27±5)	y=(27±2)x–(14±2)
Cr	y=(10±1)x+(34±4)	y=(10±1)x+(26±3)	y=(10±1)x+(16±3)	y=(10±1)x+(20±3)
Mn	y=(86±7)x+(125±16)	y=(87±7)x+(117±15)	y=(85±7)x+(120±16)	y=(83±7)x+(118±15)
Fe	y=(20±1)x–(60±5)	y=(20±1)x–(33±4)	y=(20±1)x–(31±4)	y=(19±1)x–(14±6)
Co	y=(6,9±0,4)x–(15±2)	y=(7,0±0,4)x–(11±1)	y=(6,9±0,4)x–(10±1)	y=(6,8±0,4)x–(10±1)
Ni	y=(2,9±0,2)x+(14±2)	y=(2,9±0,2)x+(13±2)	y=(2,8±0,2)x+(14±2)	y=(2,8±0,2)x+(12±2)
Cu	y=(32±2)x–(65±8)	y=(32±0,2)x–(52±6)	y=(32±0,2)x–(40±5)	y=(32±0,2)x–(43±6)
Zn	y=(10±1)x+(269±32)	y=(11±1)x+(183±24)	y=(10±1)x+(207±27)	y=(10±1)x+(159±21)
Rb	y=(9,0±0,6)x–(53±7)	y=(9,1±0,6)x–(96±12)	y=(9,1±0,6)x–(108±13)	y=(9,1±0,6)x–(63±8)
Sr	y=(317±18)x+ +(1483±178)	y=(319±18)x+ +(1017±122)	y=(312±17)x+ +(1004±120)	y=(310±17)x+ +(853±102)
Ba	y=(391±27)x+ +(1820±237)	y=(393±28)x+ +(1272±165)	y=(384±27)x+ +(1294±155)	y=(378±26)x+ +(1142±137)

Подобные зависимости были получены для элементов в присутствии Ca и K – до 10 мг/дм^3 (рис. 11, 12), однако в присутствии 50 мг/дм^3 Ca было отмечено увеличение интенсивностей линий Ba, Na и Li на 15–20%, а содержание калия в количестве, большем или равном 50 мг/дм^3, привело к увеличению на 30% сигналов атомных линий Na, Rb и Li и незначительному уменьшению ионных линий Ba, Al и M (менее 10%).

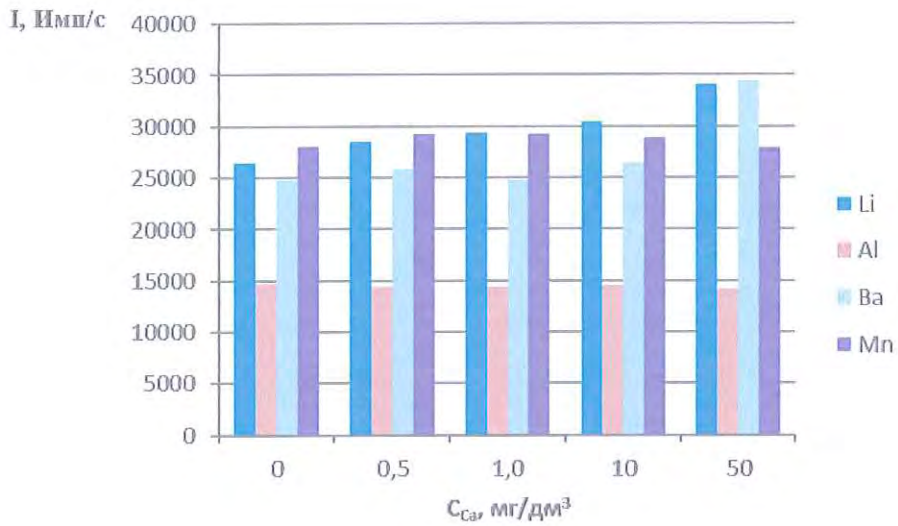


Рисунок 11 – Влияние кальция на аналитические сигналы элементов: Li, Al, Ba, Mn

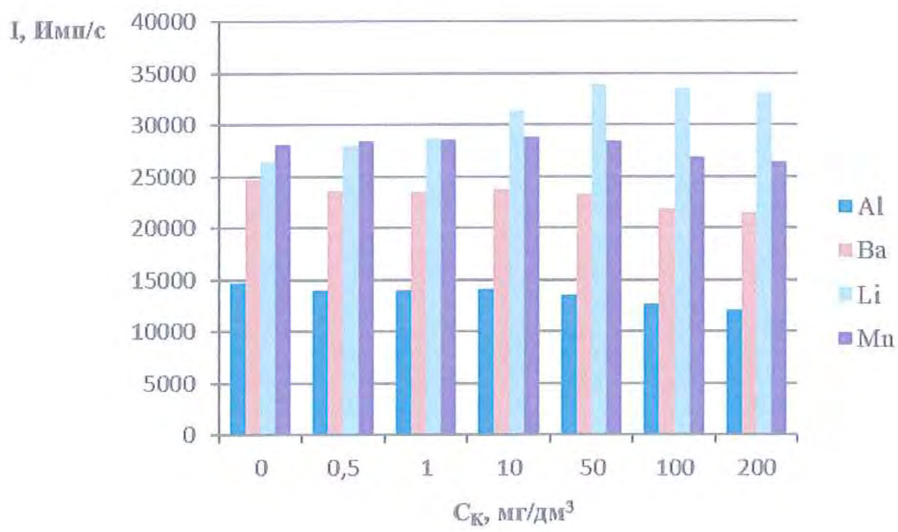


Рисунок 12 – Влияние калия на аналитические сигналы элементов: Al, Ba, Li, Mn

При определении концентрации элементов в модельных растворах экстрактов почв было установлено, что присутствие в образцах Ca в количестве до 100 мг/дм^3 не вызывает значимых изменений сигналов элементов (рис. 13, 14), большие же содержания этого элемента вероятно приводят к смещению равновесия ионизации в плазме, что проявляется в уменьшении на 15–40% интенсивностей ионных линий элементов и увеличении на 15–30% атомных линий Na, K, Rb и Li (в присутствии 1 и 10 г/дм^3 Ca соответственно).

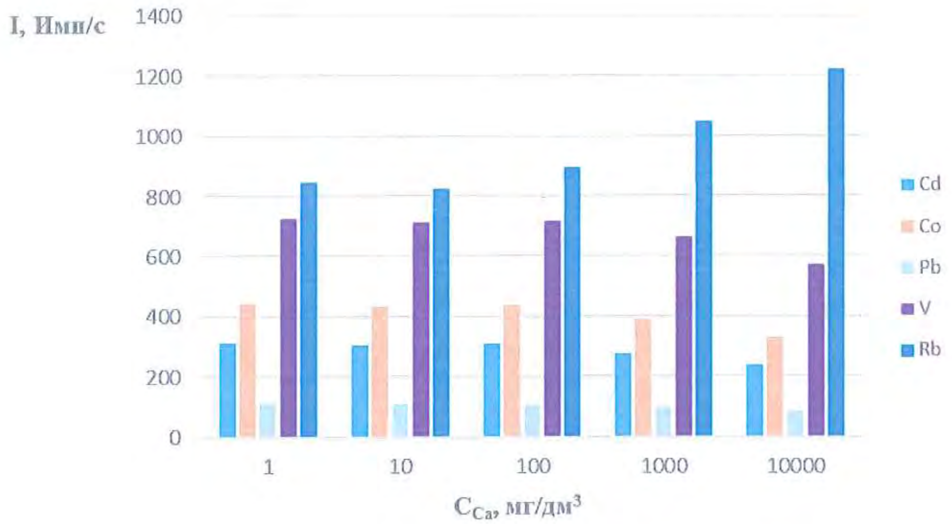


Рисунок 13 – Влияние кальция на аналитические сигналы элементов: Cd, Co, Pb, V, Rb

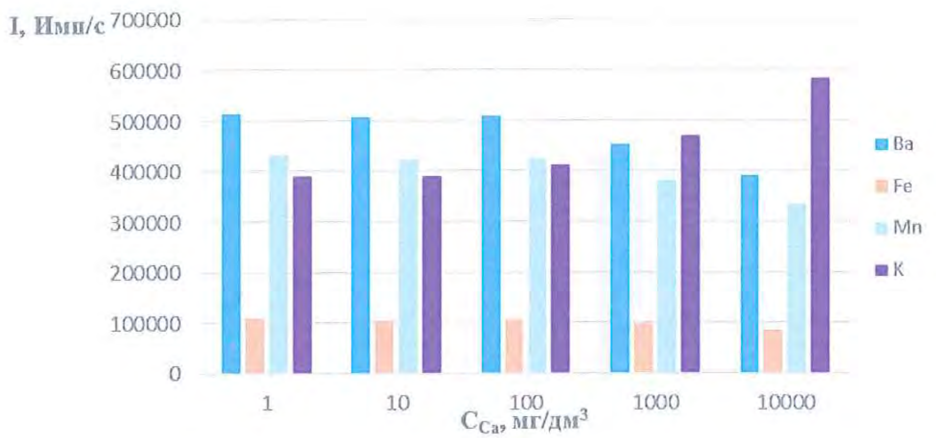


Рисунок 14 – Влияние кальция на аналитические сигналы элементов: Ba, Fe, Mn, K

Кроме того, отмечено подавление сигналов ряда элементов в модельных растворах, содержащих более 50% ацетатно-аммонийного буферного раствора (рис. 15–17).

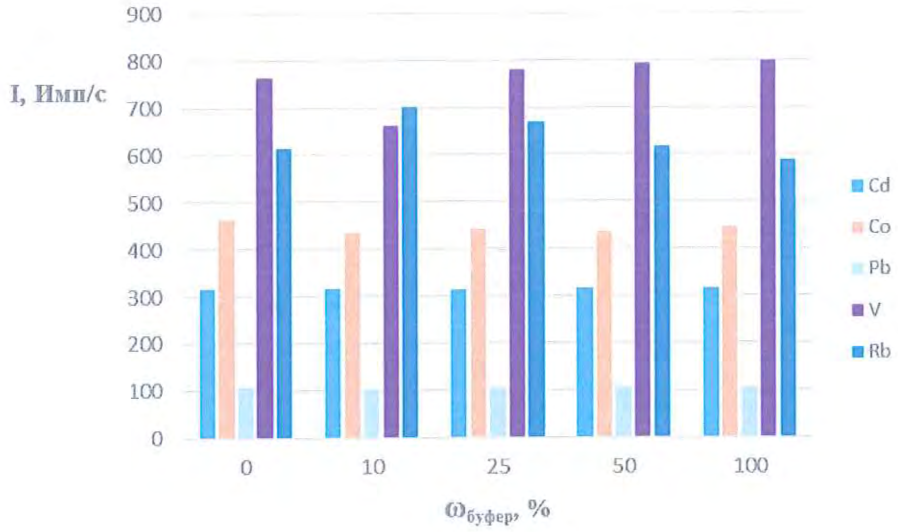


Рисунок 15 – Влияние буферного раствора на аналитические сигналы элементов: Cd, Co, Pb, V, Rb

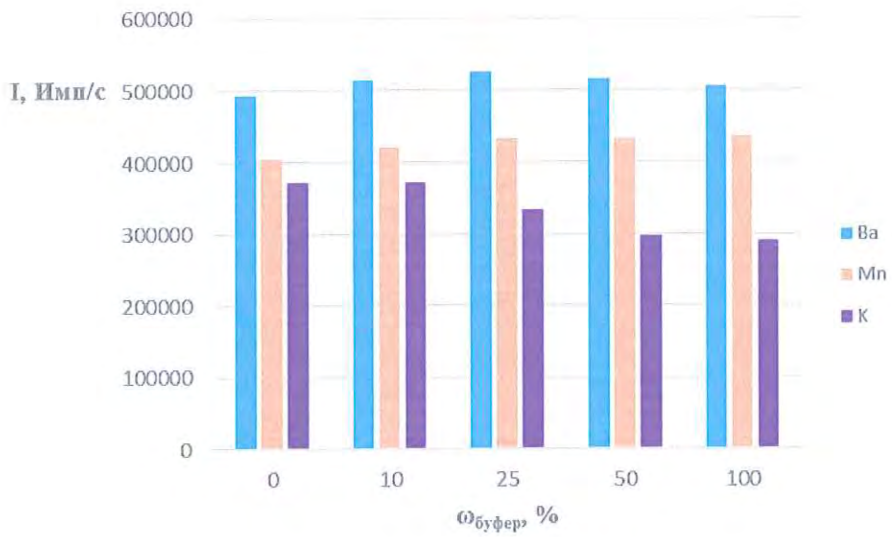


Рисунок 16 – Влияние буферного раствора на аналитические сигналы элементов: Ba, Mn, K

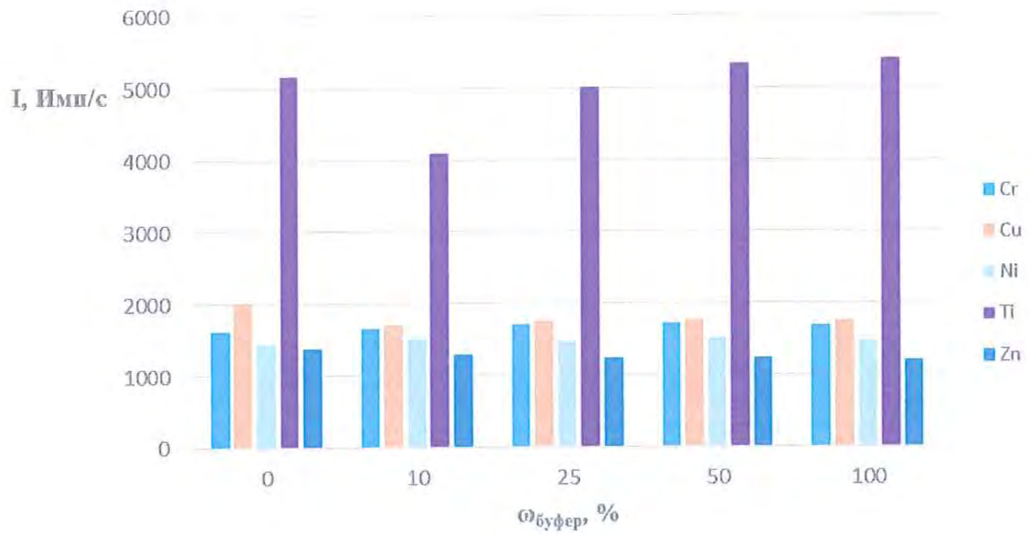


Рисунок 17 – Влияние буферного раствора на АС элементов: Cr, Cu, Ni, Ti, Zn

На основании полученных зависимостей можно прогнозировать искажение результатов, полученных методом градуировочного графика. Для нивелирования матричных неспектральных влияний со стороны кальция и калия при анализе образцов винограда целесообразно проводить градуировку спектрометра с использованием стандартных растворов элементов с добавкой K и Ca, в количестве 100 и 50 мг/дм^3, при анализе образцов почв – Ca концентрацией 500 мг/дм^3, а в качестве фона использовать ацетатно-аммонийный буферный раствор.

Правильность результатов подтверждали путем определения элементов в стандартном образце состава почв дерново-подзолистой среднесуглинистой (САДПП-10/5 ОСО №19002) (табл. 19) и методом «введено-найдено» при определении элементов в минерализатах ягод винограда (табл. 20).

Таблица 19 – Результаты определения подвижных форм элементов в стандартном образце почвы САДПП-10/5 ОСО № 19002

Элемент	Содержание, мг/кг	
	Аттестованное значение	Найденное значение (n = 3, P = 0,95)
Cu	0,27 ± 0,04	0,27 ± 0,06
Zn	1,01 ± 0,11	0,95 ± 0,16
Cd	0,056 ± 0,008	0,067 ± 0,011
Pb	0,81 ± 0,10	1,0 ± 0,2

Таблица 20 Результаты определения элементов в минерализатах ягод винограда методом «введено-найдено» (P = 0,95; n = 5)*

Элемент	Содержание, мкг/л				
	Проба	Проба+ добавка	Добавка		
			введено	найдено	$\Delta_{отн}$, %
Al	194 ± 41	460 ± 97	250	266	6,4
Ba	22 ± 4	43 ± 7	20	21	10
Li	3,5 ± 0,4	9,1 ± 1,1	5,0	5,6	12
Mn	142 ± 16	328 ± 36	200	186	7,0
Na	3905 ± 391	7816 ± 782	4000	3911	4,6
Ni	4,9 ± 1,7	9,6 ± 3,4	5,0	4,7	6,0
Rb	674 ± 128	1133 ± 215	500	459	8,2
Zn	68 ± 7	124 ± 14	50	56	12
*на примере винограда сорта Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»)					

2.3.2.3 Установление элементного состава образцов почв и винограда

Результаты определения элементов (в виде медианы, максимального и минимального значения) при оптимизированных условиях в экстрактах почв и минерализатах винограда для ряда элементов представлены в табл. 21 и 22 соответственно.

