

На правах рукописи

Титаренко Виктория Олеговна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Краснодар – 2016

Работа выполнена на кафедре аналитической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Темердашев Зауаль Ахлоевич
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор
Большов Михаил Александрович,
ФГБУН Институт спектроскопии РАН,
зав. лабораторией

кандидат химических наук, доцент
Шелудько Ольга Николаевна
ФГБНУ СКЗНИИСиВ,
старший научный сотрудник

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Защита диссертации состоится 22 декабря 2016 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и в сети интернет на сайте ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «_____» октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Киселева
Наталья Владимировна

Актуальность работы. 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 представления 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.

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

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 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 спектроскопии 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.

Научная новизна.

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 его 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 минерального 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.

Практическая значимость.

Предложена схема оценки качества и региональной принадлежности виноградных вин, основанная на взаимосвязи между минеральным составом винограда, почв с соответствующих территорий его возделывания и напитков.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований и анализа некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности виноградных вин.
2. Результаты оптимизации условий подготовки почв и винограда для целей элементного анализа методом ИСП-АЭС.
3. Результаты исследования влияния матричных компонентов на интенсивности аналитических сигналов элементов и оптимизации условий их определения в почве и винограде методом ИСП-АЭС.
4. Результаты исследований взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания.
5. Результаты исследований минерального состава белых и красных сухих вин по выявлению элементов-маркеров их сортовой и региональной принадлежности.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013); IV Всероссийском симпозиуме по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии с международным участием (Краснодар, 2014 г.); II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 43 таблицы и 24 рисунка, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 190 наименований.

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, интерпретации данных, написании статей,

подготовке докладов и выступлениях на конференциях, практической апробации полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна и практическая значимость.

В **Литературном обзоре** обсуждены вопросы формирования компонентного и элементного состава виноградных вин, подходы к установлению их подлинности и региональной принадлежности с применением статистических методов по их минеральному составу, приводятся примеры такого рода исследования. С использованием опубликованных результатов различных спектроскопических исследований рассмотрены вопросы установления региональной принадлежности виноградных вин по содержаниям в них фенольных компонентов, их изотопному составу.

В **Экспериментальной части** описаны объекты исследования, реактивы и материалы, методы и методики анализа. Приводятся результаты исследований различных способов подготовки образцов к анализу, оптимизации условий определения в них металлов, установления взаимосвязи между минеральными составами винограда и почв, соответствующих территориям их возделывания, поиска критерия региональной и сортовой принадлежности вин и разработки схем их идентификации.

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 и белых полусухих вин, произведенные на территории Краснодарского края. 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, Мускат и Рислинг.

Для подготовки образцов ягод винограда к анализу методом ИСП-АЭС применена СВЧ-кислотная минерализация с использованием системы Ethos 1 (Milestone). Извлечение подвижных форм элементов из почв осуществляли с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора с $\text{pH} = 4,8$.

Для определения компонентов вин использовались система капиллярного электрофореза «Капель-104Т» (ООО «ЛЮМЭКС»), спектрофотометр SHIMADZU UV-2401 PC, а также титриметрические и пикнометрические методы. Элементный анализ испытуемых образцов почв, винограда и вин проводился с использованием спектрометра iCAP-6500 Thermo Scientific (США). Полученные данные по элементному составу исследованных образцов были обработаны в среде пакета STATISTICA 10.

Использованные в экспериментальных исследованиях реактивы имели квалификацию «ос.ч.» «х.ч.» или «ч.д.а.», применялись стандартные образцы состава растворов металлов серии ГСО и многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A-A; ICP-MS-68A-B и ICP-MS-68A-C.

Анализ некоторых подходов по оценке качества и подлинности вин

Анализ литературных данных показал, что для товароведной идентификации винодельческой продукции в России определяющими являются физико-химические показатели, установленные действующими национальными стандартами: концентрации сахаров, приведенного экстракта, лимонной кислоты, титруемых и летучих кислот, содержание общего диоксида серы, объемной доли этилового спирта. Проведенные нами испытания красных и белых вин производителей Краснодарского края, представленных на рынке алкогольной продукции (табл.1), подтвердили их соответствие показателям ГОСТ.

В своих исследованиях многие авторы отмечают, что такого рода испытания не в полной мере характеризуют подлинность продукта, поэтому нами проводилась сравнительная оценка вин по ряду показателей, рекомендуемых директивами МОВВ, а также по некоторым дополнительным идентификационным параметрам: зольность и щелочность, характеризующие составляющие экстрактивных веществ; минеральный состав (содержания Na и K); отношение концентраций калия к натрию, а также доля калия в зольности продукта; показатель Фолина-Чокальтеу, определяющий вкусовые качества напитка; оттенок красных вин, определяемый по отношению интенсивностей их поглощения при 420 и 520 нм.

