ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 76, № 8, с. 746–757

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.08+663.22

ХЕМОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДА МЕТАЛЛОВ И ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НАТУРАЛЬНЫХ ВИНОГРАДНЫХ ВИН

© 2021 г. А. А. Халафян[a], З. А. Темердашев[a, *], А. Г. Абакумов[a], Ю. Ф. Якуба[b]

[a] *Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия*

[b] *Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия ул. 40-летия Победы, 39, Краснодар, 350072 Россия*

**e-mail: temza@kubsu.ru*

Поступила в редакцию 13.03.2021 г.
После доработки 25.03.2021 г.
Принята к публикации 25.03.2021 г.

По концентрациям металлов и летучих соединений в образцах красных и белых вин посредством линейных и общих линейных моделей проведен сравнительный анализ вклада металлов и летучих соединений в формирование сенсорных свойств, консолидированной характеристикой которых является среднее значение сенсорных оценок, выставленных экспертами. Вклад летучих соединений в сенсорную оценку красных вин более чем в два раза, а белых вин более чем в три раза превысил вклад металлов. Для красных вин вклад металлов и летучих соединений в изменчивость сенсорной оценки приблизительно одинаков, а в случае белых вин вклад летучих соединений значительно выше вклада металлов. Построенные модели могут быть использованы для прогнозирования сенсорной оценки красных и белых вин по концентрациям летучих соединений и металлов.

Ключевые слова: вина, металлы, летучие соединения, сенсорная оценка, статистическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0044450221080077

Экспертные методы определения качества вин, регулирующие сенсорную оценку вин, имеют определенные недостатки [1, 2]. Совершенствование современных аналитических методов определения компонентов вина расширило возможности специалистов при установлении различий их сенсорных свойств, а также взаимосвязи между химическим составом и присущими различным сортам винограда и вин уникальными характеристиками. Важные для потребительских предпочтений и вкусов современные знания о сенсорных характеристиках вина показали определенную корреляцию между экспертными оценками качества и потребительскими предпочтениями, но выраженная взаимосвязь между этими двумя показателями отсутствует [3]. О возможностях и трудностях при оценке вклада химических компонентов в аромат и вкус вина, а также о взаимосвязи между сенсорными свойствами и химическим составом вина сообщали авторы работы [4]. Однако установление качества вин по их химическому компонентному составу, приводящее к оптимизации их сенсорного восприятия, до конца не изучено [5].

Развитие современных аналитических методов определения компонентов вина, влияющих на сенсорное восприятие, расширило возможности специалистов по дифференциации сенсорных свойств вин и установлению их взаимосвязи с химическим составом, характерным для разных сортов винограда и вин [1, 6]. Как правило, летучие соединения формируют ароматические качества вин, а качественный и количественный элементный состав, спектральные характеристики определяют их региональное происхождение [7–14]. Нелетучие компоненты – титрованные кислоты, свободные аминокислоты, минеральные компоненты, фенольные комплексы и т.д. в основном определяют вкусовые качества вин [8, 9]. Титруемые кислоты и уксусная кислота придают кислый оттенок вкусу, а минеральные компоненты и аминокислоты вместе с присутствующими в вине различными фенольными соединениями улучшают вкусовые характеристики [10].

Оценку минерального состава вин чаще всего проводят по мало подверженным внешним воздействиям элементам – Sr, Mn, Mg, Li, Co, Rb, B, Cs, Zn, Al, Ba, Si, Pb и Ca [12]. Содержащиеся в

винах металлы могут служить индикаторами их безопасности – Cd, Fe, As, Hg, Co, Pb и Cr [15, 16], стабильности протекания процессов на этапах технологического процесса производства – K, Na, Al, Fe, Cu, Ca, Mg и Mn [17, 18], а также являться маркерами географического происхождения напитка [13, 14]. Кроме того, они могут влиять на разнообразие вин, включая аромат, свежесть, цвет и вкус [13, 19].

Методы статистического анализа находят широкое применение в исследованиях качества вин. Их применяют при обработке сенсорных оценок [20–24], дифференциации вин по зонам выращивания [25–28], оценке влияния их химического состава на качество напитка [27, 29] и т.д. Для решения такого рода задач используют методы описательной статистики, дисперсионного анализа, анализа главных компонентов, анализа соответствия, кластерного и регрессионного анализа, логит-модели [21–24, 29], планирования экспериментов [30–32] и др.

В настоящем исследовании приведены данные по установлению элементного и компонентного состава 87 образцов натуральных виноградных вин, произведенных в Краснодарском крае (Россия), включающие 17 макро- и микроэлементов и 13 летучих соединений. Результаты исследований взаимодействия металлов и летучих компонентов использовали при хемометрической оценке их вклада в сенсорные свойства вин, в качестве консолидирующей характеристики выбрали среднее значение сенсорной оценки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Исследовали 87 образцов натуральных сухих красных – Каберне (16), Мерло (13), Пино-нуар (11) и белых – Рислинг (15), Шардоне (17) и Совиньон Блан (15) вин российского производства, приготовленных по традиционной технологии предприятиями-изготовителями: “Фанагория”, “Имение Сикоры”, “Кубань-вино”, “Союз-вино”, “Винодельня Юбилейная”, “Саук–Дере”, “Вилла Романова”, “Кубанская лоза” и “Мильстрим Черноморские вина”. Вина были произведены из урожая 2016–2017 гг. и разлиты в бутылки из темно-зеленого стекла с завинчивающейся крышкой и хранились при температуре до 10°C. По данным производителей содержание алкоголя в винах составляло 9–13% (по объему), а кислотность 4–7 г/л. Оценка испытуемых образцов, проведенная в Северо-Кавказском федеральном научном центре садоводства, виноградарства, виноделия (**СКФНЦСВВ**), подтвердила соответствие этих данных заявленным характеристикам.

Сенсорный анализ. Экспериментальные исследования, связанные с сенсорным анализом, проводили в СКФНЦСВВ (Краснодар, Россия). Перед сенсорной оценкой все образцы вин кодировали случайным образом. В процедуре сенсорной оценки приняли участие 11 специалистов возрастом от 32 до 66 лет (средний возраст 50 лет; 4 женщины и 7 мужчин). Все участники-эксперты имели профессиональный опыт в виноделии и сенсорном анализе. Эксперты трижды оценивали каждый образец в течение рабочей недели. Сенсорную оценку качества вин, включающую прозрачность, цвет, запах, аромат, вкус и типичность, проводили в соответствии с известной 100-балльной рейтинговой системой Паркера [33].