Таблица 21 – Результаты определения подвижных форм элементов в вытяжках почв

Определяемый элемент		Содержание, мг/кг				
		ОАО АПФ «Фанагория»		ЗАО АФ «Кавказ»		
		Каберне Совиньон	Рислинг	Мускат	Каберне Совиньон	Мерло
Na	Минимум	13	17	111	93	105
	Максимум	25	27	210	162	202
	Медиана	20	21	151	122	141
Mg	Минимум	330	406	215	188	267
	Максимум	531	542	383	318	298
	Медиана	442	461	259	242	281
Al	Минимум	40	38	17	29	28
	Максимум	54	64	53	58	62
	Медиана	46	47	35	42	42
K	Минимум	72	57	228	223	203
	Максимум	100	88	401	428	486
	Медиана	84	72	322	315	322
Ca	Минимум	$2,3*10^3$	$3,0*10^3$	$127*10^3$	$93*10^3$	$126*10^3$
	Максимум	$3,8*10^3$	$4,1*10^3$	$216*10^3$	$157*10^3$	$202*10^3$
	Медиана	$3,0*10^3$	$3,5*10^3$	$164*10^3$	$116*10^3$	$150*10^3$
Mn	Минимум	50	49	147	155	168
	Максимум	76	67	195	198	234
	Медиана	66	62	168	175	188
Cu	Минимум	0,47	0,21	2,9	2,7	4,2
	Максимум	4,4	0,47	19	13	12
	Медиана	1,4	0,33	7,8	6,1	5,9
Zn	Минимум	0,91	0,11	0,90	1,1	0,95
	Максимум	1,3	0,35	2,3	2,0	1,9
	Медиана	1,1	0,23	1,5	1,5	1,4
Rb	Минимум	0,30	0,45	0,32	0,50	0,36
	Максимум	0,92	1,3	0,41	0,62	0,51
	Медиана	0,58	0,75	0,39	0,51	0,45
Sr	Минимум	7,6	11	322	325	396
	Максимум	14	17	403	450	547
	Медиана	10	13	373	366	456
Ba	Минимум	43	44	39	42	35
	Максимум	52	51	84	88	61
	Медиана	48	49	48	60	47

Таблица 22 – Результаты определения элементов в ягодах винограда

Определяемый элемент		Содержание, мг/кг				
		ОАО АПФ «Фанагория»		ЗАО АФ «Кавказ»		
		Каберне Совиньон	Рислинг	Мускат	Каберне Совиньон	Мерло
Na	Минимум	6,6	5,3	3,9	1,7	1,4
	Максимум	19	13	16	33	37
	Медиана	11	6,6	6,9	7,1	7,1
Mg	Минимум	91	167	90	107	165
	Максимум	119	240	232	216	313
	Медиана	104	178	102	137	209
Al	Минимум	0,78	1,0	1,1	0,87	1,7
	Максимум	3,5	3,6	1,9	9,0	6,5
	Медиана	2,0	1,8	1,4	1,8	2,8
K	Минимум	1009	847	2344	1541	2065
	Максимум	1680	1541	3234	3494	3795
	Медиана	1369	1115	3019	2258	2790
Ca	Минимум	239	207	218	174	199
	Максимум	419	329	351	580	846
	Медиана	323	267	253	265	374
Mn	Минимум	1,1	0,86	0,66	0,75	1,0
	Максимум	2,3	1,5	1,5	2,3	2,7
	Медиана	1,4	1,0	1,3	1,3	1,9
Cu	Минимум	1,1	0,71	0,79	0,79	0,92
	Максимум	1,8	1,5	1,2	2,0	3,2
	Медиана	1,5	1,2	0,93	1,2	1,8
Zn	Минимум	0,49	0,54	0,32	0,28	0,76
	Максимум	1,6	1,0	1,9	1,2	1,5
	Медиана	0,79	0,73	0,49	0,57	0,88
Rb	Минимум	2,3	2,4	0,82	1,0	1,6
	Максимум	4,9	4,9	2,1	3,7	3,0
	Медиана	3,4	3,3	1,2	1,6	2,0
Sr	Минимум	1,4	1,3	1,1	0,98	1,7
	Максимум	3,0	2,3	2,7	2,6	5,0
	Медиана	2,0	1,6	1,3	1,6	2,1
Ba	Минимум	0,11	0,15	0,12	0,10	0,10
	Максимум	0,25	0,24	0,29	0,26	0,19
	Медиана	0,18	0,18	0,18	0,15	0,13

Расхождение между результатами анализа почв, отобранных в разные периоды развития виноградного куста (в июле и октябре) и разные годы (2013 и 2014), не превышало 10%.

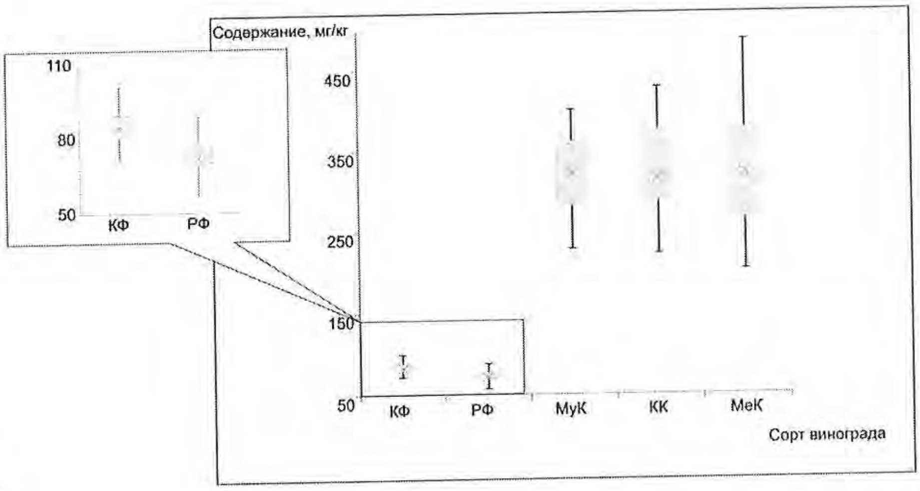
Для визуальной оценки разности или схожести элементного состава почв использовали диаграммы размаха. Медианы содержаний калия, стронция, магния, марганца в почвах в пределах подзоны находятся на одном уровне, однако наблюдается значительная разница в концентрациях между двумя подзонами (рис. 18). В исследуемых пробах концентрация кальция сильно преобладает над содержанием остальных элементов, причем его концентрация заметно выше на полях виноградников АФ «Кавказ», что может быть обусловлено сильным влиянием материнских пород. Концентрация цинка заметно ниже для поля, используемого под возделывание винограда сорта Рислинг, по сравнению с другими участками. Содержание только некоторых элементов практически одинаково для исследуемых территорий. Такие сильные различия в концентрациях элементов, вероятно, обусловлены разными типами почв, характерными для этих участков: перегнойно-карбонатным, сформированным на известковых породах в Анапском районе и карбонатным черноземом в Темрюкском районе [178].

2.3.3 Установление взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания

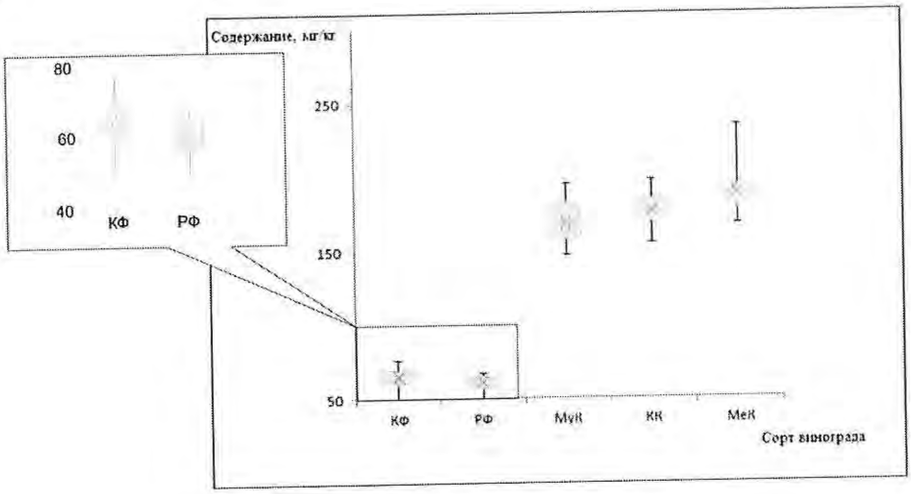
Дискриминантный анализ данных по элементному составу почв.

К полученным экспериментальным данным был применен пошаговый дискриминантный метод анализа, в котором все исследуемые элементы выступали в качестве химических дескрипторов, а сорт возделываемого винограда – зависимой категориальной переменной.

а)



б)



а) – калий,
б) – марганец

Рисунок 18 – Диаграммы размаха содержаний элементов, используемых под возделывание разных сортов винограда, где КФ – Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»), РФ – Рислинг (ОАО АПФ «Фанагория»), МуК Мускат (ЗАО АФ «Кавказ»), КК – Каберне Совиньон (ЗАО АФ «Кавказ»), МеК (ЗАО АФ «Кавказ»)

Применение этого метода позволило с вероятностью в 97% разделить различные изучаемые участки виноградарства. Выявлено 6 значимых переменных для дифференцирования по региональной принадлежности, так как величины F-критерия для Ba, K, Sr, Zn, Ca и Mg максимальны, а их уровень значимости не превышает 5% (табл. 23).

Таблица 23 – Значимость элементов в дискриминантной модели для почв двух хозяйств ОАО АПФ «Фанагория» и ЗАО АФ «Кавказ»

Элемент	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключ (5,7)	р-уров.	Толер.	1-толер (R-кв)
Ba	0,0016	0,58	10	0,000	0,59	0,41
K	0,0015	0,63	8,2	0,000	0,55	0,45
Sr	0,0026	0,35	26	0,000	0,78	0,22
Zn	0,0022	0,42	19	0,000	0,87	0,13
Ca	0,0034	0,27	37	0,000	0,52	0,48
Mg	0,0017	0,54	12	0,000	0,77	0,23

Получены следующие функции классификации для почв, используемых для выращивания различных сортов винограда:

$Y_{КФ} = -65 + 0{,}43\bar{\bar{C}}_{Ba} - 0{,}029\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}039\bar{\bar{C}}_{Sr} + 12\bar{\bar{C}}_{Zn} - 0{,}00027\bar{\bar{C}}_{Ca} + 0{,}23\bar{\bar{C}}_{Mg}$,

$Y_{РФ} = -72 + 0{,}50\bar{\bar{C}}_{Ba} - 0{,}036\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}038\bar{\bar{C}}_{Sr} - 5{,}1\bar{\bar{C}}_{Zn} - 0{,}00023\bar{\bar{C}}_{Ca} + 0{,}26\bar{\bar{C}}_{Mg}$,

$Y_{МуК} = -153 + 0{,}23\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}15\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}24\bar{\bar{C}}_{Sr} + 14\bar{\bar{C}}_{Zn} + 0{,}00072\bar{\bar{C}}_{Ca} + 0{,}040\bar{\bar{C}}_{Mg}$,

$Y_{КК} = -129 + 0{,}78\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}084\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}32\bar{\bar{C}}_{Sr} + 16\bar{\bar{C}}_{Zn} + 0{,}00030\bar{\bar{C}}_{Ca} + 0{,}015\bar{\bar{C}}_{Mg}$,

$Y_{МеК} = -173 + 0{,}32\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}13\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}36\bar{\bar{C}}_{Sr} + 12\bar{\bar{C}}_{Zn} + 0{,}00054\bar{\bar{C}}_{Ca} + 0{,}050\bar{\bar{C}}_{Mg}$,

где КФ – Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»), РФ – Рислинг (ОАО АПФ «Фанагория»), МуК Мускат (ЗАО АФ «Кавказ»), КК – Каберне Совиньон (ЗАО АФ «Кавказ»), МеК (ЗАО АФ «Кавказ»), $\bar{\bar{C}}$ – содержание подвижной формы металла в образце почвы (мг/кг).

Дискриминантный анализ данных по элементному составу винограда.

Медианы содержаний макроэлементов в ягодах винограда уменьшаются в следующем порядке K > Ca > Mg при значительном различии между содержанием K в ягодах двух регионов с самой низкой концентрацией этого элемента в винограде сорта Рислинг. Было обнаружено, что содержание Mg выше в ягодах сортов Мерло и Рислинг. Значимой разницы в содержаниях Ca в образцах винограда, выращенных в Темрюкском и Анапском районах, не наблюдается. Содержания некоторых минорных элементов (например, Ba и Cu) в рассматриваемых пробах также отличаются, самое низкое значение Ba и самое высокое значение Cu содержится в винограде сорта Мерло, Анапский район.

Дискриминантный анализ с вероятностью в 94% позволил разделить различные сорта винограда и показал, что значимыми факторами дискриминантной функции являются содержания Ba, Cu, K, Mg, Mn, Rb, Sr (табл. 24).

Таблица 24 – Значимость элементов в дискриминантной модели для винограда двух хозяйств ОАО АПФ «Фанагория» и ЗАО АФ «Кавказ»

Элемент	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключ (3,4)	р-уров.	Толер.	1-толер (R-кв)
Ba	0,0067	0,53	12	0,000	0,54	0,46
Cu	0,0057	0,62	8,2	0,000	0,49	0,51
K	0,015	0,23	45	0,000	0,47	0,53
Mg	0,013	0,28	36	0,000	0,54	0,46
Mn	0,0045	0,79	3,6	0,007	0,59	0,42
Rb	0,0081	0,44	18	0,000	0,70	0,30
Sr	0,0051	0,70	5,9	0,000	0,49	0,51

Были получены следующие функции классификации:

$$Y_{КФ} = -31 + 58\bar{\bar{C}}_{Ba} + 5{,}7\bar{\bar{C}}_{Cu} - 0{,}0055\bar{\bar{C}}_{K} - 0{,}10\bar{\bar{C}}_{Mg} + 9{,}5\bar{\bar{C}}_{Mn} + 10\bar{\bar{C}}_{Rb} + 5{,}3\bar{\bar{C}}_{Sr},$$

$$Y_{РФ} = -35 + 105\bar{\bar{C}}_{Ba} - 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Cu} - 0{,}0038\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}20\bar{\bar{C}}_{Mg} - 1{,}2\bar{\bar{C}}_{Mn} + 7{,}7\bar{\bar{C}}_{Rb} - 5{,}9\bar{\bar{C}}_{Sr},$$

$$Y_{МуК} = -45 + 36\bar{\bar{C}}_{Ba} - 17\bar{\bar{C}}_{Cu} + 0{,}031\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}13\bar{\bar{C}}_{Mg} - 6{,}0\bar{\bar{C}}_{Mn} - 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Rb} - 0{,}18\bar{\bar{C}}_{Sr},$$

$$Y_{КК} = -28 + 8{,}1\bar{\bar{C}}_{Ba} - 6{,}5\bar{\bar{C}}_{Cu} + 0{,}016\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}14\bar{\bar{C}}_{Mg} + 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}48\bar{\bar{C}}_{Rb} - 0{,}81\bar{\bar{C}}_{Sr},$$

$$Y_{МеК} = -48 - 75\bar{\bar{C}}_{Ba} - 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Cu} + 0{,}020\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}19\bar{\bar{C}}_{Mg} - 1{,}7\bar{\bar{C}}_{Mn} + 2{,}7\bar{\bar{C}}_{Rb} + 5{,}0\bar{\bar{C}}_{Sr},$$

где КФ – Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»), РФ – Рислинг (ОАО АПФ «Фанагория»), МуК Мускат (ЗАО АФ «Кавказ»), КК – Каберне Совиньон (ЗАО АФ «Кавказ»), МеК (ЗАО АФ «Кавказ»), $\bar{\bar{C}}$ – концентрация металла в образце винограда (мг/кг).

Графическое представление полученных результатов в плоскости, определяемой первыми двумя каноническими функциями, показано на рис. 19. Следует обратить внимание на тот факт, что виноград одного сорта (Каберне Совиньон), выращенный в различных агроклиматических условиях, может быть дифференцирован в зависимости от региона возделывания.

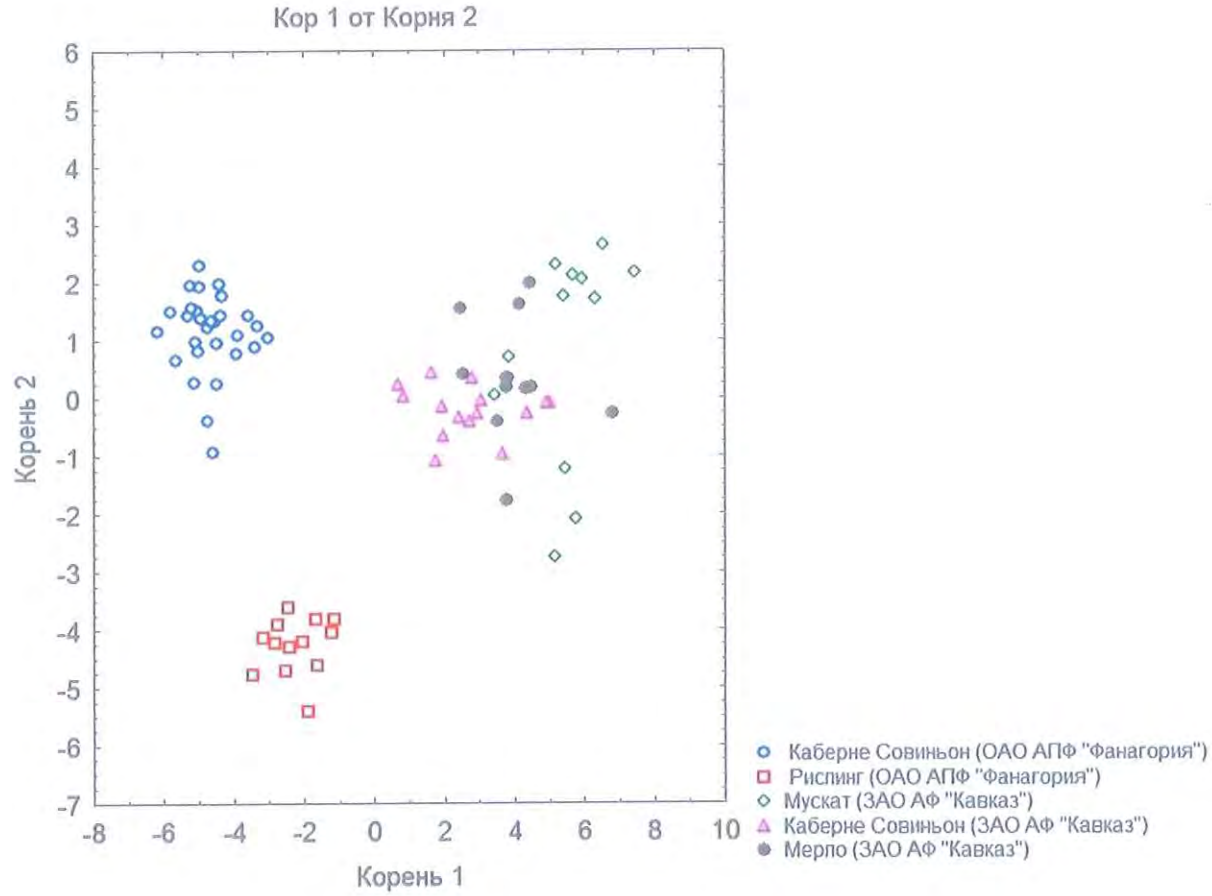


Рисунок 19 – Диаграмма рассеяния канонических корней для винограда

Сравнивая содержание элементов в разных сортах винограда и разных почвах, можно отметить, что при значительной разнице в концентрациях некоторых элементов получены достаточно схожие их количества в образцах винограда. Однако, при более высокой концентрации калия в почвах виноградников ЗАО АФ «Кавказ» получены и более высокие его содержания в выращенных на них ягодах по сравнению с почвами и продукцией ОАО АПФ «Фанагория».

