

ИНФОРМАТИВНОСТЬ АНАЛИЗАТОРА ГАЗОВ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВИНА

Т.А. Кучменко*, Р.П. Лисицкая, А.А. Шуба***

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, пр. Революции, 19*

***Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»» Министерства обороны Российской Федерации,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54 а
tak1907@mail.ru*

Поступила в редакцию 1 октября 2014 г.,
после исправления – 19 ноября 2014 г.

Изучена сорбция легколетучих органических соединений, составляющих аромат вина, на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов, формирующих массив сенсоров анализатора газов «электронный нос». Полученный массив сенсоров обучен по основным веществам-маркерам (этанол, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-2, этановая кислота, этилацетат, вода) и адаптирован к аромату виноградного вина. Установлена корреляция между содержанием сахара в вине и интегральным количественным показателем пьезокварцевого микровзвешивания – площадью «визуального отпечатка» откликов массива сенсоров, отражающим содержание легколетучих веществ в равновесной газовой фазе вина. Рассчитаны параметры скорости и эффективности сорбции легколетучих соединений – носители аналитической информации о состоянии проб вина. Методом главных компонент разработана модель, описывающая связь эмпирических физико-химических стандартных характеристик и параметров пьезокварцевого микровзвешивания со свойствами анализируемых образцов вина. Показана возможность экспертной оценки качества, отдельных физико-химических показателей (содержание сахара, алкоголя), ассортиментной принадлежности виноградных вин по результатам детектирования веществ-маркеров в равновесной газовой фазе над образцами массивом 7 разнохарактерных пьезосенсоров. Разработан способ экспрессной оценки качества вина по стандартным показателям и аромату, который может составить альтернативу предварительной экспертизе в рутинном анализе при выявлении фактов фальсификации.

Ключевые слова: химические пьезосенсоры, детектирование органических паров (газов), качество вина, экспертная оценка.

Кучменко Татьяна Анатольевна – докт. хим. наук, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: разработка и применение в анализе химических сенсоров на основе пьезорезонаторов ОАВ-типа, в том числе в анализаторах газов с методологией «электронный нос».

Автор 550 научных работ, в т.ч. 2 монографий, 7 учебных пособий, более 80 изобретений, 70 статей в реферируемых изданиях.

Лисицкая Раиса Павловна – канд. техн. наук, преподаватель кафедры физики и химии ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина».

Область научных интересов: пьезокварцевое микровзвешивание паров легколетучих органических соединений, сенсорометрический контроль качества и безопасности пищевых продуктов.

Автор более 100 научных работ, в т.ч. «Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов», 10 изобретений, 35 статей в реферируемых изданиях.

Шуба Анастасия Александровна – канд. хим. наук, ассистент кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: применение в анализе биологических объектов химических сенсоров на основе пьезорезонаторов ОАВ-типа с методологией «электронный нос».

Автор 20 научных работ, в т.ч. 3 изобретения, 4 статьи в реферируемых изданиях.

ВВЕДЕНИЕ

Характерным признаком современного рынка алкогольных напитков России и других стран СНГ является наличие и увеличение объема фальсификации винопродукции, который по различным экспертным оценкам составляет до 30 %. Проблема натуральности винодельческой продукции становится всё более актуальной, фальсифицированные вина наносят не только моральный и материальный ущерб, но порой опасны для здоровья потребителей [1, 2].

Нормативная документация на виноградные вина в России не обеспечивает защиту потребителя от большинства способов фальсификации вин в связи с отсутствием основных надежных критериев, позволяющих отличать натуральные образцы от подделок. Это приводит к свободному поступлению на алкогольный рынок низкокачественной продукции. В странах Европы разработаны Положения по борьбе с выпуском фальсифицированной продукции, которые содержат перечень более 40 показателей, по совокупности которых можно достаточно объективно оценить качество и подлинность винодельческой продукции. Но это длительный, дорогостоящий процесс и на сегодняшний день в России, к сожалению, он не является обязательным.

Испытания, регламентированные действующим ГОСТ Р для виноградных вин и коньяков, недостаточно эффективны для оценки уровня их фальсификации [3, 4]. В настоящее время оценка качества вин осуществляется на основании анализа их химического состава и органолептической оценки. После введения ГОСТ Р 52813-2007, регламентирующего проведение органолептической оценки, в частности показателей внешнего вида, цвет, аромат и вкус [5], посредством дегустационного анализа до 50 % алкогольной продукции бракуется из-за ее несоответствия нормативным требованиям.

Часто отличить настоящее вино от подделки бывает трудно даже специалисту, а при рутинном анализе к услугам сомелье не прибегают.

Практически все способы фальсификации виноградных вин предполагают доведение стандартных физико-химических характеристик до установленных норм и приводят к улучшению органолептических свойств. При выполнении рутинных экспертиз необходима разработка методик анализа алкогольной продукции с применением инструментальных методов: газожидкостной, жидкостной и ионообменной хроматографии, масс-спектрометрии,

УФ- и ИК-спектроскопии, капиллярного электрофореза, ЯМР, атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. В Северо-Кавказском зональном НИИ садоводства и виноградарства, например, разработаны методики оценки подлинности винодельческой продукции по определению винной, яблочной, янтарной, лимонной и молочной кислот капиллярным электрофорезом [3, 6]. Разработка газохроматографических методик анализа направлена на обнаружение растворителя ароматизаторов винодельческой продукции, например, 1,2-пропиленгликоля – растворителя ароматических компонентов [3]. Применение метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для мультиэлементного определения металлов в красных, белых сухих и десертных винах позволяет проводить идентификацию вин по сортовой и региональной принадлежности и выявлять фальсифицированные образцы, полученные купажем, или устанавливать информативную фальсификацию по региональному признаку [7].

Эти методы имеют ряд несомненных преимуществ, однако такой анализ трудоемок и сопряжен с применением сложного дорогостоящего оборудования. Поэтому актуальна разработка перспективных объективных экспресс-методов, позволяющих по отдельным результатам, их совокупности или рассчитанным на их основе критериям судить о грубой или ассортиментной фальсификации вина, искусственном одорировании, замены натурального сырья. К таким методам относятся сенсорные методы анализа на основе массивов различных измерительных элементов мультисенсорного анализатора газов «электронный нос».

Отдельные химические сенсоры и их массивы (мультисенсорные или полисенсорные) после предварительного обучения по набору тест-соединений – маркерам состояния, широко применяют для оценки качества спиртосодержащих напитков [8-10], контроля качества вина [11]. Установлены преимущества применения массива газовых сенсоров при оценке качества вин по сравнению с дегустационным анализом в 15 стадий [12].

В последние годы при рутинном анализе наблюдается тенденция сравнения не покомпонентного состава проб, а их общего профиля (совокупности соединений, так называемого «образа» образца), отражающего содержание отдельных классов соединений или ионов. При этом достаточным является выявление критических выпадающих из общей

выборки проб, которые с высокой степенью вероятности являются фальсификатами.