Перед сенсорной оценкой образец вина (50 мл) наливали в бокал и накрывали чашкой Петри диаметром 5.7 см на 30 мин. Испытания проводили в хорошо освещенном дегустационном зале с контролируемым температурным режимом. Все образцы подавали при 16–22°C на столы с белыми салфетками. Во время сенсорной оценки экспертам было запрещено общаться. Вина подавали в прозрачных бокалах в форме тюльпанов объемом 220 мл. Интервалы между дегустацией каждого образца составляли 2 мин. Во время каждого перерыва специалисты полоскали рот водой.

Определение летучих компонентов в винах проводили методом капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (**ГХ-ПИД**) в СКФНЦСВВ по методике [34]. Оптимизированные условия анализа и рабочие параметры хроматографа приведены в табл. 1. Предварительное извлечение летучих компонентов из образцов вина во время анализа не проводили, чтобы исключить влияние растворителей. Влияние анализируемой матрицы – возможных продуктов деградации нелетучих компонентов, устраняли прямым дозированием в хроматограф пробы вина, предварительно разбавленной дистиллированной водой. Для получения градуировочных растворов применяли стандартные растворы для анализа спиртосодержащих жидкостей методом газожидкостной хроматографии, Россия. В состав стандартных растворов входили аттестованная градуировочная смесь для анализа на подлинность – комплект ГСПС и аттестованная градуировочная смесь для определения фурфурола и летучих кислот – комплект ГССФ и ГССК.

Мультиэлементный анализ. Подготовку и анализ проб вина проводили согласно рекомендациям [35, 36]. Концентрации металлов в винах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**). Оптимизированные условия анализа и рабочие параметры измерительного прибора приведены в табл. 1. Для построения градуировочных кривых использовали стандартные растворы металлов: ГСОРМ № 7854-2000 (Al), 7760-2000 (Ba), 8065-94 (Ca), 7784-2000 (Co), 8035-94 (Cr), 7998-93 (Cu), 8032-94 (Fe), 8092-94 (K), 7780-2000 (Li), 7190-95

Таблица 1. Параметры работы приборов

ГХ-ПИД (Кристалл-2000М)		АЭС-ИСП (iCAP 7400)	
Колонка	HP–FFAP (50 м × 0.32 мм, 0.52 мкм, Agilent, USA)	Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	12
Температура инжектора, °C	200	Скорость потока аргона, несущего аэрозоль, л/мин	0.5
Температура ПИД, °C	220	Мощность высокочастотного генератора, Вт	1150
Поток газа-носителя (азота), мл/мин	1.21	Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0.5
Продолжительность анализа, мин	40	Аналиты	Zn 213.856 (I), Pb 220.353 (II), Co 238.892 (II), Mn 257.610 (II), Fe 259.940 (II), Cr 267.716 (II), Mg 280.270 (II), Cu 324.754 (I), Ti 334.941 (II), Al 396.152 (I), Sr 421.552 (II), Ca 422.673 (I), Ba 455.403 (II), Na 588.995 (I), Li 670.784 (I), K 766.490 (I), Rb 780.023 (I). I – нейтральный атом, II – однократно ионизированный атом
Объем впрыска, мм^3	1.0		
Поток водорода, мл/мин	20		
Расход воздуха, мл/мин	200		
Температурная программа	Начальная температура печи 70°C с изотермой 7 мин, далее 5°C/мин до 140°C, плато 10 мин, далее 10°C/мин до 180°C и выдержка до конца анализа		

(Mg), 7762-2000 (Mn), 8062-94 (Na), 7778-2000 (Pb), 7035-93 (Rb), 7145-95 (Sr), 7205-95 (Ti) и 7770-2000 (Zn). В использованных стандартных растворах концентрации Na и K составляли 10000 мг/л, всех других металлов – 1000 мг/л.

Расчеты и статистический анализ. Сравнительный анализ влияния металлов и летучих соединений на сенсорные свойства вин проводили с помощью программы STATISTICA 10 [37]. Строили линейные и общие линейные регрессионные модели с качественным предиктором *Сорт*, которые описывали взаимосвязи сенсорной оценки с концентрациями металлов, летучих соединений и сортами вин. Выбор летучих соединений в винах определялся рекомендациями Международной организации виноградарства и виноделия [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты определения 17 металлов и 13 летучих соединений в 87 образцах натуральных красных (40) и белых (47) вин, использованных в построении моделей и сравнительном анализе их вклада в сенсорные свойства. Для красных вин характерны более высокие содержания металлов Ba, Co, Fe, K, Pb, Sr и летучих соединений 1-гексанола, мезо-2,3-бутандиола, R-2,3-бутандиола, уксусной кислоты, изопентанола, изобутанола и метанола, а в белых винах выше концентрации Al, Li, Na, Rb, Ti, Zn, 2-пропанола и ацетальдегида (табл. 2). Содержания Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, 1-бутанола, 1-пропанола, этилацетата и фурфурола в красных и белых винах оказались приблизительно одинаковыми. Диапазон изменения сенсорной оценки для красных и белых вин примерно одинаков – от 80 до 90 баллов.