Полученные значения щелочности золы в образцах вин варьируются в широком диапазоне, для четырех из них (№ 4, 5, 7 и 8) установлены значения ниже характерного для подлинных вин. Концентрация золы колеблется в достаточно

узких пределах от 1,5 до 2,4 г/дм³ для красных и от 1,8 до 2,5 г/дм³ для белых вин за исключением двух образцов с относительно низким содержанием (№ 5 и 14) и одного (№ 7) - с высоким. Массовая концентрация калия в испытуемых образцах вин меняется в широких диапазонах, что может быть связано с особенностями почвенно-климатических условий произрастания винограда или с различной степенью интенсивности обработки холодом при производстве продукта. Содержание К в образце № 5 существенно ниже характерных значений для подлинных вин, а концентрация Na в образцах № 13, 14 значительно выше его средних величин в изучаемых объектах. Отношения концентраций К к Na, концентраций золы к калию для этих трех вин также не характерны для натурального продукта. Для ряда вин (№ 5, 13) величина $M_{\text{общ}}/C_{\text{K}+}$ незначительно превышает установленное предельное значение 3:1, что может быть обусловлено особенностями минерального состава почв региона.

Величины показателя Фолина-Чокальтеу для всех образцов, кроме № 5, соответствуют значениям, характерным натуральным винам, и находятся для красных вин в диапазоне от 1,5 до 4,0 г/дм³, а белых – от 0,2 до 1,0 г/дм³. Отенок вин, определяемый как отношение интенсивностей их поглощения при 420 и 520 нм, для всех образцов, кроме № 2, находится в пределах установленных границ.

Обобщая полученные данные, можно заключить, что из 16 испытуемых образцов 10 удовлетворяют всем рассматриваемым показателям качества, наблюдается 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.

Представляет интерес подход по оценке качества вин и идентификации по региональной принадлежности, основанный на данных многоэлементного анализа и методах математической статистики. Для идентификации исследуемых образцов нами использована схема классификации, разработанная ранее в Кубанском госуниверситете. На основании данных по содержанию элементов-маркеров (Al, Co, Cu, Mn, Ti, Zn, Ba и Rb) было проведено дифференцирование вин по сортовой принадлежности (рис.1, а). Образцы №№ 1–3, 6, 8–10 положительно классифицированы как вина наименования «Каберне», а №№ 4, 5 и 7 локализованы вне установленных диапазонов значений функций, что ставит под сомнение подлинность данных продуктов. При дифференциации вин по региональному

признаку, основанной на зависимости параметров классификации вин и почв виноградников соответствующих регионов, в качестве допущения было принято, что образцы почв 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 1, б). Образец № 9 по данным маркировки произведен на винзаводе в г. Темрюк, однако его виноградники территориально расположены в Анапском районе, этим объясняется его расположение вблизи границы локализации групп вин «Каберне» Анапского района. Как и следовало ожидать, образец вина № 5 не вошел ни в одну из групп классификации. Полученные данные подтверждают результаты проведенной комплексной оценки качества вин.

