

Качественный анализ вин на основе совместного использования их оптических спектров различной физической природы

А.Д. Левин¹, А.И. Нагаев¹, *А.Ю. Садагов¹, С.Н. Карахотин²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Российская Федерация, 119361, г. Москва, ул. Озерная, 46

²Федеральная служба по регулированию алкогольного рынка,
Российская Федерация, 125993, г. Москва, Миусская пл., д. 3, стр. 4

*Адрес для переписки: Садагов Антон Юрьевич, E-mail: anton.sadagov@gmail.com

Поступила в редакцию 19 февраля 2018 г., после исправлений – 6 апреля 2018 г.

Статья посвящена анализу вин и винодельческой продукции методами оптической спектроскопии. Основное внимание уделено методам и подходам, позволяющим реализовывать качественный анализ вин при помощи совместной обработки оптических спектров различной физической природы. Это позволяет создавать спектральный портрет, т.е. определенный набор фрагментов оптических спектров, характеризующих конкретную марку вина или виноматериала, включая такие признаки, как сорт и географическое происхождение винограда, год урожая. Описываются процедуры измерения спектров абсорбции, эмиссии, возбуждения, синхронного сканирования и рассеяния, проведенные для различных образцов винодельческой продукции и альтернативные способы обработки и представления полученных спектральных данных. Одним из таких способов является отображение результатов измерений в двумерных координатах, где осями графика служат значения пиков синхронного сканирования и эмиссии. Описывается эксперимент по идентификации зашифрованных образцов, проведенный с целью проверки возможности использования спектров флуоресценции для распознавания вин. В качестве контролируемых параметров были выбраны интенсивности коротковолнового пика в спектре синхронного сканирования и пика спектра эмиссии. Кроме того, приводятся результаты использования альтернативного подхода к задачам классификации и идентификации вин, который заключается в использовании хемометрического метода главных компонент. Это представляет интерес, так как обработке подвергаются фрагменты выбранных спектров или спектры целиком, что повышает информативность и достоверность анализа. Результаты, приведенные в статье, послужили основой для создания методических рекомендаций, использующих спектральный портрет, состоящий из нескольких спектров, что позволяет выявлять винодельческую продукцию подлинность, которой вызывает сомнения. В данный момент эти методические рекомендации используются производителями винодельческой продукции.

Ключевые слова: флуориметрия, фотометрия, спектральный анализ, оптические спектры, идентификация, хемометрика, синхронное сканирование, оптическая плотность, вино, виноматериалы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 2, pp. 147-156

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.2.001

Qualitative analysis of wines based on the joint use of their optical spectra of different physical nature

A. Levin¹, A. Nagaev¹, *A. Sadagov¹, S. Karachotin²

¹The All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements
ul. Ozernaya, 46, Moscow, 119361, Russian Federation

²Federal Service for Alcohol Market Regulation
pl. Miusskaya, 3, 4, Moscow, 125993, Russian Federation

*Corresponding author: Anton Yu. Sadagov, E-mail: anton.sadagov@gmail.com

Submitted 19 February 2018, received in revised form 06 April 2018

Current article describes wines and wine production analyses by the methods of optical spectroscopy. Emphasis is on the methods and approaches that allow realizing a qualitative analysis of wines with various physical nature optical spectra joint processing. This allows creating a spectral portrait, i.e. a certain set of optical spectra fragments, which characterize a particular wine brand including such characteristics as the grape variety and the geographical origin or harvest year. The procedures for measuring the absorption, emission, excitation, synchronous scanning and scattering spectra for different samples of wine production and alternative methods for processing and presenting the obtained spectral data are described. One such method is the display of the measurement results in two-dimensional coordinates where the axes of the graph are the values of synchronous scanning and emission peaks. An experiment for the identification of encrypted samples is carried out to test the possibility of using fluorescence spectra for the recognition of wines. As the controlled parameters, the intensities of the short-wave peak in the spectrum of the synchronous scanning and the peak of the emission spectrum were chosen. In addition, the results of using an alternative approach to the problems of classification and identification of wines are presented, which consist in using the methods of chemometrics, namely the method of principal components. This is of interest since fragments of the selected spectra or whole spectra are subjected to the processing which increases the information content and reliability of the analysis. The results given in the article served as the basis for creating methodological recommendations using spectral portrait consisting of several spectra, which makes it possible to reveal the wine production authenticity when it is in doubt. These guidelines are used by the producers of wine products.

Keywords: fluorimetry, photometry, spectral analysis, optical spectra, identification, chemometrics, synchronous scanning, optical density, wine, wine materials.

Введение

Вино является одним из наиболее сложных по химическому составу алкогольных напитков. Из-за большого экономического и социального значения виноделия очень важным является развитие аналитических методов классификации и идентификации вин, прежде всего для защиты торговых марок, предотвращения фальсификаций вин и искажений информации о качестве вина и его географическом происхождении.

В настоящее время системы контроля вин действуют на национальном и международном уровне. Существует целый ряд нормативных документов, регламентирующих процедуры контроля вина. Достаточно полное собрание таких методик приведено в Компендиуме Международной организации виноградарства и виноделия (OIV) [1]. Однако существующие и описанные в Компендиуме методики регламентируют именно процедуры измерения концентрации различных веществ, но не затрагивают идентификацию и классификацию вин, необходимую для установления подлинности и выявления фальсификатов.