Линейные регрессионные модели. В регрессионном анализе среднее значение сенсорной оценки по всем 11 экспертам полагали зависимой переменной (откликом), а концентрации металлов и летучих соединений – независимыми переменными (предикторами) модели. Для удобства

Таблица 2. Диапазон найденных концентраций металлов и летучих соединений в красных и белых винах

Компонент	Красные вина			Белые вина		
	Каберне	Мерло	Пино-нуар	Рислинг	Совиньон Блан	Шардоне
Al, мг/л	0.196–1.400	0.350–1.500	0.140–1.408	0.395–2.556	0.328–1.933	0.411–1.676
Ba, мг/л	0.050–0.340	0.131–0.320	0.085–0.390	0.041–0.190	0.054–0.220	0.065–0.400
Ca, г/л	0.040–0.089	0.057–0.086	0.037–0.069	0.018–0.095	0.037–0.093	0.047–0.096
Co, мг/л	0.004–0.013	0.010–0.017	0.009–0.023	0.003–0.012	0.002–0.005	0.004–0.008
Cr, мг/л	0.008–0.023	0.015–0.032	0.008–0.015	0.007–0.021	0.020–0.042	0.012–0.021
Cu, мг/л	0.034–0.980	0.030–0.122	0.059–1.245	0.045–1.035	0.054–0.445	0.068–1.900
Fe, мг/л	1.268–6.700	1.400–8.400	0.600–4.219	0.421–6.337	0.630–6.456	0.660–6.634
K, г/л	0.543–1.033	0.544–1.361	0.514–1.268	0.327–1.042	0.258–0.956	0.365–1.151
Li, мг/л	0.007–0.017	0.015–0.023	0.010–0.021	0.014–0.030	0.010–0.038	0.018–0.040
Mg, г/л	0.056–0.180	0.060–0.194	0.038–0.201	0.031–0.208	0.035–0.253	0.040–0.201
Mn, мг/л	0.827–2.480	1.000–2.590	0.580–1.682	0.454–3.962	0.549–2.354	0.470–2.731
Na, г/л	0.008–0.063	0.020–0.100	0.019–0.072	0.010–0.097	0.024–0.140	0.014–0.081
Pb, мг/л	0.015–0.038	0.039–0.065	0.017–0.030	0.007–0.024	0.014–0.031	0.005–0.011
Rb, мг/л	0.732–1.776	1.029–1.811	0.878–1.704	1.520–1.997	1.935–2.361	2.115–2.974
Sr, мг/л	0.488–2.100	0.960–2.800	0.550–1.448	0.184–1.778	0.499–1.683	0.471–1.278
Ti, мг/л	0.006–0.017	0.007–0.018	0.009–0.020	0.017–0.034	0.014–0.035	0.012–0.028
Zn, мг/л	0.291–1.400	0.318–1.100	0.150–1.300	0.080–4.600	0.222–2.300	0.210–5.138
1-Бутанол, г/л	0.002–0.084	0.002–0.099	0.003–0.055	0.000–0.031	0.001–0.194	0.000–0.029
1-Гексанол, г/л	0.009–0.169	0.029–0.112	0.005–0.105	0.000–0.060	0.000–0.050	0.000–0.063
1-Пропанол, г/л	0.019–0.075	0.000–0.069	0.015–0.108	0.010–0.088	0.018–0.084	0.000–0.069
Мезо-2,3-бутандиол, г/л	0.133–0.723	0.192–0.647	0.101–0.527	0.093–0.283	0.064–0.393	0.073–0.365
R-2,3-бутандиол, г/л	0.344–1.686	0.592–1.455	0.309–1.251	0.267–0.838	0.146–0.990	0.207–0.795
2-Пропанол, г/л	0.000–0.014	0.000–0.005	0.000–0.005	0.000–0.006	0.000–0.178	0.000–0.015
Ацетальльдегид, г/л	0.025–0.129	0.015–0.088	0.025–0.085	0.019–0.132	0.032–0.167	0.028–0.126
Уксусная кислота, г/л	0.274–0.929	0.239–1.067	0.151–1.198	0.109–0.612	0.116–0.703	0.102–0.766
Эттилацетат, г/л	0.044–0.170	0.063–0.164	0.049–0.115	0.028–0.148	0.031–0.136	0.039–0.122
Фурфурол, г/л	0.000–0.022	0.003–0.018	0.005–0.027	0.003–0.030	0.000–0.028	0.005–0.021
Изопентанол, г/л	0.210–0.705	0.192–0.567	0.226–0.574	0.112–0.448	0.000–0.564	0.097–0.366
Изобутанол, г/л	0.043–0.114	0.044–0.113	0.039–0.104	0.002–0.089	0.014–0.084	0.015–0.063
Метанол, г/л	0.062–0.956	0.086–0.841	0.158–0.508	0.042–0.505	0.020–0.226	0.036–0.246

обозначили: Y_i – исходные значения зависимой переменной, $\bar{Y}$ – их среднее по образцам; $\tilde{Y}_i$ ($i = 1, ..., n$) – предсказанные моделью значения зависимой переменной, $\tilde{Y}$ – их среднее; n – количество образцов вин. Дополнительно, придерживаясь терминологии пакета STATISTICA [39], обозначили $SS\ остатков = \sum_{i=1}^{n}(\tilde{Y}_i - Y_i)^2$, $SS\ модели = \sum_{i=1}^{n}(\tilde{Y}_i - Y)^2$. Сравнительный анализ вклада металлов и летучих соединений в формирование сенсорных свойств вин осуществляли исследованием вклада предикторов в отклик линейной модели. Такие исследования целесообразны, если построенная линейная модель адекватно описывает взаимосвязи отклика и предикторов. Основным показателем адекватности регрессионных моделей служит коэффициент детерминации, который принимает значения из диапазона [0, 1] и вычисляется по формуле:

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

Таблица 3. Итоги построения регрессионной модели для красных вин

Предикторы модели	Сенсорная оценка; $R = 0.821$, $R^2 = 0.674$. Скорректированная $R^2 = 0.490$. $F(13.23) = 3.662$, $p < 0.003$. Стандартная ошибка оценки: 0.198						
	N	b^*	стандартная ошибка b^*	b	стандартная ошибка b	t (23)	p-знач.
Свободный член		**–**	**–**	**77.319**	**2.997**	**25.797**	**0.000**
Мезо-2,3–бутандиол	**1**	**1.105**	**0.470**	**0.023**	**0.010**	**2.354**	**0.028**
Метанол	2	–0.613	0.326	–0.008	0.004	–1.878	0.073
1-Бутанол	**3**	**1.289**	**0.433**	**0.128**	**0.043**	**2.979**	**0.007**
Изопентанол	4	–0.696	0.403	–0.012	0.007	–1.726	0.098
1-Гексанол	5	–0.267	0.175	–0.022	0.015	–1.525	0.141
R-2,3-бутандиол	6	–0.439	0.326	–0.004	0.003	–1.348	0.191
K	**7**	**0.614**	**0.186**	**0.008**	**0.002**	**3.309**	**0.003**
Al	**8**	**–0.708**	**0.231**	**–5.372**	**1.754**	**–3.062**	**0.006**
Mg	9	0.213	0.374	0.012	0.022	0.570	0.574
Mn	**10**	**0.424**	**0.201**	**2.599**	**1.230**	**2.113**	**0.046**
Sr	11	0.203	0.213	1.129	1.183	0.954	0.350
Na	12	0.085	0.208	0.012	0.030	0.407	0.688
Zn	13	–0.167	0.155	–1.436	1.333	–1.077	0.293