Для объективной количественной оценки легколетучей фракции аромата виноградного вина (получение «образа первого тона аромата») предложено применение массива пьезосенсоров с разновеликой избирательностью и чувствительностью к веществам-маркерам аромата.

Цель исследования – разработка способа экспрессной оценки качества вина по отдельным физико-химическим показателям и образу легколетучей фракции аромата, полученному по сигналам массива пьезосенсоров.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- подбор из базы данных селективных покрытий электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР), по-разному сорбирующих вещества-маркеры легколетучей фракции вина;
- тестирование массива пьезосенсоров по основным веществам – маркерам (вода, этанол, бутиловые спирты, этановая кислота, этилацетат) и их смесям;
- разработка различных алгоритмов поиска и выделения параметров скорости и эффективности сорбции паров легколетучих веществ (ЛЛВ) – носителей аналитической информации, в частности идентификационных параметров, коррелирующих с основными физико-химическими показателями.

Экспериментальная часть

Сформирован массив на основе 7 ПКР объемных акустических волн (ОАВ) с Ag-электродами, с собственной частотой колебаний $F_0 = 10$ МГц. Из базы данных подобраны селективные покрытия ПКР – стандартные хроматографические фазы («Alfa Aesar», США) различной полярности и сродства к выбранным веществам-маркерам: полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА) – сенсор 1, полиоксиэтилен(21)-сорбитан-моноолеат (Tween) – сенсор 2, октилполиэтоксифенол, Triton X-100 (ТХ-100) – сенсор 4, поливинилпирролидон (ПВП) – сенсор 7 и специфические сорбенты: дициклогексан-18-краун-6 (18К6) – сенсор 3, ди-β, β'-цианэтоксидиэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ) – сенсор 6, триоктилфосфиноксид (ТОФО, синтез ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) в смеси с полистиролом – сенсор 5. Масса пленок составляла 10–15 мкг. Модификаторы электродов ПКР выбирали в соответствии с ранее установленными параметрами селективности и чувствительности к парам легколетучих органических соединений на основе сформированного банка данных (методы пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМ), газовой хроматографии) [13-16].

Количественные (аналитические сигналы пьезосенсоров) и кинетические (время полной сорбции не превышает 1.5 мин, десорбции – 2.5 мин) параметры взаимодействия пленок сорбентов с ЛЛВ, формирующими аромат вина, хорошо вос-

производимы. Изученные пленки модификаторов электродов ПКР характеризуются высокой устойчивостью без обновления (возможно проведение 100–150 циклов сорбции/десорбции), потеря пленки по массе после 100 циклов сорбции не превышает 0.5 %. Оценку воспроизводимости результатов измерений проводили для наиболее информативных и активных пленок-модификаторов – универсальных сорбентов. В рекомендуемых условиях погрешность измерения на выбранном массиве пьезосенсоров не превышает 4–5 %.

Для получения полной информации о качественном и количественном составе легколетучей фракции аромата вин, а также присутствия содержания выбранных групп веществ-маркеров применяли несколько матриц данных массива пьезосенсоров и их производных [15]:

- максимальный аналитический сигнал пьезосенсора (ΔF_i^{\max} , Гц), характеризующий эффективность сорбции органических соединений на тонких пленках сорбентов;
- круговые диаграммы – «визуальные отпечатки» максимальных откликов ΔF_{ij}^{\max} пьезосенсоров в равновесной газовой фазе (РГФ) над образцами за выбранное время измерения, которые позволяют установить степень схожести (идентичности) состава;
- кинетические «визуальные отпечатки» – круговая диаграмма, зависимость сигналов всех пьезосенсоров от времени $\Delta F_i = f(t, c)$, по окружности отмечено время измерения, c ; по радиальной оси – величина откликов пьезосенсоров ΔF_p , Гц; отклик массива пьезосенсоров регистрировали с шагом 5 с и обрабатывали специальной программой для экспериментального образца анализатора газов «МАГ-8» (Россия).
- площадь геометрической фигуры «визуального отпечатка», $S_{\text{«В.О.»}}$, Гц·с – критерий, который определяется суммарной массой ЛЛВ, адсорбированных тонкими пленками сорбентов за время измерения и пропорционален их концентрации в РГФ над образцом.

В качестве новых идентификационных параметров предложены:

- параметр скорости сорбции паров ЛЛВ $\gamma_i = \frac{\Delta F_{\tau(1)}}{\Delta F_{\tau(2)}}$, рассчитывается как отношение ΔF_i данного пьезосенсора в момент максимальной сорбции $\tau(1)$ к сигналу в последующий момент сорбции $\tau(2)$, ближе к равновесному состоянию либо изменяющегося незначительно;
- параметр эффективности сорбции паров – $A(i/j)$, рассчитываемый как отношение максимальных

откликов отдельных сенсоров $A \left(\frac{i}{j} \right) = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\Delta F_j^{\max}}$

(где i, j – различные пленки модификаторы электродов), который позволяет оценить соотношение в пробе концентраций различных классов соеди-

нений и является мерой сродства двух сорбентов к определенному веществу или смеси.

В качестве первичных объектов исследования выбраны основные маркеры состояния вина (этанол, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-2, этановая кислота, этилацетат, вода). Вторичные объекты анализа – образцы белого и красного вина разных марок, категорий (сухое, полусладкое, полудесертное, десертное, крепленое) и производителей, распространяемые через торговую сеть (11 образцов) и домашнего изготовления (2 образца).

Для всех проб дополнительно определены основные физико-химические показатели качества вина: активная (ДСТУ 4112.24–2002) и титруемая (ГОСТ 14252–73) кислотность, содержание сухих веществ, содержание сахара (ГОСТ 13192–73), плотность (ГОСТ 14136–75).

С целью разработки модели, описывающей связь эмпирических параметров со свойствами анализируемых образцов вина, применен метод главных компонент. Анализ матрицы данных методом главных компонент выполнен в программе The Unscrambler v. 9.8 с полным перекрестным методом проверки модели.

Результаты и их обсуждение

Химический состав РГФ, в сущности – аромат виноградного вина, формируется из ароматобразующих веществ основного сырья (первичный аромат), в технологическом процессе брожения (вторичный аромат), к нему добавляется букет выдержки (третичный аромат), обусловленный химическими реакциями при созревании виноматериалов. В формировании аромата виноградного вина участвует комплекс более 300 летучих органических соединений: спирты (этанол, бутанол, пентанола), органические кислоты (яблочная, молочная, уксусная), эфиры уксусной, капроновой, каприловой кислот (изопентилацетат, гексилацетат), альдегиды (этаналь, бутаналь, ацетоксибутаналь), терпены (лимонен, ионин, линалоол), терпеноиды (розоноксид, норолоксид) и многие другие [17, 18]. Некоторые компоненты, такие как этаналь, этанол, пентанол-2, бутанол-2, этиловые эфиры жирных кислот составляют ос-

нову винного аромата. Доказано, что участие сложных эфиров в образовании вкуса и аромата вина, коньяка может быть разным и определяться типом эфира и его количеством. Например, этилацетат, преобладающий среди летучих эфиров, в больших количествах нежелателен, так как при содержании его в винах более чем 180 мг/дм³ появляется тон «прокисшего вина» [19].