Для идентификации и классификации вин эффективным является исследование их изотопного состава, но он требует использования весьма дорогостоящей аппаратуры (изотопных масс-спектрометров) и больших затрат времени на подготовку и проведение анализов. Поэтому в лабораториях различных стран интенсивно разрабатываются и развиваются более доступные инструментальные методы идентификации и классификации вин. При этом наиболее перспективными представляются методы, основанные на использовании хроматографии (см. обзор [2]) и оптической спектроскопии. Достоинствами оптико-спектральных методов являются экспрессность, очень простая пробоподготовка, в большинстве случаев сводящаяся к разбавлению,

относительная простота анализа и доступность оборудования. Применение современных математических методов обработки спектральных данных делает их пригодными для многих задач, связанных с установлением подлинности винодельческой продукции. Поэтому актуальным является выбор наиболее информативных оптических спектров, их измерение, создание базы спектральных данных характерных образцов винодельческой продукции, разработка аттестованных методик измерения и рекомендаций по математической обработке спектров и проведении на ее основе идентификации вин.

В ряде работ в качестве экспресс-метода для установления подлинности вин использовалась флуоресцентная спектроскопия. В качестве примера можно привести работу [3], где спектры флуоресценции, зарегистрированные при фронтальном возбуждении, использовались для установления происхождения, марки и года урожая у группы, состоящей из 60 французских и 60 немецких вин, произведенных в различных регионах. Математическая обработка спектральных данных осуществлялась с помощью методов хемометрики. Достоверность идентификации составила 95 %. Основными веществами, вызывающими флуоресценцию, являются присутствующие в вине различные фенольные соединения, а в красных винах, кроме того, антоцианы (красящие пигменты растительного происхождения, присутствующие, в частности, в красных сортах винограда).

При исследовании вин часто используют спектры синхронного сканирования, когда сканируются одновременно как длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$, так и длина волны эмиссии $\lambda_{\text{эм}}$. при фиксированном значении разности $\Delta\lambda = \lambda_{\text{эм}} - \lambda_{\text{возб}}$. При правильно подобранном значении $\Delta\lambda$ спектральные линии сужаются и спектр становится более информативным. Иногда при исследовании вин измеряют несколько спектров синхронного сканирования

образца с различными значениями $\Delta\lambda$. Полученную совокупность данных называют total synchronous fluorescence (TSF) спектром. Такие измерения при исследовании вин описываются в работах [4-9]. Последний из известных авторов, и достаточно полный обзор работ по применению методов флуоресцентной спектроскопии для выявления фальсификатов и подделок пищевой продукции, в том числе винодельческой, приведен в работе [10].

Кроме того, с 2006 года предпринимались попытки использовать абсорбционные спектры ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона (190-1100 нм) для классификации вин, выявления фальсификатов и подделок. Например, в работе [11], выполненной специалистами из университета Кордоба (Испания), исследовались спектры 120 различных образцов белых и красных вин, различной выдержки и крепости, изготовленных из винограда различных сортов, разного географического происхождения.

Однако в приведенных выше работах для классификации вин используется только какой-то один вид спектров. Это налагает некоторые ограничения, так как использование различных типов спектров позволяет увеличить объем собираемой информации и распространить метод на более разнообразные выборки образцов. В последнее время предпринимались попытки совместного использования спектров различной физической природы для классификации некоторых пищевых продуктов (см., например, [12-14]). Для решения подобных задач с существенно более простыми, чем вино, алкогольными напитками – водками и водками особыми, недавно была разработана методика, регламентированная российским стандартом [15], введенным в действие в 2013 г. Как показывает данный стандарт, для качественного анализа особенно эффективным является метод, при котором используется не один тип оптических спектров, а совместно обрабатываются оптические спектры различной физической природы.

В данной статье приводятся результаты исследования образцов вин и виноматериалов методами молекулярной абсорбционной спектроскопии и флуориметрии. При этом основное внимание уделено совместному использованию нескольких типов оптических спектров, создание своеобразного спектрального портрета. В данном случае спектральный портрет – это набор определенных оптических спектров, характеризующих конкретную марку вина или виноматериала, включая такие признаки, как сорт и географическое происхождение винограда, год урожая.

Применяемая аппаратура и материалы

Для измерения спектров использовали спектрофотометр-флуориметр СФФ-2 «Флуоран», разработанный ФГУП «ВНИИОФИ» и включенный в

Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. (№ Госреестра 51314-12). Отличительной особенностью этого прибора является возможность измерять спектры абсорбции, флуоресценции и рассеяния, так как он сочетает в себе спектрофлуориметр и двухлучевой спектрофотометр. Это позволяет при помощи одного прибора измерять различные типы спектров, не прибегая к использованию спектральной аппаратуры различного назначения.

В качестве объектов исследования были выбраны 25 образцов сухих и полусладких белых вин и виноматериалов различных марок ведущих российских и некоторых зарубежных производителей.

Методика проведения эксперимента

При исследовании ставилась задача выбора спектров, имеющих характерные особенности, по совокупности которых возможно установление значимых различий между образцами различных марок, относящихся к одной и той же разновидности (в данном случае к одной разновидности относятся белые сухие, а к другой – белые полусладкие вина и виноматериалы). Такая совокупность фрагментов и параметров оптических спектров (таких, например, как положение пиков по спектральной и фотометрической шкалам) представляет собой спектральный портрет («образ») вина.

Были выбраны спектры и спектральные диапазоны, наиболее подходящие для распознавания исследуемых образцов вин и виноматериалов, а также условия измерения этих спектров. При этом руководствовались критериями информативности и стабильности спектров, а именно:

- выбранные фрагменты и параметры спектров должны максимально различаться между собой для образцов вин, различающихся по выбранным для данного класса признакам;
- для одного и того же образца эти фрагменты должны быть как можно более стабильны во времени.

По указанным критериям исследовали спектры абсорбции и различные виды спектров флуоресценции (эмиссии, возбуждения, синхронного сканирования).

Спектры абсорбции измеряли в диапазоне от 190 до 500 нм при спектральной ширине щели 2 нм, спектры рассеяния – в диапазоне от 200 до 700 нм при спектральной ширине щели 5 нм.

