

## Установление географического происхождения некоторых сухих белых вин по данным ИСП-спектрометрического и хемометрического анализа

**\*З.А. Темердашев<sup>1</sup>, А.А. Халафян<sup>1</sup>, А.Г. Абакумов<sup>1</sup>,  
М.А. Большов<sup>2</sup>, А.А. Каунова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

<sup>2</sup> ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук,  
Российская Федерация, 108840, г. Троицк, ул. Физическая, 5

\*Адрес для переписки: Темердашев Зауаль Ахлоович, E-mail: E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 15 сентября 2023 г., после доработки 02 октября 2023 г.

Важным аспектом при оценке подлинности вин является определение их географического происхождения. Цель настоящей работы – установление географического происхождения вин, изготовленных из выращенных в различных регионах Краснодарского края сортов винограда Шардоне, Рислинг и Мускат, по данным ИСП-спектрометрического и хемометрического анализа. Установлено существенное отличие концентраций Al, Ba, Ca, Rb в винах в зависимости от сорта, и Al, Ba, Rb, Fe, Li, Sr – между регионами произрастания. При этом концентрации элементов отличались в различных группах вин также по величине их отклонения относительно среднего значения. Выявленная дискриминантным анализом кластерная структура образцов вин относительно регионов их происхождения позволила построить модели с высокими прогностическими свойствами для идентификации географического происхождения вин. Критерием качества построенных моделей служила точность классификации – доля правильно идентифицированных образцов вин. Максимальную точность классификации на всей совокупности 153 образцов вин показали автоматизированные нейронные сети (100 %), затем метод опорных векторов (98.69 %) и общий дискриминантный анализ (94.77 %). При предсказании географического происхождения вин по важности вклада концентраций металлов в построенных моделях доминировали Sr, Li и Fe. По результатам проведенных исследований заключили, что ориентированные на данные большой размерности методы машинного обучения совместно с ИСП-спектрометрическим анализом могут успешно решать задачи малой размерности, связанные с установлением географического происхождения вин по компонентному составу и их наименованию, превосходя по точности традиционный метод – общий дискриминантный анализ.

**Ключевые слова:** ИСП-спектрометрия; вино; элементный анализ; географическое происхождение; хемометрика

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 4, pp. 252-264

DOI: 10.15826/analitika.2023.27.4.006

## Establishing the geographical origin of some dry white wines according to ICP spectrometric and chemometric analysis

**\*Z.A. Temerdashev<sup>1</sup>, A.A. Khalafyan<sup>1</sup>, A.G. Abakumov<sup>1</sup>,  
M.A. Bolshov<sup>2</sup>, A.A. Kaunova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Kuban State University, 149 Stavropolskaya St., Krasnodar, 350055, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute for Spectroscopy Russian Academy of Sciences,  
5 Fizicheskaya St., Troitsk, 108840, Russian Federation

\*Corresponding author: Zauval A. Temerdashev, E-mail: temza@kubsu.ru

Submitted 15 September 2023, received in revised form 02 October 2023

An important aspect of assessing authenticity of wines is determining their geographical origin. The aim of the present work was establishing geographical origin of wines produced from grape varieties of Chardonnay, Riesling and Muscat grown in different districts of Krasnodar Territory, from the results of ICP-spectrometry and chemometric methods. A significant difference in the concentration of Al, Ba, Ca and Rb in wines was observed depending on the grape variety, and a difference in Al, Ba, Rb, Fe, Li and Sr concentration depending on region of the grape origin. Concentrations of the elements in different groups of wines also had different deviation from the average values. A cluster structure of wine samples relative their origin districts, revealed using discriminant analysis, allowed to develop models with high prognostic properties for identifying geographical origin of wines. A quality criterion of the developed models was precision of classification, i.e. fraction of correctly identified wine samples. Neural networks demonstrated the maximum precision of classification (100 %) for all 153 wine samples used, followed by support vector machine (98.69 %) and general discriminant analysis (94.77 %). Among all metal concentrations, Sr, Li and Fe dominated in the importance of their contribution in the constructed statistical models for predicting the geographical origin of wines. The results of the studies showed that the machine learning methods oriented to high dimensional data together with ICP-spectrometry analysis can successfully solve problems of small dimension related to determining the geographical origin of wines on the basis of their component composition and name with the precision exceeding the traditional method of general discriminant analysis.

**Keywords:** ICP-spectrometry; wine; elemental analysis; geographical origin; chemometrics

## ВВЕДЕНИЕ

Наблюдающийся за последние годы устойчивый рост объема производства и потребления вина влечет за собой увеличение фальсификатов, повышение доли некачественной и суррогатной винодельческой продукции, которая по ряду нормированных параметров соответствует регламентирующим качество вин нормам [1 - 3]. Основным способом оценки качества вин – проводимая специальными экспертами сенсорная оценка [4 - 6], определяющая предпочтения потребителей [7, 8]. Когда между винами из разных сортов винограда наблюдаются органолептические сходства, их дифференциацию целесообразно проводить инструментальными и хемометрическими методами, позволяющими распознавать вино как целое на основе анализа «образов» [9 - 16]. Качество вин устанавливают различными методами компонентного анализа с последующей хемометрической обработкой и сравнением полученных данных по «образу» напитка [17 - 19]. Специфичность устанавливаемых профилей позволяет оценить качество вин по сенсорным свойствам вин [17, 20 - 22], влиянию химического состава вин и винограда на вкусоароматические свойства напитка [23 - 26], дифференциации вин по зонам выращивания винограда [17, 20 - 23, 27 - 31] и т. д.

Минеральный состав вин является одним из ключевых показателей при контроле их качества и подлинности по региональной принадлежности за счет стабильности элементного состава почв с мест произрастания винограда [32, 33]. Взаимосвязи между минеральным составом в цепочке почва-виноград-вино позволяют установить сортовое и географическое происхождение вина за счет стабильности и специфичности элементного состава сорта винограда, возделанного на почве с конкретной территории [32 - 34]. Дифференциацию вин проводят методами статистического моделирования – дискриминантным анализом, деревьями классификации [35], методом главных компонент [36], нейронными сетями

[35, 37], машинным обучением и др. [38 - 42]. Для проведения расчетов применяют статистические пакеты SPSS, STATISTICA, SAS, STATA и др., а также современные средства анализа данных, например, среды программирования R [40, 43].

Установление значимых показателей при оценке качества и принадлежности вин требует анализа большого массива данных по элементному составу винодельческой продукции из различных географических зон [44]. В настоящее время элементный состав вин устанавливают методами, одновременно определяющими максимальный перечень элементов в широком диапазоне их концентраций. Определяемый набор элементов и диапазон их содержания в винах варьирует в диапазоне: 10-1000 мг/дм<sup>3</sup> для макроэлементов - Ca, K, Na, и Mg; 0.1-10 мг/дм<sup>3</sup> для минорных - Al, Fe, Cu, Mn, Rb, Sr и Zn; 0.01-1000 мкг/дм<sup>3</sup> для микроэлементов - Ba, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, V и редкоземельные элементы [45].

Одной из лимитирующих стадий многоэлементного анализа вина является пробоподготовка. Традиционные методы сухого и мокрого озоления не отвечают требованиям оперативного многоэлементного анализа [46, 47]. В то же время, в методах ИСП-АЭС и ИСП-МС в качестве способа пробоподготовки используют плазменную деструкцию вин [32, 48]. Высокая температура плазменного разряда (7000–10000 °К) и возможность регулирования количества подаваемой на распылитель пробы может обеспечить полноту разрушения органической матрицы проб вин [49]. С другой стороны, ввод неразбавленного вина в плазму приводит к дестабилизации разряда, появлению матричных влияний со стороны пробы и неизбежному снижению аналитических сигналов определяемых элементов [50]. Эти проблемы рассмотрены авторами [48, 49], предложившими предварительно разбавлять вино 1.0 М азотной кислотой, которая не оказывала депрессирующего влияния на аналитические сигналы элементов, но способствовала разрушению органической матрицы вина.