С учетом значимости и информативности различных групп летучих соединений вина выбраны вещества-маркеры натуральности, качества: этанол, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-2, этановая кислота, этилацетат, вода.

Далее выбирали пленки модификаторов электродов ПКР, которые позволяют детектировать выбранные вещества в РГФ над образцами. Первичной информацией о выборе пленок-модификаторов традиционно является индивидуальная избирательность хроматографических фаз. Однако в методе ПКМ этот подход не является достаточно прогнозным вследствие особенностей взаимодействия паров с ограниченной поверхностью сорбента. Для установления качественных и количественных особенностей взаимодействия предварительно оценена сорбционная емкость пленок по методике [20], и выбраны наиболее емкие сорбенты по отношению к веществам-маркерам. Изучена кинетика сорбции аналитов на тонких пленках-модификаторах электродов ПКР. По особенностям взаимосвязи веществ-маркеров с пленками выбранных модификаторов, по их содержанию или по изменению концентрации отдельных классов соединений в РГФ можно оценить какое-либо отклонение качества вина от нормы.

Пьезосенсоры в массиве различаются чувствительностью и селективностью к выбранным веществам, что позволит получить дополнительную информацию о смеси при изменении соотношения их в пробе. При сорбции некоторых смесей появляются особенности взаимодействия отдельных веществ-маркеров с пленками-модификаторами (например, этановой кислоты с пленкой ТОФО) с сохранением индивидуальности этой взаимосвязи для многокомпонентных проб. Такая особенность позволяет дополнительно оценить не ком-



Рис.1. «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в равновесной газовой фазе над тест-веществами. По кругу отмечены наименования сенсоров в массиве

Таблица 1

Результаты пьезокварцевого микровзвешивания равновесной газовой фазы и физико-химические показатели качества вина ($n = 3$; $P = 0.95$)

Проба	$S_{\text{«В.О.»}}$ Гц·с	Содержание алкоголя, % об. (определено производителем)	Содержание сахаров, г/дм ³	Содержание сухих веществ, %	Плотность, г/см ³	Титруемая кислотность, г/дм ³	Активная кислотность (рН)
1	2340 ± 50	9–11	0	3.0	1.000	4.0	3.06
2	1620 ± 20	9–11	0	5.3	1.000	8.5	3.02
3	1680 ± 15	10–11	32	5.0	1.009	8.0	3.07
4	2010 ± 30	11–12	32	4.8	1.050	8.0	3.00
5	1050 ± 10	15–16	120	6.6	1.020	5.4	3.14
6	1120 ± 15	15–16	150	13.0	1.050	4.3	3.02
7	1570 ± 20	18	70	6.8	1.010	6.5	3.04
8	1320 ± 15	18	80	7.8	1.020	7.5	3.09
9	1070 ± 10	16	180	21.0	1.060	4.0	3.60
10	2220 ± 50	12–15	35	5.5	1.000	3.9	3.43
11	1750 ± 25	10–12	40	4.3	1.000	5.6	3.33
12	1910 ± 30	9–11	40	4.7	1.010	7.0	3.03
13	1720 ± 20	10–12	40	5.0	1.010	2.6	3.40

плексные, а индивидуальные показатели качества, например, кислотность проб вина.

Массив сенсоров предварительно обучали по некоторым индивидуальным тест-веществам, которые являются маркерами натуральности вина. Получены аналитические сигналы массива сенсоров в процессе сорбции ЛЛВ в виде «визуальных отпечатков» максимумов (рис. 1). Геометрия «визуальных отпечатков» отдельных веществ, максимальные отклики массива сенсоров ΔF_i^{\max} и площадь $S_{\text{«В.О.»}}$ – неинформативные критерии для идентификации примесей в смесях этих соединений, что связано с низкой индивидуальностью геометрии образа «визуального отпечатка» для паров тест-веществ. Однако установлена устойчивая зависимость между величиной $S_{\text{«В.О.»}}$ и содержанием паров веществ в ячейке детектирования, а также отмечены некоторые особенности в геометрии образов, которые отражают присутствие тех или иных соединений или их смесей из выборки.

Далее протестированы РГФ над образцами 13 проб красного и белого вина разных производителей и категорий (сухое – пробы 1,2; полусладкое – 3,4, 10–13; полудесертное – 5; десертное – 6, 9; крепленое – 7,8). Анализ максимальных откликов сенсоров позволил выделить несколько групп вин (например, пробы 1 и 10, пробы 5 и 8, пробы 7 и 12) для которых «визуальные отпечатки» имеют заметно различающуюся геометрию (рис. 2). Одновременно определены основные физико-химические показатели качества вина (табл. 1).

Первичным, наиболее легко регистрируемым количественным показателем является площадь «визуального отпечатка» $S_{\text{«В.О.»}}$ откликов массива пьезосенсоров, которая отражает содержание ЛЛВ в РГФ вина. Сложный состав вина не позволяет проводить однозначную корреляцию между содержанием веществ-маркеров в РГФ и жидкой фазе. Так, например, существенное влияние на распределение ЛЛВ между жидкой и газовой фазами будут ока-

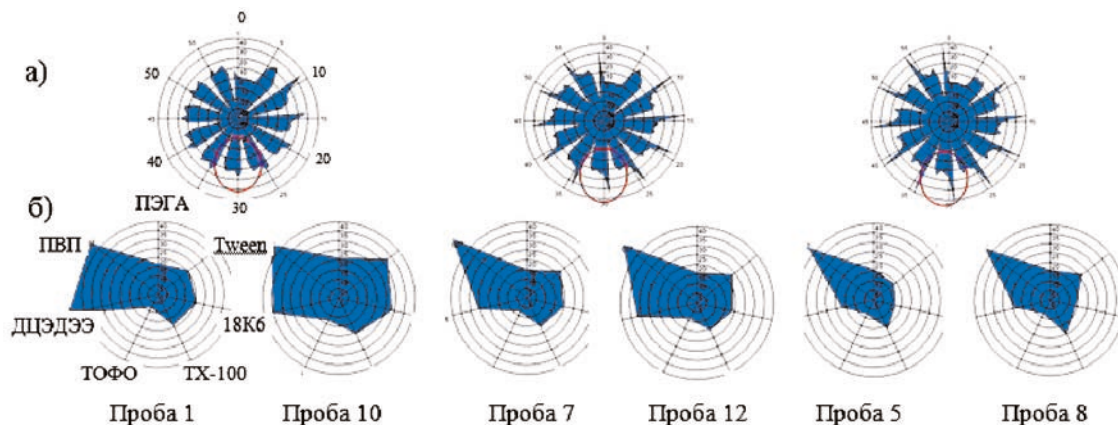


Рис. 2. «Визуальные отпечатки» сигналов сенсоров: кинетические (а) и максимумов (б) в равновесной газовой фазе над пробами вина. По кругу кинетических отпечатков отмечено время сорбции (с), отпечатков максимумов – наименования сенсоров