Канонический анализ между элементными составами почв и винограда.

Для изучения корреляции между различными данными на многомерном уровне нами применялся канонический анализ. Были выбраны две группы переменных: первая включает переменные дискриминантного анализа для подвижных форм элементов почв (Ba, K, Sr, Zn, Ca, Mg), вторая – для винограда (Ba, Cu, K, Mg, Mn, Rb, Sr). Проведенный канонический анализ показывает наличие значимой корреляции ($R = 0{,}95$; $p < 0{,}001$) между многоэлементными составами почв и винограда, что позволяет сделать вывод, что содержание металлов в винограде в достаточно большой степени обусловлено их поступлением из почв. Калий является одной из наиболее значимых переменных, коррелирующей между группами данных с коэффициентом корреляции 0,82, для Mg наблюдается умеренная корреляция (коэффициент корреляции 0,27). Несмотря на то, что Ba и Sr являются значимыми переменными для дискриминации почв и винограда, между исследуемыми объектами по их содержанию не наблюдается корреляции.

Проведенные исследования показали, что существует взаимосвязь между элементным составом почв и винограда. К тому же, не смотря на довольно близкое территориальное расположение рассматриваемых винодельческих предприятий Краснодарского края, содержание элементов в почвах и винограде (даже одного сорта) для них заметно различаются. Следовательно, будет отличаться и изготовленная из этого винограда продукция, что может быть использовано для установления ее региональной принадлежности.

2.4 Исследование элементного состава красных вин

Для рассмотрения возможности оценки региональной и сортовой принадлежности красных вин было исследовано 120 образцов красных сухих вин наименований «Каберне» и «Мерло», произведенных на территории основных винодельческих предприятий географических зон 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» [190].

Содержание микро- и макроэлементов в винах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в разбавленных образцах вин [155].

Результаты определения содержания элементов в винах (табл. 25 и 26) показали, что состав напитка существенно зависит от сорта и региона его производства. Анализ полученных данных показал, что содержания элементов изменяются в зависимости от региона, причем вина Анапской подзоны выделяются среди других высоким содержанием Fe, а Южно-предгорной зоны – Ba, Ti, V. Для вин «Каберне» наблюдаются значимые отличия по содержанию многих элементов, причем наиболее существенны они для Ca, Li, Sr, Fe, Cu, K. В винах, произведенных в Таманской подзоне, наблюдались более высокие содержания Na, Mg, Rb. В винах «Каберне» из Южно-Предгорной зоны были обнаружены самые низкие концентрации Li, Na, Al, Ca, Fe, Sr. Следует отметить, что содержание рассматриваемых в данном исследовании токсичных элементов (Pb, Cd) не превышает предельно-допустимых содержаний [176].

Таблица 25 – Результаты многоэлементного анализа вин «Каберне», произведенных в различных географических зонах Краснодарского края

Наименование зоны		Содержание элементов мкг/дм^3																		
		Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Анапская подзона	мин	11	$11*10^3$	$5,1*10^4$	350	$4,7*10^5$	$4,9*10^4$	1,0	1,1	12	588	$3,8*10^3$	<ПО	7,5	7,9	106	121	991	29	8,8
	макс	25	$35*10^3$	$9,2*10^4$	1611	$7,7*10^5$	$6,9*10^4$	16	20	45	1486	$11*10^3$	14	40	135	510	1102	1408	126	52
	мед.	18	$13*10^3$	$7,1*10^4$	563	$6,6*10^5$	$5,7*10^4$	6,8	4,3	16	987	$7,1*10^3$	3,3	29	45	445	656	1114	87	25
Южно-Предгорная зона	мин	3,0	$7,0*10^3$	$7,6*10^4$	186	$5,8*10^5$	$3,9*10^4$	3,8	5,4	6,3	837	$1,3*10^3$	<ПО	6,0	65	298	471	344	47	8,4
	макс	15	$21*10^3$	$12*10^4$	325	$14*10^5$	$5,0*10^4$	6,7	17	29	1504	$3,1*10^3$	10	23	136	535	2110	876	240	43
	мед.	4,4	$8,3*10^3$	$9,8*10^4$	296	$10*10^5$	$4,0*10^4$	6,1	8,0	14	1113	$2,0*10^3$	6,7	10	73	399	959	593	51	30
Черноморская зона	мин	10	$18*10^3$	$7,3*10^4$	659	$8,6*10^5$	$5,7*10^4$	5,3	6,8	1,2	969	$2,9*10^3$	3,8	4,5	60	530	911	1097	53	10
	макс	24	$45*10^3$	$8,4*10^4$	1295	$14*10^5$	$7,1*10^4$	13	19	10	1176	$5,0*10^3$	10	18	94	810	1051	1223	71	39
	мед.	12	$24*10^3$	$8,0*10^4$	785	$9,5*10^5$	$6,2*10^4$	10	13	6,5	1081	$3,7*10^3$	6,8	16	80	743	960	1172	61	27
Таманская подзона	мин	16	$17*10^3$	$8,4*10^4$	393	$6,3*10^5$	$4,7*10^4$	4,1	0,5	1,0	824	$2,1*10^3$	<ПО	12	16	333	706	1004	35	<ПО
	макс	79	$54*10^3$	$28*10^4$	1496	$15*10^5$	$9,2*10^4$	17	30	32	2483	$5,1*10^3$	14	44	129	864	7824	1871	167	65
	мед.	24	$35*10^3$	$12*10^4$	773	$8,5*10^5$	$6,2*10^4$	7,6	6,8	11	1187	$4,0*10^3$	4,7	17	55	437	1529	1114	108	17

Таблица 26 – Результаты многоэлементного анализа вин «Мерло», произведенных в различных географических зонах

Наименование зоны		Содержание элементов мкг/дм^3																		
		Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Анапская подзона	мин	8,1	$8,2*10^3$	$6,4*10^4$	450	$5,8*10^5$	$5,4*10^4$	3,3	<ПО	9,6	609	$10*10^3$	<ПО	10	17	267	102	998	30	5,2
	макс	48	$32*10^3$	$8,5*10^4$	2326	$9,2*10^5$	$7,7*10^4$	15	12	28	1867	$15*10^3$	13	54	136	519	1466	1503	190	6,4
	мед.	19	$20*10^3$	$7,1*10^4$	1125	$7,4*10^5$	$6,0*10^4$	9,0	7,8	18	1000	$12*10^3$	3,7	34	46	369	335	1345	109	3,5
Южно-Предгорная зона	мин	7,1	$34*10^3$	$7,9*10^4$	623	$7,8*10^5$	$5,8*10^4$	25	3,3	9,3	849	$3,8*10^3$	<ПО	17	14	750	753	956	87	1,1
	макс	16	$57*10^3$	$11*10^4$	1032	$11*10^5$	$6,3*10^4$	47	21	20	1204	$5,0*10^3$	13	29	84	993	4597	1281	154	3,4
	мед.	7,9	$48*10^3$	$11*10^4$	854	$11*10^5$	$6,1*10^4$	34	7,5	16	870	$4,6*10^3$	7,4	20	17	796	1033	1096	108	2,3
Таманская подзона	мин	15	$16*10^3$	$9,6*10^4$	544	$5,2*10^5$	$5,0*10^4$	3,6	4,4	<ПО	1161	$2,2*10^3$	<ПО	17	19	360	1306	921	77	<ПО
	макс	76	$110*10^3$	$21*10^4$	2340	$8,9*10^5$	$7,5*10^4$	50	46	23	2568	$7,7*10^3$	18	43	140	865	9005	2048	191	6,9
	мед.	30	$57*10^3$	$15*10^4$	1297	$6,9*10^5$	$6,3*10^4$	21	11	20	1374	$5,4*10^3$	5,0	25	37	530	6845	1392	148	2,9

Существенных различий в составе вин разных партий одного производителя не наблюдалось (табл. 27).

Таблица 27 – Результаты анализа вина «Каберне» (ОАО АПФ «Фанагория») из различных партий на примере ряда элементов

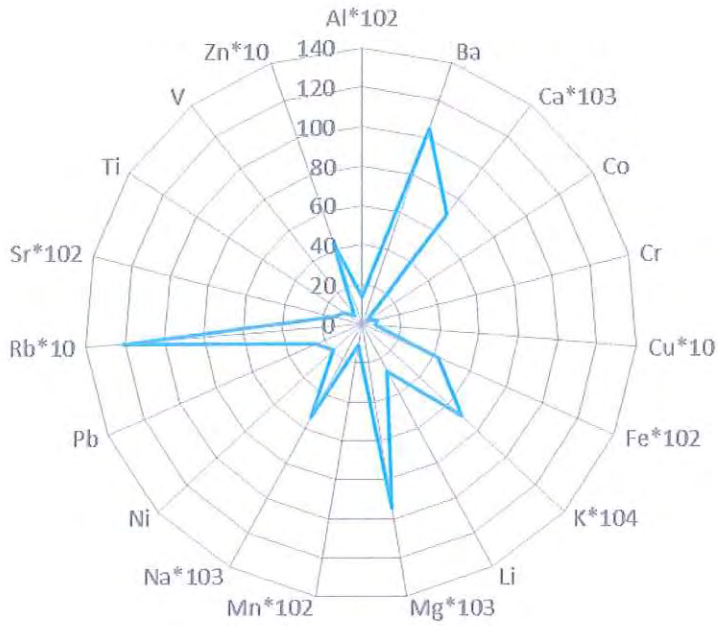
Элемент	Содержание, мкг/дм^3				
	07.02.2014	24.03.2014	12.04.2014	24.03.2014	19.02.2014
	1	2	3	4	5
Li	25 ± 3	24 ± 3	25 ± 3	24 ± 3	21 ± 3
Na	$(4,0 \pm 0,4)*10^4$	$(3,4 \pm 0,3)*10^4$	$(3,5 \pm 0,3)*10^4$	$(3,4 \pm 0,3)*10^4$	$(3,5 \pm 0,3)*10^4$
Mg	$(9,4 \pm 1,2)*10^4$	$(9,3 \pm 1,2)*10^4$	$(9,3 \pm 1,2)*10^4$	$(9,2 \pm 1,2)*10^4$	$(9,5 \pm 1,2)*10^4$
Al	789 ± 166	814 ± 171	822 ± 173	804 ± 169	557 ± 117
K	$(8,5 \pm 0,9)*10^5$	$(8,5 \pm 0,9)*10^5$	$(8,5 \pm 0,9)*10^5$	$(8,5 \pm 0,9)*10^5$	$(8,4\pm 0,9)*10^5$
Ca	$(6,3 \pm 0,8)*10^4$	$(6,2 \pm 0,7)*10^4$	$(6,3 \pm 0,8)*10^4$	$(6,2 \pm 0,7)*10^4$	$(8,2 \pm 1,0)*10^4$
Ti	7,3 ± 1,5	6,0 ± 1,3	5,3 ± 1,1	6,7 ± 1,4	6,5 ± 1,4
Mn	1067 ± 117	1071 ± 118	1074 ± 118	1058 ± 116	1278 ± 141
Fe	4583 ± 779	4381 ± 745	4361 ± 741	4292 ± 730	3511 ± 597
Ni	17 ± 6	14 ± 5	16 ± 6	16 ± 6	13 ± 5
Cu	53 ± 5	62 ± 6	58 ± 6	55 ± 6	46 ± 5
Zn	411 ± 45	431 ± 47	437 ± 48	441 ± 49	415 ± 46
Rb	1516 ± 258	1505 ± 256	1528 ± 260	1508 ± 256	1512 ± 257
Sr	1013 ± 101	1034 ± 103	1033 ± 103	1020 ± 102	1288 ± 129
Ba	100 ± 17	89 ± 13	87 ± 10	85 ± 13	111 ± 19

2.4.1 Оценка сортовой и региональной принадлежности красных вин

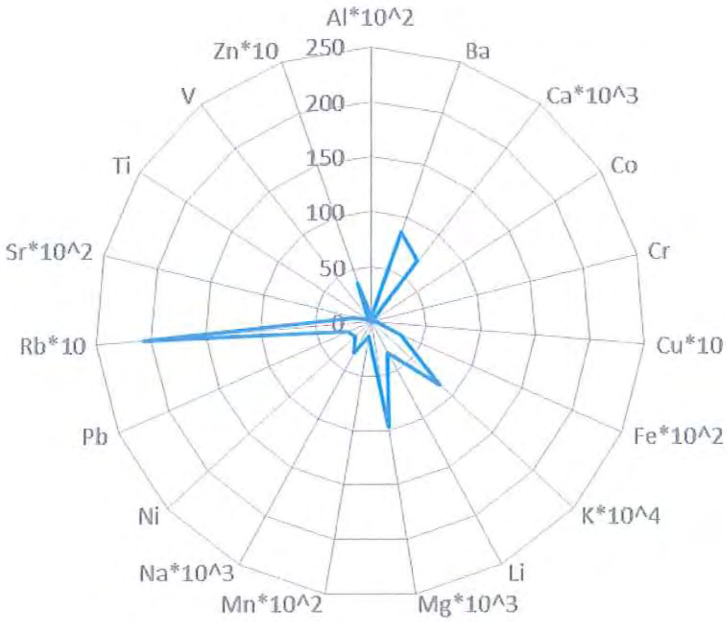
Данные мультиэлементного анализа исследуемых образцов позволили создать характеристические элементные профили вин наименований «Каберне» и «Мерло» изучаемых географических объектов (рис. 20). Установлено, что форма профилей вин, произведенных в разных географических зонах, отличается друг от друга, при этом наблюдается схожий характер распределения элементов в винах разных производителей внутри одной зоны (рис. 20 а, б). Таким образом, полученные данные указывают на возможность последующей дифференциации вин по региональному признаку и сортовой принадлежности.

На следующем этапе работы полученный массив данных был обработан с привлечением метода дискриминантного анализа с целью установления возможности дифференцирования вин по сортовой и региональной принадлежности. На основе проведенных расчетов была получена дискриминационная модель, позволяющая разделить исследуемые образцы с вероятностью в 98% в соответствии с географической зоной (подзоной) и наименованием. С помощью значений критерия Фишера при уровне значимости, не превышающем 5 %, были выявлены наиболее значимые переменные в процедуре дискриминации (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Ti, Zn) (табл. 28).

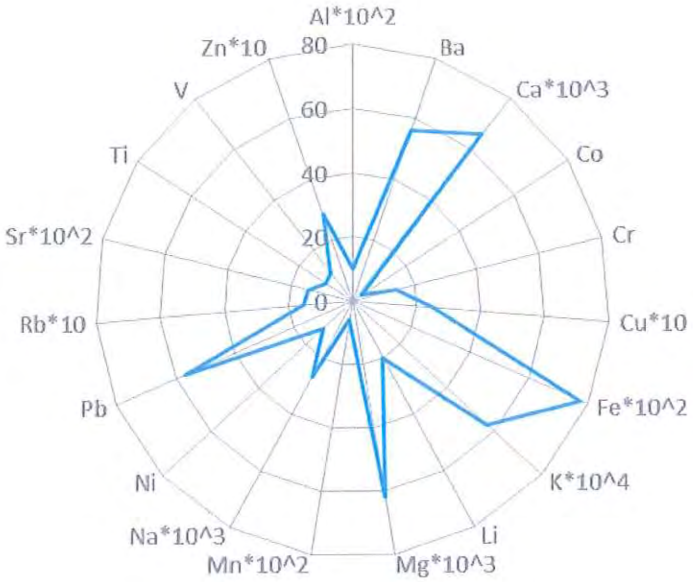
а)


Al*102
Ba
Ca*103
Co
Cr
Cu*10
Fe*102
K*104
Li
Mg*103
Mn*102
Na*103
Ni
Pb
Rb*10
Sr*102
Ti
V
Zn*10
140
120
100
80
60
40
20
0

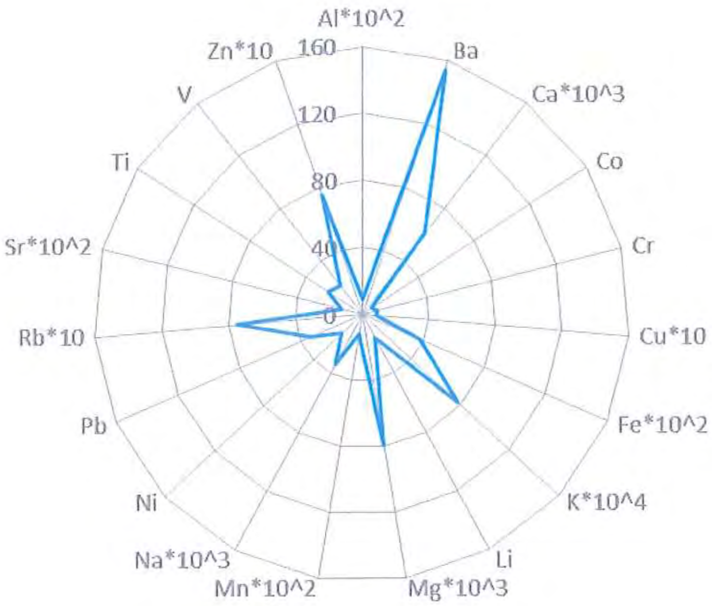
б)


Al*10^2
Ba
Ca*10^3
Co
Cr
Cu*10
Fe*10^2
K*10^4
Li
Mg*10^3
Mn*10^2
Na*10^3
Ni
Pb
Rb*10
Sr*10^2
Ti
V
Zn*10
250
200
150
100
50
0

в)



г)



а) ОАО АПФ «Фанагория» (Таманская подзона),

б) ООО «Кубань-Вино» (Таманская подзона),

в) ЗАО АФ «Кавказ» (Анапская подзона),

г) ООО АФ «Саук-Дере» (Южно-предгорная зона)

Рисунок 20 – Элементные профили вин «Мерло» различных производителей Краснодарского края

Таблица 28 – Значимость элементов в дискриминантной модели для красных вин сортов «Мерло» и «Каберне» (Краснодарский край)