Цель настоящей работы – установить географическое происхождение вин, произведенных из выращенных в четырех регионах Краснодарского края белых сортов винограда Шардоне, Рислинг и Мускат, на основе анализа их элементного «образа», полученного методами ИСП-спектрометрии и машинного обучения. Для достижения поставленной цели в работе обосновали оптимальную схему анализа объектов исследования, выявили элементы-маркеры, установили взаимосвязь между элементным составом вина, винограда и почвой региона его произрастания методами ИСП-спектрометрии и современными хемометрическими подходами, позволившими с достаточной высокой достоверностью установить региональную принадлежность вин.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

Для определения качества и региональной принадлежности изучали 153 образца сухих белых вин наименований Рислинг (49), Шардоне (56) и Мускат (48), произведенных в 2013-2017 г.г. 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». Все производители вин относятся к разным географическим зонам (подзонам) Краснодарского края – Южно-предгорной и Черноморской зонам, Анапской и Таманской подзонам. Вина для исследования предоставляли непосредственно их производители или приобретали в торговой сети. По данным

производителей объемная доля алкоголя в винах составляла 9-13 %, а кислотность 4 - 7 г/дм<sup>3</sup>.

**Элементный состав вин** устанавливали методами ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 7400 (Thermo Scientific, США) и ИСП-МС на спектрометре iCAP RQ (Thermo Scientific, США). Использование двух методов обусловлено необходимостью определения средних (ИСП-АЭС) - Zn, Ni, Mn, Fe, Mg, Cu, Al, Sr, Ca, Ba, Na, K и Rb, и низких (ИСП-МС) концентраций элементов – Li, Ti, V, Co, As, Mo, Cd и Pb [32, 35, 36, 48]. Оптимизированные условия анализа и параметры работы спектрометров сведены в табл.1.

Градуировочные растворы готовили разбавлением стандартных одноэлементных растворов Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr и Zn, содержавших 1000 мг/дм<sup>3</sup> каждого элемента, и As, Cd, Co, Li, Ti, Mo, Pb и V, содержавших 10 мг/дм<sup>3</sup> каждого элемента (Inorganic Ventures, США), деионизованной водой с максимальным удельным сопротивлением 18.2 Мом·см<sup>-1</sup>, полученной на установке для субдистилляции DuoPUR (Milestone, Италия).

### Подготовка вин к анализу

При выборе способа пробоподготовки вин для многоэлементного анализа применяли способы «сухой», СВЧ-кислотной минерализации, а также разбавления азотной кислотой. «Сухую» минерализацию вин проводили по предложенной авторами схеме [51]. Полученный после озоления остаток растворяли в 2 %-ой азотной кислоте и анализировали. СВЧ-кислотную автоклавную минерализацию вин проводили с использованием микроволновой системы MARS 6 (CEM, Charlotte, USA) по многоступенчатой схеме: 1 стадия – нагрев 10 мин до 180 °С при 450 Вт, 2 стадия – выдерживание реакционной смеси 20 мин при

Таблица 1

Операционные параметры работы спектрометров

Table 1

Operating parameters of spectrometers

ИСП-МС (iCAP RQ)		ИСП-АЭС (iCAP 7400)	
Скорость охлаждающего потока аргона	15.0 л/мин	Скорость охлаждающего потока аргона	12 л/мин
Скорость транспортирующего потока аргона	1.0 л/мин	Скорость транспортирующего потока аргона	0.5 л/мин
Скорость вспомогательного потока аргона	0.8 л/мин	Скорость вспомогательного потока аргона	0.5 л/мин
Мощность ВЧ-генератора	1550 Вт	Мощность ВЧ-генератора	1200 Вт
Изотопы (ПО*, мкг/дм <sup>3</sup> )		Спектральные линии (ПО, мкг/дм <sup>3</sup> )	
<sup>7</sup> Li (0.001)	<sup>75</sup> As (0.015)	Zn I 213.856 (0.35)	Al I 396.152 (1.2)
<sup>49</sup> Ti (0.081)	<sup>98</sup> Mo (0.006)	Ni II 231.604 (0.26)	Sr II 421.552 (0.57)
<sup>51</sup> V (0.014)	<sup>111</sup> Cd (0.002)	Mn II 257.610 (0.15)	Ca I 422.673 (14)
<sup>59</sup> Co (0.008)	<sup>208</sup> Pb (0.009)	Fe II 259.940 (1.6)	Ba II 455.403 (0.41)
		Mg II 280.270 (8)	Na I 588.995 (2.4)
		Cu I 324.754 (0.11)	K I 766.490 (5)
			Rb I 780.023 (0.46)

**Примечание:** \*ПО – предел обнаружения, равный  $= 3\sigma_0$ , где  $\sigma_0$  – стандартное отклонение сигнала холостого опыта

180 °С и 1100 Вт, 3 стадия – охлаждение до комнатной температуры. В качестве окислителя использовали раствор азотной кислоты (к 2.5 см<sup>3</sup> образца вина добавляли 2.5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, ос.ч. (PanReac AppliChem, США) [52]. Подготовку вин к анализу предварительным разбавлением в 15 раз 2 %-ой азотной кислотой проводили с учетом литературных [46, 49] и наших данных [48], а также возможностей используемого измерительного спектрометра.

### Анализ данных

Модели идентификации географического происхождения белых вин строили методами машинного обучения Data mining пакета STATISTICA: автоматизированными нейронными сетями (Automated *neural networks*, **ANN**) и методом опорных векторов (Support vector machine, **SVM**). Прогностические свойства моделей сравнивали с традиционным методом классификации – общим дискриминантным анализом (General discriminant analysis, **GDA**). Независимыми переменными (предикторами) моделей были концентрации 15 металлов – Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba и сорт вина. В качестве зависимой (целевой) переменной использовали регионы произрастания винограда, представленные Южно-предгорной и Черноморской зонами, Анапской и Таманской подзонами.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Оптимизация условий подготовки проб к ИСП-спектрометрическому анализу вин.** Для реализации пробоподготовки вин с последующим ИСП-спектрометрическим многоэлементным

анализом основной акцент делали на полноту и экспрессность вскрытия проб. Пробоподготовка вин к анализу способами «сухого» озоления, СВЧ-кислотной минерализации и разбавлением азотной кислотой показала удовлетворительную воспроизводимость данных по содержаниям аналитов в пределах погрешности их определения при трех параллельных измерениях (табл. 2). Все использованные способы вскрытия проб дали удовлетворительную сходимость результатов, потерь аналитов не наблюдали. Схемы пробоподготовки отличались лишь временем и условиями анализа. Установление минерального состава вин сухим или мокрым озолением протекало за 25-30 ч. СВЧ-минерализация вин с окислителем HNO<sub>3</sub> была непродолжительной, и составляла 1.5-2 ч. Пробоподготовка вин предварительным разбавлением 2 %-ой азотной кислотой в 15 раз оказалась самой экспрессной и обладала минимальной трудоемкостью – продолжительность одновременной подготовки десяти образцов составляла 30-35 мин.

**Влияние концентрации металлов в винах на их качество.** Влияние минерального состава на качество вин изучали с учетом нормативных ограничений по содержанию в них металлов, а также рекомендаций исследователей при оценке их потребительских свойств. Международная организация виноградарства и виноделия (MOBB) [53] установила предельно допустимые концентрации элементов в винах, составляющие (мг/дм<sup>3</sup>): As – 0.20; Cd – 0.01; Cu – 1.00; Pb – 0.15 и Zn – 5.00 [53]. В ЕС помимо приведенных элементов ограничили концентрацию Na - 60 мг/дм<sup>3</sup>, так как большие его содержания ухудшают гармонию вкуса – вино приобретает «мыльные тона» [54].