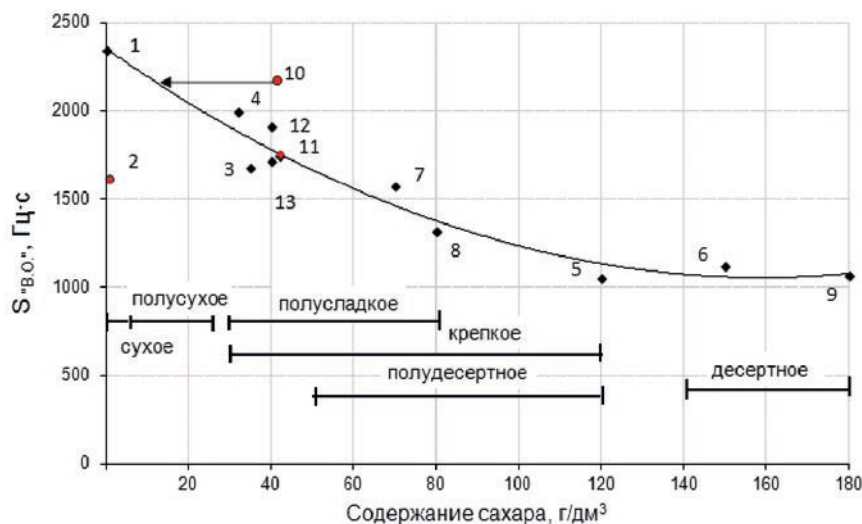


Рис. 3. Зависимость площади «визуального отпечатка» откликов массива сенсоров от содержания сахара в вине

зывать поверхностно-активные вещества. К таким веществам в винах могут быть отнесены углеводы, которые определяют важный физико-химический показатель. В то же время, увеличение содержания сахаров в вине повышает его вязкость, снижает поверхностное натяжение. Это при прочих равных условиях (содержание спирта и суммарного содержания легколетучих соединений) приводит к снижению давления насыщенного пара полярных ЛЛВ в РФГ и, как следствие, к уменьшению $S_{«В.О.»}$ сигналов массива пьезосенсоров.

Установлена корреляция между содержанием сахара в вине (x) и $S_{«В.О.»}$ (y) (рис. 3), описываемая уравнением $y = 0.051x^2 - 16.3x + 2355$ ($R^2 = 0,9505$), которое по информации электронного носа (S_i) позволяет рассчитать содержание сахаров, определяющих качество и категорию вина.

Для изученных категорий вин установлена градация по интегральному количественному показателю – $S_{«В.О.»}$ (табл. 2). По полученным данным

возможно определить место для проб вина из категории «полусухие», которые не вошли в анализируемую выборку. Для них предполагаемая величина $S_{«В.О.»}$ составит 2000–2200 Гц·с.

Правильность этого предположения проверена по результатам для двух проб вина, заявленных как полусладкие (пробы 10 и 11), которые не участвовали при обработке данных. Для них получены $S_{«В.О.»} 2220 \pm 50$ и 1750 ± 10 Гц·с соответственно (табл. 1). Проба 11 по содержанию сахара соответствует группам «полусладкое» или «крепкое» (табл. 2, рис. 3), но по содержанию спирта – это проба полусладкого вина, что соответствует заявленному по ГОСТ [21]. Поэтому для надежного ранжирования проб необходимо 2 показателя: $S_{«В.О.»}$ и содержание спирта (% об.), заявляемое производителем.

Для пробы 10 установлено несоответствие между значениями $S_{«В.О.»}$ и содержанием сахара. По содержанию сухих веществ в пробе установлено, что она соответствует категории «полусладкое»

Таблица 2

Взаимосвязь площади «визуального отпечатка» откликов массива сенсоров с ассортиментной принадлежностью вина

Категория вина по классификации	Содержание спирта, % об.	Содержание сахара, г/дм ³	$S_{«В.О.»}$, Гц·с
Натуральные:			
Сухие	9 – 13	0 – 3	2200 – 2500
Полусухие*	9 – 13	5 – 25	2000 – 2200
Полусладкие	9 – 12	30 – 80	1500 – 2000
Специальные:			
крепкие	17 – 20	30 – 120	1200 – 1500
Крепленые:			
полудесертные,	14 – 16	50 – 120	900 – 1200
десертные	15 – 17	140 – 200	

Примечание: * – отмечены значения показателей для группы вин, не вошедшей в изученную выборку.

Таблица 3

Взаимосвязь параметров эффективности сорбции легколетучих веществ $A(i/j) \pm 0.02$ с органолептическими показателями вина ($n = 3$; $P = 0.95$)

Вино	Пробы	Параметр $A(i/j)$			Классификация аромата
		2/7	3/6 *	6/7*	
Белое	1	0.47	0.43	1.10	мягкий маслянистый и лимонный аромат, фруктовые ноты
	3	0.22	0.33	0.80	легкий мускатно-медовый и цветочный тона
	5	0.32	0.72	0.50	мускатно-медовый , с нотами фруктов и <i>чернослива</i>
	7	0.46	0.77	0.48	чистый, с тонами <i>сухофруктов</i>
	9	0.40	0.77	0.40	сложный медовый, оттенки персика, айвы и мушмулы
	10	0.73	0.83	0.77	нежный с выраженным земляничным оттенком
	12	0.50	0.56	0.65	мускатно-цветочный с нотами аромата чайной розы
Красное	2	0.22	0.31	0.66	приятный с мускатным тоном и фруктовыми нотами
	4	0.26	0.33	0.50	цветочно- мускатный аромат
	6	0.30	0.80	0.36	шоколадные тона, с легкими тонами черной смородины и <i>чернослива</i>
	8	0.50	0.74	0.43	земляничные тона; фруктовые ноты
	13	0.58	0.66	0.70	с тонами пряностей и вишневой косточки
Розовое	11	0.81	1.33	0.55	приятный с фруктовым тоном

Примечание: * – отмечены пробы, в которых по параметрам $A(3/6)$ и $A(6/7)$ идентифицирован мускатный аромат.

(табл. 1), а по величине $S_{\text{«В.О.»}}$ относится к группам «сухие»/«полусухие». Для этой пробы характерны наибольшие значения из всей выборки проб максимальных сигналов откликов пьезосенсоров на основе Tween и 18K6, чувствительных к сложным эфирам и кислотам. Однако в пробе присутствуют сахара, по содержанию которых она относится к полусухим винам. Таким образом, $S_{\text{«В.О.»}}$ и содержание сахара коррелируют и более надежны в установлении категории вин, чем содержание сухих веществ. Такая проба должна быть забракована как несоответствующая определенной категории (информационная фальсификация) или произведенная с нарушением технологического режима, что привело к повышенному содержанию кислот и эфиров.

Значение $S_{\text{«В.О.»}}$ по результатам «электронного носа» для пробы 2 (табл. 1) не соответствует по установленной корреляции категории «сухие вина», к которой проба отнесена по физико-химическим показателям. Титруемая кислотность пробы (8.5 г/дм³) превышает нормативный показатель, что связано с завышенным содержанием нелетучих кислот. Содержание растворимых сухих веществ завышено в 2 раза, а величина $S_{\text{«В.О.»}}$ меньше в 1.5 раза по сравнению с пробой 1, отнесенной к этой же категории. Совокупность всех данных позволяет утверждать, что проба 2 не соответствует требованиям, предъявляемым к сухому вину, и является фальсификатом либо вином низкого качества.

