

УДК 535.243+663.2

Применение многопараметрического анализа широкополосных спектров пропускания для идентификации вин с географическим наименованием происхождения

Ходасевич М.А.¹, Скорбанова Е.А.², Обадэ Л.И.², Дегтярь Н.Ф.², Камбур Е.И.², Роговая М.В.¹

¹Институт физики НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь

²Научно-практический институт плодоводства, виноградарства и пищевых технологий АН Молдовы,
ул. Виерул, 59, 2070, муниц. Кишинев, п.г.т. Кодру, Молдова

Поступила 16.03.2016

Принята к печати 26.04.2016

Проведено моделирование физико-химических характеристик молодых некупажированных сортовых молдавских вин урожая 2014 г. с помощью проекции на латентные структуры спектров пропускания в диапазоне 220–2500 нм. Достигнутая погрешность регрессионного определения параметров является приемлемой для целей практического применения (от 5 % для спиртуозности до 30 % для содержания винной кислоты в красных винах). Показана возможность решения задачи подтверждения общности географического наименования вин (*IGP – Indication Géographique Protégée*) с помощью проведения многопараметрического анализа широкополосных спектров пропускания.

Ключевые слова: многопараметрический анализ, спектр пропускания, проекция на латентные структуры, защищенное географическое наименование вин.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-104-113

Адрес для переписки:

Ходасевич М.А.
Институт физики НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Address for correspondence:

Khodasevich M.
Institute of Physics of the National Academy of Science of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, 220072, Minsk Belarus
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Для цитирования:

Ходасевич М.А., Скорбанова Е.А., Обадэ Л.И., Дегтярь Н.Ф., Камбур Е.И., Роговая М.В.
Применение многопараметрического анализа широкополосных спектров пропускания для идентификации вин с географическим наименованием происхождения.
Приборы и методы измерений.
2016. – Т. 7, № 1. – С. 104–113.
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-104-113

For citation:

Khodasevich M., Scorbanov E., Obade L., Degtyar N., Cambur E., Rogovaya M.
[Application of multivariate analysis of transmission spectra to identify wines with protected geographical indication (IGP)].
Pribory i metody izmerenij [Devices and Methods of Measurements].
2016, vol. 7, no. 1, pp. 104–113 (in Russian).
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-104-113

Введение

Вино является важным продуктом, играющим большую роль в экономике стран-производителей. Коммерческая ценность вина определяется не только его химическими [1] и органолептическими характеристиками, но и географическим наименованием. Успешное применение принятых схем классификации в соответствии с географическим происхождением существенно повышает цену продуктов, ассоциирующихся с определенной страной или регионом и имеющих устойчивую репутацию [2]. А определение содержания таких элементов, как As, Cd, Cr, Hg и Pb, важно с точки зрения их потенциальной опасности для здоровья человека [3].

По величине концентрации в вине все элементы можно условно разделить на основные (Ca, K, Na, Mg – от 10 до 1000 мг/л), неосновные (Al, Fe, Cu, Mn, Rb, Sr и Zn – от 100 мкг/л до 10 мг/л) и следовые (Ba, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb и V – от 0,1 мкг/л до 1 мг/л в зависимости от сорта вина) [4].

Вина установленного географического наименования характеризуются определенным элементным составом, для определения которого могут использоваться следующие методы: атомная абсорбционная спектроскопия с источниками непрерывного спектра, атомно-эмиссионная спектроскопия с возбуждением лазерным излучением, индуктивно-связанной плазмой или пламенем, спектроскопия комбинационного рассеяния света, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, высокоэффективная хроматография без/с масс-спектрометрией и др. При этом в качестве определяемого классификационного набора элементов могут использоваться как наиболее полный набор [1], так и небольшое количество следовых элементов [5].

Одна из частных задач проведения классификации вина – доказательство правильности выбора границ региона для установления географического наименования вина. Решение этой задачи актуально для винодельческой промышленности Республики Молдова. В качестве испытуемых образцов были выбраны молодые сортовые вина урожая 2014 г. Отсутствие выдержки и купажирования требуется для устранения влияния экзогенных источников, связанных с особенностями технологического процесса, на состав химических элементов и характеристики вина. При исследованиях молодых сортовых вин практически единственным путем попадания химических элементов в вино яв-

ляются эндогенные источники, при этом состав винограда определяется в первую очередь почвами, на которых произрастают виноградники [4]. Объем выборки вин составлял 38 образцов (21 красное и 17 белых) *Chardonnay*, *Sauvignon*, *Cabernet Sauvignon* и *Merlot* производителей ассоциации вин IGP на юге республики «*Valul lui Traian*».