Элемент	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключ. (6,1)	p-уров.	Толер.	1-толер (R-кв)
Al	0,00056	0,65	10	0,000	0,39	0,61
Ca	0,00066	0,55	16	0,000	0,36	0,64
Fe	0,0011	0,33	39	0,000	0,65	0,35
K	0,00069	0,53	17	0,000	0,35	0,65
Li	0,00053	0,70	8,4	0,000	0,36	0,64
Mg	0,00075	0,49	20	0,000	0,29	0,71
Mn	0,00056	0,65	10	0,000	0,52	0,48
Na	0,00068	0,55	16	0,000	0,31	0,69
Rb	0,00085	0,43	25	0,000	0,49	0,51
Sr	0,00053	0,69	8,5	0,000	0,20	0,80
Ti	0,00054	0,68	8,9	0,000	0,51	0,49
Zn	0,00083	0,44	24	0,000	0,53	0,47

В результате статистического анализа были получены следующие функции классификации:

$$Y_{КА} = -94 + 6{,}9\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}7\bar{\bar{C}}_{Ca} + 3{,}1\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}085\bar{\bar{C}}_{K} - 143\bar{\bar{C}}_{Li} - 0{,}089\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$

$$+4{,}7\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}44\bar{\bar{C}}_{Na} + 2{,}3\bar{\bar{C}}_{Rb} + 21\bar{\bar{C}}_{Sr} - 695\bar{\bar{C}}_{Ti} - 11\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (1)$$

$$Y_{МА} = -149 + 17\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}7\bar{\bar{C}}_{Ca} + 5{,}6\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}10\bar{\bar{C}}_{K} - 137\bar{\bar{C}}_{Li} - 0{,}15\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$

$$+13\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}56\bar{\bar{C}}_{Na} + 4{,}5\bar{\bar{C}}_{Rb} + 25\bar{\bar{C}}_{Sr} - 903\bar{\bar{C}}_{Ti} - 30\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (2)$$

$$Y_{КЮ} = -160 + 4{,}7\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}7\bar{\bar{C}}_{Ca} + 1{,}4\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}13\bar{\bar{C}}_{K} - 518\bar{\bar{C}}_{Li} - 0{,}28\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$

$$+9{,}7\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}42\bar{\bar{C}}_{Na} + 3{,}6\bar{\bar{C}}_{Rb} + 34\bar{\bar{C}}_{Sr} - 393\bar{\bar{C}}_{Ti} + 32\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (3)$$

$$Y_{МЮ} = -117 + 1{,}4\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}4\bar{\bar{C}}_{Ca} + 1{,}4\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}10\bar{\bar{C}}_{K} - 377\bar{\bar{C}}_{Li} - 0{,}18\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$

$$+5{,}1\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}18\bar{\bar{C}}_{Na} + 5{,}0\bar{\bar{C}}_{Rb} + 21\bar{\bar{C}}_{Sr} - 348\bar{\bar{C}}_{Ti} + 34\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (4)$$

$$Y_{КЧ} = -132 + 9{,}7\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}7\bar{\bar{C}}_{Ca} + 1{,}8\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}12\bar{\bar{C}}_{K} - 307\bar{\bar{C}}_{Li} - 0{,}23\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$

$$+1{,}5\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}48\bar{\bar{C}}_{Na} + 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Rb} + 28\bar{\bar{C}}_{Sr} - 737\bar{\bar{C}}_{Ti} + 34\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (5)$$

$$Y_{КТ} = -\,125 + 1{,}6\bar{\bar{C}}_{Al} + 2{,}1\bar{\bar{C}}_{Ca} + 2{,}4\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}094\bar{\bar{C}}_{K} - 17\bar{\bar{C}}_{Li} + 0{,}046\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$
$$+\,4{,}7\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}35\bar{\bar{C}}_{Na} + 2{,}3\bar{\bar{C}}_{Rb} + 12\bar{\bar{C}}_{Sr} - 671\bar{\bar{C}}_{Ti} - 5{,}1\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (6)$$

$$Y_{МТ} = -\,124 + 7{,}4\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Ca} + 3{,}3\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}065\bar{\bar{C}}_{K} - 211\bar{\bar{C}}_{Li} + 0{,}035\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$
$$+\,17\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}031\bar{\bar{C}}_{Na} + 11\bar{\bar{C}}_{Rb} + 16\bar{\bar{C}}_{Sr} - 429\bar{\bar{C}}_{Ti} - 29\bar{\bar{C}}_{Zn}, \qquad (7)$$

где КА – «Каберне» Анапской подзоны, МА – «Мерло» Анапской подзоны, КЮ – «Каберне» Южно-Предгорной зоны, МЮ – «Мерло» Южно-Предгорной зоны, КЧ – «Каберне» Черноморской зоны, КТ – «Каберне» Таманской подзоны, МТ – «Мерло» Таманской подзоны, $\bar{\bar{C}}$ – концентрация металла в образце вина (мг/дм^3).

Для визуализации полученных результатов построены диаграммы рассеяния канонических значений функций классификации (рис. 21). Проведенные исследования позволили выявить маркеры сортовой и региональной принадлежности красных сухих вин рассматриваемого винодельческого региона.

Были установлены граничные условия по содержанию элементов, в рамках которых статистическая модель корректно работает (табл. 29).

Таблица 29 – Диапазоны содержания элементов, участвовавших в построении модели для красных сухих вин

Элемент	Диапазон концентраций, мкг/дм^3
Al	190 – 2340
Ca	3,9*10^4 – 9,2*10^4
Fe	1,3*10^3 – 15*10^3
K	4,7*10^5 – 15*10^5
Li	3,0 – 80
Mg	5,1*10^4 – 28*10^4
Mn	590 – 2570
Na	7,0*10^3 – 11*10^4
Rb	100 – 9000
Sr	340 – 2050
Ti	1,0 – 50
Zn	110 – 990

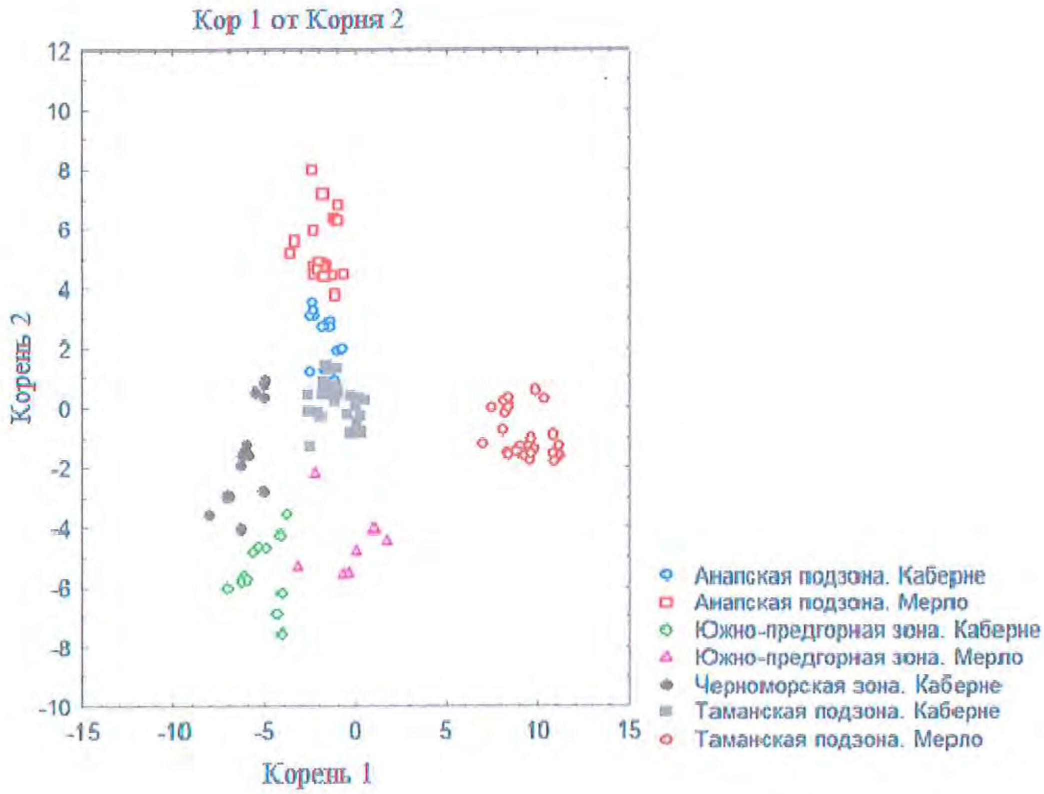


Рисунок 21 – Диаграмма рассеяния канонических корней для вин «Каберне» и «Мерло»

2.5 Исследование элементного состава белых вин

Для исследования белых вин выбраны образцы сухих, полусладких и полусухих вин наименований «Рислинг», «Шардоне» и «Мускат», произведенных на территории Краснодарского края винодельческими предприятиями 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», расположенными в разных географических зонах (подзонах) Краснодарского края: Южно-предгорной и Черноморской зонах, Анапской и Таманской подзонах.

(подзонах) Краснодарского края: Южно-предгорной и Черноморской зонах, Анапской и Таманской подзонах.

Результаты определения элементов в белых винах представлены в табл. 30–32. Сравнивая вина различных наименований, можно отметить, что они достаточно сильно отличаются по среднему содержанию некоторых элементов. Так, содержания Ba, Ca, Sr самые низкие в винах «Мускат» и самые высокие в винах «Рислинг». Содержания Al и Cu близки в винах «Мускат» и «Шардоне», а в винах, произведенных из винограда сорта «Рислинг», их содержания заметно разнятся. Концентрация Rb самая высокая для вин «Шардоне», самая низкая в винах «Мускат». Содержание рассматриваемых в данном исследовании токсичных элементов (Pb, Cd) не превышает предельно-допустимых концентраций. [176]

При рассмотрении вин одного наименования, произведенных в разных географических зонах, также наблюдаются различия в содержании ряда элементов. На примере вин «Шардоне» можно отметить, что самое высокое содержание Fe наблюдается для вин, произведенных в Южно-Предгорной зоне, самое низкое – винах Черноморской зоны, с промежуточными значениями – для вин Анапской и Таманской подзон. Li и Na больше содержится в винах Таманской подзоны, меньше – Анапской. Концентрация Sr также отличается в исследуемых винах. Содержание некоторых элементов для исследуемых образцов вин находится примерно на одном уровне.

Вина разных партий одного наименования, произведенные на определенном предприятии, по элементному составу схожи между собой, что проиллюстрировано на примере вин, произведенных из винограда сорта «Рислинг» (ООО АФ «Саук-Дере») (табл. 33).

Таблица 30 – Результаты анализа вин «Шардоне», произведенных в различных географических зонах Краснодарского края

Наименование зоны		Содержание элементов мкг/дм³																		
		Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Анапская подзона	мин	8,3	2,1*10⁴	5,1*10⁴	468	6,9*10⁵	3,4*10⁴	11	<ПО	16	758	2,4*10³	<ПО	7,5	29	338	580	865	54	7,0
	макс	15	2,5*10⁴	5,5*10⁴	566	7,8*10⁵	3,9*10⁴	17	9,8	22	815	3,2*10³	7,7	16	35	404	647	907	66	52
	мед.	8,6	2,3*10⁴	5,3*10⁴	495	7,3*10⁵	3,5*10⁴	12	2,7	20	790	2,4*10³	3,9	11	32	347	615	894	63	12
Южно-Предгорная зона	мин	9,0	4,8*10⁴	4,1*10⁴	1040	5,5*10⁵	4,0*10⁴	17	22	27	511	4,6*10³	<ПО	16	22	408	253	381	93	4,9
	макс	13	6,5*10⁴	6,5*10⁴	1718	9,6*10⁵	6,6*10⁴	26	41	41	720	5,8*10³	9,5	41	40	666	810	596	206	23
	мед.	10	6,1*10⁴	5,6*10⁴	1337	7,0*10⁵	6,2*10⁴	20	31	33	661	4,9*10³	6,1	38	27	587	639	456	161	14
Черноморская зона	мин	5,6	2,3*10⁴	4,5*10⁴	347	4,9*10⁵	3,7*10⁴	18	<ПО	6,0	646	0,68*10³	<ПО	29	44	543	865	508	59	<ПО
	макс	10	5,7*10⁴	5,6*10⁴	878	7,7*10⁵	8,0*10⁴	26	9,4	12	1981	0,72*10³	8,4	58	65	849	1406	1744	190	25
	мед.	7,7	2,6*10⁴	5,2*10⁴	609	6,9*10⁵	6,4*10⁴	22	2,9	7,3	1007	0,70*10³	1,6	32	57	663	1158	741	101	10
Таманская подзона	мин	13	3,1*10⁴	5,6*10⁴	332	4,9*10⁵	2,3*10⁴	8,5	<ПО	4,3	876	1,0*10³	<ПО	7,1	34	116	783	411	41	<ПО
	макс	64	8,2*10⁴	15*10⁴	1066	8,2*10⁵	6,6*10⁴	23	27	21	1808	4,9*10³	14	47	90	859	2833	1284	110	41
	мед.	33	5,2*10⁴	7,8*10⁴	675	5,7*10⁵	5,4*10⁴	18	9,3	14	1158	2,1*10³	4,6	14	48	402	1311	803	69	8,0

Таблица 31 – Результаты анализа вин «Рислинг», произведенных в различных географических зонах Краснодарского края

Наименование зоны		Содержание элементов мкг/дм^3																		
		Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Южно-Предгорная зона	мин	11	2,1*10^4	5,9*10^4	1692	5,5*10^5	7,7*10^4	18	13	31	366	3,5*10^3	3,4	17	26	213	494	577	129	14
	макс	15	6,5*10^4	8,6*10^4	2261	9,3*10^5	9,9*10^4	47	60	40	650	5,7*10^3	14	34	73	939	700	712	197	32
	мед.	13	3,4*10^4	6,9*10^4	1933	8,2*10^5	9,2*10^4	31	44	35	575	4,8*10^3	8,5	27	55	593	565	677	170	23
Черноморская зона	мин	3,2	1,5*10^4	3,7*10^4	661	2,0*10^5	6,6*10^4	13	<ПО	3,9	580	0,51*10^3	6,2	8,6	29	289	462	489	85	6,0
	макс	30	3,7*10^4	7,4*10^4	2618	5,5*10^5	9,1*10^4	39	17	33	1691	0,85*10^3	18	18	75	711	737	577	177	36
	мед.	17	2,2*10^4	5,8*10^4	1617	3,5*10^5	7,7*10^4	23	5,2	17	1139	0,63*10^3	11	11	44	417	560	524	124	18
Таманская подзона	мин	15	6,9*10^4	4,5*10^4	959	3,0*10^5	7,3*10^4	9,4	4,9	9,2	775	1,1*10^3	<ПО	44	7,5	620	615	665	119	11
	макс	35	8,5*10^4	9,9*10^4	2683	4,1*10^5	10*10^4	35	36	27	1374	3,5*10^3	13	76	49	1492	1296	1342	246	40
	мед.	26	7,3*10^4	7,7*10^4	1405	3,7*10^5	8,8*10^4	24	14	17	1191	1,3*10^3	8,6	61	30	820	1192	849	197	19

Таблица 32 – Результаты анализа вин «Мускат», произведенных в различных географических зонах Краснодарского края

Наименование зоны		Содержание элементов мкг/дм^3																		
		Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Анапская подзона	мин	16	$3,5*10^4$	$5,0*10^4$	616	$5,8*10^5$	$6,5*10^4$	3,0	7,3	19	685	$7,3*10^3$	2,3	19	625	563	254	1363	87	37
	макс	17	$3,7*10^4$	$5,4*10^4$	772	$6,3*10^5$	$7,0*10^4$	6,8	13	30	735	$9,0*10^3$	5,2	45	669	707	293	1441	115	73
	мед.	17	$3,6*10^4$	$5,2*10^4$	660	$6,1*10^5$	$6,9*10^4$	4,8	10	22	721	$7,7*10^3$	3,3	24	657	591	273	1412	101	46
Южно-Предгорная зона	мин	13	$4,1*10^4$	$6,6*10^4$	1056	$7,5*10^5$	$6,9*10^4$	15	18	20	787	$3,3*10^3$	1,7	28	29	513	507	611	89	22
	макс	23	$5,3*10^4$	$9,1*10^4$	1956	$8,9*10^5$	$8,3*10^4$	18	37	36	1025	$4,7*10^3$	7,4	45	62	759	764	998	186	55
	мед.	22	$4,6*10^4$	$7,3*10^4$	1727	$8,2*10^5$	$7,1*10^4$	17	35	24	905	$3,7*10^3$	5,8	29	52	709	612	843	153	34
Черноморская зона	мин	10	$6,6*10^4$	$6,1*10^4$	1941	$5,6*10^5$	$7,5*10^4$	21	22	21	778	$5,3*10^3$	3,5	26	284	291	278	762	76	52
	макс	32	$7,6*10^4$	$9,3*10^4$	2344	$7,5*10^5$	$8,8*10^4$	32	119	84	878	$6,3*10^3$	11,5	73	1249	766	312	1093	157	78
	мед.	21	$7,2*10^4$	$8,2*10^4$	2156	$6,7*10^5$	$8,3*10^4$	24	48	47	822	$5,6*10^3$	7,9	46	760	485	292	934	111	64
Таманская подзона	мин	20	$4,1*10^4$	$5,5*10^4$	600	$3,9*10^5$	$5,8*10^4$	7,0	<ПО	10	828	$0,96*10^3$	3,0	20	34	241	431	541	74	17
	макс	39	$10*10^4$	$9,8*10^4$	1260	$6,2*10^5$	$8,7*10^4$	28	20	36	1782	$5,0*10^3$	13	53	141	546	847	822	290	46
	мед.	32	$7,3*10^4$	$7,9*10^4$	853	$5,1*10^5$	$7,2*10^4$	13	10	15	1108	$2,1*10^3$	7,9	31	54	346	599	691	117	32