Установлено, что если по величине $S_{\text{«В.О.»}}$, полученной на выбранном массиве сенсоров, проба

выпадает из корреляционной зависимости (рис. 3), следовательно, по какому-либо физико-химическому показателю (содержание сахара или титруемая кислотность) вино не соответствует ГОСТ.

Дополнительный параметр эффективности сорбции паров – $A(i/j)$ позволяет оценить долю одной группы ЛЛВ по сравнению с другой. Так, отношение сигналов сенсоров с пленками Tween (сенсор 2) и ПВП (сенсор 7) дает возможность оценить долю алифатических кислот среди всех полярных ЛЛВ, отношение сигналов сенсоров с пленками ДЦЭДЭЭ (сенсор 6) и ПВП (сенсор 7) – долю фенольных соединений в общем количестве полярных веществ, а 18K6 (сенсор 3) и ДЦЭДЭЭ (сенсор 6) – соотношение полярных соединений (кислот, спиртов, кетонов) к фенольным. Параметры $A(2/7)$, $A(6/7)$ и $A(3/6)$ рассчитаны для проб белого, красного, розового вина (табл. 3). По параметру $A(2/7)$ не удалось установить устойчивую принадлежность проб к белым и красным винам. Однако по этим показателям возможно идентифицировать присутствие категории веществ, определяющих мускатный аромат вина. Ранее также доказана возможность идентификации мускатного аромата виноматериалов с применением массива сенсоров «статического электронного носа» по другим откликам системы [22]. Для всех проб с мускатными нотами параметр $A(3/6) < 0.58-0.60$, $A(6/7)$ изменяется в интервале 0.50-0.82. Доля фенольных соединений в таком аромате выше, чем для ароматов с фруктовыми и другими сложными тонами, для них $A(3/6) >$

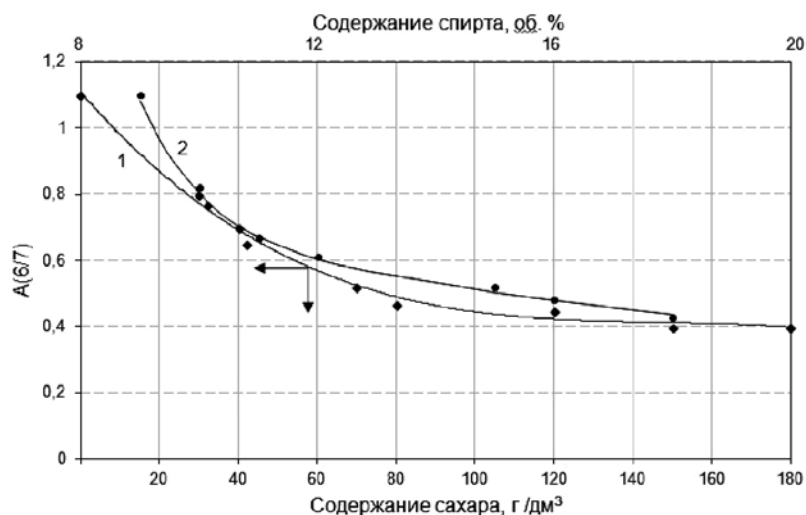


Рис. 4. Зависимость параметра эффективности сорбции легколетучих веществ $A(6/7)$ от содержания сахара (1) и спирта (2) в вине

0.6. Исключение составляет проба 5 ($A(3/6) = 0.72$), для которой характерен сложный аромат муската, фруктов и чернослива. В пробах, где оба параметра соответствуют указанным значениям, высока вероятность определения дегустаторами наличия мускатного тона в аромате (пробы 2, 4, 12). Если хотя бы один из параметров не входит в указанный диапазон, предсказать присутствие мускатного аромата при дегустационной оценке сложно (проба 1). Мускатный аромат предсказывается по двум критериям $A(3/6)$ и $A(6/7)$ одновременно.

Ранее установлено, что сахароза относится к хорошим всаливателям фенольных соединений [23]. Проследим зависимость показателя $A(6/7)$, связанного с их присутствием в РГФ, от содержания в вине сахаров (рис. 4, крив. 1) и этанола (рис. 4, крив. 2). С увеличением содержания углеводов в вине наблюдается уменьшение доли отклика сенсора с пленкой ДЦЭДЭЭ, проявляющей повышенное сродство к фенолам, по отношению к сигналу сенсора с универсальной пленкой ПВП. Это согласуется с ранее установленной закономерностью влияния поверхностно-активных веществ на результаты детектирования ЛЛВ в РГФ над вином. В то же время установлено, что для крепленых вин с высоким содержанием этанола влияние сахаров проявляется в меньшей степени, чем для вин с низким содержанием спирта (сухие, полусухие). Такой характер влияния нативных компонентов вина на аналитическую информацию «электронного носа» следует учитывать при разработке методик экспресс-анализа вина.

При сорбции компонентов из РГФ над винами установлены отличия в кинетике взаимодействия по сравнению с сорбцией паров индивидуальных веществ-маркеров и их смесей. Так, для РГФ над пробой 10, например, характерна самопроизвольная десорбция ЛЛВ с пленок наиболее информативных сенсоров (Tween, 18К6, ПВП, ДЦЭДЭЭ), а при сорбции веществ из РГФ над пробой 6 – накопительная сорбция на тех же пленках, самопроизвольной десорбции не происходит. Различие в кинетике сорбции сложных смесей ЛЛВ позволило предварительно ввести дополнительный кинетический параметр γ , характеризующий относительное изменение скорости сорбции, определяется природой сорбента и сорбата. Предложено рассчитывать параметр скорости сорбции γ_p как отношение ΔF_i^{\max} данного сенсора в момент максимальной сорбции к сигналу этого сенсора в момент окончания детектирования, связанного с установлением равновесия в системе или незначительными изменениями (около 60 с). Параметр γ_i рассчитан для наиболее информативного сенсора с чувствительным универсальным покрытием ПВП (табл. 4). По величине этого критерия выделены основные группы вин: I группа – пробы 1–4, 7, 11–13, II группа – пробы 5, 6, 8, 9. Учитывая заявленную производителями категорию вин, установлено, что для легких вин (сухие и полусладкие) $\gamma < 1.0$ (0.6–0.9), а для специальных и крепленых $\gamma > 1.0$ (1.0–1.3). Для пробы 10 получен аномально заниженный параметр γ , что дополнительно подтверждает существенное отличие состава РГФ над этой пробой среди всех изученных и вероятность ее фальсификации или нарушения

Таблица 4

Кинетический параметр сорбции ($\gamma \pm 0,02$) легколетучих веществ вина ($n = 3; P = 0.95$)