Для режима флуоресценции предварительным образом был произведен экспериментальный подбор таких видов спектров и спектральных интервалов, которые лучше всего соответствуют сформулированным выше критериям. В частности, для выбора оптимальной разности длин волн возбуждения и эмиссии $\Delta\lambda$ в спектрах синхронного сканирования такие спектры были измерены при значениях $\Delta\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70$ и 80 нм. В результате было установлено, что наиболее узкие и интенсив-

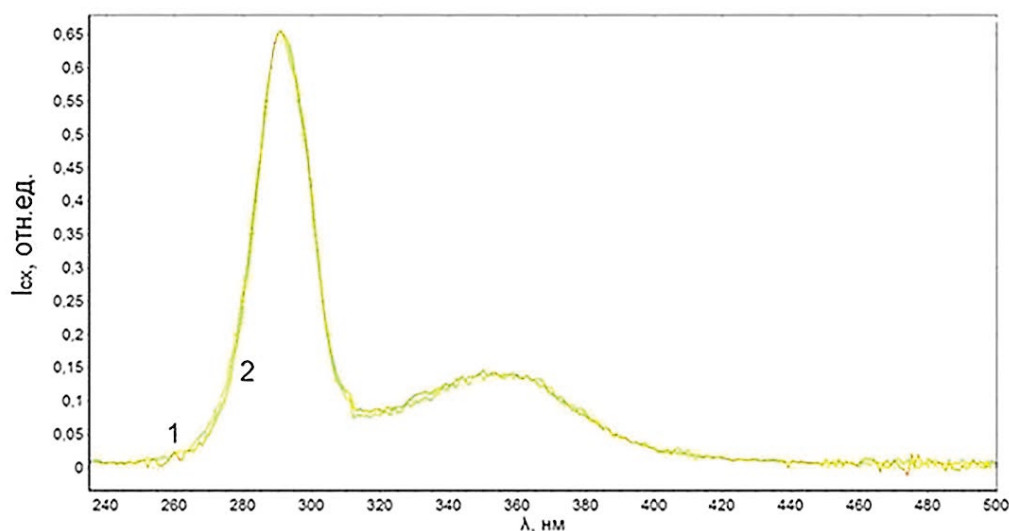


Рис. 1. Спектры синхронного сканирования образца белого полусладкого вина, зарегистрированные с интервалом в 5 дней: 1 – спектр образца № 14 (Мускат); 2 – спектр образца № 14 (Мускат) через 5 дней

Fig. 1. Synchronous scanning spectra of a semisweet white wine sample recorded with an interval of 5 days: 1 – spectrum of sample No. 14 (Muscat); 2 – spectrum of sample No.14 (Muscat) in 5 days

ные пики в спектрах синхронного сканирования получаются при $\Delta\lambda = 50$ нм.

Были отобраны следующие виды спектров флуоресценции:

- спектры возбуждения в диапазоне длин волн от 200 до 380 нм при длине волны эмиссии 389 нм;
- спектры эмиссии в диапазоне от 300 до 500 нм при возбуждении на длинах волн, соответствующих максимумам, (одному или двум), зарегистрированным на спектрах возбуждения;
- спектры синхронного сканирования в диапазоне от 240 до 650 нм при $\Delta\lambda = 50$ нм.

При измерении спектров абсорбции образцы вин разбавляли дистиллированной водой в соот-

ношении 1: 50 для того, чтобы избежать необходимости измерения значений оптической плотности, превышающих 2,0 единицы оптической плотности (е.о.п.). При измерении спектров флуоресценции и рассеяния разбавление дистиллированной водой в соотношении 1 : 10 производили для снижения оптической плотности с целью минимизации эффекта внутреннего фильтра.

В ходе исследования стабильности измеряемых спектров, все они показали хорошую стабильность (в пределах 2 %). Это иллюстрируется спектрами синхронного сканирования одного образца, записанными с интервалом в 5 дней (рис. 1).

Была также проанализирована целесообразность использования спектров рассеяния для иден-

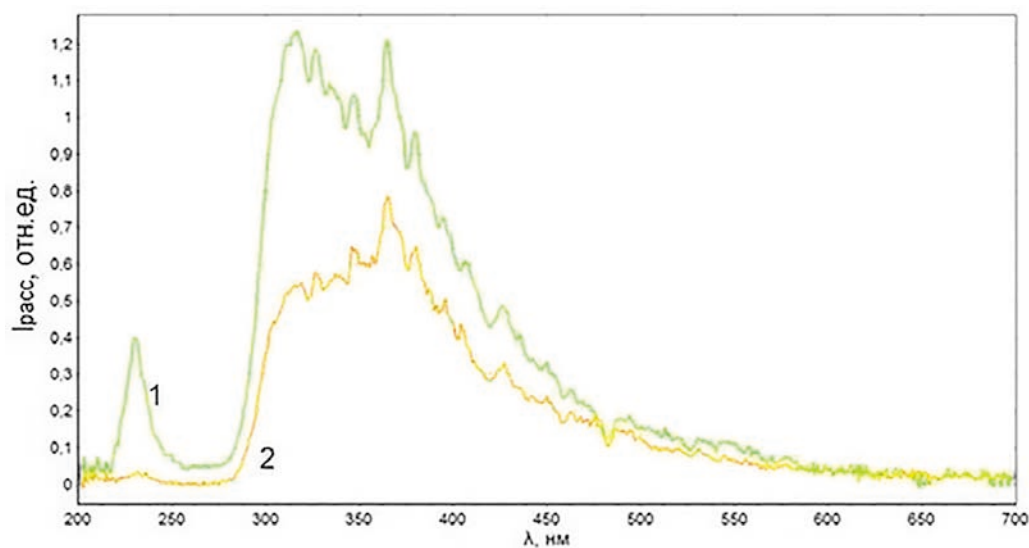


Рис. 2. Спектры рассеяния образца белого полусладкого вина, зарегистрированные с интервалом в 5 дней: 1 – спектр образца № 14 (Мускат); 2 – спектр образца № 14 (Мускат) через 5 дней