Таблица 2

Результаты определения металлов в винах различными способами пробоподготовки (n=3, P=0.95)

Table 2

Results of determination of metals in wines using various sample preparation methods (n=3, P=0.95)

Элемент	Концентрация элементов		
	«сухая» минерализация	СВЧ-кислотная минерализация	разбавление 1:15
Al, мг/дм <sup>3</sup>	0.65±0.14	0.71±0.09	0.70±0.04
Ba, мг/дм <sup>3</sup>	0.0120±0.0020	0.0140±0.0010	0.0140±0.0010
Ca, г/дм <sup>3</sup>	0.083±0.006	0.089±0.004	0.0880±0.0020
Cu, мг/дм <sup>3</sup>	0.019±0.003	0.0190±0.0020	0.021±0.003
Fe, мг/дм <sup>3</sup>	2.1±0.3	2.31±0.21	2.33±0.11
K, г/дм <sup>3</sup>	0.77±0.04	0.802±0.022	0.810±0.016
Li, мг/дм <sup>3</sup>	0.011±0.003	0.0120±0.0010	0.0140±0.0010
Mg, г/дм <sup>3</sup>	0.089±0.005	0.094±0.003	0.0940±0.0020
Mn, мг/дм <sup>3</sup>	1.51±0.15	1.54±0.05	1.60±0.06
Na, г/дм <sup>3</sup>	0.048±0.005	0.0510±0.0020	0.053±0.003
Ni, мг/дм <sup>3</sup>	0.034±0.004	0.036±0.004	0.033±0.004
Rb, мг/дм <sup>3</sup>	0.90±0.10	1.11±0.11	1.23±0.11
Sr, мг/дм <sup>3</sup>	0.77±0.07	0.819±0.024	0.824±0.029
Ti, мг/дм <sup>3</sup>	0.023±0.007	0.024±0.004	0.024±0.003
Zn, мг/дм <sup>3</sup>	0.95±0.21	1.00±0.13	1.02±0.07

Таблица 3

Table 3

Диапазоны содержания элементов\* в винах по сортам винограда и регионам его происхождения, мг/дм<sup>3</sup>

Ranges of element content\* in wines by grape varieties and regions of origin, mg/dm<sup>3</sup>

ЭЛЕМЕНТ	Таманская подзона			Анапская подзона			Южно-предгорная зона			Черноморская зона		
	Шардоне	Рислинг	Мускат	Шардоне	Мускат	Мускат	Шардоне	Рислинг	Мускат	Шардоне	Рислинг	Мускат
Al	0.17-1.24	0.8-2.7	0.4-1.6	0.5-0.6	0.6-2.0	0.6-2.0	1.04-1.72	1.7-2.3	1.1-2.0	0.4-1.3	0.7-2.6	1.9-8.7
Ba	0.04-0.18	0.12-0.25	0.05-0.29	0.05-0.11	0.09-0.12	0.09-0.12	0.09-0.28	0.13-0.46	0.09-0.19	0.06-0.20	0.09-0.18	0.08-0.16
Ca	0.019-0.082	0.07-0.10	0.06-0.11	0.03-0.04	0.07-0.10	0.07-0.10	0.04-0.07	0.07-0.10	0.07-0.08	0.04-0.08	0.07-0.09	0.08-0.09
Cu	0.003-0.910	0.008-0.059	0.026-0.196	0.029-0.035	0.5-0.7	0.5-0.7	0.022-0.040	0.026-0.073	0.029-0.062	0.04-0.07	0.029-0.463	0.28-1.05
Fe	0.5-7.9	1.07-6.39	1.0-7.1	2.4-3.2	7.3-9.0	7.3-9.0	4.6-5.8	3.5-5.7	3.3-4.7	0.7-3.1	0.5-6.6	5.3-6.3
K	0.5-1.1	0.3-1.0	0.4-1.3	0.7-0.8	0.6-0.7	0.6-0.7	0.4-1.0	0.5-1.1	0.8-0.9	0.5-1.0	0.20-0.55	0.6-1.3
Li	0.013-0.065	0.015-0.035	0.020-0.039	0.008-0.015	0.014-0.017	0.014-0.017	0.009-0.013	0.011-0.015	0.013-0.023	0.006-0.037	0.003-0.038	0.010-0.032
Mg	0.025-0.173	0.05-0.21	0.06-0.15	0.05-0.06	0.05-0.06	0.05-0.06	0.04-0.07	0.06-0.09	0.07-0.09	0.05-0.06	0.04-0.07	0.06-0.09
Mn	0.09-2.81	0.8-3.0	0.8-1.8	0.7-0.8	0.6-0.7	0.6-0.7	0.5-1.1	0.4-0.7	0.8-1.1	0.7-2.0	0.6-1.7	0.8-1.6
Na	0.021-0.082	0.021-0.134	0.022-0.104	0.021-0.025	0.03-0.04	0.03-0.04	0.05-0.07	0.021-0.065	0.04-0.05	0.023-0.057	0.015-0.106	0.07-0.08
Ni	0.007-0.132	0.005-0.076	0.019-0.053	0.007-0.016	0.012-0.045	0.012-0.045	0.016-0.041	0.017-0.052	0.028-0.045	0.029-0.058	0.009-0.126	0.026-0.184
Rb	0.11-6.09	0.29-1.30	0.4-0.9	0.6-0.7	0.18-0.29	0.18-0.29	0.20-0.81	0.5-0.7	0.5-0.8	0.9-2.4	0.5-0.7	0.28-0.84
Sr	0.4-1.3	0.7-1.7	0.5-1.0	0.8-0.9	1.27-1.44	1.27-1.44	0.4-0.6	0.6-0.7	0.6-1.0	0.5-1.5	0.5-1.2	0.8-1.1
Ti	0.005-0.028	0.009-0.035	0.007-0.028	0.011-0.017	0.003-0.043	0.003-0.043	0.017-0.026	0.018-0.047	0.015-0.018	0.018-0.026	0.013-0.051	0.021-0.032
Zn	< ПО 1.4	< ПО 1.5	0.24-0.55	0.3-0.4	0.4-0.7	0.4-0.7	0.28-0.67	0.21-0.94	0.5-0.8	0.5-0.9	0.29-1.46	0.29-1.18

Содержание As, Cd, Co, Mo, Pb и V < ПО

\*концентрации Ca, K, Mg и Na представлены в г/дм<sup>3</sup>

Минеральные компоненты, взаимодействуя с аминокислотами и фенольными соединениями, определяют преимущественно вкусовые свойства вин [7]. Содержание Al выше 5 мг/дм<sup>3</sup> в вине приводит к появлению металлического привкуса и запаха сероводорода, а концентрация Zn выше 5 мг/дм<sup>3</sup> придает неприятный запах, шершавый, вяжуще-горький вкус [54, 55]. Концентрации Cu и Fe более 1 и 7 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно, помимо придания горького металлического привкуса напитку влияют и на аромат вина [7]. Повышенные концентрации Al, Fe и Zn (более 5 мг/дм<sup>3</sup>), Cu и Ni (более 1 мг/дм<sup>3</sup>) могут быть причиной образования металлических кассов и коллоидных помутнений [7].

Данные ИСП-спектрометрического анализа исследуемых вин показали, что во всех образцах содержание элементов, регламентируемое МОВВ, оказалось ниже допустимого уровня (табл. 3). Установленные диапазоны содержания металлов в образцах вин различных групп оказались зависящими от сорта и региона возделывания винограда. Среднее содержание металлов в винах разных сортов по группам существенно различалось. Средние содержания Li, Mg, Ni и Rb оказались выше в винах сорта Шардоне из Таманской подзоны, Al, Ba, Ca, K, Ti и Zn – Черноморской зоны; Cu, Fe и Sr – Южно-предгорной зоны, а Mn и Na – Анапской подзоны. Для вин сорта Рислинг в Таманской подзоне наблюдали наибольшие содержания Ca, Cu, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr и Zn, а Al, Ba, Fe и Ti – в Южно-предгорной. Наибольшие концентрации Li, Mg, Mn, Na и Rb были характерны для вин сорта Мускат в Таманской подзоне; Al, Ni и Zn – Черноморской подзоне; Ba, Ca, Cu, K и Ti – Южно-предгорной зоне, а Fe и Sr – Анапской подзоне. Для всех исследуемых сортов вин содержания Li, Mg и Rb в Таманской подзоне оказались наиболее высокими по сравнению с другими.

Отметим существенное отличие концентраций Al, Ba, Ca и Rb в зависимости от сорта вин, а Al, Ba, Rb, Fe, Li и Sr – от региона их произрастания. При этом концентрации металлов отличались в различных группах вин и по величине их отклонения относительно среднего значения. Для некоторых элементов эти отклонения небольшие – стандартные отклонения меньше половины среднего (Ba, Ca, K и др.), других – высокие (Al, Cu, Ni и др.). Отличие средних значений концентраций металлов в группах винах различных сортов и регионов происхождения показывает на неоднородности групп, и позволяет современными хемометрическими подходами устанавливать их сортовую принадлежность и географическое происхождение.

### Общий дискриминантный анализ (GDA).

Перспективность классификации объектов определяется кластерной структурой, описываемой ее показателями, и зависящей от однородности объектов внутри и неоднородности между классами, представляемых расстояниями между ними, как

точками многомерного пространства в системе координат показателей. Визуализация классов посредством переноса объектов в пространство меньшей размерности с сохранением порядка расстояний между ними возможна методом главных компонент, многомерным шкалированием, дискриминантным анализом. Когда количество объектов в классах исчисляется в несколько десятков единиц и более, то наилучшее изображение предоставляет дискриминантный анализ построением диаграмм рассеяния канонических значений.