Очевидно, чем меньше разброс значений остатков (*SS остатков*) около линии регрессии по отношению к общему разбросу значений (*SS модели* + *SS остатков*), тем адекватнее модель и точнее прогноз. Поэтому, чем ближе значение R^2 к 1, тем выше адекватность модели. Считают, что если $R^2 > 0.5$, то регрессионная модель пригодна для прогностических целей. Коэффициент множественной корреляции $R = \sqrt{R^2}$ характеризует степень взаимосвязи зависимой переменной с предикторами и вычисляется как коэффициент парной корреляции исходных значений Y_i и прогнозных значений $\tilde{Y}_i$ отклика. Регрессионные модели строили методом *Forward stepwise*, который предусматривает автоматический выбор программой предикторов модели.

Итоги регрессионного анализа для красных вин. Регрессионную модель строили по 37 образцам красных вин, а по данным трех случайным образом выбранных образцов оценивали ее прогностические свойства. В регрессионную модель включено 13 компонентов из 30, из них 6 летучих соединений и 7 металлов (табл. 3). В информационной части табл. 3 отражены параметры адекватности модели. Дисперсионный анализ уравнения регрессии показал, *что SS остатков* = = 91.89; *SS модели* = 190.232, следовательно, $R^2 = 1 - 91.89/(91.89 + 190.232) = 0.674$, $R = \sqrt{R^2} = 0.821$. Учитывая, что регрессионная модель описывает примерно 67% изменчивости зависимой переменной относительно среднего значения, а R близко к 1, то можно говорить о построении адекватной линейной модели, пригодной для прогнозирования сенсорной оценки. Уравнение регрессии статистически значимо, так как уровень значимости p критерия Фишера ($F = 3.662$) меньше 0.05 ($p < 0.003$). Коэффициенты уравнения регрессии для красных вин и коэффициенты, вычисленные по нормированным (стандартизованным) концентрациям компонентов, приведены в столбцах “b” и “b^*”. Нормирование заключается в вычитании из исходного значения концентрации среднего и делении полученной разности на среднеквадратическое отклонение. В столбцах “t (23)” и “p-знач.” приведены значение и уровень значимости критерия Стьюдента для оценки статистической значимости вычисленных регрессионных коэффициентов. Статистически значимые коэффициенты ($p < 0.05$) выделены жирным шрифтом – они соответствуют металлам K, Al, Mn и летучим соединениям – мезо-2,3-бутандиолу, 1-бутанолу.

Еще одним подтверждением адекватности построенной модели является соответствие распределения остатков – разности между исходными значениями отклика Y_i и прогнозными $\tilde{Y}_i$ – нормальному закону со средним значением, равным 0. Гистограмма остатков визуально соответствует нормальному распределению со средним значением, близким к 0 (рис. 1). Уровень значи-

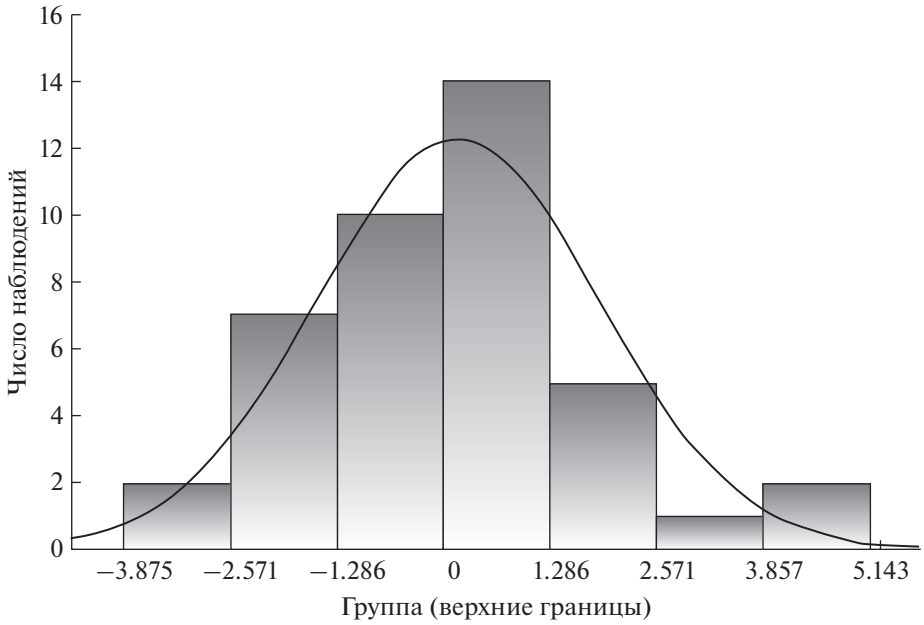

Рис. 1. Гистограмма распределения остатков линейной модели для красных вин.

мости p критерия χ^2 Пирсона, приведенный в информационной части графика, принял значение 0.249, больше чем 0.05, что означает справедливость гипотезы о соответствии эмпирического распределения остатков нормальному закону.

Уравнение линейной модели, составленное по коэффициентам, отображенным в столбце "b" табл. 3, имеет вид:

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

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

Параметры модели использовали для оценки вклада компонентов в органолептические свойства вин. С другой стороны, дополнительно проверили адекватность построенной модели на трех контрольных образцах красных вин Каберне, Мерло, Пино-нуар, которые не участвовали в построении модели, вычислив по уравнению (2) прогнозные значения сенсорной оценки. Концентрации компонентов, исходные данные сенсорной оценки и прогнозные значения трех образцов красных вин приведены в табл. 4. Близость прогнозных значений сенсорной оценки к исходным значениям оценивали через погрешность прогнозного значения: $\Delta = \left|\frac{Y - \tilde{Y}}{Y}\right| \times 100\%$.

Среднее значение погрешности прогнозного значения по трем контрольным образцам красных вин составило 1.663%, что является подтверждением хороших прогностических способностей модели, а значит и ее адекватности.