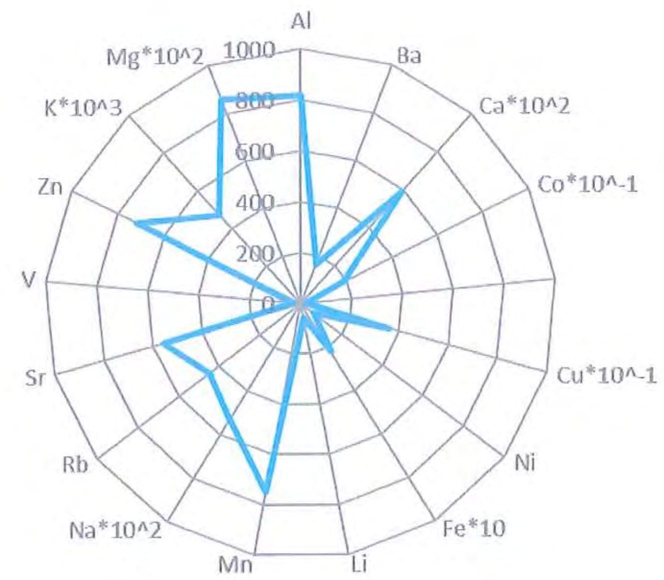
Таблица 33 – Результаты анализа вина «Рислинг» (ООО АФ «Саук-Дере») из различных партий

Элемент	Содержание, мкг/дм^3			
	07.05.2015	18.06.2015	27.07.2015	17.09.2015
	1	2	3	4
Al	2063 ± 433	2012 ± 423	1844 ± 387	1996 ± 419
Ba	198 ± 34	224 ± 38	194 ± 33	210 ± 36
Cr	36 ± 7	34 ± 7	33 ± 7	33 ± 7
Ca	$(70 \pm 8)*10^3$	$(76 \pm 9)*10^3$	$(72 \pm 9)*10^3$	$(67 \pm 8)*10^3$
Cu	57 ± 6	71 ± 7	57 ± 6	63 ± 6
Fe	3971 ± 675	3716 ± 632	3500 ± 595	3874 ± 659
Li	14 ± 2	14 ± 2	11 ± 1	14 ± 2
Mn	373 ± 41	428 ± 47	467 ± 51	368 ± 41
Na	$(56 \pm 6)*10^3$	$(65 \pm 7)*10^3$	$(58 \pm 6)*10^3$	$(46 \pm 5)*10^3$
Rb	495 ± 94	523 ± 99	567 ± 108	532 ± 101
Sr	705 ± 71	695 ± 69	578 ± 58	719 ± 72
K	$(796 \pm 86)*10^3$	$(917 \pm 100)*10^3$	$(958 \pm 105)*10^3$	$(867 \pm 95)*10^3$
Mg	$(69 \pm 9)*10^3$	$(79 \pm 10)*10^3$	$(66 \pm 9)*10^3$	$(81 \pm 11)*10^3$

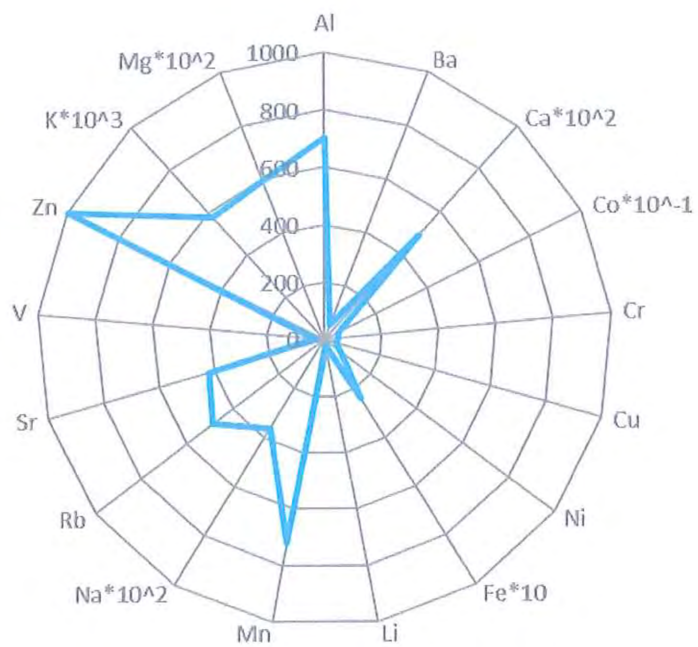
2.5.1 Оценка сортовой и региональной принадлежности белых вин

На основе полученных данных по многоэлементному анализу вин были построены элементные профили, характеризующие содержание элементов в винах рассматриваемых географических зон. На примере вин, произведённых из винограда сорта «Мускат» (рис. 22), можно отметить, что форма профиля в пределах одного региона сохраняется, но при этом наблюдается заметное различие между винами, произведенными в разных географических зонах.

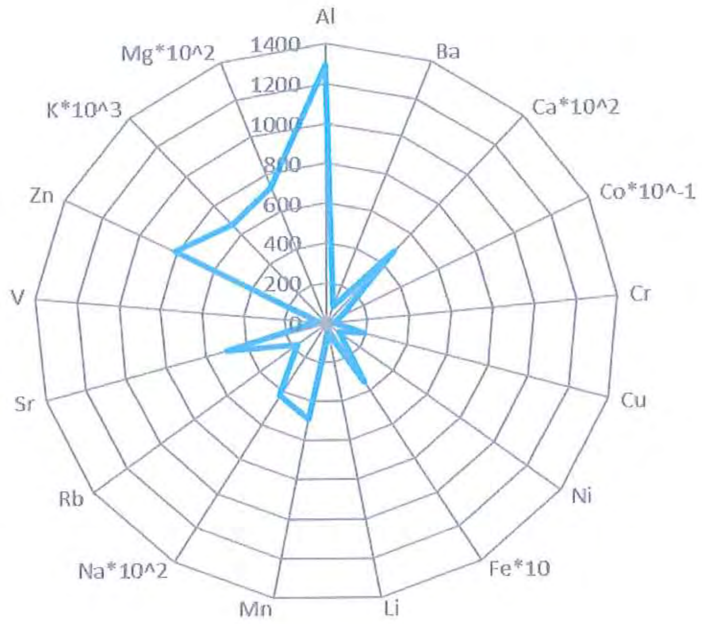
а)


Al
Ba
Ca*10^2
Co*10^-1
Cu*10^-1
Ni
Fe*10
Li
Mn
Na*10^2
Rb
Sr
V
Zn
K*10^3
Mg*10^2
1000
800
600
400
200
0

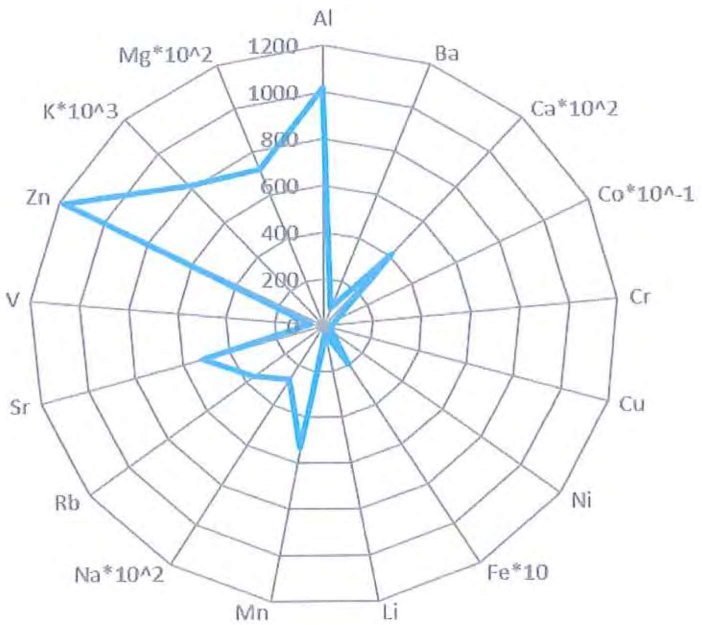
б)


Al
Ba
Ca*10^2
Co*10^-1
Cr
Cu
Ni
Fe*10
Li
Mn
Na*10^2
Rb
Sr
V
Zn
K*10^3
Mg*10^2
1000
800
600
400
200
0

в)



г)



а) ОАО АПФ «Фанагория» (Таманская подзона),

б) ЗАО «Славпром» (Южно-предгорная зона),

в) ЗАО АПК «Геленджик» (Черноморская зона),

г) ООО АФ «Саук-Дере» (Южно-предгорная зона)

Рисунок 22 – Элементные профили вин «Мускат» исследуемых географических зон

С целью оценки возможности дифференцирования вин относительно региона производства, данные по их элементному анализу были обработаны с помощью привлечения дискриминантного метода анализа. Получена дискриминационная модель, позволяющая разделить исследуемые образцы с вероятностью в 99% в соответствии с географической зоной (подзоной). Наиболее значимыми элементами для дискриминации являлись: Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Rb, Sr, Zn (табл. 34).

Таблица 34 – Значимость переменных в дискриминантной модели при оценке качества белых вин по географическому происхождению сортов «Рислинг», «Шардоне» и «Мускат» (Краснодарский край)

Элемент	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключ (3,176)	p-уров.	Толер.	1-толер (R-кв)
Al	0,025	0,86	9,8	0,000	0,60	0,40
Ba	0,025	0,85	11	0,000	0,68	0,32
Ca	0,031	0,69	26	0,000	0,32	0,68
Cu	0,035	0,61	37	0,000	0,44	0,56
Fe	0,038	0,56	45	0,000	0,35	0,65
K	0,025	0,85	10	0,000	0,64	0,36
Li	0,092	0,23	195	0,000	0,32	0,69
Mg	0,037	0,57	44	0,000	0,36	0,64
Mn	0,030	0,70	25	0,000	0,36	0,64
Rb	0,023	0,94	3,6	0,015	0,71	0,29
Sr	0,068	0,31	129	0,000	0,14	0,86
Zn	0,024	0,90	6,4	0,000	0,60	0,40

Были получены следующие функции классификации:

$Y_{ТП} = -36 - 2{,}4\bar{\bar{C}}_{Al} + 0{,}88\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}56\bar{\bar{C}}_{Ca} + 8{,}7\bar{\bar{C}}_{Cu} - 1{,}8\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}010\bar{\bar{C}}_{K} +$

$+1150\bar{\bar{C}}_{Li} + 0{,}22\bar{\bar{C}}_{Mg} + 10\bar{\bar{C}}_{Mn} + 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Rb} - 44\bar{\bar{C}}_{Sr} - 3{,}0\bar{\bar{C}}_{Zn},$

$Y_{АП} = -23 - 2{,}3\bar{\bar{C}}_{Al} - 8{,}0\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}058\bar{\bar{C}}_{Ca} - 5{,}2\bar{\bar{C}}_{Cu} + 1{,}6\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}019\bar{\bar{C}}_{K} -$

$$– 331\bar{\bar{C}}_{Li} – 0{,}089\bar{\bar{C}}_{Mg} – 7{,}0\bar{\bar{C}}_{Mn} + 0{,}63\bar{\bar{C}}_{Rb} + 29\bar{\bar{C}}_{Sr} + 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Zn},$$

$$Y_{ЮЗ} = – 26 – 1{,}9\bar{\bar{C}}_{Al} + 32\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}39\bar{\bar{C}}_{Ca} + 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Cu} + 1{,}8\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}023\bar{\bar{C}}_{K} +$$

$$+ 360\bar{\bar{C}}_{Li} + 0{,}064\bar{\bar{C}}_{Mg} + 2{,}8\bar{\bar{C}}_{Mn} + 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Rb} – 33\bar{\bar{C}}_{Sr} + 0{,}61\bar{\bar{C}}_{Zn},$$

$$Y_{ЧЗ} = – 17 – 0{,}82\bar{\bar{C}}_{Al} – 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}36\bar{\bar{C}}_{Ca} + 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Cu} – 0{,}69\bar{\bar{C}}_{Fe} + 0{,}014\bar{\bar{C}}_{K} +$$

$$+ 512\bar{\bar{C}}_{Li} + 0{,}062\bar{\bar{C}}_{Mg} + 5{,}2\bar{\bar{C}}_{Mn} + 1{,}3\bar{\bar{C}}_{Rb} – 20\bar{\bar{C}}_{Sr} – 0{,}75\bar{\bar{C}}_{Zn},$$

где ТП – Таманская подзона, АП – Анапская подзона, ЮЗ – Южно-предгорной зоны, ЧЗ – Черноморская зона, $\bar{\bar{C}}$ – концентрация металла в образце вина (мг/дм^3).

Наглядная модель дискриминации вин относительно региона производства представлена на рис. 23. Видно, что центроиды групп достаточно независимо локализованы относительно друг друга.

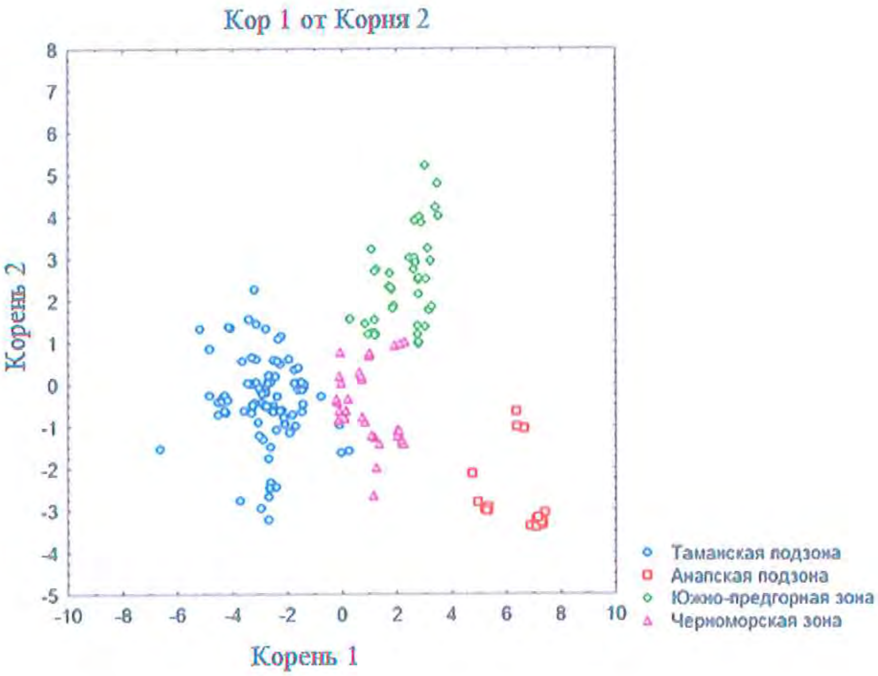


Рисунок 23 – Диаграмма рассеяния канонических корней для белых вин в соответствии с регионом производства

Для дифференцирования вин в соответствии с сортом винограда, использованном для их производства, также была построена дискриминантная модель, позволяющая разделить исследуемые образцы согласно их наименованиям: «Шардоне», «Мускат», «Рислинг» с вероятностью в 98%. В качестве наиболее значимых переменных были выделены: Al, Ba, Ca, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Ti (табл. 35).

Таблица 35 – Значимость переменных в дискриминантной модели при оценке качества белых вин по наименованию сортов винограда Рислинг, Шардоне и Мускат (Краснодарский край)

Элемент	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключ (2,138)	p-уров.	Толер.	1-толер (R-кв)
Al	0,060	0,91	6,8	0,002	0,53	0,47
Ba	0,089	0,62	43	0,000	0,45	0,55
Ca	0,12	0,48	76	0,000	0,45	0,55
Cu	0,098	0,56	55	0,000	0,40	0,61
K	0,15	0,36	123	0,000	0,25	0,75
Mg	0,060	0,91	6,8	0,002	0,52	0,48
Mn	0,060	0,89	7,7	0,007	0,52	0,48
Na	0,10	0,54	59	0,001	0,28	0,72
Rb	0,071	0,77	21	0,001	0,66	0,35
Ti	0,16	0,34	132	0,001	0,33	0,67

Функции классификации, полученные для данной модели, представлены ниже:

$$Y_{Ш} = -18 - 2{,}9\bar{\bar{C}}_{Al} - 47\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}25\bar{\bar{C}}_{Ca} - 4{,}1\bar{\bar{C}}_{Cu} + 0{,}039\bar{\bar{C}}_{K} - 0{,}015\bar{\bar{C}}_{Mg} +$$

$$+ 2{,}7\bar{\bar{C}}_{Mn} + 0{,}15\bar{\bar{C}}_{Na} + 0{,}79\bar{\bar{C}}_{Rb} - 371\bar{\bar{C}}_{Ti},$$

$$Y_{Р} = -25 - 1{,}0\bar{\bar{C}}_{Al} + 1{,}5\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}55\bar{\bar{C}}_{Ca} + 2{,}6\bar{\bar{C}}_{Cu} + 0{,}00064\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}059\bar{\bar{C}}_{Mg} -$$

$$- 1{,}2\bar{\bar{C}}_{Mn} - 0{,}061\bar{\bar{C}}_{Na} - 2{,}1\bar{\bar{C}}_{Rb} + 120\bar{\bar{C}}_{Ti},$$

$$Y_{М} = -31 - 2{,}0\bar{\bar{C}}_{Al} - 78\bar{\bar{C}}_{Ba} + 0{,}60\bar{\bar{C}}_{Ca} - 5{,}2\bar{\bar{C}}_{Cu} + 0{,}043\bar{\bar{C}}_{K} + 0{,}0054\bar{\bar{C}}_{Mg}$$

$$- 0{,}71\bar{\bar{C}}_{Mn} + 0{,}22\bar{\bar{C}}_{Na} - 1{,}9\bar{\bar{C}}_{Rb} - 883\bar{\bar{C}}_{Ti},$$

где Ш – вино наименования «Шардоне», Р – вино наименования «Рислинг», М – вино наименования «Мускат», $\bar{\bar{C}}$ – концентрация металла в образце вина (мг/дм^3).

Содержание элементов в винах, на основании которых была построена дискриминантная модель, в виде максимального и минимального значений представлены в табл. 36.

Таблица 36 – Диапазоны содержания элементов, участвовавших в построении модели для белых сухих вин

Элемент	Диапазон концентраций, мкг/дм^3
Al	330 – 2680
Ba	40 – 290
Ca	$2,3*10^4 – 1,0*10^5$
Cu	7,5 – 670
Fe	$0,50*10^3 – 9,0*10^3$
K	$2,0*10^5 – 9,6*10^5$
Li	3,0 – 60
Mg	$3,7*10^4 – 15*10^4$
Mn	370 – 1980
Na	$1,5*10^4 – 1,0*10^5$
Rb	250 – 2830
Sr	400 – 1700
Ti	3,0 – 50
Zn	60 – 1500

Перечень элементов, использованных для определения региона производства белых вин, практически совпадает с перечнем металлов, позволяющих осуществить идентификацию вин по сортовой принадлежности, за исключением Na, Ti, Fe, Sr, Zn. Полученные схемы позволяют классифицировать белые вина трех сортов («Шардоне», «Мускат», «Рислинг») по региональной и сортовой принадлежности.