Fig. 2. Scattering spectra of a semisweet white wine sample recorded with an interval of 5 days: 1 – spectrum sample No. 14 (Muscat); 2 – spectrum of sample No.14 (Muscat) in 5 days

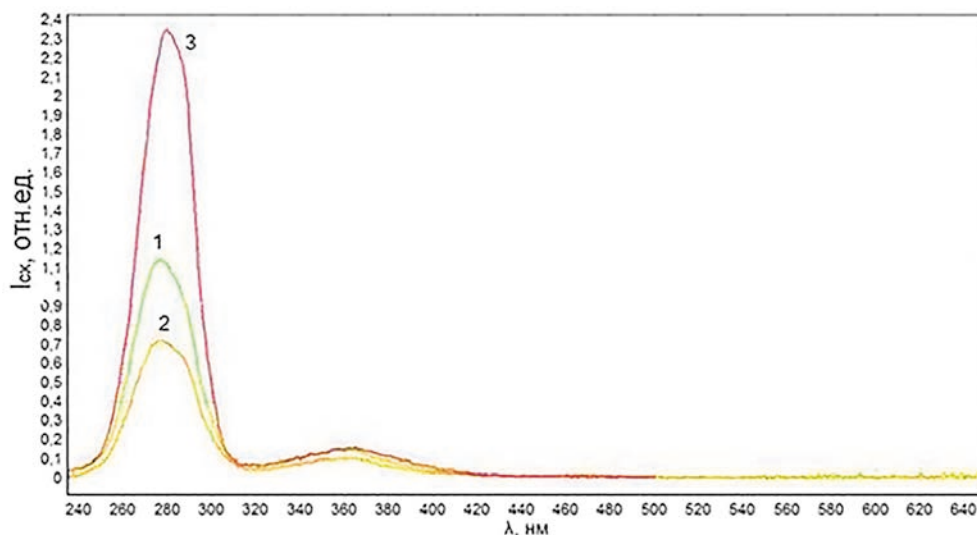


Рис. 3. Спектры синхронного сканирования белых вин: 1 – спектр образца № 3 (Каберне Совиньон, получен переработкой винограда по белому способу); 2 – спектр образца 9 (Цитронный); 3 – спектр образца №10 (Шардоне Тамани)

Fig. 3. Synchronous scanning spectra of white wines: 1 – Spectra of sample No. 3 (Cabernet Sauvignon, grape processing by white method); 2 – spectrum of sample No. 9 (Citron); 3 – spectrum of sample No. 10 (Chardonnay Tamani)

тификации вин. Спектры рассеяния привлекательны тем, что позволяют получить информацию не только о химическом составе вина, как спектры флуоресценции и абсорбции, но и также о частицах, которые могут находиться в вине. Это может представлять интерес, так как вино является сложной коллоидной системой. Однако было обнаружено, что для ряда образцов белых вин эти спектры рассеяния могут существенно изменяться даже в течение нескольких дней, что показано на рис. 2. Это, однако, не означает невозможность использования данных спектров при исследованиях вин, но применять их при экспресс-анализе необходимо с осторожностью.

Результаты исследований. Идентификация зашифрованных образцов белых полусладких вин

С целью проверки возможности использования спектров флуоресценции для распознавания вин был проведен эксперимент по идентификации зашифрованных образцов. В качестве контролируемых параметров были выбраны интенсивности коротковолнового пика в спектре синхронного сканирования и пика спектра эмиссии. Примеры таких спектров приведены далее. На рис. 3 приведены спектры синхронного сканирования трех белых сухих вин одного производителя. На рис. 4 приве-

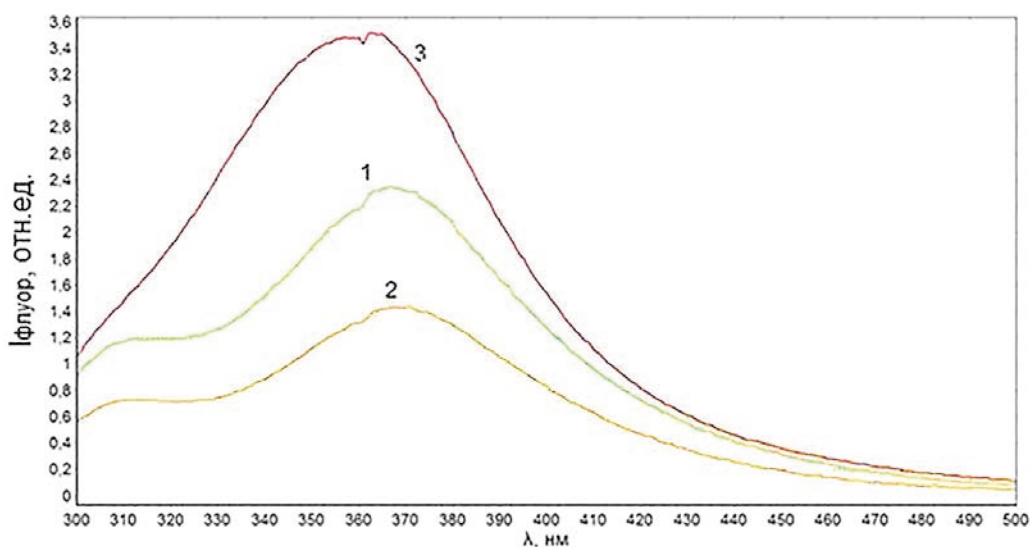


Рис. 4. Спектры эмиссии белых вин: 1 – спектр образца № 3 (Каберне Совиньон, получен переработкой винограда по белому способу); 2 – спектр образца № 9 (Цитронный); 3 – спектр образца №10 (Шардоне Тамани)

Fig. 4. White wine emission spectra: 1 – Spectrum of sample No. 3 (Cabernet Sauvignon, grape processing by white method); 2 – spectrum of sample No. 9 (Citron); 3 – spectrum of sample No. 10 (Chardonnay Tamani)