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

Итоги регрессионного анализа для белых вин. Регрессионную модель строили по 44 образцам, а по данным трех случайным образом выбранных образцов белых вин оценивали ее прогностические свойства. В регрессионную модель включено 14

Таблица 4. Компонентный состав контрольных образцов красных вин и итоги прогнозирования

Компонент	Концентрация, мг/л		
	Каберне	Пино-нуар	Мерло
Мезо-2,3-бутандиол	143.156	100.86	221.88
Метанол	110.524	157.82	556.22
1-Бутанол	21.41	16.34	60.848
Изопентанол	335.06	267.2	472.4
1-Гексанол	9.073	33.114	90.492
R-2,3-бутандиол	538.86	308.53	630.54
K	819.85	902.031	1275.63
Al	0.46	1.41	0.39
Mg	153.1	150.288	192.001
Mn	1.55	1.27	1.73
Sr	0.67	1.45	0.99
Na	28.777	72.44	20.044
Zn	0.50	0.50	0.35
Сенсорная оценка			
Исходная оценка (Y), балл	86.714	82.286	87.857
Предсказанная оценка ($\tilde{Y}$), балл	86.128	81.648	90.983
Погрешность прогнозного значения (Δ), %	0.676	0.775	3.558

компонентов из 30, из них 7 летучих соединений и 7 металлов (табл. 5). Согласно уровню значимости p-знач. критерия Стьюдента, приведенному в последнем столбце табл. 5, предикторы в модели (3) статистически значимы для этилацетата, 1-гексанола, уксусной кислоты, 1-бутанола, метанола, Ca, Cu и Al ($p < 0.05$). Соответствующие строки таблицы выделены жирным шрифтом. Уравнение регрессии для белых вин оказалось еще более адекватным. Из информационной части табл. 5 следует, что регрессионная модель описывает 87% изменчивости сенсорной оценки относительно среднего значения ($R^2 = 0.87$); уравнение регрессии (3) является статистически значимым, поскольку уровень значимости F-критерия $p < 0.000$.

В соответствии с параметрами построенной модели в столбце "b", линейное уравнение имеет вид:

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

Гистограмма распределения остатков визуально соответствует нормальному распределению (рис. 2). Уровень значимости критерия Пирсона (χ^2) принял значение 0.184, поэтому справедлива

Таблица 5. Итоги построения регрессионной модели для белых вин

Предикторы модели	Сенсорная оценка; $R = 0.933$; $R^2 = 0.87$. Скорректированная $R^2 = 0.808$. $F(14.32) = 13.935$, $p < 0.000$. Стандартная ошибка оценки: 1.085						
	N	b^*	стандартная ошибка b^*	b	стандартная ошибка b	t (35)	p-знач.
Свободный член				**84.886**	**1.444**	**58.805**	**0.000**
Этилацетат	**1**	**0.792**	**0.115**	**0.056**	**0.008**	**6.889**	**0.000**
1-Гексанол	**2**	**–0.304**	**0.097**	**–0.051**	**0.016**	**–3.122**	**0.004**
Уксусная кислота	**3**	**–0.966**	**0.160**	**–0.012**	**0.002**	**–6.047**	**0.000**
1-Бутанол	**4**	**–0.549**	**0.198**	**–0.120**	**0.043**	**–2.780**	**0.009**
Изопентанол	5	–0.321	0.170	–0.007	0.004	–1.883	0.070
1-Пропанол	6	0.194	0.122	0.024	0.015	1.588	0.123
Метанол	**7**	**0.308**	**0.125**	**0.009**	**0.003**	**2.472**	**0.020**
Ca	**8**	**0.341**	**0.105**	**0.052**	**0.016**	**3.239**	**0.003**
Cu	**9**	**–0.230**	**0.093**	**–1.697**	**0.689**	**–2.462**	**0.020**
Mg	10	–0.077	0.148	–0.003	0.007	–0.522	0.606
Al	**11**	**–0.224**	**0.104**	**–1.161**	**0.540**	**–2.151**	**0.040**
Na	12	0.118	0.096	0.010	0.008	1.233	0.228
K	13	–0.071	0.097	–0.001	0.001	–0.734	0.469
Sr	14	0.003	0.136	0.020	0.936	0.021	0.983

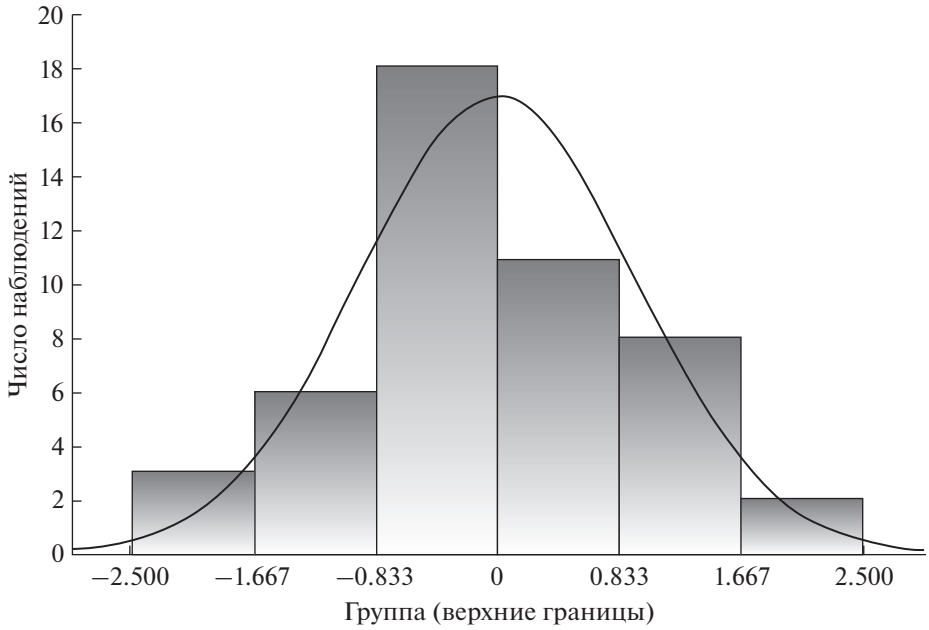

Рис. 2. Гистограмма распределения остатков регрессионной модели для белых вин.