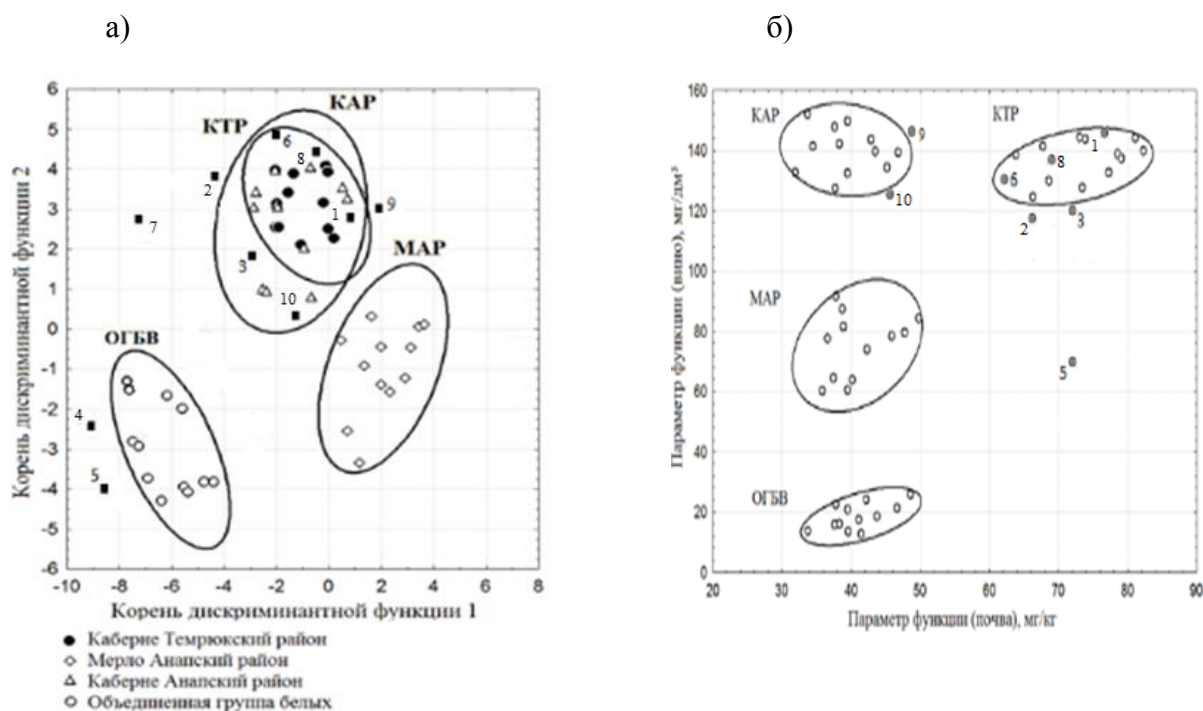


Рисунок 1 – Модели дифференцирования вин по сортовой (а) и по региональной принадлежности (б) (КАР – «Каберне» Анапского района, МАР – «Мерло» Анапского района, КТР – «Каберне» Темрюкского района, ОГБВ – объединенная группа белых вин Анапского района)

Таблица 1 – Оценка соответствия качества виноградных вин выбранным критериям*

№ п.п.	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⁺}
1	Каберне. Шато Тамань Резерв 2011	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	Каберне. Кубанская Лоза	+	+	+	+	–	+	+	+	+
3	Каберне. Вина Тамани	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	Каберне. Кубанский винодел	+	+	+	+/-	+	+	+	+	+
5	Каберне	+	–	–	–	+	+	–	–	–
6	Каберне Тамани	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	Каберне – Совиньон Премиум	+	+	+	+	+	+	+/-	+	+
8	Звезда Тамани. Каберне Совиньон	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	Гостагай. Каберне Совиньон огненной лисы	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10	Каберне Совиньон	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11	Шардоне Фанагория. Номерной резерв	+	+	+	+		+	+	+	+
12	Шардоне Тамани	+	+	+	+		+	+	+	+
13	Мускат Кубани Бархатный	+	+	–	+		–	+/-	–	–
14	Виноградный Рай. Мускатное	+	+	–	+		–	+/-	–	+
15	Шардоне. Звезда Тамани	+	+	+	+		+	+	+	+
16	Шардоне Мысхако	+	+	+	+		+	+	+	+

+ соответствует; – не соответствует

Анализируя результаты экспериментальных исследований, рассмотренных выше подходов, можно заключить, что для оценки качества вин недостаточно проведения их испытаний по показателям, установленным действующими нормативными документами, требуется анализ и обобщение результатов различных методов исследования по нескольким независимым параметрам, которые позволят комплексно оценить качество продукта. Наиболее информативным при оценке региональной принадлежности вин, по нашему мнению, является подход, основанный на установлении взаимосвязи между минеральными составами винограда, почв с соответствующих территорий его возделывания и вин.

Оптимизация условий определения элементного состава почв и винограда методом ИСП-АЭС

В исследуемых пробах почв и винограда методом ИСП-АЭС определяли 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 были установлены оптимальные условия их детектирования. При определении практически всех исследуемых металлов использованы их наиболее чувствительные аналитические линии за исключением Al, V, Ca, Mg, Sr, для которых выбраны альтернативные линии, что связано с наличием спектральных наложений, а также в случае некоторых макроэлементов, необходимостью снижения интенсивности сигнала. Для исключения влияния матрицы, проявляющегося в изменении интенсивности непрерывного фона, применяли прием двухточечной его коррекции.

При оптимизации условий определения элементов изучалось влияние операционных характеристик прибора на величину АС элементов на модельных растворах и растворах исследуемых образцов, для чего осуществляли варьирование одного из операционных параметров при постоянстве остальных. Зависимость интенсивностей спектральных линий определяемых элементов от *мощности генератора* для большинства из них имела возрастающий характер, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов. В качестве рабочего значения выбрана мощность генератора в 1150–1200 Вт, т.к. при таком ее значении достигается оптимальное соотношение между процессами атомизации и ионизации элементов.

Увеличение АС наблюдается при *скорости потока аргона*, несущего аэрозоль, 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. 2).