2.6 Апробация статистических моделей классификации вин по их сортовой и региональной принадлежности

На основании вышеизложенного, для установления сортовой и региональной принадлежности образца вина в случае красных вин необходимо определить содержание 12 элементов (Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Ti, Zn), белых – 14 элементов (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Ti, Zn) и осуществить сравнение полученной информации о концентрациях металлов диапазонами, представленными в табл. 29 и 36. В случаях, когда эти значения попадают в заданные границы, приступить к установлению подлинности напитка путем расчета значения функций классификаций для всех групп и выбора из них максимального, который позволит определить принадлежность вина к наименованию и месту производства. Если содержание одного или нескольких элементов находится за пределами установленных границ, определить сортовую и региональную принадлежность по данной схеме не представляется возможным.

Апробацию статистической модели для идентификации красных вин осуществляли на примере образцов сортовых вин (табл. 37), изготовленных из винограда сортов Каберне и Мерло, произведенных в исследуемых географических зонах; вин этих же наименований, произведенных в Ростовской области; Чили и Испании, а также купажных вин, произведенных в Краснодарском крае. Для апробации были выбраны вина, не участвовавшие в ее построении.

Значения по содержанию элементов в образцах вин, используемых для подтверждения корректной работы предложенной модели (табл. 38), сравнивали с диапазонами, представленными в табл. 29.

Таблица 37 – Образцы вин, используемые для апробации модели

	Наименование	Производитель	Тип вина	Особые указания	Год сбора урожая
1	Мерло Фанагории, NR	ОАО АПФ «Фанагория»	красное сухое	вино географического наименования	2012
2	Лекурия «Каберне Совиньон»	ООО «Лефкадия»	красное сухое	вино географического наименования	2013
3	Винный квартал Каберне	ОАО «Миллеровский винзавод»	красное сухое	–	2012
4	Мерло. Ода	ЗАО МПБК «Очаково» Филиал «Южная винная компания»	красное сухое	–	2014
5	Мерло	ЗАО АФ «Кавказ», г-к Анапа	красное сухое	–	2012
6	Каберне Мысхако	ЗАО АФ «Мысхако»	красное сухое	вино географического наименования	2011
7	Шато ле Гран Восток. Каберне Саперави Отборное	ОАО «Аврора»	красное сухое	вино географического наименования	2011
8	Moonrise Merlot D.O.	«Bodegas y Vinedos de Aguirre», Чили	красное сухое	вино защищенного наименования места происхождения	2014
9	M de Murviedro Cabernet Sauvignon	«Bodegas Murviedro S.A.», Испания	красное сухое	вино защищенного наименования места происхождения	2014
10	Каберне Геленджика	ЗАО АПК «Геленджик»	красное сухое	–	2012

Таблица 38 – Содержание элементов в винах, использованных для апробации

Элемент	Содержание элемента, мкг/дм^3									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al	1117 ± 235	196 ± 41	1459 ± 306	994 ± 209	1188 ± 249	672 ± 141	298 ± 63	520 ± 109	363 ± 76	1795 ± 377
Ca	(5,5 ± 0,7)*10^4	(4,0±0,5)*10^4	(8,0±1,0)*10^4	(7,3±0,9)*10^4	(6,8±0,8)*10^4	(5,7±0,7)*10^4	(4,6 ± 0,6)*10^4	(3,4 ± 0,4)*10^4	(2,9±0,3)*10^4	(7,7±0,9)*10^4
Fe	(5,4 ± 0,9)*10^3	(1,3 ± 0,2)*10^3	(3,1 ± 0,5)*10^3	(4,6 ± 0,8)*10^3	(14 ± 2)*10^3	(2,9 ± 0,5)*10^3	(2,1 ± 0,4) *10^3	(3,7 ± 0,6)*10^3	(1,6 ± 0,3)*10^3	(8,0±1,4)*10^3
K	(8,4 ± 0,9)*10^5	(13 ± 1)*10^5	(9,0 ± 1,0)*10^5	(8,8 ± 1,0)*10^5	(7,1 ± 0,8)*10^5	(12 ± 1)*10^5	(10 ± 1)*10^5	(9,7 ± 1,1)*10^5	(11 ± 1)*10^5	(2,3±0,2)*10^5
Li	23 ± 3	3,3 ± 0,4	35 ± 4	34 ± 4	22 ± 3	23 ± 3	4,4 ± 0,5	5,4 ± 0,6	17 ± 2	50 ± 6
Mg	(1,4 ± 0,2)*10^5	(1,0 ± 0,1)*10^5	(0,93±0,10)*10^5	(1,6 ± 0,2)*10^5	(0,65±0,07)*10^5	(0,80±0,09)*10^5	(0,76 ±0,10)*10^5	(1,5±0,2)*10^5	(1,4 ± 0,2)*10^5	(0,65±0,07)*10^5
Mn	1305 ± 144	1106 ± 122	816 ± 90	2530 ± 278	614 ± 68	1013 ± 111	837 ± 92	2540 ± 279	1149 ± 126	894 ± 98
Na	(3,6 ± 0,4)*10^4	(0,81±0,08)*10^4	(6,1 ± 0,6)*10^4	(3,8 ± 0,4)*10^4	(2,9 ± 0,3)*10^4	(4,2 ± 0,4)*10^4	(0,70±0,07) *10^4	(0,56±0,06)*10^4	(0,70±0,07)*10^4	(6,2 ± 0,6)*10^4
Rb	7257 ± 1379	948 ± 180	1629 ± 310	1900 ± 361	156 ± 30	956 ± 182	2110 ± 401	4352 ± 827	881 ± 167	1018 ± 193
Sr	1299 ± 130	597 ± 60	985 ± 99	2016 ± 202	1457 ± 146	1175 ± 118	344 ± 34	804 ± 80	787 ± 79	1520 ± 152
Ti	36± 8	5,4 ± 1,1	8,3 ± 1,7	13 ± 3	11 ± 2	12 ± 3	6,1 ± 1,3	15 ± 3	10 ± 2	10 ± 2
Zn	528 ± 58	393 ± 43	1268 ± 117	865 ± 95	344 ± 38	753 ± 83	399 ± 44	896 ± 99	533 ± 59	544 ± 60

Содержание одного из элементов в образцах под №№ 3, 8, 9, 10 не соответствует указанным границам. Так, в образце № 3 найдено более высокое содержание цинка, образце № 8 получено более низкое содержание натрия, образце № 9 – кальция, а образце № 10 содержится калия ниже минимального значения указанного диапазона. Подобное несоответствие можно объяснить тем, что образцы №№ 3, 8, 9 произведены вне исследуемых зон производства вин: образец № 3 изготовлен в Ростовской области, образец № 8 – Чили, образец № 9 – Испании. Образец № 10, согласно потребительской информации, изготовлен на территории Черноморской зоны, а отличающиеся содержания элементов от указанных диапазонов концентраций могут свидетельствовать о ненадлежащем качестве данного образца. С учетом вышеуказанного образцы вин №№ 3, 8, 9, 10 не были подвержены дальнейшей статистической обработке.

На следующем этапе рассчитывались значения функций классификаций для каждого образца вина (табл. 39). Практически для всех из них была получена правильная классификация в соответствии с наименованием и регионом. Образец № 1 («Мерло», ОАО АПФ «Фанагория») правильно отнесен к «Мерло» Темрюкского района, образец № 2 («Каберне Совиньон», ООО «Лефкадия») классифицирован как «Каберне» Южно-предгорной зоны и т.д. Образец № 7 отнесен к винам «Каберне», несмотря на то, что при его изготовлении использовали два сорта винограда: Каберне Совиньон и Саперави. Исключение составили образцы №№ 4, 6, для которых была получена неправильная классификация. Согласно информации, представленной на этикетке товара, образец № 4 был изготовлен из винограда сорта Каберне, выращенного на территории Темрюкского района, но по результатам проведенной классификации он отнесен к винам «Каберне» Южно-предгорной зоны. Образец № 6 в результате классификации отнесен к винам «Каберне», а в соответствии с потребительской информацией изготовлен из винограда сорта Мерло. Подобные несоответствия могут быть связаны с несовершенством работы дискриминационной модели или возможным фактом фальсификации данных образцов вин.

Таблица 39 – Значения функций классификаций для исследуемых образцов вин

№ образца	$Y_{КА}$	$Y_{МА}$	$Y_{КЮ}$	$Y_{МЮ}$	$Y_{КЧ}$	$Y_{КТ}$	$Y_{МТ}$
1	177	216	234	205	206	215	243
2	196	220	248	208	231	244	208
4	225	260	295	240	268	271	239
5	227	278	253	204	247	248	205
6	138	151	190	157	172	168	137
7	215	252	277	222	261	247	201

Для проверки правильности работы модели, позволяющей идентифицировать белые вина, были выбраны сортовые вина (табл. 40), изготовленные из винограда сортов Рислинг, Шардоне и Мускат, выращенного на территориях Краснодарского края и за рубежом (Чили).

Полученную информацию о содержании 14 элементов в винах (табл. 41) сравнивали с диапазонами концентраций для этих металлов, представленных в табл. 36.

Для образца № 1, произведенного в Темрюкской подзоне, наблюдаются более высокие концентрации Mg, Mn, а для образца № 8, изготовленного в Чили, концентрации Rb и Zn значимо превышают максимальные содержания этого элемента, характерные для исследуемых географических зон.

Таблица 40 – Образцы белых вин, использованные для апробации модели

№ п/п	Наименование образца	Производитель	Тип вина	Особые указания	Год сбора урожая
1	Рислинг	ООО «Долина»	белое сухое	–	2014
2	Шардоне, NR	ОАО АПФ «Фанагория»	белое сухое	вино географического наименования	2013
3	Мускат Тамани	ООО «Кубань-Вино»	белое полусладкое	вино географического наименования	2014
4	Рислинг	ООО АФ «Саук-Дере»	белое сухое	вино географического наименования	2011
5	Шардоне Семигорье	ООО Фирма «Сомелье»	белое сухое	вино географического наименования	2014
6	Рислинг Геленджика	ЗАО АПК «Геленджик»	белое сухое	–	2013
7	Шардоне	ЗАО АФ «Кавказ»	белое сухое	–	2012
8	Chardonnay. Central Valley. Aves del Sur	«Villa Alegre 7th region», Чили	белое сухое	вино защищенного географического указания	2014
9	Шардоне. Черноморская истина	ООО АФ «Саук-Дере»	белое сухое	вино географического наименования	2013
10	Рислинг, NR	ОАО АПФ «Фанагория»	белое полусухое	вино географического наименования	2014

Таблица 41 – Содержание элементов в винах, использованных для апробации

Элемент	Содержание элемента, мкг/дм^3									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al	2213 ± 465	801 ± 168	526 ± 110	2138 ± 449	396 ± 83	2514 ± 528	1819 ± 382	583 ± 122	1705 ± 358	1341 ± 282
Ba	102 ± 17	72 ± 12	109 ± 19	129 ± 22	62 ± 11	146 ± 25	115 ± 20	121 ± 18	128 ± 22	201 ± 34
Ca	$(8,7 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,6 \pm 0,7) \cdot 10^4$	$(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(8,9 \pm 1,1) \cdot 10^4$	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(8,8 \pm 1,1) \cdot 10^4$	$(9,3 \pm 1,1) \cdot 10^4$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(7,2 \pm 0,9) \cdot 10^4$	$(9,1 \pm 1,1) \cdot 10^4$
Cu	152 ± 15	7,0 ± 0,7	111 ± 11	70 ± 7	58 ± 6	445 ± 45	541 ± 54	174 ± 17	59 ± 6	14 ± 1
Fe	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^3$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(5,3 \pm 0,9) \cdot 10^3$	$(0,69 \pm 0,12) \cdot 10^3$	$(6,5 \pm 1,1) \cdot 10^3$	$(8,9 \pm 1,5) \cdot 10^3$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(5,3 \pm 0,9) \cdot 10^3$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$
K	$(9,8 \pm 1,1) \cdot 10^5$	$(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(9,2 \pm 1,0) \cdot 10^5$	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^5$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^5$	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(7,0 \pm 0,8) \cdot 10^5$	$(7,9 \pm 0,9) \cdot 10^5$	$(7,3 \pm 0,8) \cdot 10^5$	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$
Li	29 ± 3	24 ± 3	18 ± 2	14 ± 2	10 ± 1	29 ± 3	14 ± 2	4,6 ± 0,6	11 ± 1	26 ± 3
Mg	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(0,59 \pm 0,08) \cdot 10^5$	$(0,48 \pm 0,06) \cdot 10^5$	$(0,73 \pm 0,10) \cdot 10^5$	$(0,60 \pm 0,08) \cdot 10^5$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(0,60 \pm 0,08) \cdot 10^5$	$(0,72 \pm 0,09) \cdot 10^5$
Mn	3962 ± 436	1119 ± 123	1508 ± 166	634 ± 70	650 ± 72	1653 ± 182	588 ± 65	1542 ± 170	618 ± 68	1165 ± 128
Na	$(9,7 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(10 \pm 1) \cdot 10^4$	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(7,4 \pm 0,7) \cdot 10^4$
Rb	1086 ± 206	4836 ± 919	930 ± 177	531 ± 101	1392 ± 264	593 ± 113	191 ± 36	4901 ± 931	509 ± 97	1215 ± 231
Sr	1778 ± 178	818 ± 82	683 ± 68	659 ± 66	515 ± 52	1085 ± 109	1279 ± 128	496 ± 50	629 ± 63	797 ± 80
Ti	27 ± 6	19 ± 4	5,9 ± 1,2	28 ± 6	23 ± 5	31 ± 7	43 ± 9	13 ± 3	29 ± 6	24 ± 5
Zn	2134 ± 235	396 ± 44	559 ± 61	813 ± 89	666 ± 73	1072 ± 118	437 ± 48	1992 ± 219	595 ± 65	748 ± 82

Для всех вин, кроме образцов №№ 2, 8, были рассчитаны значения функций классификаций отдельно для дискриминации вин по сортовой принадлежности (табл. 42) и по региону производства (табл. 43). По сортовой принадлежности достигнута корректная идентификация для всех вин, кроме образцов «Шардоне» №№ 7, 9, которые классифицированы как вина наименования «Рислинг», что может быть связано с недостатками в работе модели или возможным фактом фальсификации этих напитков.

Таблица 42 – Значения функций классификаций для исследуемых образцов вин при дискриминации по сортовой принадлежности

№ образца	$Y_{Ш}$	$Y_{Р}$	$Y_{М}$
2	34	25	32
3	44	25	53
4	28	50	44
5	23	21	21
6	31	46	45
7	28	57	39
9	30	41	40
10	29	48	43

Таблица 43 – Значения функций классификаций для исследуемых образцов вин при дискриминации по региону производства

№ образца	$Y_{ТП}$	$Y_{АП}$	$Y_{ЮЗ}$	$Y_{ЧЗ}$
2	66	13	41	40
3	67	10	42	39
4	45	24	47	35
5	30	16	25	22
6	56	20	42	38
7	21	48	38	25
9	37	27	45	31
10	71	11	44	44

При дифференциации вин по региональной принадлежности (табл. 43) получена положительная классификация для образцов №№ 2, 3, 4, 7, 9, 10. Образцы №№ 5 и 6, произведенные в Черноморской зоне, классифицированы как вина, изготовленные в Таманской подзоне, что противоречит потребительской информации указанной на этикетке товара.

Для автоматизации вычислений по классификационным функциям (1–7) был разработан программный модуль, позволяющий по содержанию выбранных для построения модели металлов оценить наименование вина и его регион производства. Пользователю необходимо ввести концентрации элементов в испытуемом вине в соответствующие поля стартового диалога и щелкнуть по ОК, после чего появится сообщение с результатом анализа. На рис. 24 представлена работа программы на примере вина «Каберне», рассмотренном ранее.

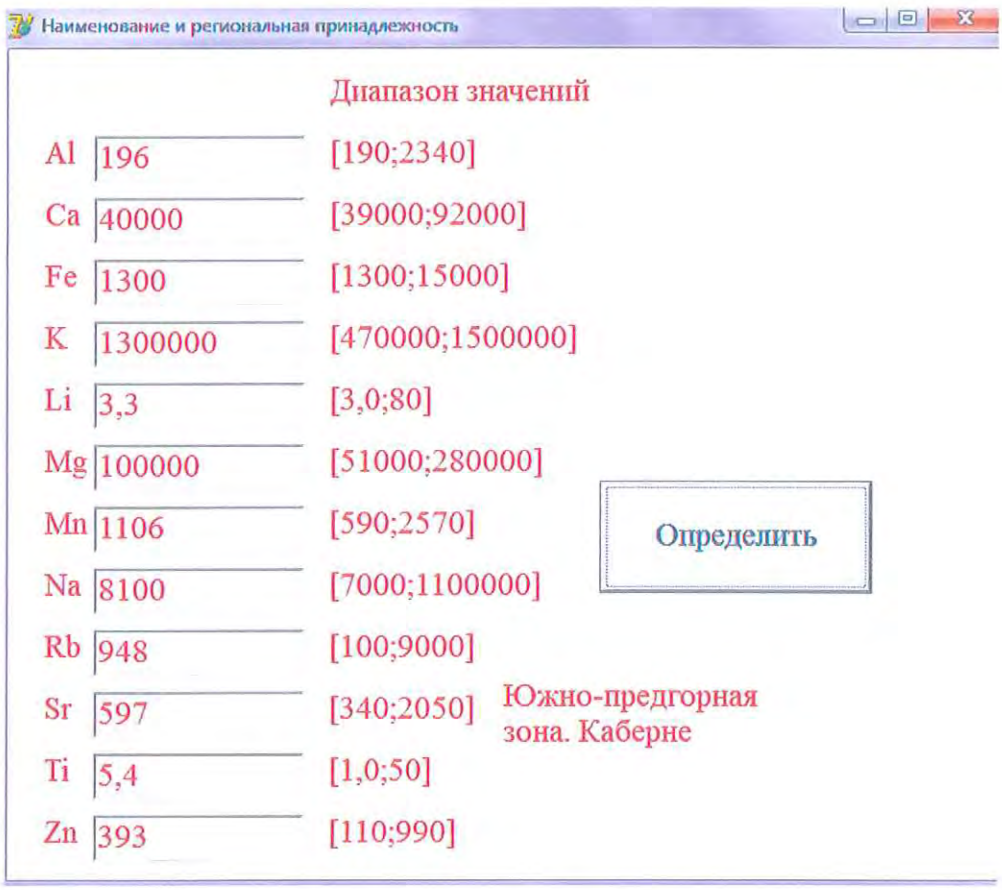


Рисунок 24 – Стартовое окно программного модуля по установлению сортовой и региональной принадлежности вин

ВЫВОДЫ

1. На основе компонентного анализа вин оценены регламентированные нормативной базой методики оценки их качества, также рассмотрены дополнительные идентификационные параметры, позволяющие установить подлинность данного вида напитка. Показано, что эти подходы не в полной мере гарантируют достоверность качества, особенно региональной принадлежности продукции, требуется анализ и обобщение результатов испытаний по ряду единичных и обобщенных параметров.