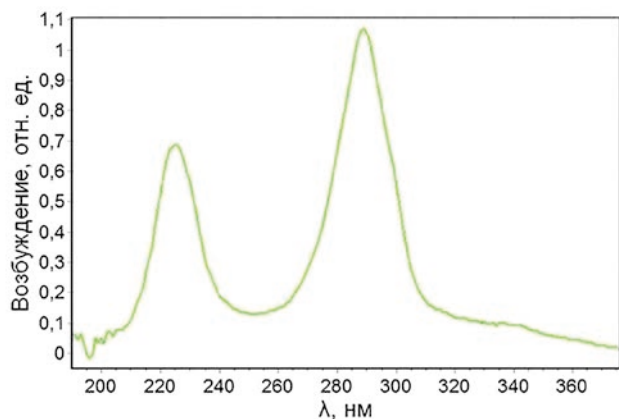


Рис. 5. Характерный спектр возбуждения белого вина
Fig. 5. Characteristic excitation spectrum of white wine

дены спектры эмиссии трех белых сухих вин, того же производителя.

Для проверки возможности идентификации были отобраны 7 образцов белых полусладких вин и виноматериалов, для которых ранее были измерены спектры флуоресценции в диапазонах, установленных методикой проведения измерений. Этим образцам были присвоены шифры, после чего зашифрованные образцы были переданы аналитику, который провел для них измерения спектров синхронного сканирования и эмиссии. Для уточнения длин волн, на которых следует производить возбуждение, предварительно регистрировали спектр возбуждения и выбирали длину волны, соответствующую длинноволновому пику в спектре возбуждения. Пример такого спектра приведен на рис. 5.

По этим спектрам для каждого зашифрованного образца были определены значения контролируемых параметров – интенсивностей коротковолнового пика в спектре синхронного сканирования $I_{\text{синх}}$ и пика эмиссии $I_{\text{эм}}$. В качестве исходных данных для идентификации были использованы значения этих же параметров, определенные по ранее измеренным спектрам для всех образцов, отобранных для эксперимента.

Затем все данные наносились на график в координатах $I_{\text{синх}} - I_{\text{эм}}$. На этом графике каждой паре значений интенсивностей пиков соответствует точка. При идентификации для каждой точки, соответствующей зашифрованному образцу, выбирали ближайшую к ней точку, нанесенную по исходным данным. Результаты идентификации и их сопоставление с исходными данными приведены на рис. 6. Видно, что для всех семи образцов идентификация оказалась правильной. Однако, как можно видеть из рисунка, близость данных, полученных при идентификации к исходным для разных образцов не является одинаковой. Например, для образца 14 она ниже, чем для остальных образцов.

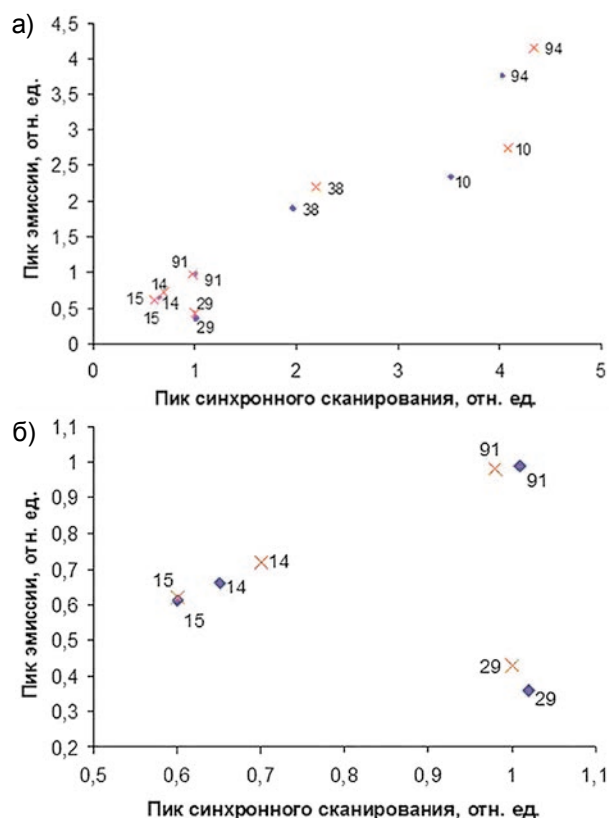


Рис. 6. К идентификации зашифрованных образцов белых сухих вин. На график нанесены интенсивности пиков синхронного сканирования и эмиссии по исходным данным и результатов измерений на зашифрованных образцах: а – для всех образцов; б – для группы образцов, со значениями интенсивности в пиках, не превышающими 1,1 отн.ед (первые четыре образца). Ромбом обозначены исходные данные, крестом идентифицируемые

Fig. 6. Encrypted samples identification of dry white wines. The plot shows the intensity of the peaks of synchronous scanning and emission from the initial data and the results of the measurements of the encrypted samples: a – for all samples; b – for a group of samples with intensity values in peaks not exceeding 1.1 rel. (the first four samples). A rhombus indicates the initial data, a cross – identifiable data

Применение анализа главных компонент для классификации белых полусладких вин

При подходе, описанном выше, идентификация образцов производилась только по двум параметрам – интенсивностям пиков синхронного сканирования и эмиссии. При этом, как следует из изложенного выше, для каждого образца требовалось измерение трех спектров – синхронного сканирования и эмиссии, а также спектра возбуждения. Альтернативный подход к задачам классификации и идентификации вин заключается в использовании методов хемометрики, в частности, анализа главных компонент (в литературе по хемометрике этот метод известен, как principle

component analysis – **PCA**). В этом случае вместо интенсивности одного пика используется целый спектр или его фрагмент.