Для исследуемых образцов вин диаграмма рассеяния канонических значений в системе координат канонических корней – Корень 1, Корень 2, представлена на рис.1. Предикторами модели дискриминации служили концентрации 15 металлов, а целевой группирующей переменной – регион произрастания винограда. Образцы вин одной группы (класса) изображены одинаковыми геометрическими фигурками – квадратами, ромбами, прямоугольниками и треугольниками разных цветов. Из диаграммы видно, что образцы каждого региона в основном локализованы в «своей» определенной части плоскости, образуя группы схожих объектов – кластеры. Образцы Таманской и Анапской подзон расположены справа и слева нижней части плоскости, а Южно-предгорной и Черноморской зон локализовались сверху и снизу центральной части плоскости. Таким образом, можно полагать, что исследуемые образцы вин по содержаниям в них 15 металлов обладают кластерной структурой относительно региона произрастания винограда, что является предпосылкой для построения моделей установления их географического происхождения.

Важное отличие методов машинного обучения от других методов построения прогностических моделей – их способность обучаться при решении поставленных задач. Модель классификации может на исходных данных идентифицировать все объекты правильно, но на других объектах ее прогностические способности будут весьма ограничены. В терминологии машинного обучения такое явление

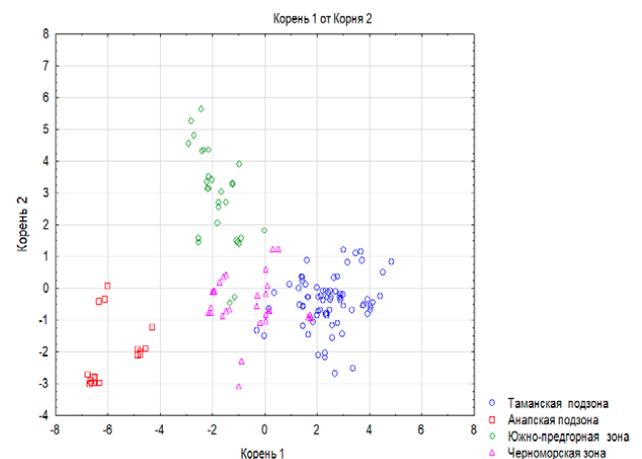


Рис. 1. Диаграмма рассеяния канонических значений  
Fig. 1. Scatterplot of canonical values

**Таблица 4**

Распределение частот образцов вин по сортовой и региональной принадлежности для тестовой и обучающей выборки

**Table 4**

Frequency distribution of wine samples by varietal and regional affiliation for test and training samples

Сорт	Таманская подзона	Анапская подзона	Южно-предгорная зона	Черноморская зона	Сумма по строкам
<b>Идентификатор – тестовая выборка</b>					
Шардоне	7	2	5	4	18
Рислинг	5	0	4	2	11
Мускат	7	4	1	1	13
Всего	19	6	10	7	42
<b>Идентификатор – обучающая выборка</b>					
Шардоне	22	4	8	4	38
Рислинг	14	0	8	16	38
Мускат	18	8	4	5	35
Всего	54	12	20	25	111
Сумма по столбцам	73	18	30	32	153

называют переобучением модели, эффективным средством борьбы с которым является разделение данных на обучающую и тестовую выборки. На первой выборке модель обучается, на второй – проверяются (тестируются) ее прогностические свойства. Образцы вин датчиком случайных чисел разделили на обучающую и тестовую выборки по 111 (73 %) и 42 (27 %) образцов, соответственно. Распределение данных на обучающую и тестовую выборку задается при помощи переменной «Идентификатор», принимающей 2 значения – обучающая и тестовая. Региональная и сортовая структуры обучающей и тестовой выборки представлены в табл. 4. Все

рассмотренные методы при решении задачи классификации допускают наряду с непрерывными предикторами использование категориальных предикторов. Модели классификации строили по 15 непрерывным предикторам – концентрациям 15 металлов и категориальным предиктором – сортом вина.

В **GDA** для построения модели классификации предусмотрено 6 различных процедур – «Все эффекты», «Пошаговый с включением», «Пошаговый с исключением», «Только с включением», «Только с исключением», «Лучшие подмножества». Процедура «Все эффекты» предполагает включение всех

**Таблица 5**

Классификация обучающей и тестовой выборок методом **GDA**

**Table 5**

Classification of training and test samples using the **GDA** method

Класс	Матрица классификации (White wines) Классификации: Строки (Наблюдаемые), Столбцы (Спрогнозированные)				
	Доля правильных классификаций	Таманская подзона p = 0.496	Анапская подзона p = 0.111	Южно-предгорная зона p = 0.185	Черноморская зона p = 0.207
<b>Обучающая выборка</b>					
Таманская подзона	100.00	54	0	0	0
Анапская подзона	100.00	0	12	0	0
Южно-предгорная зона	90.00	0	0	18	2
Черноморская зона	84.00	4	0	0	21
Всего	94.60	58	12	18	23
<b>Тестовая выборка</b>					
Таманская подзона	100.00	19	0	0	0
Анапская подзона	100.00	0	6	0	0
Южно-предгорная зона	90.00	0	0	0	1
Черноморская зона	85.71	1	0	9	6
Всего	95.24	20	6	9	7

предикторов в строящуюся модель дискриминации. Последующие 4 процедуры основаны на пошаговом включении/исключении предикторов в модель в зависимости от значений параметров критерия Фишера ( $F$ -включения,  $F$ -исключения). Процедура «*Лучшие подмножества*» среди всех допустимых подмножеств предикторов выбрало подмножество с лучшими прогностическими свойствами. При использовании пошаговых процедур дискриминации получили одинаковые точности классификации на обучающей (93.69 %) и тестовой (92.86 %) выборках. Процедуры «*Все эффекты*» и «*Лучшие подмножества*» показали более высокое качество классификации – точности на обучающей и тестовой выборке достигли значений 94.59 и 95.24 %, соответственно. Далее рассматривали модель классификации процедуры «*Все эффекты*», использующая при построении модели все предикторы.

Модель строили при выборе априорных вероятностей, пропорциональных количеству образцов того или иного региона в обучающей выборке и включенной кросс-проверке. В обучающей выборке оказались шесть ошибочных классификаций из ста одиннадцати. Два образца Южно-предгорной зоны программа определила, как образцы Черноморской зоны, а четыре образца Черноморской зоны - как образцы Таманской подзоны (табл. 5). В тестовой выборке две ошибочные классификации – образец Черноморской зоны определен как образец Таманской подзоны, а образец Южно-предгорной зоны отнесен к Черноморской зоне. Точности классификации, определяемые отношением количества

правильных классификаций к общему количеству образцов, составили на обучающей и тестовой выборке 94.60 и 95.24 % при общей точности всей совокупности образцов 94.77 %.

В **GDA** предусмотрена оценка статистической значимости и важности предикторов в модели классификации (табл. 6). При уровне значимости ( $p$ -уров.) критерия Фишера ( $F$ ) меньше 0.05 предиктор в модели классификации считается статистически значимым. Ba, Ti, Rb и Na по данному критерию будут статистически незначимыми. При меньшей статистике Уилкса и большем значении  $F$  критерия Фишера вклад (важность) предиктора в модель классификации становится больше. Наиболее важный вклад в модель вносит Li, далее Sr, Fe, Mg, ..., менее важный – Na.