2. Установлены оптимальные условия определения широкого набора элементов (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb) в образцах почв и винограда методом ИСП-АЭС (скорость потоков аргона, скорость подачи анализируемого раствора в высокотемпературную зону плазмы, мощность высокочастотного генератора, процедура получения градуировочных зависимостей с учетом взаимного влияния элементов и компонентов матрицы образцов и др.).

3. Установлена взаимосвязь между элементным составом различных сортов винограда и типом почв из региона возделывания. Дискриминантный анализ полученных данных позволил с вероятностью 97 и 94% классифицировать различные изучаемые участки виноградарства и сорта винограда соответственно. Для изучения корреляции между различными данными на многомерном уровне применен канонический анализ, показавший наличие значимой корреляции ($R = 0{,}95$; $p < 0{,}001$) между многоэлементными составами почв и винограда.

4. С использованием дискриминационной статистической модели проведена оценка региональной и сортовой принадлежности красных сухих, белых сухих и полусухих вин. Построены характеристические элементные профили вин изучаемых географических объектов, которые отличаются друг от друга для разных зон, при этом наблюдается схожий характер

распределения элементов в винах разных производителей внутри каждой зоны. Показано, что полученные дискриминационные модели позволяют классифицировать исследуемые образцы красных и белых вин с вероятностью не ниже 98% относительно географической зоны (подзоны) и сорта винограда.

5. Проведена апробация предложенной статистической модели на примере различных образцов вин. Для автоматизации вычислений по классификационным функциям разработан программный модуль, позволяющий по содержанию выбранных для построения модели элементов оценить сортовую принадлежность вина и регион его производства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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

2 Wine Chemistry and Biochemistry / ed. M.V. Moreno-Arribas, M. C. Polo – New York: Springer, 2009. – 735 p.

3 Jackson, R.S. Wine science. Principles and application / R.S. Jackson. – Toronto: Academic Press, 2008. – 776 p.

4 ГОСТ 32030-2013. Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 8 с.

5 Якуба, Ю.Ф. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба [и др.] //Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 4. – С. 344–373.

6 Кишковский, З.Н. Химия вина / З.Н. Кишковский, И.М. Скурихин. – М.: Агропромиздат, 1988. – 254 с.

7 Кишковский, З.Н. Технология вина / З.Н. Кишковский, А.А. Мержаниан. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 504 с.

8 Беус, А.А. Геохимия окружающей среды / А.А. Беус, Л.И. Грабовская, Н.В. Тихонова. – М.: «Недра», 1976. – 248 с.

9 Silva, M. Nutrient Availability in the Soil and Its Absorption, Transport, and Redistribution in Vines Communications in Soil / M. Silva [et al.]// Science and Plant Analysis. – 2008. – V.39. – P.1507-1516.

10 Yang, Y. Trace Element and Rare Earth Element Profiles in Berry Tissues of Three Grape Cultivars / Y. Yang [et al.] // Am. J. Enol. Vitic. – 2010. – V. 61. – № 3. – P. 401-407.

11 Rogiers, S.Y. Mineral sinks within ripening grape berries (Vitis vinifera L.) / S. Y. Rogiers [et al.] // Vitis. – 2006. – V.45. – № 3.– P.115-123.

12 Fabani, M. Differential Absorption of Metals from Soil to Diverse Vine Varieties from the Valley of Tulum (Argentina): Consequences to Evaluate

Wine Provenance / M. Fabani [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2009. – V. 57. – P. 7409–7416.

13 Bertoldi, D. Accumulation and Distribution Pattern of Macro- and Microelements and Trace Elements in Vitis vinifera L. cv. Chardonnay Berries / D. Bertoldi [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2011. – V. 59. – P. 7224–7236.

14 de la Guardia, M. Handbook of Mineral Elements in Food // M. de la Guardia, S. Garrigues. – UK, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. – 792 p.

15 Provenzano, M.R. Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard / M.R. Provenzano [et al.] // Food Chemistry. – 2010. – V. 122. – P. 1338–1343.

16 Ramachandran, V. Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese in soils amended with sewage sludge and city compost / V. Ramachandran, T. J. D'Souza // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 1998. – V. 61. – P. 347–354.

17 Kunkee, R.E. Wine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / R. E. Kunkee, H.R. Eschnauer. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2002.

18 Médina, B. Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines / B. Médina [et all] // Food Addit Contam. – 2000. – V. 6. – P. 435-445.

19 Suhaj, M. Distribution of selected elements as wine origin markers in the winemaking products / M. Suhaj, M. Koreňovska // Czech J. Food Sci. – 2006. – V. 24. – № 5. – P. 232–240.

20 Nicolini, G. 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. – V. 43. –№ 1. – P. 41–45.

21 Jakubowski, N. Analysis of wines by ICP-MS: Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance / N. Jakubowski [et al.] // Fresenius J Anal Chem. – 1999. – V. 364. – P. 424–428.

22 Tariba, B. Metals in Wine–Impact on Wine Quality and Health Outcomes / B. Tariba // Biol Trace Elem Res. – 2011. – V.144. – P.143–156.

23 Versari, A. Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches / A.Versari [et al.] // Food Research International. – 2014. – V. 60. – P. 2–18.

24 International Organisation of Vine and Wine [Электронный ресурс]: http:// www.oiv.int/ (дата обращения 30.06.16).

25 Вина и алкогольные напитки. Директивы и регламенты Европейского Союза. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2000. – 616 с.

26 ГОСТ Р 55242-2012. Вина защищенных географических указаний и вина защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия, М.: Стандартинформ, 2013 – 12 с.

27 Fauhl, C. Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Determination of 3-Methoxy-1,2-Propanediol and Cyclic Diglycerols, By-Products of Technical Glycerol, in Wine: Interlaboratory Study / C. Fauhl [et al.] // Journal of AOAC International. – 2004. – V. 87. – № 5. – P. 1179-1188.

28 Roßmann, A. Multielement stable isotope ratio analysis of glycerol to determine its origin in wine / A. Roßmann, H.-L. Schmidt, A. Hermann, R. Ristow // Z Lebensm Unters Forsch A. – 1998. – V. 207. – P. 237–243.

29 Flavor Chemistry: 30 Years of Progress / edited by R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. – 1999. – 238 p.

30 Calderone, G. Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages / G. Calderone, C. Guillou // Food Chemistry. – 2008. – V. 106. – P. 1399–1405.

31 Christoph, N. Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope and meteorological data, data banks and statistical tests. Part 1: Wines from Franconia and Lake Constance 1992 to 2001 / N. Christoph, A. Rossmann, S. Voerkelius // Mitteilungen Klosterneuburg. – 2003. – V. 53. – P. 23-40.

32 Versini, G. Stable isotope analysis in grape products: 13C-based internal standardisation methods to improve the detection of some types of adulterations / G. Versini, F. Camina, M. Ramponia, E. Dellacassa // Analytica Chimica Acta. – 2006. – V. 563. – P. 325–330.

33 Панасюк, А.Л. Показатели «зола и ее щелочность» в системе критериев подлинности столовых вин / А.Л. Панасюк [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2011. – №1. – С. 20–21.

34 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.

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 Лунина, Л.В. Разработка критериев для определения аутентичности виноградных вин / Л.В. Лунина [и др.] // Партнеры и конкуренты. – 2005. – № 5. – С. 27–29.

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

39 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.

40 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.

41 Валгина, Л.А. Разработка комплексной товароведной оценки и идентификации столовых полусладких вин: дис.… канд. техн. наук: 05.18.15. / Л.А. Валгина. – Москва, 2011. – 147 с.

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

43 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.

44 Ларионов, А.Б. Содержание 5-гидроксиметилфурфурола как дополнительный показатель качества алкогольной продукции / А.Б. Ларионов [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2013. – № 5. – С. 25-27.

45 Патент – 2312342 РФ, МПК G01N 33/14. Способ определения качества столового виноградного вина / Ю.Ф. Якуба, Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева [и др.]; Лунина Людмила Викторовна – № 2005130463/13; Заяв. 30.09.2005; Опубл. 10.12.2007.

46 Патент – 2310192 РФ, МПК G01N 33/14. Способ определения качества виноградного вина / Ю.Ф. Якуба , Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева, Л.М. Лопатина; Лунина Людмила Викторовна – № 2005130462/13; Заяв. 30.09.2005; Опубл. 10.11.2007.

47 Патент – 2271000 РФ, МПК G01N 33/14. Способ определения натуральности белых вин / Э.М. Соболев, Д.В. Кудлай; Кубанский государственный технологический университет – № 2004125716/13; Заявл. 23.08.2004; Опубл. 27.02.2006.

48 Сарварова, Н.Н. Определение содержания полиолов методом ГХ-МС без экстракции для оценки качества столовых вин / Н.Н. Сарварова [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2012. – № 6. – С. 16-20.

49 Панасюк, А.Л. Контролируемые показатели натуральных вин. Белые вина Чили / А.Л. Панасюк [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2008. – № 4. – С. 8-11.

50 Гаврилина, В.А. Методология контроля вина распознаванием: дис. … д-ра техн. наук: 05.11.13. / Гаврилина Вера Александровна. – Орел, 2013. – 259 с.

51 Патент – 2327978 РФ, МПК G01N27/447. Способ идентификации объекта путем построения его характеристического электрофоретического профиля / А.А. Сидорова, О.В. Ганжа; Общество с ограниченной ответственностью "Центр коллективного пользования "Аналитическая спектрометрия" – № 2006118233/28; Заявл. 22.05.2006; Опубл. 27.06.2008.

52 Патент – 2156976 РФ, МПК G01N 33/14. Способ установления натуральности вина / Н.М. Агеева, Т.И. Гугучкина, Ю.Ф. Якуба; ГНУ РАСХН Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства – № 98121220/13; Заявл. 30.11.1998; Опубл. 27.09.2000.

53 Маркосов, В.А. Оценка качества специальных вин «Анапа крепкое» и «Кагор» / В.А. Маркосов [и др.] // Виноград и вино России. – 2001. – № 4. – С. 45-46.

54 Soufleros, E.H. Primary amino acid profiles of Greek white wines and their use in classification according to variety, origin and vintage / E.H. Soufleros [et al.] // Food Chem. – 2003. – V. 80. – №. 2. – P. 261–273.

55 Бодорев, М.М. Хроматографический анализ ароматических кислот и альдегидов в винах / М.М. Бодорев, Б.С. Субботин // Виноделие и виноградарство. – 2001. – № 1. – С. 19-21.

56 Гаврилина, В.А. Применение метода главных компонент для идентификации и сравнения натуральных вин. Часть 2 Критерии идентичности и подобия красных сухих вин при использовании комбинации метода главных компонент и ВЭЖХ со спектрофотометрическим

детектированием / В.А. Гаврилина [и др.] // Виноделие и виноградарство. – 2007. – № 3. – С. 30 –32.

57 Петров, В.И. Разработка схемы идентификации натуральных вин по результатам их мультиэлементного анализа: дисс. … канд. хим. наук: 02.00.02. / Петров Вячеслав Игоревич – Краснодар, 2013. – 157 с.

58 Арамина, А.А. Оценка соответствия винодельческой продукции нормативным требованиям / А.А. Арамина, В.В. Садовой // Известия вузов. Пищевая технология. – 2011. – № 5-6. – С. 92-94.

59 Duchowicz, P.R. Amino acid profiles and quantitative structure–property relationship models as markers for Merlot and Torrontes wines / P.R. Duchowicz [et al.] // Food Chemistry. – 2013. – V. 140. – P. 210–216.

60 Urbano, M. Ultraviolet–visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines / M. Urbano [et al.] // Food Chemistry. – 2006. – V. 97. – P. 166–175.

61 Савчук, С.А. Идентификация винодельческой продукции методами высокоэффективной хроматографии и спектрометрии / С.А. Савчук, В.Н. Власов // Виноград и вино России. – 2000. – №5. – С. 5-13.

62 Guilleän, D.A. Determination of the Age of Sherry Wines by Regression Techniques Using Routine Parameters and Phenolic and Volatile Compounds / D.A. Guilleän [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2005. – V. 53. – P. 2412-2417.

63 Гержикова, В.Г. Методы контроля качества винодельческой продукции / В.Г. Гержикова, В.А. Загоруйко // Виноделие и виноградарство. – 2003. – № 5. – С. 24 –26.

64 Arozarena, I. Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety / I. Arozarena [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2000. – V. 80. – P. 1909-1917.

65 Ступакова, Р.К. Контроль качества вина / Р.К. Ступакова, Е.Н. Сергеев // Виноделие и виноградарство. – 2001. – № 4. – С. 15.

66 Seeber, R. Multivariate data analysis in classification of musts and wines of the same variety according to vintage year / R. Seeber [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 1991. – V. 39. – № 10. – P. 1764–1769.

67 Perestrelo, R. In-Depth Search Focused on Furans, Lactones, Volatile Phenols, and Acetals As Potential Age Markers of Madeira Wines by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry Combined with Solid Phase Microextraction / R. Perestrelo [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2011. – V. 59. – P. 3186–3204.

68 Paneque, P. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing / P. Paneque [et al.] // Microchemical Journal. – 2010. – V. 94. – P. 175–179.

69 Cuadros-Inostroza, A. Discrimination of wine attributes by metabolome analysis / A. Cuadros-Inostroza [et al.] // Analytical Chemistry. – 2010. – V. 82. – P. 3573–3580.

70 Marini, F. Chemometrics in Food Chemistry / F. Marini. – Great Britain: Elsevier. – 2013. – 512 p.

71 Родионова, О.Е. Хемометрика в аналитической химии / О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев. – 2006. – 61 с.

72 Краснянчин, Я.Н. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов питания и пищевого сырья / Я.Н. Краснянчин, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5. – №3. – С. 118–147.

73 Gonzalvez, A. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin / A. Gonzalvez, S. Armenta, M. de la Guardia // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2009. – V. 28. – № 11. – P. 1295–1311.

74 Frías, S. Classification and differentiation of bottled sweet wines of Canary Islands (Spain) by their metallic content / S. Frías [et al.] // Eur Food Res Technol. – 2001. – V. 213. – P. 145–149.

75 Blanco, V.Z. Effect of processing on phenolics of wines / V.Z. Blanco, J.M. Auw, C.A. Sims, S.F. O'Keef // AdvExp Med Biol. – 1998. – V. 434. – P. 327-340.

76 Fuhrman, B. White Wine with Red Wine-like Properties: Increased Extraction of Grape Skin Polyphenols Improves the Antioxidant Capacity of the Derived White Wine / B. Fuhrman, N. Volkova, A. Suraski, M. Aviram // J Agric Food Chem. – 2001. – V. 49. – № 7. – P. 3164-3168.

77 Goldberg, D.M. Analysis of antioxidant wine polyphenols by high-performance liquid chromatography / D.M. Goldberg, G.J. Soleas // Methods in Enzymology. – 1999. –V. 299. – P. 122–137

78 Garcia-Parrilla, M.C. Differentiation of Wine Vinegars Based on Phenolic Composition / M.C. Garcia-Parrilla, G.A. Gonzalez, F.J. Heredia, A.M. Troncoso // J. Agric. Food Chem. – 1997. –V. 45. – № 9. –P. 3487–3492.

79 Rodríguez-Delgado, M.-Á. Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines / M.-Á. Rodríguez-Delgado [et al.] // Food Chemistry. –2002. –V. 78. –№ 4. – P. 523–532.

80 Jaitz, L. LC–MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage / L. Jaitz [et al.] // Food Chemistry. – 2010. – V. 122. –№ 1. – P. 366–372.

81 Makris, D.P. Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents / D.P. Makris, S. Kallithraka, A. Mamalos // Talanta. – 2006. – V. 70. – P. 1143–1152.

82 The Determination of Chemical Elements in Food: Applications for Atomic and Mass Spectrometry / ed. S. Caroli. – Hoboken: NJ John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 733 p.

83 New Analytical Approaches for Verifying the Origin of Food / P. Brereton. – Great Britain: Woodhead Publishing, 2013. – 272 p.

84 Kelly, S. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis / S. Kelly, K. Heaton, J. Hoogewerff // Trends in Food Science & Technology. – 2005. – V. 16. –№ 12. – P. 555–567.

85 Green, G.P. Distinguishing sources of base cations in irrigated and natural soils: evidence from strontium isotopes / G.P. Green, E.A. Bestland, G.S. Walker // Biogeochemistry. – 2004. – V. 68. – № 2. – P. 199-225.

86 Barbaste, M. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers / Barbaste M. [et al.] // Talanta. – 2001. – V. 54. – № 2. – P. 307-317.

87 Larcher, R. Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / R. Larcher, G. Nicolini, P. Pangrazzi // J Agric Food Chem. – 2003. –V. 51. – № 20. – P. 956-961.

88 Coetzee, P.P. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP–mass spectrometry measurements of boron isotope ratios / P.P. Coetzee, F. Vanhaecke// Anal Bioanal Chem. – 2005. –V. 383. – № 6. – P. 977-984.