В данной статье приводятся результаты апробирования использования метода PCA для установления принадлежности образцов к определенному классу белых вин. Для компьютерной реализации метода PCA был использован программный продукт PLS toolbox, представляющий собой пакет расширения к среде Matlab 2008b. Классификацию производили отдельно для групп образцов белого сухого (13 образцов) и белого полусладкого вина (10 образцов). Опробовали применение PCA ко всем видам спектров, которые были измерены, т.е. к спектрам абсорбции, возбуждения и эмиссии флуоресценции, и синхронного сканирования. Наиболее информативными оказались спектры синхронного сканирования и эмиссии. На рис. 7 приведены результаты их представления на плоскостях главных компонент для полусладких вин.

Из этих результатов видно, в частности, что положение образца № 94 (“Молоко любимой женщины”, Карл Дитрих, Германия) резко отличается от положения остальных образцов полусладких вин (произведенных в Кубани и в Крыму), как по спектрам синхронного сканирования, так и по спектрами эмиссии. Это может быть обусловлено либо отличием географического происхождения данного вина, либо особенностями технологии его производства. На некоторых проекциях выделяются точки, соответствующие образцам № 29 и № 38.

Использование полученных результатов для идентификации вин по спектральному портрету

Используя спектральный портрет, состоящий из нескольких спектров, возможно выявление винодельческой продукции подлинность, которой вызывает сомнения. Такое выявление может быть осуществлено обработкой спектров анализируемых образцов одним из трех методов:

- визуальное сравнение между собой измеренных спектров проб с образцами спектров образцов-аналогов;
- сравнение по признакам, характерным для данного вида спектров;
- применение метода главных компонент (PCA) при сравнении спектров проб с образцами спектров образцов-аналогов или со спектрами спектральных портретов вин и виноматериалов.
- Так, в методических рекомендациях, которые были разработаны с учетом результатов, описанных выше, был разработан спектральный портрет, включающий в себя семь оптических спектров различной физической природы.
- Информативность каждого типа спектров, получаемого в ходе проведения измерений проб

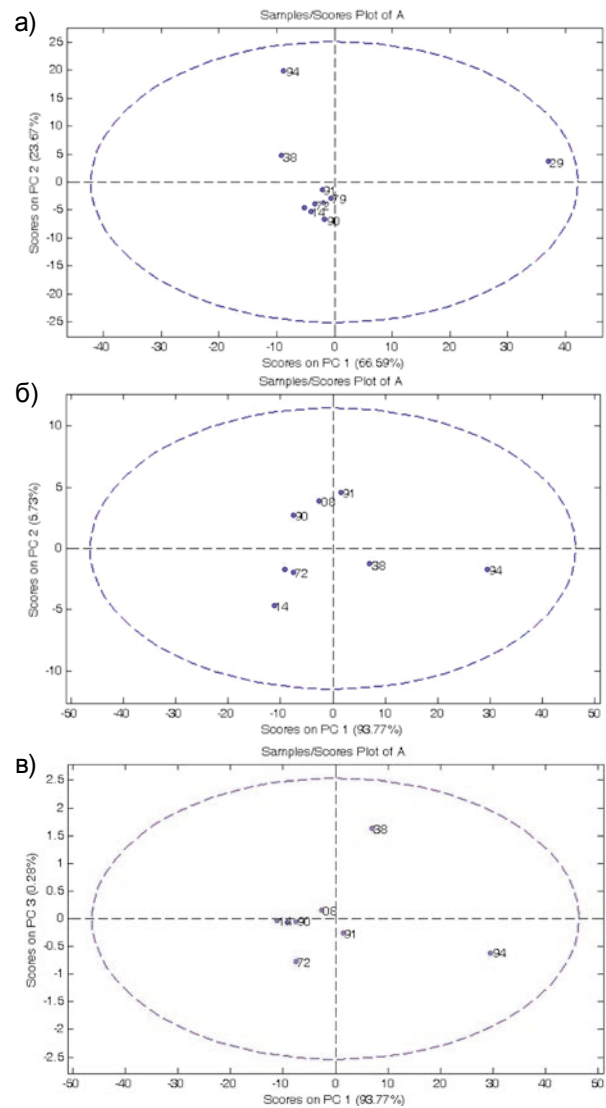


Рис. 7. Представление спектров синхронного сканирования и эмиссии на плоскостях главных компонент для полусладких вин: а – представление спектров синхронного сканирования полусладких вин и виноматериалов в координатах главных компонент PC1 b PC2; б – представление спектров эмиссии полусладких вин и виноматериалов в координатах главных компонент PC1 b PC2; в – представление спектров эмиссии полусладких вин и виноматериалов в координатах главных компонент PC1 b PC3

Fig. 7. Representation of the spectra of synchronous scanning and emission on the planes of the principal components for semi-sweet wines: а – presentation of synchronous scanning spectra of semisweet wines and wine materials in the coordinates of the principal components PC1 b PC2; б – presentation of emission spectra of semisweet wines and wine materials in the coordinates of the principal components PC1 b PC2; в – presentation of emission spectra of semisweet wines and wine materials in the coordinates of the principal components PC1 b PC3

винодельческой продукции, приведена ниже в порядке убывания информативной значимости вида спектра:

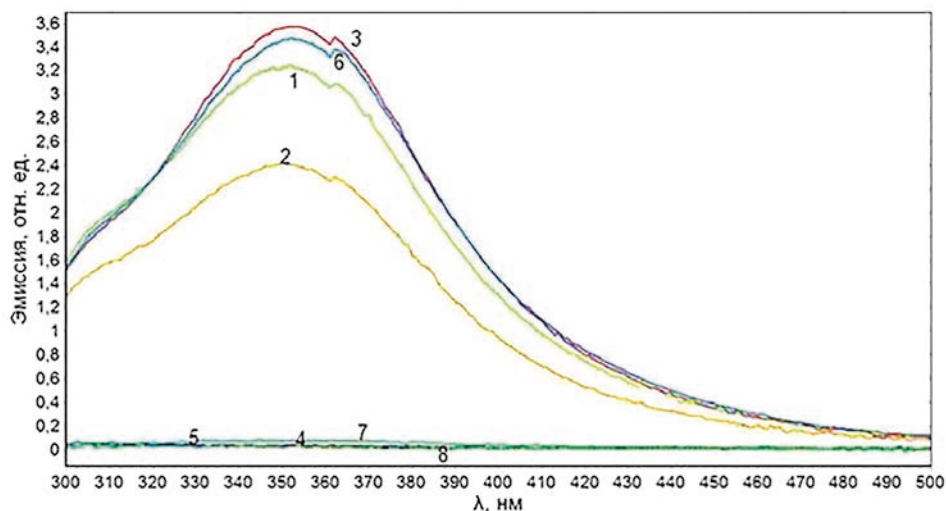


Рис. 8. Сравнение спектров эмиссии подлинных вин Шардоне и фальсификатов (предоставлены Росалкогольрегулированием), разбавление в 10 раз, длина волны возбуждения 272 нм: 1 – образец № 18; 2 – образец № 17; 3 – образец № 19; 4 – фальсификат № 21; 5 – фальсификат № 15; 6 – образец № 20; 7 – фальсификат № 17; 8 – фальсификат № 23

Fig. 8. Comparison of emission spectra of authentic Chardonnay wines and falsifiers (provided by Federal Service for Alcohol Market Regulation), dilution 10 times, excitation wavelength 272 nm: 1 – sample No. 18; 2 – sample number 17; 3 – sample number 19; 4 – falsification number 21; 5 – falsification number 15; 6 – sample number 20; 7 – falsification number 17; 8 – falsification number 23

- спектр эмиссии, измеренный для разбавленной в 10 раз пробы анализируемого образца, при длине волны возбуждения 272 нм;
- спектр рассеяния, измеренный для разбавленной в 10 раз пробы анализируемого образца;
- спектр синхронного сканирования, измеренный для разбавленной в 10 раз пробы анализируемого образца;
- спектр оптической плотности, измеренный для разбавленной в 10 или 50 раз пробы анализируемого образца, в диапазоне длин волн возбуждения от 230 до 500 нм;
- спектр рассеяния, измеренный для неразбавленной пробы анализируемого образца;
- спектр оптической плотности, измеренный для неразбавленной пробы анализируемого образца, в ближнем ИК-диапазоне от 800 до 1100 нм;
- спектр эмиссии, измеренный для разбавленной в 10 раз пробы анализируемого образца, длина волны возбуждения 229 нм.

Наглядный пример, по которому можно провести визуальное сравнение, приведен на рис. 8 для спектров эмиссии образцов белых вин, а также фальсификатов, измеренных на длине волны возбуждения 272 нм.

Из рис. 8 видно, что интенсивность флуоресценции подлинных образцов проб винодельческой продукции значительно отличается от интенсивности флуоресценции образцов фальсификатов, для которых флуоресценция практически отсутствует. Данные приведенные на рис. 8 получены при работе с набором образцов, отличным от того, кото-

рый был использован при отработке методики построения спектральных портретов.

Выводы

Приведенные результаты показывают возможность подхода, основанного на использовании спектральных портретов, состоящих из фрагментов оптических спектров различного происхождения, для решения задач по распознаванию вин и виноматериалов. Для исследованных вин, наиболее информативными оказались спектры синхронного сканирования и эмиссии флуоресценции. Они позволили устанавливать воспроизводимые различия между разными марками вин, приготовленными из одного сорта винограда, даже выпущенными на одном предприятии, и между винами одной марки, но изготовленными из винограда урожая разных лет. Используя эти спектры, оказалось возможным провести правильную идентификацию семи зашифрованных образцов сухих и полусладких вин. Для установления различий между разными полусладкими винами оказались полезными спектры рассеяния.

Основываясь на данных результатах, были разработаны методические рекомендации по идентификации образцов винодельческой продукции с помощью спектров абсорбции, флуоресценции и рассеяния. Кроме того, была разработана «Методика измерений спектров абсорбции, флуоресценции и рассеяния света в образцах винодельческой продукции» № 13/17.11.14 (свидетельство об аттестации методики измерений № 13/17.11.14-01.00276-2014).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокоточных измерительных технологий в области фотоники (скр.vniiofi.ru), созданного на базе ФГУП «ВНИИОФИ» и поддержанного Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения №14.595.21.0003 от 28.08.2017г. (уникальный идентификатор RFMEFI59517X0003).

Acknowledgements

The work was carried out using the equipment of the Center for the collective use of high-precision measuring technologies in the field of photonics (скр.vniiofi.ru), created on the basis of FSUE VNIIOFI and supported by the Ministry of Education and Science of Russia in the framework of the implementation of agreement No. 14.595.21.0003 of August 28, 2017 (the unique identifier RFMEFI59517X0003).