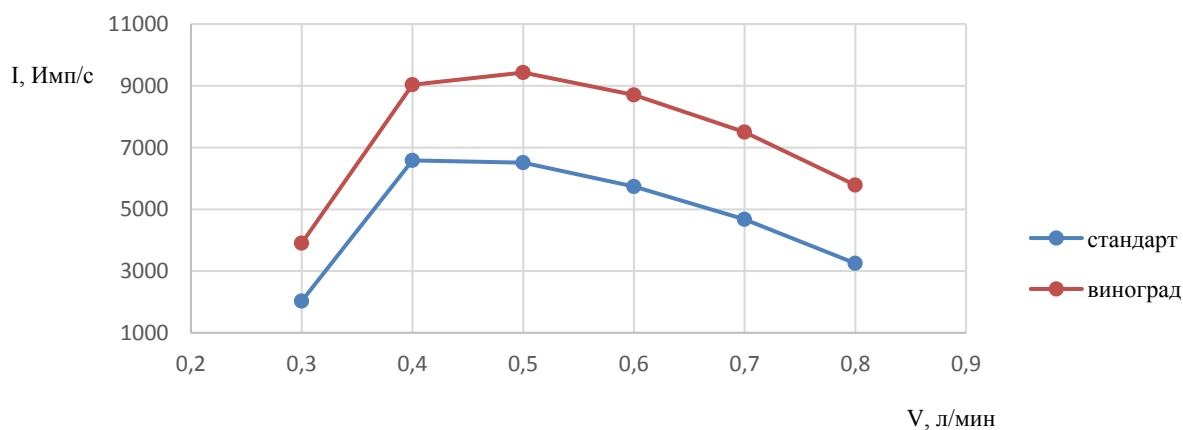


Рисунок 2 – Зависимость AC_{Me} от скорости потока распылителя на примере Al

Максимальные AC элементов (рис. 3) наблюдаются при использовании для образования плазмы *потока аргона* скоростью 0,3–0,4 л/мин, а изменение расхода охлаждающего потока аргона не приводит к значимому изменению интенсивности сигналов определяемых элементов.

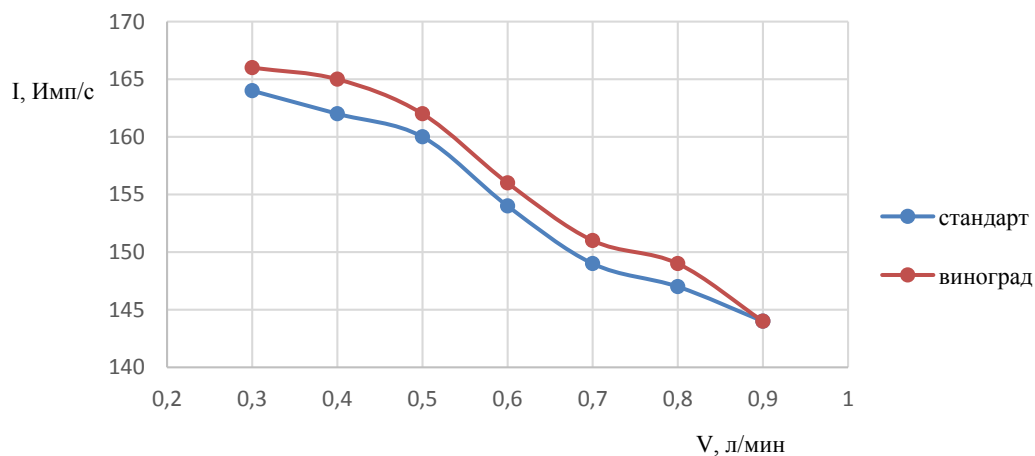


Рисунок 3 – Зависимость AC_{Mo} от скорости плазмообразующего потока

В связи с тем, что присутствие матричных компонентов может существенно изменить характер и величину AC других элементов, было изучено взаимное влияние микро- и макрокомпонентов, а также фоновых компонентов, подготовленных к анализу образцов на модельных растворах, содержащих их переменные количества. В случае анализа растворов, моделирующих содержание элементов в ягодах винограда после СВЧ-кислотной минерализации, содержание Na и Mg в количестве до 5 мг/дм³ не изменяет сигналы элементов. Подобные

зависимости были получены для элементов в присутствии Са и К до 10 мг/дм³, однако в присутствии 50 мг/дм³ Са отмечается увеличение интенсивностей линий Ва, Na и Li на 15–20%, а содержание К, большем или равном 50 мг/дм³, приводит к увеличению на 30% сигналов атомных линий Na, Rb и Li и незначительному уменьшению ионных линий Ва, Al и Mn (менее 10%). В модельных растворах экстрактов почв присутствие Са (100 мг/дм³) не вызывает значимых изменений АС элементов. Большие же его содержания, по-видимому, приводят к смещению равновесия ионизации в плазме, что проявляется в уменьшении на 15–40% интенсивностей ионных линий элементов и увеличению на 15–30% атомных линий Na, К, Rb и Li (в присутствии 1 и 10 г/дм³ Са соответственно). Отмечено также подавление сигналов ряда элементов в модельных растворах, содержащих более 50% ацетатно-аммонийного буферного раствора. На основании полученных зависимостей можно прогнозировать искажение результатов анализа, полученных методом градуировочного графика. Для нивелирования матричных неспектральных влияний со стороны Са и К при анализе образцов винограда нами предложено проводить градуировку спектрометра с использованием стандартных растворов элементов с добавкой К и Са в количестве 100 и 50 мг/дм³ соответственно, а при анализе образцов почв – Са в количестве 500 мг/дм³, а в качестве фона использовать ацетатно-аммонийный буферный раствор. Правильность результатов определения элементов проверяли на стандартном образце состава почв САДПП-10/5 ОСО №19002 и методом «введено-найдено» в минерализатах ягод винограда (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты определения элементов в минерализатах ягод винограда* (P = 0,95; n = 5)

Элемент	Содержание, мкг/дм ³				
	проба	проба + добавка	Добавка		
			введено	найдено	Δ _{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»)

Установление взаимосвязи между элементным составом винограда и почвой региона его произрастания

Дискриминантный анализ данных по элементному составу почв.