### Методы машинного обучения Data Mining.

**Метод опорных векторов (SVM)** основан на концепции гиперплоскостей, которые определяют границы гиперповерхностей, разделяющих набор объектов различных классов. Однако большинство задач классификации не так просты, и часто требуются более сложные структуры, чем гиперплоскости, чтобы сделать оптимальное разделение. Основная идея **SVM** заключается в переупорядочивании объектов наборами математических функций таким образом, чтобы объекты стали линейно разделимы. STATISTICA предусматривает линейную, полиномиальную, экспоненциальную и сигмоидную функции преобразования ядра. Для построения моделей классификации с высокими прогностиче-

Таблица 6

Table 6

Многомерные критерии значимости модели

Multivariate criteria for model significance

Эффект	Многомерные критерии значимости. Сигма-ограниченная параметризация. Декомпозиция гипотезы				
	Значение критерия Уилкса	$F$	Эффект сс	Ошибка сс	$p$ -уров.
Li	0.278	78.75	3	91	0.000
Sr	0.329	61.92	3	91	0.000
Fe	0.583	21.66	3	91	0.000
Mg	0.620	18.58	3	91	0.000
Ca	0.682	14.14	3	91	0.000
Свободный член	0.706	12.66	3	91	0.000
Cu	0.717	11.99	3	91	0.000
Al	0.732	11.09	3	91	0.000
Сорт	0.776	4.11	6	182	0.001
K	0.800	7.60	3	91	0.000
Ni	0.872	4.46	3	91	0.006
Zn	0.883	4.03	3	91	0.010
Mn	0.886	3.91	3	91	0.011
Ba	0.949	1.63	3	91	0.187
Ti	0.951	1.56	3	91	0.205
Rb	0.956	1.39	3	91	0.252
Na	0.987	0.40	3	91	0.756

Таблица 7

Классификация тестовой выборки методом SVM

Table 7

Classification of the test sample using the SVM method

Матрица ошибок (Метод опорных векторов), Region, тестовая выборка (White wines). SVM: Тип классификации 1 (C=3.000), Kernel: Ядро: Радиальная базисная функция (гамма=1.5), Число опорных векторов = 74 (1 ограничение). Наблюдаемые (строки) x Предсказанные (столбцы)

Класс	Анапская подзона	Черноморская зона	Южно-предгорная зона	Таманская подзона
Анапская подзона	6	0	0	0
Черноморская зона	0	7	0	0
Южно-предгорная зона	0	0	10	0
Таманская подзона	0	0	2	17

скими свойствами в SVM предусмотрена *v-кратная кросс-проверка*, при которой выборка случайным образом делится на *v* частей, после чего *v* раз происходит обучение модели и усреднение полученных решений. При этом обучение осуществляется на *v-1* части, а контроль на одной части данных. Оценка важности предикторов в моделях классификации SVM не предусмотрена.

Наилучший классификатор, состоящий из 74 векторов, построен при следующих параметрах: функция ошибок классификации - Тип 1; Сложность = 10; для преобразования ядра выбрана экспоненциальная функция; Гамма = 1.5; кросс-проверка включена; остальные параметры приняты по умолчанию. Ошибочные классификации на обучающей выборке отсутствуют. На тестовой выборке две ошибочные классификации – два образца Таманской зоны определены как образцы Южно-предгорной зоны (табл. 7). Точность классификации на обучающей выборке составила 100 %, на тестовой выборке – 95.24 % при общей точности 98.69 %.

### Автоматизированные нейронные сети (ANN)

Метод ANN интуитивно привлекателен и понятен человеку, поскольку многие из его принципов основаны на грубых и низкоуровневых моделях биологических систем обработки информации. Сигналы на входе нейронной сети (NN) посредством математической функции активации преобразуются во

взвешенные сигналы на выходе. Способность учиться на обучающих выборках является одной из функций NN, которая позволяет пользователю устанавливать правила, регулирующие базовые отношения между различными атрибутами данных. Совокупность одичных искусственных нейронных систем NN позволяет моделировать сложные функции и нелинейные взаимосвязи переменных, извлекая закономерности в виде знаний, правил и тенденций из данных. Такие закономерности сложно, а зачастую и невозможно смоделировать аналитическими или параметрическими методами. Сети строили методом ANN при следующих установках параметров: тип нейронной сети – многослойный персептрон (MLP), минимум скрытых нейронов = 5; максимум скрытых нейронов = 16; сети для обучения = 20; сети для сохранения = 5. Алгоритм обучения, количество итераций при обучении, функции ошибки, активации скрытых и выходных нейронов подобраны программой автоматически. Из построенных 200 нейронных сетей выбрали MLP 18 – 9 - 4 – сеть с многослойным персептроном с лучшими прогностическими свойствами, производительности которой на обучающей и тестовой выборке составили 100 %. В сеть MLP 18 – 9 - 4 входят: многослойный персептрон; число входных нейронов (18) равно сумме числа непрерывных предикторов (15) и количества значений категориальной независимой переменной Сорт (3); 9 – число скрытых нейронов, 4 – число выходных нейронов, определяемое количеством регионов. При обучении использовали итерационный

Таблица 8

Итоги сравнительного анализа реализованных методов

Table 8

Results of comparative analysis of implemented methods

точность классификации, %			
Выборка	ANN	SVM	GDA
Обучающая	100	100	94.60
Тестовая	100	95.24	95.24
Общая	100	98.69	94.77
Оценка важности предикторов модели			
Предикторы	Сорт, K, Sr, Li, Fe	возможность оценки не предусмотрена	Li, Sr, Fe, Mg, Ca

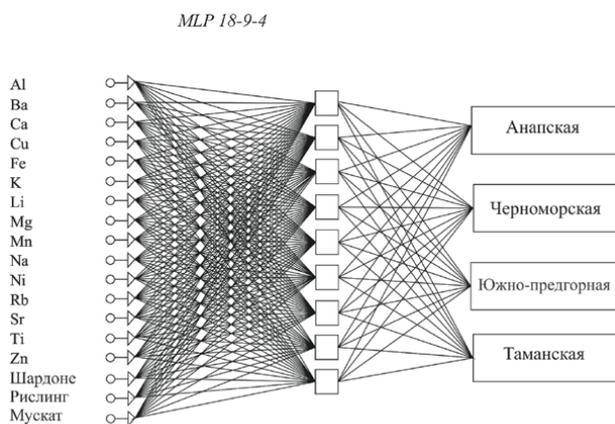


Рис. 2. Архитектура построенной нейронной сети

Fig. 2. Architecture of the constructed neural network

алгоритм численной оптимизации весов (BFGS) с числом итераций, равным 49, функция ошибки – Сумма квадратов, функции активации скрытых и выходных нейронов – Тангенс и Экспонента. На рис. 2 изображена архитектура нейронной сети MLP 18-9-4.

Важность предикторов в нейросетевой модели классификации определяется коэффициентом чувствительности. Упорядоченная последовательность предикторов модели по убыванию значений коэффициентов их чувствительности выглядит следующим образом: Сорт, K, Sr, Li, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, Al, Ba, Ti, Cu, Rb, Zn и Ni.

Итоги сравнительного анализа реализованных методов приведены в таблице 8. Методом **ANN** достигнута максимально возможная точность 100 % на тестовой и обучающей выборке, **SVM** и **GDA** на тестовой выборке получен одинаковый результат, точность равна 95.24, что соответствует двум ошибочным классификациям из сорока двух образцов. По общей точности классификации на первом месте **ANN** (100%), на втором и третьем месте – **SVM** (98.69 %) и **GDA** (94.77 %). При предсказании географического происхождения вин по важности концентраций металлов в построенных моделях доминировали преимущественно металлы Sr, Li, Fe.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ИСП-АЭС и ИСП-МС изучили элементный состав 153 образцов белых вин, произведенных из выращенных в четырех регионах Краснодарского края сортов винограда Шардоне, Рислинг и Мускат. Несмотря на близость территорий возделывания винограда средние содержания металлов в винах разных сортов и регионов происхождения существенно отличались. В винах Рислинг и Шардоне из Таманской подзоны содержание почти всех элементов оказалось выше, чем в образцах из других регионов. Максимальные концентрации большинства элементов наблюдали в винах сорта Мускат из Черноморской зоны. Установлено существенное различие концентраций Al, Ba, Ca, Rb в различных сортах вин, а Al,

Ba, Rb, Fe, Li, Sr – в винах одного сорта из различных регионов произрастания винограда. Концентрации металлов в различных группах вин также отличались по величине их отклонения относительно среднего значения. Для некоторых элементов эти отклонения были небольшими – стандартные отклонения оказались меньше половины среднего (Ba, Ca, K и др.), других – высокими (Al, Cu, Ni и др.). Данные по содержанию металлов в исследуемых винах показали, что все образцы были качественными и соответствовали регламентам МОВВ.