гипотеза о соответствии распределения остатков нормальному закону со средним значением, равным 0.

Для белых вин также проверили адекватность построенной модели вычислением по уравнению (3) прогнозных значений сенсорной оценки трех контрольных образцов (Рислинг, Совиньон Блан и Шардоне), которые не участвовали в построении модели. Концентрации компонентов, исходные данные сенсорной оценки и прогнозные значения трех образцах белых вин приведены в табл. 6.

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

Наибольший вклад в формирование сенсорной оценки вносит уксусная кислота ($|b^*| = 0.966$), далее этилацетат ($b^* = 0.792$), 1-бутанол ($|b^*| = 0.549$) и т.д. Из металлов наибольший вклад вносит кальций ($b^* = 0.341$), далее медь ($|b^*| = 0.230$) и алюминий ($|b^*| = 0.224$). Среднее арифметическое абсолютных значений коэффициентов в столбце “b^*” для металлов и летучих соединений составило 0.152 и 0.490 соответственно. Следовательно, средний вклад летучих соединений в сенсорные характеристики белых вин оказался более чем в три раза выше по сравнению с вкладом металлов. Адекватность линейных моделей (2) и (3) делает возможным их использование для прогнозирования экспертных оценок по значениям концентраций металлов и летучих соединений.

Общие линейные модели. Помимо оценки влияния изучаемых компонентов на сенсорную оценку, представляет определенный интерес исследование вклада металлов и летучих соединений в ее вариабельность (изменчивость). Такое исследование возможно с применением общей линейной модели, построение которой предусматривает использование наряду с количественными предикторами категориальных предикторов. Параметры такой модели для красных вин с категориальным предиктором “*Сорт*”, приведены в табл. 7.

Приведенные в столбце “b^*” значения коэффициентов показывают, что наибольший вклад в величину сенсорной оценки вин вносят летучие соединения – 1-бутанол ($b^* = 1.192$), мезо-2,3-бутандиол ($b^* = 0.966$). Так как средние значения абсолютных величин коэффициентов для металлов и летучих соединений составили 0.326 и 0.664, то вклад летучих соединений в сенсорную оценку в два раза выше вклада металлов. В столбце “метка для категориального предиктора” указаны названия вин, соответствующие категориальным переменным $Сорт_1$ и $Сорт_2$. Общая линейная модель для красных вин, составленная по коэффициентам столбца “b”, имеет вид:

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

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

Коэффициенты детерминации и множественной корреляции общей линейной модели незначительно превосходят соответствующие коэффициенты линейной модели, поэтому добавление категориального предиктора *Сорт* несущественно повысило прогностические способности модели. Но общие линейные модели по сравнению с линейными моделями позволяют оценить вклад предикторов в изменчивость зависимой переменной по суммам квадратов отклонений *SS* одномерного критерия значимости (табл. 8). Из предикторов наибольший вклад в изменчивость сенсорной оценки вносят: металлы – калий ($SS = 37.782$) и алюминий ($SS = 26.008$), летучие соединения – 1-бутанол ($SS = 19.171$). Усредненный вклад металлов и летучих соединений примерно одинаков, так как средние значения *SS* соответственно равны 11.980 и 10.756.

По аналогии построили уравнение общей линейной модели для белых вин:

$$Y = 85.365 + 0.054X_1 - 0.058X_2 - 0.012X_3 - \\ - 0.124X_4 - 0.006X_5 + 0.029X_6 + 0.008X_7 + \\ + 0.054X_8 - 1.817X_9 - 0.004X_{10} - 1.109X_{11} + \\ + 0.015X_{12} - 0.001X_{13} - 0.266X_{14} + \\ + 0.062Сорт_1 - 0.317Сорт_2. \quad (5)$$

Уравнение (5) адекватно описывает взаимосвязь сенсорной оценки с концентрацией компонентов и сортом вина, поскольку $R^2 = 0.875$, $R = 0.936$. В соответствии с сигма-ограниченной параметризацией $Сорт_1$ в уравнении (5) принимает значение 1, если вино Рислинг, в других случаях – 0. Если вино Совиньон Блан, то $Сорт_2$ принимает значение 1, а в других случаях – 0. Наибольший вклад в сенсорную оценку внесли летучие соединения уксусная кислота ($|b^*| = 1.021$), затем этилацетат ($b^* = 0.762$) и 1-бутанол ($|b^*| = 0.564$). Как и в случае с линейной моделью, средний вклад летучих соединений в значение сенсорной оценки (0.495) примерно в три раза выше среднего вклада металлов (0.173). Все предикторы, кроме изопентанола, 1-пропанола, Al, Mg, K, Na, Sr, $Сорт_1$ и $Сорт_2$, в модели статистически значимы. Наибольший вклад в изменчивость вносят летучие соединения – уксусная кислота ($SS = 42.998$) и этилацетат ($SS = 40.71$), а из металлов – Ca ($SS = 12.455$). Средние значения *SS* для летучих соединений и металлов равны 16.616 и 4.148 соответственно. Это означает, что средний вклад летучих соединений в вариабельность сенсорной оценки значительно превышает средний вклад металлов. Учитывая, что модели (3) и (5) имеют примерно одинаковые коэффициенты детерминации и множественной корреляции, включение категориального предиктора *Сорт*,

Таблица 6. Компонентный состав контрольных образцов белых вин и итоги прогнозирования

Компонент	Концентрация, мг/л		
	Рислинг	Совиньон Блан	Шардоне
Этилацетат	114.508	129.714	121.944
1-Гексанол	19.384	0	16.789
Уксусная кислота	261.64	342.06	315.5
1-Бутанол	25.986	50.046	29.31
Изопентанол	295.78	0	365.68
1-Пропанол	49.69	84.142	68.996
Метанол	160.262	192.016	246.18
Ca	74.051	74.91	79.98
Cu	0.06	0.07	0.07
Mg	132.55	133.5	154.3
Al	1.45	0.86	1.68
Na	53.22	26.87	58.121
K	639.25	712.2	949.3
Sr	0.58	0.74	0.64
Сенсорная оценка			
Исходная оценка (Y), балл	86.786	86.429	87.000
Предсказанная оценка ($\tilde{Y}$), балл	86.260	87.955	86.234
Погрешность прогнозного значения (Δ), %	0.606	1.765	0.880