ЛИТЕРАТУРА

1. Compendium of International Methods of analysis of Wines and Musts. Vol. 1-2, 2014 Edition. [Электронный ресурс]: <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis/compendium-of-international-methods-of-analysis-of-wines-and-musts-2-vol> (дата обращения 12 апреля 2018 г.).
2. Якуба Ю.Ф., Темердашев З.А. Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 288-301
3. Investigation of variety, typicality and vintage of French and German wines using front-face fluorescence spectroscopy / E. Dufour [et al.] // *Analytica chimica acta*. 2006. V. 563, P. 292-299.
4. Possibilities of using fluorescence in wine research / S. Gebala [et al.] // *Polosh Journal of food and nutrition science*. 2007. V.57, № 3. P. 363-366.
5. Characterization and classification of distilled drinks using total luminescence and Synchronous Fluorescence Spectroscopy / J. Tothova [et al.] // *Acta chimica slovacica*. 2008. V. 16 №1. P. 265-275.
6. Classification of brandies and wine distillates using front face fluorescence spectroscopy / J. Sadecka [et al.] // *Food Chemistry*. 2009. V. 117. P. 491-498.
7. Total luminescence spectroscopy for differentiating between brandy and wine distillate / J. Tothova [et al.] // *Chez Journal of food science*. 2009. V.27, № 6. P. 425-432
8. Modeling excitation–emission fluorescence matrices with pattern recognition algorithms for classification of Argentine white wines according grape variety / S. Azcarateia [et al.] // *Food Chemistry*. 2015, V.184. P. 214-219.
9. Mousdis G., F. Mellou F. Fluorescence Spectroscopy // *Food Authentication: Management, Analysis, and Regulation*. Wiley. 2017. P. 298 – 324.
10. Feasibility of UV–VIS–Fluorescence spectroscopy combined with pattern recognition techniques to authenticate a new category of plant food supplements / R. Boggia [et al.] // *J. Food Sci Technol*. 2017. V. 54, № 8. P. 2422-2432.
11. Chemometric classification of Chinese lager beers according to manufacturer based on data fusion of fluorescence, UV and visible spectroscopies / J. Tan [et al.] // *Food Chemistry*. 2015. V. 184. P. 30-36.

12. Data fusion of fluorescence and UV spectroscopies improves the detection of cocoa butter adulteration / A. Dankowska // *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 2017. V. 118. P. 1600268.
13. Synchronous fluorescence spectroscopy for differentiating between brandies and wine distillates / L. Pis [et al.] // *Acta Chimica Slovaca*. 2011. V. 4, № 1. P. 47-58.
14. Ultraviolet-visible spectroscopy and pattern-recognition models for differentiation and classification of wines / M. Urbano [et al.] // *Food Chemistry*. 2006. V. 9, № 1. P. 167-175
15. ГОСТ 31670-2012. Водки и водки особые. Спектрально-люминесцентный метод идентификации спирта., Москва, Стандартинформ, 2012. 8 с.

REFERENCES

1. Compendium of International Methods of analysis of Wines and Musts, vol. 1-2 (2014). Available at <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis/compendium-of-international-methods-of-analysis-of-wines-and-musts-2-vol> (Accessed 12 April 2018).
2. Yakuba Yu., Temerdashev Z. [Chromatography methods in the analysis and identification of grape wines]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 288-301 doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.013 (in Russian).
3. Dufour E., Letort A., Laguet A., Lebecque A., Serra J.N. Investigation of variety, typicality and vintage of French and German wines using front-face fluorescence spectroscopy. *Analytica chimica acta*, 2006, vol. 563, pp. 292-299. doi:10.1016/j.aca.2005.11.005
4. Gebala S., Przybyłowski P. Possibilities of using fluorescence in wine research. *Polosh Journal of food and nutrition science*, 2007, vol. 57, no. 3, pp. 363-366. doi:10.1016/j.aca.2005.11.005
5. Tothova J., Ziak L., Sadecka J. Characterization and classification of distilled drinks using total luminescence and Synchronous Fluorescence Spectroscopy. *Acta chimica slovacica*, 2008, vol. 1, no. 1, pp. 265-275.
6. Sadecka J., Tothova J., Majek P. Classification of brandies and wine distillates using front face fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*, 2009, vol. 117, pp. 491-498. doi:10.1016/j.foodchem.2009.04.053
7. Tothova J., Sadecka J., Majek P. Total luminescence spectroscopy for differentiating between brandy and wine distillate. *Chez Journal of food science*, 2009, vol. 27, no. 6, pp. 425-432
8. Azcarateia S., Araújo Gomes A., Alcaraz R, de Araújo M., Camiña J., Goicoechea C. Modeling excitation–emission fluorescence matrices with pattern recognition algorithms for classification of Argentine white wines according grape variety. *Food Chemistry*, 2015, pp. 214-219. doi:10.1016/j.foodchem.2015.03.081
9. Mousdis G. and Mellou F. Fluorescence Spectroscopy. In book: *Food Authentication: Management, Analysis, and Regulation*. Wiley, 2017, pp. 298-324.
10. Boggia R., Turrini F., Anselmo M., Zunin., Donno D., Beccaro G. Feasibility of UV–VIS–Fluorescence spectroscopy combined with pattern recognition techniques to authenticate a new category of plant food supplements. *J. Food Sci Technol.*, 2017, vol. 54, no 8, pp. 2422–2432. DOI 10.1007/s13197-017-2684-7
11. Tan J., Li R., Jiang Z.T. Chemometric classification of Chinese lager beers according to manufacturer based on data fusion of fluorescence, UV and visible spectroscopies. *Food Chemistry*, 2015, vol. 184, pp. 30–36. doi:10.1016/j.foodchem.2015.03.085
12. Dankowska A. Data fusion of fluorescence and UV spectroscopies improves the detection of cocoa butter adulteration.

Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2017, vol. 119, pp. 1600268. DOI: 10.1002/ejlt.201600268

13. Majek P., Sadecka J., Pis L. Synchronous fluorescence spectroscopy for differentiating between brandies and wine distillates. *Acta Chimica Slovaca*, 2011, vol. 4, no. 1, pp. 47-58.

14. Urbano M., Luque de Castro M., Perez P., Garcia-Olmo J., Gomez-Nieto M. Ultraviolet-visible spectroscopy and pattern-recognition models for differentiation and classification of

wines. *Food Chemistry*, 2006, vol. 97, iss. 1, pp. 167-175. doi:10.1016/j.foodchem.2005.05.001

15. GOST 31670-2012. *MEZHGOSUDARSTVENNYI STANDART VODKI I VODKI OSOBYE Spektral'no-lyuminescentnyi metod identifikacii spirta* [State Standard 31670-2012. Vodkas and special vodkas. Spectral-luminescent method of identification ethanol]. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 8 p. (in Russian).