Кластерная структура образцов вин относительно регионов происхождения вин, установленная дискриминантным анализом, позволила построить с высокими прогностическими свойствами модели идентификации географического происхождения белых вин методами машинного обучения Data mining – автоматизированными нейронными сетями и методом опорных векторов пакета STATISTICA, а также традиционным методом классификационного – общим дискриминантным анализом. По результатам проведенных исследований можно заключить, что методы машинного обучения Data Mining, ориентированные на анализ данных большой размерности, совместно с ИСП-спектрометрическим анализом могут успешно решать задачи малой размерности, например, с установлением географического происхождения вин по компонентному составу и их наименованию.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда проект № 23-13-00056 (<https://rscf.ru/project/23-13-00056>) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

## ACKNOWLEDEMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 23-13-00056 (<https://rscf.ru/project/23-13-00056>) and carried out with the use of scientific equipment of the Center for Shared Use "Ecological Analytical Center" of Kuban State University.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Authenticity and Traceability in the Wine Industry: From Analytical Chemistry to Consumer Perceptions. Comprehensive Foodomics / R.K.R. Ranaweera [et al.]. Elsevier. 2021. P. 452-480.
2. Life Cycle Assessment in the wine sector: A review on inventory phase / N. Casolani [et al.] // J. Clean. Prod. 2022. V. 379. Article 134404.
3. Arvanitoyannis I.S. Wine authenticity and traceability. Managing Wine Quality. Elsevier. 2022. P. 279-338.
4. Parker R.M. Bordeaux: A Consumer's Guide to the World's Finest Wines; 4th Ed., London: Simon & Schuster. 2003. 1274 p.
5. Spence C. Perceptual learning in the chemical senses: A review // Food Res. Int. 2019. V. 123. P. 746-761.

6. An integrative salivary approach regarding palate cleansers in wine tasting / D. Taladrid [et al.] // *J. Texture Stud.* 2019. V. 50. P. 75-82.
7. Handbook of Enology -The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, 2nd Ed. / P. Ribéreau-Gayon [et al.]. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England. 2006. P. 301-332
8. Rodrigues H., Parr, W.V. Contribution of cross-cultural studies to understanding wine appreciation: A review // *Food Res. Int.* 2019. V. 115. P. 251-258.
9. Spectrofluorometric analysis combined with machine learning for geographical and varietal authentication, and prediction of phenolic compound concentrations in red wine / R.K.R. Ranaweera [et al.] // *Food Chem.* 2021. V. 361. Article 130149.
10. The Effect of Grapevine Variety and Wine Region on the Primer Parameters of Wine Based on <sup>1</sup>H NMR-Spectroscopy and Machine Learning Methods / Á.D. Nyitrainé Sárdy [et al.] // *Diversity.* 2022. V. 14, № 2. Article 74.
11. From Soil to Grape and Wine: Geographical Variations in Elemental Profiles in Different Chinese Regions / X. Hao [et al.] // *Foods.* 2021. V. 10. Article 3108.
12. Chemical and sensory aroma typicity of La Mancha Petit Verdot wines / J.A. Delgado [et al.] // *LWT.* 2022. V. 162. Article 113418.
13. Baker A.K., Ross C.F. Sensory Evaluation of Impact of Wine Matrix on Red Wine Finish: A Preliminary Study // *J. Sens. Stud.* 2014. V. 29. P. 139-148.
14. Research progress of wine aroma components: A critical review / Y. He [et al.] // *Food Chem.* 2023. V. 402. Article 134491.
15. Objective measures of greengage wine quality: From taste-active compound and aroma-active compound to sensory profiles / T. Tian [et al.] // *Food Chem.* 2021. V. 340. Article 128179.
16. Aromatic Higher Alcohols in Wine: Implication on Aroma and Palate Attributes during Chardonnay Aging / A.G. Cordente [et al.] // *Molecules.* 2021. V. 26. Article 4979.
17. Modeling wine preferences by data mining from physicochemical properties / P. Cortez [et al.] // *Decis. Support Syst.* 2009. V. 47. P. 547-553.
18. Assuring the authenticity of northwest Spain white wine varieties using machine learning techniques / S. Gómez-Meire [et al.] // *Food Res. Int.* 2014. V. 60. P. 230-240.
19. Volatile and Non-Volatile Characterization of White and Rosé Wines from Different Spanish Protected Designations of Origin / R. Del Barrio-Galán [et al.] // *Beverages.* 2021. V. 7. Article 49.
20. Rinaldi A., Moio L. Effect of enological tannin addition on astringency subqualities and phenolic content of red wines // *J. Sens. Stud.* 2018. V. 33. Article 12325.
21. Evaluation of Palate Cleansers for Astringency Evaluation of Red Wines / L. Vidal [et al.] // *J. Sens. Stud.* 2016. V. 31. P. 93-100.
22. Astringency evaluation of Tannat wines: Comparison of assessments from trained assessors and experts / L. Vidal [et al.] // *J. Sens. Stud.* 2018. V. 33. Article 12330.
23. Using neural networks to identify the regional and varietal origin of Cabernet and Merlot dry red wines produced in Krasnodar region / Z. Temerdashev [et al.] // *Foods Raw Mater.* 2019. P. 124-130.
24. Kapusta I., Cebulak T., Oszmiański J. The anthocyanins profile of red grape cultivars growing in south-east Poland (Subcarpathia region) // *J. Food Meas. Charact.* 2017. V. 11. P. 1863-1873.
25. Rapid spectrophotometric methods as a tool to assess the total phenolics and antioxidant potential over grape ripening: a case study of Madeira grapes / R. Perestrelo [et al.] // *J. Food Meas. Charact.* 2018. V. 12. P. 1754-1762.
26. Chemical and Sensory Characterization of Cabernet Sauvignon Wines from the Chinese Loess Plateau Region / K. Tang [et al.] // *Molecules.* 2019. V. 24. Article 1122.
27. Jackson R.S. Oral Sensations (Taste and Mouth-Feel). Wine Tasting, Elsevier, 2017. P. 103-136.
28. Monteiro B., Vilela A., Correia E. Sensory profile of pink port wines: Development of a flavour lexicon // *Flavour Fragr. J.* 2014. V. 29. P. 50-58.
29. Urvieta, R.; Buscema, F.; Bottini, R.; Coste, B.; Fontana, A. Phenolic and sensory profiles discriminate geographical indications for Malbec wines from different regions of Mendoza, Argentina / R. Urvieta [et al.] // *Food Chem.* 2018. V. 265. P. 120-127.
30. Jackson R.S. Wines: Wine Tasting. In Encyclopedia of Food and Health. Elsevier, 2016. P. 577-584.
31. Jose-Coutinho A., Avila P., Ricardo-Da-Silva J.M. Sensory Profile of Portuguese White Wines Using Long-Term Memory: A Novel Nationwide // *Approach. J. Sens. Stud.* 2015. V. 30. P. 381-394.
32. Mineral Composition through Soil-Wine System of Portuguese Vineyards and Its Potential for Wine Traceability / S. Catarino [et al.] // *Beverages.* 2018. V. 4. Article 85.
33. Determination of the Wine Variety and Geographical Origin of White Wines Using Neural Network Technologies / A.A. Khalafyan [et al.] // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. P. 617-624.
34. Correlations between the elemental composition of grapes, soils of the viticultural area and wine / Z.A. Temerdashev [et al.] // *Ind. Lab. Diagnostics Mater.* 2021. V. 87. P. 11-18.
35. Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses / H. Wu [et al.] // *Food Chem.* 2019. V. 301. Article 125137.
36. Determination of major and minor elements in Mexican red wines by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, evaluating different calibration methods and exploring potential of the obtained data in the assessment of wine provenance / T.L. Espinoza Cruz [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2020. V. 164. Article 105754.
37. Identification of the geographical origin of Ecolly (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics / F. Gao [et al.] // *J. Food Compos. Anal.* 2022. V. 105. Article 104248.
38. Wang Q.J., Spence C. Wine complexity: An empirical investigation // *Food Qual. Prefer.* 2018. V. 68. P. 238-244.
39. Effects on varietal aromas during wine making: a review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine / J. Ruiz [et al.] // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2019. V. 103. P. 7425-7450.
40. Effects of Two Different Irrigation Systems on the Amino Acid Concentrations, Volatile Composition and Sensory Profiles of Godello Musts and Wines / J.M. Mirás-Avalos [et al.] // *Foods.* 2019. V. 8. Article. 135.
41. Geographical origin identification of Chinese red wines using ultraviolet-visible spectroscopy coupled with machine learning techniques / H.-W. Gu [et al.] // *J. Food Compos. Anal.* 2023. V. 119. Article 105265.
42. Effects of irrigation over three years on the amino acid composition of Treixadura (*Vitis vinifera* L.) musts and wines, and on the aromatic composition and sensory profiles of its wines / Y. Bouzas-Cid [et al.] // *Food Chem.* 2018. V. 240. P. 707-716.
43. Volatile composition and sensory properties of *Vitis vinifera* red cultivars from North West Spain: Correlation between sensory and instrumental analysis / M. Vilanova [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 720. P. 104-111.
44. Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis / C.J. Bevin [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 621. P. 19-23.
45. Pohl P. What do metals tell us about wine? // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2007. V. 26. P. 941-949.
46. Searching the Most Appropriate Sample Pretreatment for the Elemental Analysis of Wines by Inductively Coupled Plasma-Based Techniques / A. González [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56. P. 4943-4954.

47. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications / G. Grindlay [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2011. V. 691. P. 18-32.

48. Identification of wine provenance by ICP-AES multielement analysis / A.A. Kaunova [et al.] // *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. P. 831-836.

49. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines / H. Hopfer [et al.] // *Food Chem.* 2015. V. 172. P. 486-496.

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

51. 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. Moreno [et al.] // *Talanta*. 2007. V. 72. P. 263-268.

52. Iordache A., Geana I., Ionete R.C.M. The optimization of the method for metals content determination in Romanian wines by ICP-MS after microwave mineralization. *Prog. Cryog. Isot. Sep.* 2010. V. 13. P. 137-145.

53. The International Organisation of Vine and Wine. (2015) Maximum acceptable limits. [Электронный ресурс]: <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/oenological-practices/maximum-acceptable-limits> (дата обращения 15.08.2023).

54. Tariba B. Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes // *Biol. Trace Elem. Res.* 2011. V. 144. P. 143-156.

55. Levels of selected metals in wines from different Herzegovinian viticultural localities / M. Blesic [et al.] // *Croat. J. Food Sci. Technol.* 2017. V. 9. P. 1–10.

## REFERENCES

- Ranaweera R.K.R., Souza Gonzaga L., Capone D.L., Bastian S.E.P., Jeffery D.W. *Authenticity and Traceability in the Wine Industry: From Analytical Chemistry to Consumer Perceptions. Comprehensive Foodomics*. Elsevier, 2021. pp. 452-480.
- Casolani N., D'Eusano M., Liberatore L., Raggi A., Petti L. Life Cycle Assessment in the wine sector: A review on inventory phase. *Croat. J. Food Sci. Technol.*, 2022, vol. 379, article 134404. doi:10.1016/j.jclepro.2022.134404.
- Arvanitoyannis I.S. *Wine authenticity and traceability. Managing Wine Quality*. Elsevier, 2022. pp. 279-338.
- Parker R.M. *Bordeaux: A Consumer's Guide to the World's Finest Wines; 4th Ed.* London, Simon & Schuster, 2003. 1274 p.
- Spence C. Perceptual learning in the chemical senses: A review. *Food Res. Int.*, 2019, vol. 123, pp. 746-761. doi:10.1016/j.foodres.2019.06.005.
- Taladrí D., Lorente L., Bartolomé B., Moreno Arribas M.V., Laguna L. An integrative salivary approach regarding palate cleansers in wine tasting. *J. Texture Stud.*, 2019, vol. 50, pp. 75–82. doi:10.1111/jtxs.12361.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. *Handbook of Enology -The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, 2nd Ed.* John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England, 2006. p. 301-332
- Rodrigues H., Parr W. V. Contribution of cross-cultural studies to understanding wine appreciation: A review. *Food Res. Int.*, 2019, vol. 115, pp. 251-258. doi:10.1016/j.foodres.2018.09.008.
- Ranaweera R.K.R., Gilmore A.M., Capone D.L., Bastian S.E.P., Jeffery D.W. Spectrofluorometric analysis combined with machine learning for geographical and varietal authentication, and prediction of phenolic compound concentrations in red wine. *Food Chem.*, 2021, vol. 361, article 130149. doi:10.1016/j.foodchem.2021.130149.
- Nyitrainé Sárdy Á.D., Ladányi M., Varga Z., Szövényi Á.P., Matolcsi R. The Effect of Grapevine Variety and Wine Region on the Primer Parameters of Wine Based on <sup>1</sup>H NMR-Spectroscopy and Machine Learning Methods. *Diversity*, 2022, vol. 14, no.2 article 74. doi:10.3390/d14020074.
- Hao X., Gao F., Wu H., Song Y., Zhang L., Li H., Wang H. From Soil to Grape and Wine: Geographical Variations in Elemental Profiles in Different Chinese Regions. *Foods*, 2021, vol. 10, article 3108. doi:10.3390/foods10123108.
- Delgado J.A., Sánchez-Palomo E., Osorio Alises M., González Viñas M.A. Chemical and sensory aroma typicality of La Mancha Petit Verdot wines. *LWT - Food Science and Technology*, 2022, vol. 162, article 113418. doi:10.1016/j.lwt.2022.113418.
- Baker A.K., Ross C.F. Sensory Evaluation of Impact of Wine Matrix on Red Wine Finish: A Preliminary Study. *J. Sens. Stud.*, 2014, vol. 29, pp. 139-148. doi:10.1111/joss.12089.
- He Y., Wang X., Li P., Lv Y., Nan H., Wen L., Wang Z. Research progress of wine aroma components: A critical review. *Food Chem.*, 2023, vol. 402, article 134491. doi:10.1016/j.foodchem.2022.134491.
- Tian T., Sun J., Wu D., Xiao J., Lu J. Objective measures of greengage wine quality: From taste-active compound and aroma-active compound to sensory profiles. *Food Chem.*, 2021, vol. 340, article 128179. doi:10.1016/j.foodchem.2020.128179.
- Cordente A.G., Espinase Nandorfy D., Solomon M., Schulkin A., Kolouchova R., Francis I.L., Schmidt S.A. Aromatic Higher Alcohols in Wine: Implication on Aroma and Palate Attributes during Chardonnay Aging. *Molecules*, 2021, vol. 26, article 4979. doi:10.3390/molecules26164979.
- Cortez P., Cerdeira A., Almeida F., Matos T., Reis J. Modeling wine preferences by data mining from physicochemical properties. *Decis. Support Syst.*, 2009, vol. 47, pp. 547-553. doi:10.1016/j.dss.2009.05.016.
- Gómez-Meire S., Campos C., Falqué E., Díaz F., Fdez-Riverola F. Assuring the authenticity of northwest Spain white wine varieties using machine learning techniques. *Food Res. Int.*, 2014, vol. 60, pp. 230-240. doi:10.1016/j.foodres.2013.09.032.
- Del Barrio-Galán R., Valle-Herrero H. del, Bueno-Herrera M., López-de-la-Cuesta P., Pérez-Magariño S. Volatile and Non-Volatile Characterization of White and Rosé Wines from Different Spanish Protected Designations of Origin. *Beverages*, 2021, vol. 7, article 49. doi:10.3390/beverages7030049.
- Rinaldi A., Moio L. Effect of enological tannin addition on astringency subqualities and phenolic content of red wines. *J. Sens. Stud.*, 2018, vol. 33, article 12325. doi:10.1111/joss.12325.
- Vidal L., Antúnez L., Giménez A., Ares G. Evaluation of Palate Cleansers for Astringency Evaluation of Red Wines. *J. Sens. Stud.*, 2016, vol. 31, pp. 93-100. doi:10.1111/joss.12194.
- Vidal L., Antúnez L., Giménez A., Medina K., Boido E., Ares G. Astringency evaluation of Tannat wines: Comparison of assessments from trained assessors and experts. *J. Sens. Stud.*, 2018, vol. 33, article 12330. doi:10.1111/joss.12330.
- Temerdashev Z., Khalafyan A., Kaunova A., Abakumov A., Titarenko V., Akin'shina V. Using neural networks to identify the regional and varietal origin of Cabernet and Merlot dry red wines produced in Krasnodar region. *Foods Raw Mater.*, 2019, pp.124-130. doi:10.21603/2308-4057-2019-1-124-130.
- Kapusta I., Cebulak T., Oszmiański J. The anthocyanins profile of red grape cultivars growing in south-east Poland (Subcarpathia region). *J. Food Meas. Charact.*, 2017, vol. 11, pp. 1863-1873. doi:10.1007/s11694-017-9568-4.
- Perestrelo R., Silva C., Silva P., Câmara J.S. Rapid spectrophotometric methods as a tool to assess the total phenolics and antioxidant potential over grape ripening: a