Таблица 7. Параметры общей линейной модели для красных вин

Предикторы модели	Оценки параметров. Сигма-ограниченная параметризация					
	метка для категориального предиктора	N	*b*	*t*	*p*-знач.	*b**
Свободный член			**77.848**	**23.977**	**0.000**	**–**
Мезо-2,3-бутандиол		1	0.020	1.764	0.092	0.966
Метанол		2	–0.007	–1.631	0.118	–0.570
1-Бутанол		**3**	**0.118**	**2.113**	**0.047**	**1.192**
Изопентанол		4	–0.012	–1.398	0.177	–0.668
1-Гексанол		5	–0.022	–1.469	0.157	–0.267
R-2,3-бутандиол		6	–0.003	–0.825	0.419	–0.323
K		**7**	**0.008**	**2.966**	**0.007**	**0.628**
Al		**8**	**–5.248**	**–2.461**	**0.023**	**–0.692**
Mg		9	0.011	0.456	0.653	0.186
Mn		10	2.435	1.735	0.097	0.397
Zn		11	–1.410	–1.017	0.321	–0.164
Sr		12	0.829	0.581	0.568	0.149
Na		13	0.010	0.291	0.774	0.071
$Сорт_1$	Каберне		0.017	0.028	0.978	0.005
$Сорт_2$	Пино-нуар		–0.440	–0.597	0.557	–0.123

так же, как и для красных вин, не улучшило прогностические способности модели.

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

Таблица 8. Параметры одномерного критерия значимости для красных вин

Предикторы модели	Сигма-ограниченная параметризация. Декомпозиция гипотезы. Стандартная ошибка оценки – 0.203			
	SS	степени свободы	*F*	*p*-знач.
Свободный член	**2469.094**	**1**	**574.893**	**0.000**
Мезо-2,3-бутандиол	13.360	1	3.111	0.092
Метанол	11.422	1	2.659	0.118
1-Бутанол	**19.171**	**1**	**4.464**	**0.047**
Изопентанол	8.389	1	1.953	0.177
1-Гексанол	9.266	1	2.158	0.157
R-2,3-бутандиол	2.925	1	0.681	0.419
K	**37.782**	**1**	**8.797**	**0.007**
Al	**26.008**	**1**	**6.056**	**0.023**
Mg	0.893	1	0.208	0.653
Mn	12.923	1	3.009	0.097
Zn	4.442	1	1.034	0.321
Sr	1.449	1	0.337	0.568
Na	0.364	1	0.085	0.774
Сорт	1.697	2	0.198	0.822
Ошибка	90.192	24	–	–

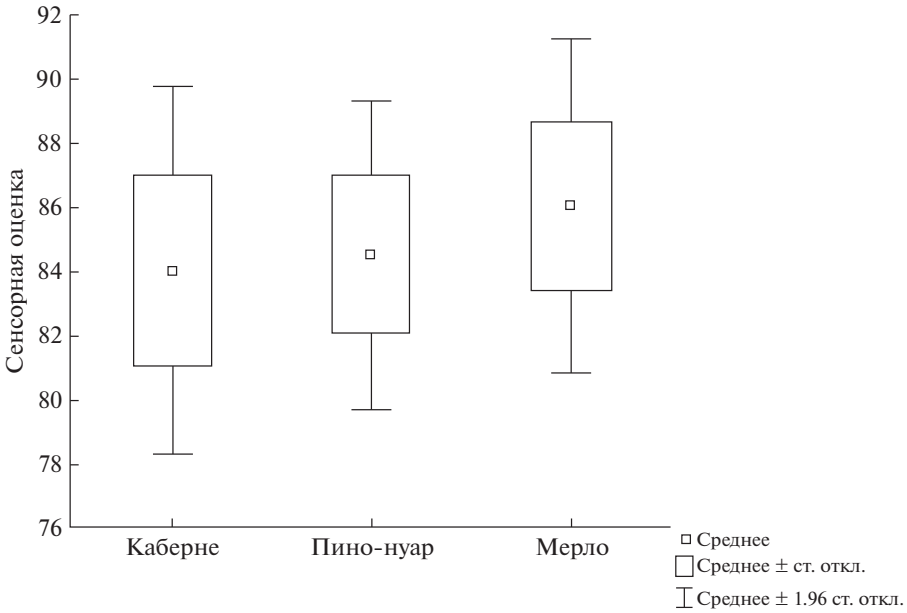

Рис. 3. Диаграмма размаха органолептических оценок для красных вин.

тельно выше, чем средний балл Пино-нуар (84.557), что, в свою очередь, было немного больше, чем средний балл для Каберне (84.060). Отличие средних значений сенсорной оценки по критерию "наименьшей значимой разности" при примерно одинаковых разбросах, представленных на диаграмме размаха стандартным отклонением, не является статистически значимым ($p < 0.05$) (рис. 3). Аналогичный результат получен по белым винам.

Таким образом, использование красных и белых сортов вин в качестве предикторов линейных моделей не повлияло на соотношение вклада металлов и летучих соединений в сенсорные свойства вин. Тем не менее использование общих линейных моделей позволило дополнительно оценить вклад металлов и летучих соединений в вариабельность сенсорных оценок вин.

* * *

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90046) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spence C.* Perceptual learning in the chemical senses: A review // Int. Food Res. J. 2019. V. 123. P. 746.
2. *Taladrid 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. V. 50. № 1. P. 75.
3. *Francis I.L., Williamson P.O.* Application of consumer sensory science in wine research // Aust. J. Grape Wine Res. 2015. V. 21. № 1. P. 554.
4. *Francis I.L., Newton J.L.* Determining wine aroma from compositional data // Aust. J. Grape Wine Res. 2005. V. 11. № 2. P. 114.
5. *Jackson R.S.* Oral Sensations (Taste and Mouthfeel). Wine Tasting: A Professional Handbook. 3rd Ed. San Diego, USA: Academic Press, 2017. P. 103.
6. *Wang Q.J., Spence C.* Wine complexity: An empirical investigation // Food Qual. Prefer. 2018. V. 68. P. 238.
7. *Rodrigues H., Parr W.* Contribution of cross–cultural studies to understanding wine appreciation: A review // Int. Food Res. J. 2019. V. 115. P. 251.
8. *Maarse H.* Volatile Compounds in Foods and Beverages. New York, USA: Routledge, 2017. 784 p.
9. *Heymann H., Hopfer H., Bershaw D.* An Exploration of the perception of minerality in white wines by projective mapping and descriptive analysis // J. Sens. Stud. 2014. V. 29. № 1. P. 1.
10. *Yao Y., Xu B., He J.* Wine evaluation modeling based on lasso and support vector regression // J. Adv. Comput. Intell. Intell. Informatics. 2017. V. 21. P. 998.
11. *Zhang X.-K., Li S.-Y., Zhao X., Pan Q.-H., Shi Y., Duan C.-Q.* HPLC–MS/MS-based targeted metabolomic method for profiling of malvidin derivatives in dry red wines // Food Res. Int. 2020. V. 134. Article 109226.
12. *Pohl P.* What do metals tell us about wine? // Trends Anal. Chem. 2007. V. 26. P. 941.