89 Vorster, C. The Determination of 11B/10B and 87Sr/86Sr Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine / C. Vorster, L. Greeff, P.P. Coetzee // South African Journal of Chemistry. – 2010. – V. 63. – P. 207-214.

90 Almeida, C. M. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin / C.M. Almeida, M.T.S.D. Vasconcelos // J. Anal. At. Spectrom. – 2001. – V. 16. – P. 607-611.

91 Petrini, R. The 87Sr/86Sr strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: A tracer for the geographical origin of the Prosecco / R. Petrini [et al.] // Food Chem. – 2015. –V. 170. – 138-144.

92 Marchionni, S. High-Precision 87Sr/86Sr Analyses in Wines and Their Use as a Geological Fingerprint for Tracing Geographic Provenance / S.

Marchionni [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2013. –V. 61. –№ 28. –P. 6822–6831.

93 Tescione, I. A comparative 87Sr/86Sr study in Red and White wines to validate its use as geochemical tracer for the geographical origin of wine Procedia/ I. Tescione [et al.] // Earth and Planetary Science. – 2015. – V. 13. – P. 169-172.

94 Christoph, N. Wine Authentication Using Stable Isotope Ratio Analysis: Significance of Geographic Origin, Climate, and Viticultural Parameters / N. Christoph, A. Rossmann, C. Schlicht, S. Voerkelius // Authentication of Food and Wine S.E. Ebeler, G.R. Takeoka, P. Winterhalter. – Washington: American Chemical Society, 2006. – Chapter 11. – P. 166–179.

95 Raco, B. O–H–C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin / B. Raco [et al.] // Food Chemistry. – 2015. – V. 168. – P. 588-594

96 Dutra, S.V. 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 [et al.] // Food Chemistry. – 2013. – V. 141. – P. 2148-2153.

97 Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 2. / под ред. Р. Кельнер, Ж.–М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. – М.: «Мир»: ООО «Издательство АСТ», 2004. – 728 с.

98 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. –М.: Высш. шк. – 1996. – 461 с.

99 Chapter 15—Analytical and chemometric-based methods to monitor and evaluate wine protected designation / G. Miguel de la, G. Ana. – Amsterdam Elsevier Science & Tech. – 2013. – 800 p.

100 Cozzolino, D. Can spectroscopy geographically classify Sauvignon Blanc wines from Australia and New Zealand? / D. Cozzolino, W.U. Cynkar, N. Shah, P.A. Smith // Food Chemistry. – 2011. – V. 126. – P. 673-678.

101 Liu, L. Preliminary study on the application of visible–near infrared spectroscopy and chemometrics to classify Riesling wines from different countries / L. Liu [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – V. 106. – P. 781-786.

102 Liu, L. Geographic Classification of Spanish and Australian Tempranillo Red Wines by Visible and Near-Infrared Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis / L. Liu [et al.] // J Agric Food Chem. – 2006. –V. 54. – № 18. – P. 6754-6759.

103 Giaccio, M. Determination of the geographical origin of wines by means of the mineral content and the stable isotope ratios: A review / M. Giaccio, A. Vicentini // Journal of Commodity Science, Technology and Quality. –2008. – V. 47. – P. 267–284.

104 Núñez, M. Analysis of some metals in wine by means of capillary electrophoresis. Application to the differentiation of Ribeira Sacra Spanish red wines / M. Núñez [et al.] // Analusis. – 2000. – V. 28. – P. 432-437.

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

106 Díaz, C. Application of multivariate analysis and artificial neural networks for the differentiation of red wines from the Canary Islands according to the Island of origin / C. Diaz [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 4303–4307.

107 García-Rodríguez, G. Characterization of "Ribera del Guadiana" and "Méntrida" Spanish red wines by chemometric techniques based on their mineral contents / G. García-Rodríguez [et al.] // Journal of Food and Nutrition Research. – 2011. – V. 50. – № 1. – P. 41–49.

108 Frías, S. Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents / S. Frías [et al.] // Talanta. – 2003. – V. 59. – P. 335–344.

109 Kruzlicova, D. Classification of Croatian wine varieties using multivariate analysis of data obtained by high resolution ICP-MS analysis /

D. Kruzlicova, Ž. Fiket, G. Kniewald // Food Research International. – 2013. – V. 54. – P. 621–626.

110 Castiñeira, M.M. Classification of German white wines with certified brand of origin by multielement quantification and pattern recognition techniqes / M.M. Castiñeira, I. Feldmann, N. Jakubowski, J.T. Andersson // J Agric Food Chem. – 2004. –V. 52. – P. 2962- 2974.

111 Boschetti, W. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS / W. Boschetti [et al.] // Talanta. – 2013. – V. 111. – P. 147–155.

112 Moreno, I.M. Differentiation of two Canary DO red wines according to their metal content from inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry by using Probabilistic Neural Networks / I.M. Moreno [et al.] // Talanta. – 2007. – V. 72. – P. 263–268.

113 Rodrigues, S.M. Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin / S.M. Rodrigues [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. – 2011. – V. 24. – № 4–5. – P. 548–562.

114 Bentlin, F.R.S. Elemental analysis of wines from South America and their classification according to country / F.R.S. Bentlin [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2011. – V. 22. – № 2. – P. 327–336.

115 Gonzálvez, A. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia / A. Gonzálvez [et al.] // Food Chemistry. – 2009. – V. 112. – P. 26–34.

116 Geana, I. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis / I. Geana [et al.] / Food Chemistry. – 2013. – V. 138. – P. 1125–1134.

117 Coetzee, P.P. Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin/ P.P. Coetzee [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – V. 53. – P. 5060–5066.

118 Rebolo, S. Characterization of Galician (NW Spain) Ribeira Sacra wines using pattern recognition analysis / S. Rebolo [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2000. – V. 417. – P. 211–220.

119 Dutra, S.V. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis / S.V. Dutra [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2011. – V. 401. – P. 1571–1576.

120 Brescia, M.A. Chemometric Classification of Apulian and Slovenian Wines Using 1H NMR and ICP-OES Together with HPICE Data / M.A. Brescia [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 21-26.

121 Каунова, А.А. Идентификация вин по региональной принадлежности на основе мультиэлементного анализа методом АЭС-ИСП / А.А. Каунова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2013. – № 9 (68). – С. 831-836.

122 Gremaud, G. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters / G. Gremaud [et al.] // Eur. Food Res. Technol. – 2004. – V. 219. – P. 97–104.

123 Pohl, P. What do metals tell us about wine? / P. Pohl // TrAC, Trends in Analytical Chemistry. – 2007. – V. 26. – P. 941–949.

124 Hopfer, H. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines / H. Hopfer [et al.] // Food Chemistry. – 2015. – V. 172. – P. 486–496.

125 Schiavo, D. Direct determination of Cd, Cu and Pb in wines and grape juices by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry / D. Schiavo, J. Y. Neira, J. A. Norbrega // Talanta. – 2008. – V. 76. – P. 1113–1118.

126 Pyrzyńska, K. Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine / K. Pyrzyńska // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2004. – V. 34. –№ 2. – P. 69-83.

127 Aceto, M. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame–AAS, GF-AAS and ICP-AES): A review / M. Aceto [et al.] // Food Addit. Contam. – 2002. – V. 19. – P. 126–133.

128 Stafilov, T. Atomic absorption spectrometry in wine analysis– A review Macedonian / T. Stafilov, I Karadjova // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2009. – V. 28. – № 1. – P. 17–31.

129 Cvetković, J. Determination of cadmium in Macedonian wine by electrothermal atomic absorption spectrometry / J. Cvetković, S. Arpadjan, I. Karadjova, T. Stafilov // Acta Pharm. – 2006. – V. 56. – P. 69–77.

130 Kildahl, B.T. Determination of arsenic and antimony in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry / B. T. Kildahl, W. Lund // Fresenius J. Anal. Chem. – 1996. – V. 354. – P. 93–96

131 Freschi, G.P.G. Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry/ G.P.G. Freschi [et al.] // Spectrochimica Acta Part B. – 2001. – V. 56. – P. 1987–1993.

132 Mena, C. Cadmium levels in wine, beer and other alcoholic beverages: possible sources of contamination / C. Mena, C. Cabrera, M.L. Lorenzo, M.C. Lopez // The Science of the Total Environment. – 1996. – V. 181. – P. 201–208.

133 Kim, M. Determination of lead and cadmium in wines by graphite furnace atomic absorption spectrometry / M. Kim // Food Addit. Contam. – 2004. – V. 21. – P. 154–157.

134 Cacho, J. Determination of lead in wines by hydride generation atomic-absorption spectrometry / J. Cacho, V. Ferreira, C. Nerin // Analyst. – 1992. – V. 117. – P. 31–33.

135 Grindlay, G. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications / G. Grindlay, J. Mora, L. Gras, M.T.de Loos-Vollebregt // Anal Chim Acta. – 2011. – V. 691. – № 1-2. – P. 18-32.

136 Thiel, G. Direct analysis of mineral components in wine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) / G. Thiel, K. Danzer // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1997. –V. 357. – № 5. – P. 553-557.

137 Grindlay, G. Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques / G. Grindlay, J. Mora, S. Maestre, L. Gras // Anal Chim Acta. – 2008. –V. 629. – №1-2. – P. 24-37.

138 Wuilloud, R.G. On-line complexation/preconcentration system for the determination of lead in wine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization / Wuilloud R.G. [et al.] // J AOAC Int. – 2001. – V. 84. – № 5. – P. 1555-1560.

139 Castiñeira, M.M. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP–MS / M.M. Castiñeira, R. Brandt, A. von Bohlen, N. Jakubowski // Fresenius J Anal Chem. – 2001. – V. 370. – № 5. – P. 553-5588.

140 Marengo, E. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines / E. Marengo, M. Aceto // Food Chemistry. – 2003. – V. 81. – P. 621–630.

141 Baxter, M.J. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition / M. J. Baxter [et al.] // Food Chemistry. – 1997. – V. 60. – № 3. – P. 443–450.

142 Almeida, C.M. Advantages and limitations of the semi-quantitative operation mode of an inductively coupled plasma-mass spectrometer for multi-element analysis of wines / C.M. Almeida, M.T.S.D Vasconcelos // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V. 463. – № 2. – P. 165–175.

143 Taylor, V.F. Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics / V.F. Taylor, H.P. Longerich, J.D. Greenough // J. Agric. Food Chem. – 2003 – V. 51. – P. 856–860.

144 Leder, R. Chemometric prediction of the geographical origin of Croatian wines through their elemental profiles / R. Leder [et al.] // Journal of Food and Nutrition Research. – 2015. – V. 54. – № 3. – P. 229–238.

145 Paneque, P. Metal contents in ‘‘oloroso” sherry wines and their classification according to provenance / P. Paneque, M.T. Álvarez-Sotomayor, I. A. Gymez // Food Chemistry. – 2009. – V. 117. – P. 302–305.

146 Lara, R. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES / R. Lara [et al.] // Food and Chemical Toxicology. – 2005. – V. 43. – P. 293–297.

147 Grindlay, G. Ultratrace determination of Pb, Se and As in wine samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / G. Grindlay, J. Mora , L. Gras, M.T. de Loos-Vollebregt // Analytica Chimica Acta. – 2009. – V. 652. – P. 154-160.

148 Almeida, C. ICP-MS multi-element analysis of wine samples – a comparative study of the methodologies used in two laboratories / C. Almeida, M. Vasconcelos, M. Barbaste, B. Medina // Analytical and Bioanalytical Chemistry. –2002. – V. 374. – № 2. – P. 314-322.

149 ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 12 с.

150 Lopez-Artiguez, M. Determination of nine elements in sherry wine by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / M. Lopez-Artiguez, A. M. Camean, M. Repetto // Journal of AOAC International. – 1996. – V. 79. – № 5. – P. 1191-1197.

151 Olalla, M. Optimized Determination of Iron in Grape Juice, Wines, and Other Alcoholic Beverages by Atomic Absorption Spectrometry / M. Olalla, M.C. González, C. Cabrera, M.C. López // J AOAC Int. – 2000. – V.83. – № 1. – P. 189-95.

152 Olalla, M. Optimized Determination of Calcium in Grape Juice, Wines, and Other Alcoholic Beverages by Atomic Absorption Spectrometry / M. Olalla, M.C. González, C. Cabrera, R. Gimenez, M.C. López // J AOAC Int. – 2002. – V. 85. – № 4. – 960-966.

153 Moreno, I.M. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments / I. M. Moreno [et al.] // Microchemical Journal. – 2008. –V. 88. – P. 56–61.

154 Gonzalvez, A. Searching the most appropriate sample pretreatment for the elemental analysis of wines by inductively coupled plasma-based techniques / A. Gonzalvez [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2008. – V. 56. – P. 4943–4954.

155 Перекотий, В.В. Особенности подготовки вин к анализу Известия высших учебных заведений / В.В. Перекотий [и др.] // Пищевая технология. – 2012. – № 5-6. – С.329-330.

156 Azcarate, S.M. Classification of monovarietal Argentinean white wines by their elemental profile / S.M. Azcarate [et al.] // Food Control. – 2015. – V. 57. – P. 268-274.

157 Rao, C.R.M. A Review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials / C. R. M. Rao, A. Sahuquillo, J. F. Lopez Sanchez // Water, Air, and Soil Pollution. – 2008. – V. 189. – P. 291-333.

158 Kennedy, V.H. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake / V.H. Kennedy, A.L. Sanchez, D.H. Oughton, A.P. Rowland // Analyst. – 1997. – V. 122. – P. 89R-100R.

159 Rauret, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment / G. Rauret // Talanta. – 1998. – V. 46. – P. 449–455.

160 Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд. – 1991. – 151 с.

161 Magalhaes, M.J. Copper and zinc in vineyards of Central / M.J. Magalhaes, E.M. Sequeira, M.D. Lucas Portugal // Water, Air, and Soil Pollution. –1985. – V. 26. – P. 1-17.

162 Marisa, C. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin / C. Marisa, R. Almera, M. Teresa // J. Agric. Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 4788-4798.

163 Marisa, C. Lead Contamination in Portuguese Red Wines from the Douro Region: from the Vineyard to the Final Product / C. Marisa, R. Almera, M. Teresa // J. Agric. Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 3012-3023.

164 Vivien, F. A mass spectrometric study of glucose, sucrose, and fructose using an inductively coupled plasma and electrospray ionization / F. Vivien, E. Raymond, P. Taylor // International Journal of Mass Spectrometry. – 2005. – V. 243. – P. 71–84.

165 Kment, P. Differentiation of Czech wines using multielement composition –A comparison with vineyard soil / P. Kment [et al.] // Food Chemistry. – 2005. – V. 91. – P. 157–165

166 Fabani, M.P. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines/ M.P. Fabani [et al.] // Food Chemistry. – 2010. – V. 119. – P. 372–379.

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

168 ГОСТ 32114-2013. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Методы определения массовой концентрации титруемых кислот. – М.: Стандартинформ, 2013. – 6 с.

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

170 ГОСТ 32000-2012. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации приведенного экстракта. – М.: Стандартинформ, 2014. – 6 с.

171 ГОСТ 13192-73. Вина, виноматериалы и коньяки. Методы определения сахаров. – М.: Стандартинформ, 2011. – 10 с.

172 ГОСТ 32095-2013. Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения объёмной доли этилового спирта. – М.: Стандартинформ, 2014. – 6 с.

173 ГОСТ Р 52841-2007. Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

174 ГОСТ Р 53954-2010. Продукция винодельческая. Идентификация. Метод определения массовой концентрации золы и щелочности золы. – М.: Стандартинформ, 2011. – 9 с.

175 Каунова, А.А. Анализ некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин /А.А. Каунова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – № 8. – С. 69-74.

176 Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

177 Министерство сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности Краснодарского края [электронный ресурс] режим доступа: http://www.dsh.krasnodar.ru/

178 Егоров, Е.А. Географические зоны производства вин и национальных коньяков (бренди) высокого качества на юге Росии / Е.А. Егоров, Т.И. Гугучкина, А.М. Аджиев, И.В.Оселедцева. – Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ; Просвещение-Юг. – 2013. – 155 с.

179 Пинчук, В.О. Взаимосвязь между элементным составом почв Краснодарского края и выращенного на них винограда / В.О. Пинчук (Титаренко), А.А. Каунова, З.А. Темердашев, В.И. Петров // Тезисы Второго съезда аналитиков России. – Москва, 2013. – С. 475.

180 Титаренко В.О. Исследование особенностей трансформации химических элементов из почв в виноград / В.О. Титаренко, А.А. Каунова,

З.А. Темердашев // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.4. - Екатеринбург. 2016. - С. 241.

181 Титаренко В.О. Исследование взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания / В.О. Титаренко, А.А. Каунова, З.А. Темердашев, В.Г. Попандопуло // Аналитика и контроль. – 2016. – Т.20. – № 2. – С.138-146.

182 ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М.: Стандартинформ. – 2003. – 8 с.

183 Мержаниан, А.С. Виноградарство / А.С. Мержаниан. – М.: Пищепромиздат. – 1951. – 523 с.

184 Bais, H.P. The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms / H. P. Bais [et al.] // Annu. Rev. Plant Biol. – 2006. – V. 57. – P. 233-266.

185 Агрономическая химия / под ред. А.Г. Шестакова. – М.: Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, 1954. – 432 с.

186 Bertin, C. The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere / C. Bertin, X. Yang, L.A. Weston // Plant and Soil. – 2003. – V. 256. – P. 67-83.

187 Титаренко, В.О. Анализ способов пробоподготовки образцов винограда для последующего определения элементов В.О. Титаренко, А.А. Каунова, З.А. Темердашев, П.А. Солюков // Тезисы IV Всероссийского симпозиума по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии с международным участием. – Краснодар. – 2014. – С. 189.

188 Бок, Р. Методы разложения в аналитической химии: пер. с англ. / Р. Бок – М.: Химия. – 1984. – 432 с.

189 Титаренко, В.О. ИСП-АЭС анализ образцов винограда / В.О. Титаренко, А.А. Каунова, Абакумов А.Г., С.Ю. Мерзликин // Тезисы II

Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар. – 2015. – С. 263.

190 Титаренко, В.О. Идентификация вин Краснодарского края по сортовой и региональной принадлежности на основе их ИСП-АЭС анализа / В.О. Титаренко, А.А. Каунова, З.А. Темердашев // Тезисы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар. – 2015. – С. 262.