Группа вин	I ($\gamma = 0.6 - 0.9$)						II ($\gamma = 1.0 - 1.3$)				Аномальная	
	№ пробы	1	3, 12	13	4	7, 11	2	9	6	8		5
γ		0.60	0.64	0.72	0.77	0.80	0.86	1.00	1.17	1.24	1.26	0.4

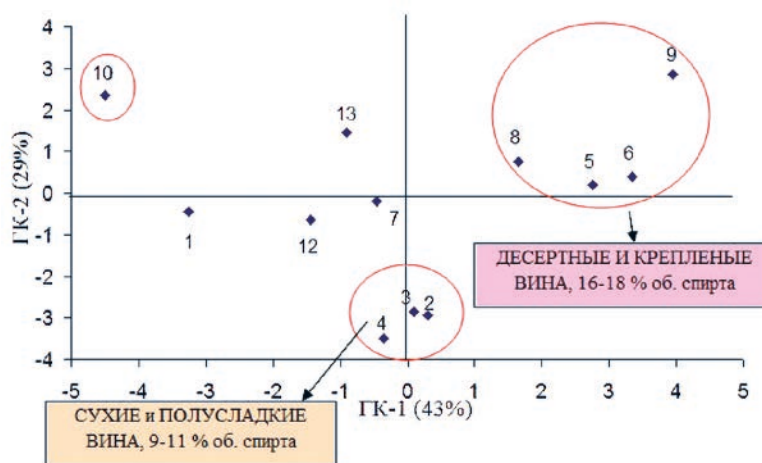


Рис. 5. График счетов МГК-моделирования образцов вина с учетом всех параметров

технологии производства. Уже несколько регистрируемых ($S_{«В.О.»}$) и рассчитанных (A, γ) параметров «электронного носа» позволяют с высокой степенью вероятности установить пробу, выпадающую из выборки.

Для решения задачи ранжирования образцов и обработки выходных и расчетных данных применен метод хемометрики, который дает возможность оценить информативность их и стандартных физико-химических показателей. Метод главных компонент позволяет разработать модель, описывающую связь эмпирических параметров с интегральными «образами» анализируемых образцов вина и их принадлежности к определенным категориям. Главная задача метода – перевод экспериментальных данных в систему координат (структуру), позволяющую рассматривать параметры независимыми друг от друга и тем самым повысить их специфичность для аналитической оценки полученных данных. В качестве параметров моделирования выбраны физико-химические стандартные характеристики – содержание сухих веществ (% мас.), содержание сахарозы ($г/дм^3$), общая кислотность (pH), титруемая кислотность вина ($г/дм^3$), плотность ($г/см^3$) и параметры ПКМ аромата вина – площадь «визуального отпечатка» ($S_{«В.О.»}$), максимальные отклики информативных сенсоров ($\Delta F_{i,max}$,

Γ_c), кинетический (γ), эффективности сорбции веществ $A(i/j)$.

По результатам обработки многомерных данных (стандартных и ПКМ) построена оптимизированная МГК-модель для классификации образцов вина. Первые две главные компоненты характеризуют максимальные изменения в структуре данных и являются, по сути, комбинацией исходных сорбционных параметров, при этом, чем больше значение нагрузки для параметра моделирования, тем больший вклад он вносит в данную компоненту. Первая главная компонента (ПК-1) характеризует направление максимального изменения данных. Если данные описаны не полностью (шум велик), то выбирается еще одно направление, перпендикулярное к ПК-1 – вторая компонента (ПК-2) и т.д. Компоненты ПК-1 и ПК-2 обеспечивают наибольший вклад в структуру данных – 72 % (рис. 5). С учетом всех параметров моделирования на графике счетов можно выделить 2 группы вин: I группа – пробы 2, 3, 4 (сухое и полусладкие) и II группа – пробы 5, 6, 8, 9 (крепленые, десертные).

Модель, построенная на основе только параметров ПКМ, описывает 81 % всей структуры данных, что на 10 % больше, чем с учетом физико-химических показателей, при этом выделенные группы вин сохраняются (рис. 6). Так как в расширенную

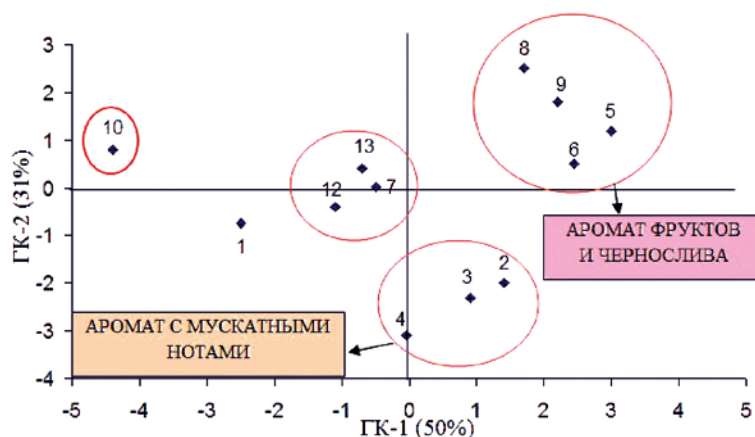


Рис. 6. График счетов МГК-моделирования образцов вина с учетом параметров пьезокварцевого микровзвешивания

матрицу переменных (рис. 5) входили стандартные физико-химические показатели, то такие результаты подтверждают правильность интерпретации аналитической информации массива пьезосенсоров по ранжированию образцов вина. Наибольший вклад в компоненту ГК-1 вносят параметры $S_{«В.О.»}$, $\gamma_{(ПВП)}$ и $\Delta F_{18К6}^{max}$, в компоненту ГК-2 – параметр эффективности сорбции $A(2/7)$, $\Delta F_{ПВП}^{max}$ и $\Delta F_{ТХ-100}^{max}$.

По новой модели (рис. 6) установлено, что I группу составляют сухие и полусладкие вина с объемной долей спирта 9–12 %, II группу – десертные и крепленые с объемной долей спирта 16–18 %. Однако не все пробы вина данной категории вошли в эти группы, следовательно, есть другой фактор, объединяющий выбранные моделью пробы в группы. Этим фактором являются особенности аромата образцов: I группу составляют вина, отличающиеся цветочными и мускатными нотами в аромате (мускатно-медовый, цветочно-мускатный), II группу – с сложным ароматом чернослива и фруктов или сухофруктов («Кагор», «Седьмое небо князя Голицына» и др.). В отдельную группу выделились «полусладкие» вина – пробы 7, 12 и 13, что объясняется существенным влиянием содержания сахаров на распределение ЛПВ между жидкой и газовой фазами. Содержание сахара в этих пробах 40 – 70 г/дм³. Очевидное исключение из какой-либо группы составляет проба 10.

Метод главных компонент подтвердил правильность предположения об особенностях сорбции легколетучих соединений в отдельных группах вин, сделанные по параметрам относительной скорости сорбции γ_i и эффективности сорбции $A(i/j)$, и позволил разделить пробы вина по оттенкам аромата.