Преобладающим элементом в образцах почв является кальций. Медианы содержаний калия, стронция, магния, марганца в почвах в пределах подзоны находятся на одном уровне, но наблюдается значительная разница в их концентрациях между двумя подзонами. Концентрация цинка ниже для поля, используемого под возделывание винограда сорта Рислинг. Содержание некоторых элементов практически одинаково для исследуемых территорий. 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 – Темрюкском.

К полученным экспериментальным данным по содержанию элементов в экстрактах почв был применен пошаговый дискриминантный метод анализа, в котором все исследуемые элементы выступали в качестве химических дескрипторов, а сорт возделываемого винограда – зависимой категориальной переменной. Применение данного 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%. Получены следующие функции классификации для почв, используемых для выращивания различных сортов винограда:

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

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

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

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

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

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{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 содержании Ca в образцах винограда, выращенных в Темрюкском и Анапском районах, не наблюдается. Содержания некоторых минорных элементов (Ba и Cu) в рассматриваемых пробах также отличаются, самое низкое значение Ba и самое высокое значение Cu содержатся в винограде сорта Мерло.

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 .

Были получены следующие функции классификации:

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

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

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

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

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

где $KФ$ – 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{C} – концентрация металла в образце винограда (мг/кг).

Графическое представление полученных результатов в плоскости, определяемой первыми двумя каноническими функциями, показано на рис. 4. 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.

Сравнивая содержание элементов в разных сортах винограда и разных почвах, можно отметить, что при значительной разнице в концентрациях некоторых элементов в почвах 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 винограда по сравнению с почвами и продукцией ОАО АПФ «Фанагория».

Канонический анализ между элементными составами почв и винограда.

Для изучения корреляции 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 показал наличие значимой корреляции ($R = 0,95$; $p < 0,001$) между элементными составами почв и винограда и позволил 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 изучаемыми объектами по их содержанию корреляции не наблюдается.

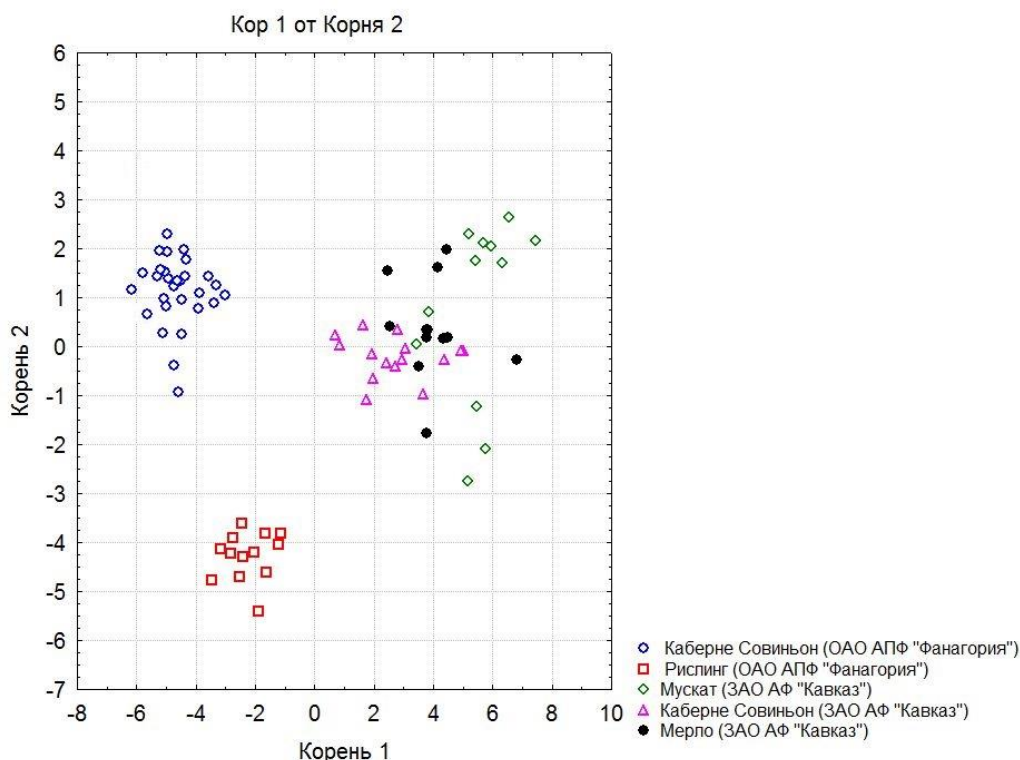


Рисунок 4 – Диаграмма рассеяния канонических корней для винограда

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.