13. *Cabrita M.J., Martins N., Barrulas P., Garcia R., Dias C.B., Pérez-Álvarez E.P., Costa-Freitas A.M., Garde-Cerdán T.* Multi-element composition of red, white and palhete amphora wines from Alentejo by ICP-MS // Food Control. 2018. V. 92. P. 80.

14. *Galgano F., Favati F., Caruso M., Scarpa T., Palma A.* Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance // LWT – Food Sci. Technol. 2008. V. 41. № 10. P. 1808.

15. *Boss P.K., Kalua C.M., Nicholson E.L., Maffei S.M., Böttcher C., Davies C.* Fermentation of grapes throughout development identifies stages critical to the development of wine volatile composition // Aust. J. Grape Wine Res. 2018. V. 24. № 1. P. 24.

16. *Bindon K., Holt H., Williamson P.O., Varela C., Herderich M., Francis I.L.* Relationships between harvest time and wine composition in Vitis vinifera L. cv. Cabernet Sauvignon 2. Wine sensory properties and consumer preference // Food Chem. 2014. V. 154. P. 90.

17. *Pérez-Álvarez E.P., Garcia R., Barrulas P., Dias C., Cabrita M.J., Garde-Cerdán T.* Classification of wines according to several factors by ICP–MS multi-element analysis // Food Chem. 2019. V. 270. P. 273.

18. *Feher I., Magdas D.A., Dehelean A., Sârbu C.* Characterization and classification of wines according to geographical origin, vintage and specific variety based on elemental content: A new chemometric approach // J. Food Sci. Technol. 2019. V. 56. P. 5225.

19. *Jesus D., Campos F.M., Ferreira M., Couto J.A.* Characterization of the aroma and colour profiles of fortified Muscat wines: comparison of Muscat Blanc "à petit grains" grape variety with Red Muscat // Eur. Food Res. Technol. 2017. V. 243. P. 1277.

20. *Халафян А.А., Якуба Ю.Ф., Темердашев З.А., Каунова А.А., Титаренко В.О.* Вероятностно–статистическое моделирование органолептических качеств виноградных вин // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 11. С. 1196. (*Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Kaunova A.A., Titarenko V.O., Yakuba Y.F.* Statistical–probability simulation of the organoleptic properties of grape wines // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. № 11. P. 1138.)

21. *Boschetti W., Borges A.R., Duarte A.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., de Andrade J. B., Welz B.* Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR–CS GF AAS // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 4247.

22. *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. № 2. P. 139.

23. *Rinaldi A., Moio L.* Effect of enological tannin addition on astringency subqualities and phenolic content of red wines // J. Sens. Stud. 2018. V. 33. № 3. Article e12325.

24. *Vidal L., Antúnez L., Giménez A., Ares G.* Evaluation of palate cleansers for astringency evaluation of red wines // J. Sens. Stud. 2016. V. 31. № 2. P. 93.

25. *Халафян А.А., Темердашев З.А., Каунова А.А., Абакумов А.Г., Титаренко В.О., Акиньшина В.А., Ивановец Е.А.* Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин с использованием нейросетевых технологий // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 6. С. 464. (*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. V. 74. № 6. P. 617.)

26. *Kumar K., Schweiggert R., Patz C.-D.* Introducing a novel procedure for peak alignment in onedimensional ^{1}H–NMR spectroscopy: A prerequisite for chemometric analyses of wine samples // Anal. Methods. 2020. V. 12. P. 3626.

27. *Temerdashev Z.A., Khalafyan A.A., Kaunova A.A., Abakumov A.G., Titarenko V.O., Akin'shina V.A.* 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. V. 7. № 1. P. 124.

28. *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 // Food Chem. 2018. V. 265. P. 120.

29. *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.

30. *Hopfer H., Heymann H.* How blending affects the sensory and chemical properties of red wine // Food Qual. Prefer. 2013. V. 28. № 3. P. 164.

31. *Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Yakuba Y.F., Guguchkina T.I.* Computer analysis of the sensory qualities of red wines as a method to optimize their blend formulation // Heliyon. 2019. V. 5. Article e01602.

32. *Vismara P., Coletta R., Trombettoni G.* Constrained global optimization for wine blending // Constraints. 2016. V. 21. P. 597.

33. *Parker R.M.* Bordeaux: A Consumer's Guide to the World's Finest Wines 4 th edition. London, UK: Simon & Schuster, 2003. 1264 p.

34. *Якуба Ю.Ф., Темердашев З.А.* Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин // Аналитика и контроль. 2015. № 4. С. 288.

35. *Zioła-Frankowska A., Frankowski M.* Determination of metals and metalloids in wine using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mini–torch // Food Anal. Methods. 2017. V. 10. P. 180.

36. *Каунова А.А., Петров В.С., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А., Перекотий В.В., Лукьянов А.А.* Идентификация вин по региональной принадлежности на основе мультиэлементного анализа методом АЭС–ИСП // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 9. С. 917. (*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. V. 68. P. 831.)

37. *Hill T., Lewicki P.* Statistics Methods and Applications. Tulsa, OK: StatSoft, 2007. 719 p.

38. https://www.oiv.int/public/medias/2490/oiv-ma-as312-01b.pdf (12.03.2021).

39. *Халафян А.А.* STATISTICA 6. Статистический анализ данных. 2-е издание. М.: Бином, 2010. 528 с.