Для любых категорий вин фальсификат определяется по совокупности этих показателей. Полученная модель позволяет прогнозировать подлинность и качество вина по результатам пьезокварцевого микровзвешивания РФГ над пробами массивом разнохарактерных сенсоров. Если даже по физико-химическим показателям вино отвечает требованиям ГОСТа, но по параметрам микровзвешивания не попадает в модельную группу, то велика вероятность ее фальсификации или низкого качества.

В результате исследования установлено, что комбинация нескольких экспериментальных пара-

метров микровзвешивания массивом пьезосенсоров компонентом РФГ над пробами вина (табл. 5) позволяет с высокой долей вероятности оценить принадлежность проб к категориям, предположить содержание сахаров, оценить идентичность технологии производства.

ВЫВОД

Метод пьезокварцевого микровзвешивания позволяет дать объективную оценку органолептических характеристик вина, чего не дают физико-химические показатели. С применением метода главных компонент разработана модель, описывающая связь эмпирических физико-химических стандартных характеристик и параметров пьезокварцевого микровзвешивания со свойствами анализируемых образцов вина. По результатам эксперимента разработан способ экспрессной оценки качества вина по стандартным показателям и аромату, который может составить альтернативу предварительной экспертизе в рутинном анализе при выявлении фактов фальсификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вино и алкогольные напитки. Директивы и Регламенты Европейского союза. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. 616 с.
2. Елисеев М. Н., Поздняковский В. М. Товароведение и экспертиза вкусовых товаров. М.: Академия, 2006. 239 с.
3. Якуба Ю.Ф. Совершенствование аналитического контроля винодельческой продукции // Аналитика и контроль. 2011. Т.15, № 3. С. 309-312.
4. Therkashina Y. Quality assessment of cognas // EHEDG «1st Hygienic Engineering and Design Conference for Food Factories», СПб. 2010. С. 103.
5. ГОСТ Р 52813-2007. Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа. М.: Изд-во стандартов, 2008. 13 с.
6. Применение капиллярного электрофореза для анализа винодельческой продукции / В.А. Маркосов и [др.] // Виноградарство и виноделие. 2007. № 2. С. 23-24.
7. Идентификация вин по региональной принадлежности на основе мультиэлементного анализа методом АЭС-ИСП /А.А. Каунова и [др.] // Ж. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 9. С. 831-836.

Таблица 5

Параметры пьезокварцевого микровзвешивания легколетучих веществ из равновесной газовой фазы над пробами вина ($n = 3$; $P = 0.95$)

Категория вина	$S_{«В.О.»}$ Гц·с	Содержание сахаров, г/дм ³	$A(3/6)$	$A(2/7)$	γ
Сухое	2200 – 2500	0 – 3	0.30 – 0.45	0.45 – 0.49	0.6 – 0.86
Полусухое	2000 – 2200	5 – 25	0.35–0.37	0.43 – 0.48	–
Полусладкое	1600 – 2000	30 – 40	0.40 – 0.70	0.50 – 0.80	0.64 – 0.72
Специальное крепкое	1200 – 1600	70 – 80	0.70 – 0.77	0.46 – 0.50	1.24 – 1.25
Крепленое: полудесертное десертное	900 – 1200	100 – 120	0.70 – 0.74	0.3 – 0.4	1.22 – 1.24
		120 – 180	0.77 – 0.80		1.00 – 1.20

8. Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions/ J.A. Ragazzo-Sanchez [et al.] // *Sens. and Actuators. B.* 2006. № 2. P. 665-673.
9. Сорбция легколетучих кислородсодержащих соединений тонкими пленками модифицированных пьезокварцевых микровесов Т.А. Кучменко и [др.] // *Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»*. Краснодар, 2011. С. 258.
10. An artificial nose based on microcantilever array sensors / H.P. Lang [et al.] // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. P. 663.
11. Hybrid electronic tongue based on optical and electrochemical microsensors for quality control of wine / M. Gutierrez [et al.] // *Sensors.* 2011. № 11. P. 4840-4857.
12. Examination of the potential for using chemical analysis as a surrogate for sensory analysis / J. Blackman [et al.] // *Anal. chim. acta.* 2010. № 1. P. 2-7.
13. Анализ виноградного и виноградно-яблочного сока с применением газоанализатора «статический пьезоэлектронный нос» / Т.А. Кучменко и [др.] // *Аналитика и контроль.* 2006. Т. 10, № 3-4. С. 267-275.
14. Применение пьезосенсоров для анализа апельсинового сока / Т.А. Кучменко и [др.] // *Сенсор.* 2004. № 1. С. 46-53.
15. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. 252 с.
16. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 264 с.
17. Родопуло А. Ароматобразующие вещества винограда и виноградного сока // *Виноделие и виноградарство СССР.* 1987. № 4. С. 53-55.
18. Кишковский З.К., Скурихин И.М. Химия вина. М.: Агропромиздат, 1988. 250 с.
19. Технологическое и физиологическое значение веществ аромата вина. [Электронный ресурс]: <http://vinogradvino.ru/sostav-vinograda-i-vina/194-tehnologicheskoe-i-fiziologicheskoe-znachenie-fenolnykh-veshchestv.html> (дата обращения 15.06.2014).
20. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Микровзвешивание паров анилина на пленках алкилоксидов в статических условиях // *Сенсор.* 2002. № 3. С. 35-40.
21. ГОСТ 7208–93. Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2000. 8 с.
22. Пат. № 2442158 РФ. Способ формирования матрицы сенсоров «статического электронного носа» для идентификации мускатного аромата винограда, виноградно-го сырья и сока / Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Оробинский Ю.И. (РФ). Опубл. 10.02.2012. Б.и. № 4.
23. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд-во, 1973. 216 с.

THE INFORMATIVENESS OF GAS ANALYZER “ELECTRONIC NOSE” FOR EVALUATION OF WINE QUALITY

T.A. Kuchmenko*, R.P. Lisitskaia, A.A. Shuba***

**Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education «Voronezh state university of engineering technology» (VSUET)
pr. Revoliutsii, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation*

***Federal State Official Military Educational Institution of Higher Professional Education Military Educational – Research Center of Air Force «Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin» of the Ministry of Defence of the Russian Federation (MERC AF «AFA»)
ul. Strykh Bol'shevnikov, 54 A, Voronezh, 394064, Russian Federation
tak1907@mail.ru*

The sorption of volatile organic compounds which are components of the wine flavor has been studied on thin films of sorbents - modifiers of piezoelectric resonators electrodes forming an sensors array of gas analyzer “electronic nose”. The resulting sensor array is trained on the main marker substance (ethanol, 1-butanol, 2-butanol, pentanol-2, ethanoic acid, ethyl acetate, water) and adapted to the flavor of wine. It has been established the correlation between sugar content in wine and integral quantitative indicator quartz crystal microbalance - area of “visual imprint” of the sensors array responses, reflecting the content of volatile substances in the equilibrium gas phase of wine. The parameters of the speed and efficiency of sorption of volatile compounds have been calculated which are indicators of analytical information about the condition of wine samples. The model that describes the connection of empirical physicochemical characteristics and parameters of the piezoelectric quartz crystal microbalance with the properties of the analyzed wine samples is developed by principal component analysis. The possibility of expert evaluation of quality, individual physicochemical parameters (content of sugar, alcohol), belonging assortment of wines as the results of detection of the individual compounds in the equilibrium gas phase over samples by array of 7 piezosensors with different films. The way of express evaluation of wine quality on standard indicators and aroma has been developed, which can be an alternative to preliminary examination in routine analysis of detecting falsification.