Исследование элементного состава, оценка сортовой и региональной принадлежности красных и белых вин

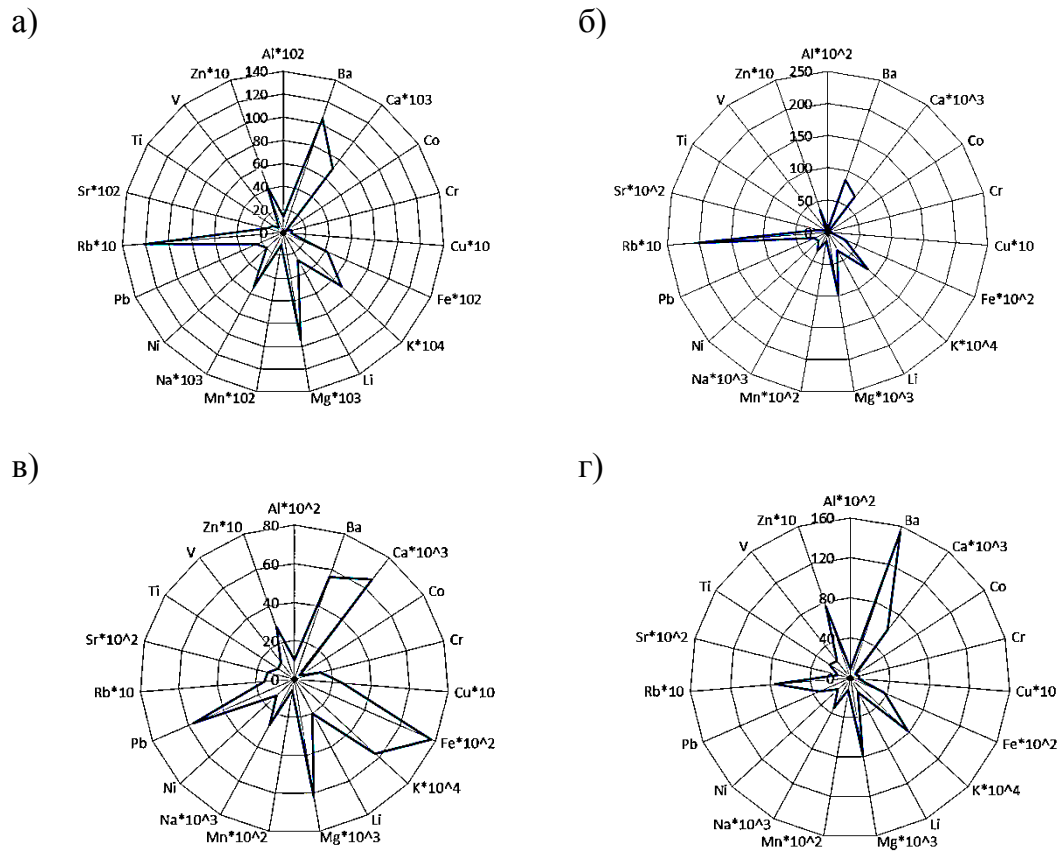
Для рассмотрения возможности оценки региональной и сортовой принадлежности вин нами выбраны образцы красных сухих вин «Каберне» и «Мерло» и белых сухих и полусухих вин «Рислинг», «Шардоне», «Мускат». Все напитки произведены на территории географических зон Краснодарского края предприятиями ЗАО «Запорожское», 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».

Содержания микро- и макроэлементов в винах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после предварительного разбавления образцов. Данные многоэлементного анализа исследуемых образцов позволили создать характеристические элементные профили вин «Каберне» и «Мерло» изучаемых географических объектов (рис. 5). Как видно, 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. 5 а, б).

Полученный массив данных по содержанию элементов в винах обрабатывался с помощью программного обеспечения Statistica 10 с привлечением метода дискриминантного анализа для установления возможности дифференцирования вин по сортовой и региональной принадлежности.

На основе проведенных расчетов получена дискриминационная модель, позволяющая разделить исследуемые образцы с вероятностью в 98% в соответствии с географической зоной (подзоной) и сортом винограда. С помощью значений критерия Фишера при уровне значимости, не превышающем 5 %, выявлены наиболее значимые переменные в процедуре дискриминации (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn,

Na, Rb, Sr, Ti, Zn) и установлены граничные условия по содержанию элементов, в рамках которых статистическая модель работает корректно.