- case study of Madeira grapes. *J. Food Meas. Charact.*, 2018, vol.12, pp. 1754-1762. doi:10.1007/s11694-018-9790-8.
26. Tang K., Xi Y.-R., Ma Y., Zhang H.-N., Xu Y. Chemical and Sensory Characterization of Cabernet Sauvignon Wines from the Chinese Loess Plateau Region. *Molecules*, 2019, vol. 24, article 1122. doi:10.3390/molecules24061122.
27. Jackson R.S. *Oral Sensations (Taste and Mouth-Feel). Wine Tasting*. Elsevier, 2017. pp. 103-136.
28. Monteiro B., Vilela A., Correia E. Sensory profile of pink port wines: Development of a flavour lexicon. *Flavour Fragr. J.*, 2014, vol. 29, pp. 50-58. doi:10.1002/ffj.3178.
29. Urvietta R., Buscema F., Bottini R., Coste B., Fontana A. Phenolic and sensory profiles discriminate geographical indications for Malbec wines from different regions of Mendoza, Argentina. *Food Chem.*, 2018, vol. 265, pp. 120-127. doi:10.1016/j.foodchem.2018.05.083.
30. Jackson R.S. Wines: Wine Tasting. *Encyclopedia of Food and Health*. Elsevier, 2016. pp. 577-584.
31. Jose-Coutinho A., Avila P., Ricardo-Da-Silva J.M. Sensory Profile of Portuguese White Wines Using Long-Term Memory: A Novel Nationwide Approach. *J. Sens. Stud.*, 2015, vol. 30, pp. 381-394. doi:10.1111/joss.12165.
32. Catarino S., Madeira M., Monteiro F., Caldeira I., Bruno de Sousa R., Curvelo-Garcia A. Mineral Composition through Soil-Wine System of Portuguese Vineyards and Its Potential for Wine Traceability. *Beverages*, 2018, vol. 4, article 85. doi:10.3390/beverages4040085.
33. Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Kaunova A.A., Abakumov A.G., Titarenko V.O., Akin'shina V.A., Ivanovets E.A. Determination of the Wine Variety and Geographical Origin of White Wines Using Neural Network Technologies. *J. Anal. Chem.*, 2019, vol. 74, pp. 617-624. doi:10.1134/S1061934819060042.
34. Temerdashev Z.A., Abakumov A.G., Khalafyan A.A., Ageeva N.M. Correlations between the elemental composition of grapes, soils of the viticultural area and wine. *Ind. Lab. Diagnostics Mater.*, 2021, vol. 87, pp. 11-18. doi:10.26896/1028-6861-2021-87-11-11-18.
35. Wu H., Tian L., Chen B., Jin B., Tian B., Xie L., Rogers K.M., Lin G. Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses. *Food Chem.*, 2019, vol. 301, article 125137. doi:10.1016/j.foodchem.2019.125137.
36. Espinoza Cruz T.L., Guerrero Esperanza M., Wrobel K., Yanez Barrientos E., Acevedo Aguilar F.J., Wrobel K. Determination of major and minor elements in Mexican red wines by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, evaluating different calibration methods and exploring potential of the obtained data in the assessment of wine provenance. *Spectrochim. Acta Part B*, 2020, vol. 164, article 105754. doi:10.1016/j.sab.2019.105754.
37. Gao F., Hao X., Zeng G., Guan L., Wu H., Zhang L., Wei R., Wang H., Li H. Identification of the geographical origin of Ecolly (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics. *J. Food Compos. Anal.*, 2022, vol. 105, article 104248. doi:10.1016/j.jfca.2021.104248.
38. Wang Q.J., Spence C. Wine complexity: An empirical investigation. *Food Qual. Prefer.*, 2018, vol. 68, pp. 238-244. doi:10.1016/j.foodqual.2018.03.011.
39. Ruiz J., Kiene F., Belda I., Fracassetti D., Marquina D., Navascués E., Calderón F., Benito A., Rauhut D., Santos A. Effects on varietal aromas during wine making: a review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2019, vol. 103, pp. 7425-7450. doi:10.1007/s00253-019-10008-9.
40. Mirás-Avalos J.M., Bouzas-Cid Y., Trigo-Córdoba E., Orriols I., Falqué E. Effects of Two Different Irrigation Systems on the Amino Acid Concentrations, Volatile Composition and Sensory Profiles of Godello Musts and Wines. *Foods*, 2019, vol. 8, article135. doi:10.3390/foods8040135.
41. Gu H.-W., Zhou H.-H., Lv Y., Wu Q., Pan Y., Peng Z.-X., Zhang X.-H., Yin X.-L. Geographical origin identification of Chinese red wines using ultraviolet-visible spectroscopy coupled with machine learning techniques. *J. Food Compos. Anal.*, 2023, vol. 119, article 105265. doi:10.1016/j.jfca.2023.105265.
42. Bouzas-Cid Y., Falqué E., Orriols I., Mirás-Avalos J.M. Effects of irrigation over three years on the amino acid composition of Treixadura (*Vitis vinifera* L.) musts and wines, and on the aromatic composition and sensory profiles of its wines. *Food Chem.*, 2018, vol. 240, pp. 707-716. doi:10.1016/j.foodchem.2017.08.013.
43. Vilanova M., Campo E., Escudero A., Graña M., Masa A., Cacho J. Volatile composition and sensory properties of *Vitis vinifera* red cultivars from North West Spain: Correlation between sensory and instrumental analysis. *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 720, pp. 104-111. doi:10.1016/j.aca.2012.01.026.
44. Bevin C.J., Damberg R.G., Fergusson A.J., Cozzolino D. Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 621, pp. 19-23. doi:10.1016/j.aca.2007.10.042.
45. Pohl P. What do metals tell us about wine? *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2007, vol. 26, pp. 941-949. doi:10.1016/j.trac.2007.07.005.
46. González A., Armenta S., Pastor A., de la Guardia M. Searching the Most Appropriate Sample Pretreatment for the Elemental Analysis of Wines by Inductively Coupled Plasma-Based Techniques. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, vol. 56, pp. 4943-4954. doi:10.1021/jf800286y.
47. Grindlay G., Mora J., Gras L., de Loos-Vollebregt M.T.C. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 691, pp. 18-32. doi:10.1016/j.aca.2011.02.050.
48. Kaunova A.A., Petrov V.I., Tsyupko T.G., Temerdashev Z.A. Perekotii V. V., Luk'yanov A.A. Identification of wine provenance by ICP-AES multielement analysis. *J. Anal. Chem.*, 2013, vol. 68, pp. 831-836. doi:10.1134/S1061934813090050.
49. Hopfer H., Nelson J., Collins T.S., Heymann H., Ebeler S.E. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chem.*, 2015, vol. 172, pp. 486-496. doi:10.1016/j.foodchem.2014.09.113.
50. Kment P., Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Rohlová L. Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chem.*, 2005, vol. 91, pp. 157-165. doi:10.1016/j.foodchem.2004.06.010.
51. Moreno I., Gonzalezweller D., Gutierrez V., Marino M., Camean A., Gonzalez A., Hardisson A. 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. *Talanta*. 2007, vol. 72, pp. 263-268. doi:10.1016/j.talanta.2006.10.029.
52. Iordache A., Geana I., Ionete R.C.M. The optimization of the method for metals content determination in Romanian wines by ICP-MS after microwave mineralization. *Prog. Cryog. Isot. Sep.*, 2010, vol. 13, pp. 137-145.
53. The International Organisation of Vine and Wine. (2015) Maximum acceptable limits. Available at: <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/oenological-practices/maximum-acceptable-limits/> (Accessed 15 August 2023).
54. Tariba B. Metals in Wine-Impact on Wine Quality and Health Outcomes. *Biol. Trace Elem. Res.*, 2011, vol. 144, pp. 143-156. doi:10.1007/s12011-011-9052-7.
55. Blesic M., Drmac M., Batinic K., Spaho N., Smajic Murtic M., Zele M. Levels of selected metals in wines from different Herzegovinian viticultural localities. *Croat. J. Food Sci. Technol.*, 2017, vol. 9, pp.1-10. doi:10.17508/CJFST.2017.9.1.01.