Keywords: chemical piezosensors, detection of organic vapors (gases), wine quality, expert evaluation.

REFERENCES

1. *Vino i alkogol'nye napitki. Direktivy i Reglenty Evropeiskogo soiuza* [Wine and alcoholic beverages. Directives and Regulations of the European Union]. Moscow, Standartinform Publ., 2000. 616 p. (in Russian).
2. Eliseev M. N., Pozdniakovskii V. M. *Tovarovedenie i ekspertiza vkusovykh tovarov* [Commodity and examination of flavoring products]. Moscow, Akademiia Publ., 2006. 239 p. (in Russian).
3. Iakuba Iu.F. [Improving the analytical control of wine production]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2011, vol. 15, no. 3, pp. 309-312 (in Russian).
4. Therkashina Y. [Quality assessment of cognas]. [Proc. EHEDG «1st Hygienic Engineering and Design Conference for Food Factories»]. St. Petersburg, 2010, p. 103.
5. *GOST R 52813-2007. Produktsiia vinodel'cheskaia. Metody organolepticheskogo analiza* [State Standard 52813-2007. Production of wine. Methods for sensory analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 13 p. (in Russian).
6. Markosov V. A., Guguchkina T. I., Ageeva N. M., Ageeva Iu.F. *Primenenie kapillarnogo elektroforeza dlia analiza vinodel'cheskoi produktsii* [Application of capillary electrophoresis for the analysis of wine products]. *Vinogradstvo i vinodelie* [Viticulture and winemaking], 2007, no. 2, pp. 23-24 (in Russian).
7. Kaunova A. A., Petrov V. I., Tsiupko T. G., Temerdashev Z. A., Perekotii V. V., Luk'ianov A. A. [Identification of Wine Provenance by ICP-AES Multielement Analysis]. *Russian Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 9, pp. 831-836. doi: 10.1134/S1061934813090050 (in Russian).
8. I. A. Ragazzo-Sanchez, P. Chalier, D. Chevalier, C. Ghommidh [Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions]. *Sens. and Actuators. B*, 2006, vol. 114, no. 2, pp. 665-673. doi: 10.1016/i.snb.2005.05.032.
9. Kuchmenko T.A., Lisitskaia R.P., Skrypnikova M.I., Tkacheva E.B. Sorbtsiia legkoletuchikh kislorodsoderzhashchikh soedinenii tonkimi plenkami modifitsirovannykh p'ezokvartsevykh mikrovesov [Sorption of volatile oxygenated compounds by thin films modified piezoelectric quartz microbalance]. *Materialy III Vserossiiskogo simpoziuma «Razdelenie i kontsentrirovanie v analiticheskoi khimii i radiokhimii»* [Proc. of the III All-Russian Symposium "The separation and concentration in analytical chemistry and radiochemistry"]. Krasnodar, 2011, p. 258 (in Russian).
10. Lang H.P., Ramseyer I. P., Grange W., Braun T., Schmid D., Hunziker P., Lung C., Hegner M., Gerber C. [An artificial nose based on microcantilever array sensors]. *I. Phys. Conf. Ser.*, 2007, pp. 663-667. doi: 10.1088/1742-6596/61/1/133
11. Gutierrez M., Capdevila F., Vila-Planas I., Domingo C., Büttgenbach S., Llobera A., Puig-Puig A., Jiméneiz-Lorquera C. [Hybrid electronic tongue based on optical and electrochemical microsensors for quality control of wine]. *I. of Sensors*, 2011, no. 11, pp. 4840-4857. doi: 10.1155/2014/598317
12. I. Blackman, D. N. Rutledge, D. Tesic, A. Saliba, G. R. Scollary [Examination of the potential for using chemical analysis as a surrogate for sensory analysis]. *Anal. chim. Acta*, 2010, vol. 660, no. 1, pp. 2-7. doi: 10.1016/i.aca.2009.10.062.
13. Kuchmenko T. A., Lisitskaia R. P., Bobrova O. S., Akst N. N. [Analysis of grape and grape-apple juice using a gas analyzer "static pezoelektronny nose"] *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2006, vol. 10, no. 3-4, pp. 267-275 (in Russian).
14. Korenman Ia. I., Kuchmenko T. A., Lisitskaia R. P., Stegantseva Iu. A. [Application of pezosensors for analysis of orange juice]. *Sensor* [Sensor], 2004, no. 1, pp. 46-53 (in Russian).
15. Kuchmenko T.A. *Innovatsionnye resheniia v analiticheskoi kontrole* [Innovative solutions in analytical control]. Voronezh, Voronezh. gos. tekhnol. akad., OOO «SenTekh» Publ., 2009. 252 p. (in Russian).
16. Petsev N., Kotsev N. *Spravochnik po gazovoi khromatografii* [Handbook on Gas Chromatography]. Moscow, Mir Publ., 1987. 264 p. (in Russian).
17. Rodopulo A. [Aromaforming substances of grapes and grape juice]. *Vinogradstvo i vinodelie SSSR* [Viticulture and winemaking USSR], 1987, no. 4, pp. 53-55 (in Russian).
18. Kishkovskii Z. K., Skurikhin I. M. *Khimiia vina* [Chemistry of wine]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1988. 250 p. (in Russian).
19. Tekhnologicheskoe i fiziologicheskoe znachenie veshchestv aromata vina [Technological and physiological significance of wine aroma substances]. Available at: <http://vinograd-vino.ru/sostav-vinograda-i-vina/194-tekhnologicheskoe-i-fiziologicheskoe-znachenie-fenolnykh-veshchestv.html> (accessed 15 June 2014) (in Russian).
20. Kuchmenko T.A., Lisitskaia R.P. [Microbalance aniline vapor on films alkyloxides under static conditions] *Sensor* [Sensor], 2002, no. 3, pp. 35-40 (in Russian).
21. *GOST 7208-93. Vina vinogradnye i vinomaterialy vinogradnye obrabotannye. Obshchie tekhnicheskie usloviia* [State Standard 7208-93. Grape wines and grape wine materials processed. General specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2000. 8 p. (in Russian).
22. Kuchmenko T. A., e.a. *Sposob formirovaniia matritsy sensorov «sticheskogo elektronnoogo nosa» dlia identifikatsii muskatnogo aromata vinograda, vinogradnogo syr'ia i soka* [A method of forming a sensors matrix of "static electronic nose" to identify muscat aroma of grapes, grape juice and raw materials]. Patent RF, no. 2442158, 2012 (in Russian).
23. Korenman Ia. I. *Ekstraktsiia fenolov* [Phenols extraction]. Gor'kii, Volgo-Viatsk. Publ., 1973. 216 p. (in Russian).