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 5 – Элементные профили вин «Мерло» различных производителей Краснодарского края

В результате статистического анализа были получены следующие функции классификации:

$$Y_{KA} = -94 + 6,9\bar{C}_{Al} + 1,7\bar{C}_{Ca} + 3,1\bar{C}_{Fe} + 0,085\bar{C}_{K} - 143\bar{C}_{Li} - 0,089\bar{C}_{Mg} + 4,7\bar{C}_{Mn} - 0,44\bar{C}_{Na} + 2,3\bar{C}_{Rb} + 21\bar{C}_{Sr} - 695\bar{C}_{Ti} - 11\bar{C}_{Zn}, \quad (1)$$

$$Y_{MA} = -149 + 17\bar{C}_{Al} + 1,7\bar{C}_{Ca} + 5,6\bar{C}_{Fe} + 0,10\bar{C}_{K} - 137\bar{C}_{Li} - 0,15\bar{C}_{Mg} + 13\bar{C}_{Mn} - 0,56\bar{C}_{Na} + 4,5\bar{C}_{Rb} + 25\bar{C}_{Sr} - 903\bar{C}_{Ti} - 30\bar{C}_{Zn}, \quad (2)$$

$$Y_{KЮ} = -160 + 4,7\bar{C}_{Al} + 1,7\bar{C}_{Ca} + 1,4\bar{C}_{Fe} + 0,13\bar{C}_{K} - 518\bar{C}_{Li} - 0,28\bar{C}_{Mg} + 9,7\bar{C}_{Mn} - 0,42\bar{C}_{Na} + 3,6\bar{C}_{Rb} + 34\bar{C}_{Sr} - 393\bar{C}_{Ti} + 32\bar{C}_{Zn}, \quad (3)$$

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

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

$$Y_{KЧ} = -132 + 9,7\bar{C}_{Al} + 1,7\bar{C}_{Ca} + 1,8\bar{C}_{Fe} + 0,12\bar{C}_K - 307\bar{C}_{Li} - 0,23\bar{C}_{Mg} + \\ + 1,5\bar{C}_{Mn} - 0,48\bar{C}_{Na} + 2,6\bar{C}_{Rb} + 28\bar{C}_{Sr} - 737\bar{C}_{Ti} + 34\bar{C}_{Zn}, \quad (5)$$

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

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

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{C} – концентрация металла в образце вина (мг/дм³).

Для визуализации полученных результатов были построены диаграммы рассеяния канонических значений функций классификации (рис. 6). Проведенные исследования позволили выявить маркеры сортовой и региональной принадлежности красных сухих вин рассматриваемого винодельческого региона.

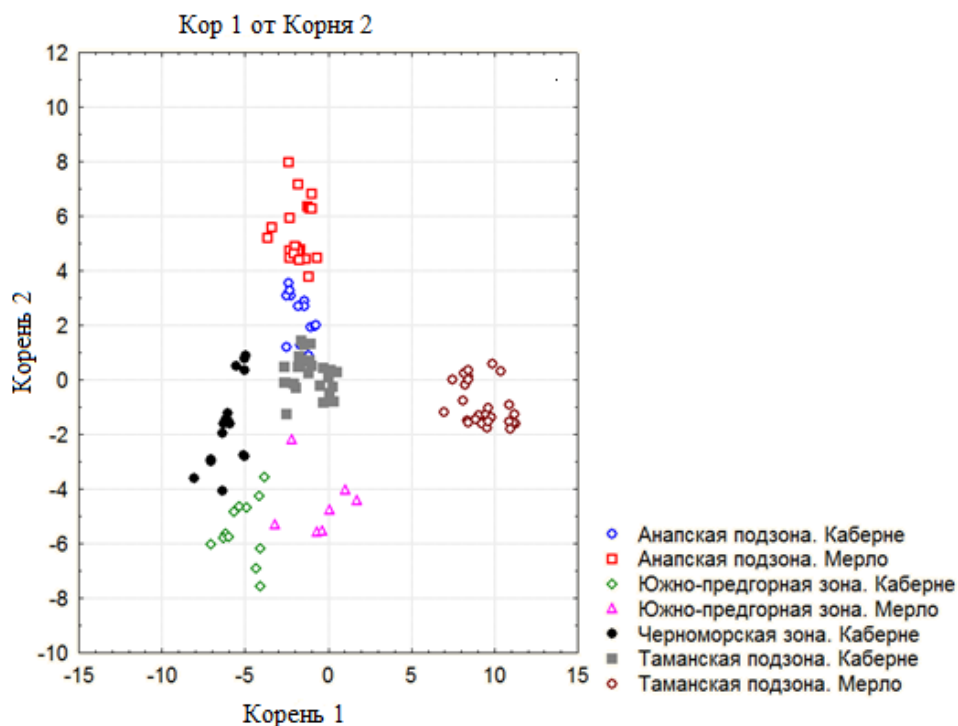


Рисунок 6 – Диаграмма рассеяния канонических корней для вин «Каберне» и «Мерло»

Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин проводилось по аналогичной с красными винами схеме. Полученная дискриминационная модель позволяет разделить исследуемые образцы с

вероятностью в 99 % и 98 % относительно географической зоны (подзоны) и сорта соответственно.

Таким образом, для установления сортовой и региональной принадлежности образцов вин, 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 с диапазонами, определенными при построении модели. В случаях, когда эти значения попадают в заданные границы, приступить к идентификации напитка путем расчета значения функций классификаций для всех групп и выбора из них максимального, который позволит определить принадлежность вина к сорту 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 осуществляли на примере образцов вин, 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.

При сравнении полученных данных по содержанию элементов в винах, используемых для подтверждения корректной работы модели с установленными диапазонами было выявлено, что концентрация одного из элементов (Zn, Na, Ca, K) в четырех образцах не соответствует указанным границам. Это можно объяснить тем, что три из них произведены вне исследуемых зон производства вин: Ростовской области, Чили и Испании. Один образец («Каберне Геленджика», ЗАО АПК «Геленджик»), согласно потребительской информации, изготовлен на территории Черноморской зоны, а отличающиеся содержания элементов от указанных диапазонов концентраций, могут свидетельствовать о ненадлежащем качестве данного образца. Данные образцы вин не были подвержены дальнейшей обработке.

На следующем этапе рассчитывались значения функций классификаций для каждого образца вина. Практически для всех из них была получена правильная дискриминация в соответствии с сортом и регионом. Так, один из образцов («Мерло», ОАО АПФ «Фанагория») правильно отнесен к «Мерло» Темрюкского района, другой («Каберне Совиньон», ООО «Лефкадия») классифицирован как «Каберне» Южно-предгорной зоны и т.д. Образец («Шато ле Гран Восток. Каберне Саперави Отборное», ОАО «Аврора») отнесен к винам «Каберне», несмотря на то, что при его изготовлении использовали два сорта винограда (Каберне Совиньон и Саперави). Для двух вин («Мерло. Ода», ЗАО МПБК «Очаково» Филиал «Южная винная компания» и «Каберне Мысхако», ЗАО АФ «Мысхако») получена неправильная классификация. Согласно информации, представленной на этикетке товара, одно из них было изготовлено из винограда сорта Каберне, выращенного на территории Темрюкского района, по результатам проведенной классификации образец отнесен к винам «Каберне». Второе вино идентифицировано как «Каберне», а в соответствии с потребительской информацией изготовлено из винограда сорта Мерло. Подобные несоответствия могут быть связаны с несовершенством работы дискриминационной модели или возможным фактом фальсификации данных образцов вин.

Для автоматизации вычислений по классификационным функциям (1-7) был разработан программный модуль, позволяющий по содержанию выбранных для построения модели металлов, оценить сортовую принадлежность 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 (рис. 7).

Наименование и региональная принадлежность

	Диапазон значений
Al	[196;2340]
Ca	[39000;92000]
Fe	[1300;15000]
K	[470000;1500000]
Li	[3,0;80]
Mg	[51000;280000]
Mn	[590;2570]
Na	[7000;1100000]
Rb	[100;9000]
Sr	[340;2050]
Ti	[1,0;50]
Zn	[110;990]

Южно-предгорная зона. Каберне

Определить

Рисунок 7 – 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 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.

Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:

1. Халафян А.А. Вероятностно-статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин / А.А. Халафян, Ю.Ф. Якуба, З.А. Темердашев, А.А. Каунова, В.О. Титаренко // Журнал аналитической химии. – 2016 – Т. 71. – № 11. – С. 1196–1202.
2. Каунова А.А. Анализ некоторых подходов по оценке качества, подлинности и региональной принадлежности вин / А.А. Каунова, В.О. Титаренко, З.А. Темердашев, М.В. Секунова, В.Г. Попандопуло // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – № 8. – С. 69–74.
3. 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.
4. Якуба Ю.Ф. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба, А.А. Каунова, З.А. Темердашев, В.О. Титаренко, А.А. Халафян // Аналитика и контроль. – 2014. – Т.18. – № 4. – С. 344–373.

5. Петров, В.И. Оценка подлинности виноградных вин по региональной принадлежности на основе результатов их элементного анализа / В.И. Петров, А.А. Каунова, Т.Г. Цюпко, З.А. Темердашев, В.О. Пинчук (Титаренко) // Тезисы Второго съезда аналитиков России. – Москва, 2013. – С. 474.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Титаренко В.О. ИСП-АЭС анализ образцов винограда / В.О. Титаренко, А.А. Каунова, А.Г. Абакумов, С.Ю. Мерзликин // Тезисы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар, 2015. – С. 263.
10. 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.

Автор выражает глубокую признательность к.х.н. Кауновой А.А., д.т.н., профессору Халафяну А.А., к.т.н. Якубе Ю.Ф., а также сотрудникам кафедры аналитической химии за оказанную помощь и содействие.

Подписано в печать. Формат 60x84 1/16
Печать трафаретная. Бумага тип. № 1.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149.
Центр “Универсервис”, тел. 219-95-51