Физико-химические параметры выборки вин

Для создания массива данных, характеризующих физико-химический состав вин, были произведены перечисленные ниже анализы. Содержание металлов K, Na, Ca и Mg определялось на атомно-абсорбционном спектрофотометре *VARIO6*. Концентрации глицерина и 2,3-бутиленгликоля измерялись с помощью газо-жидкостного хроматографа HP 4890D с пламенно-ионизационным детектором. Наличие нелетучих органических кислот (щавелевой, винной, яблочной, лимонной, молочной и янтарной) определяли с использованием системы капиллярного электрофореза Капель 105М. Электропроводность и концентрацию общих растворимых солей измеряли на кондуктометре *Metler-Toledo*, содержание золы и общих фенолов – по методикам, рекомендованным *O.I.V.* (*International Organisation of Vine and Wine*).

Для определения качества выборки вин массив измеренных физико-химических характеристик был проанализирован с помощью метода главных компонент [6].

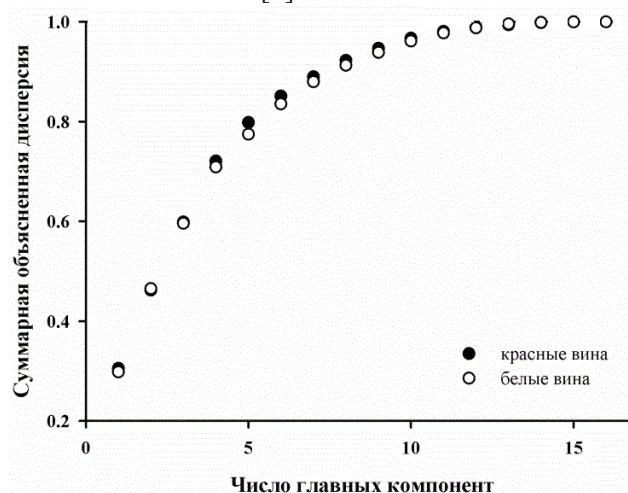


Рисунок 1 – Суммарная объясненная дисперсия в наборе физико-химических параметров красных и белых вин, обработанном методом главных компонент

Figure 1 – The total explained variance in the set of physical and chemical parameters of red and white wines, processed by principal component analysis

На рисунке 1 представлена суммарная объясненная дисперсия в зависимости от числа главных компонент. Несмотря на сравнительно малое количество образцов, видно, что значимый вклад в дисперсию вносят около 10 параметров, описывающих разнообразие исследуемой выборки.

Калибровка спектрофотометра Shimadzu 3101

Для проведения измерений спектров пропускания образцов молдавских вин использовался спектрофотометр Shimadzu 3101 (спектральный диапазон 190–3200 нм). Калибровка спектрофотометра была проведена в УФ- и видимом диапазонах с помощью эталонного фильтра из дидимиума. Показано, что погрешность по длине волны не превышает 0,2 нм, а амплитудная погрешность спектрофотометра не превышает 1,1 %.

Для калибровки спектрофотометра в ИК-диапазоне был использован толуол, измеренный спектр оптической плотности которого приведен на рисунке 2. Сравнение измеренных и литературных данных [7] показало, что в спектральной области 1,0–2,5 мкм (10000–4000 см⁻¹) погрешность определения величины длины волны не превышает 3 см⁻¹ (0,3 нм) вблизи 1 мкм и 4 см⁻¹ (1,6 нм) вблизи 2 мкм.

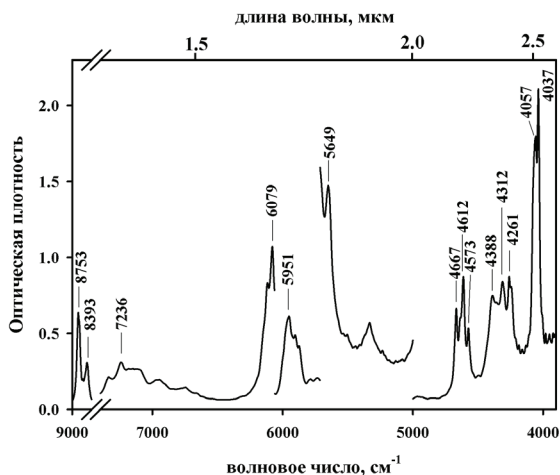


Рисунок 2 – Оптическая плотность толуола, зарегистрированная на спектрофотометре Shimadzu 3101

Figure 2 – The optical density of toluene recorded with spectrophotometer Shimadzu 3101

Методика измерения спектров пропускания вин

На основе зарегистрированных обзорных (190–2600 нм) спектров пропускания типичных образцов молдавских красного и белого вин пред-

ложена следующая методика измерения спектров исследуемых вин.

Спектральный диапазон, в котором пропускание красного вина отлично от 0 (290–2500 нм), разделяется на три поддиапазона: первый – от 290 до 620 нм, второй – от 620 до 1320 нм, третий – от 1320 до 2500 нм. В первом и третьем поддиапазонах используется кварцевая кювета толщиной 1 мм, во втором – 10 мм. Ширина щели и шаг сканирования в первом и втором поддиапазонах 1 нм и 0,5 нм, в третьем – 2 нм и 1 нм.

Спектральный диапазон, в котором пропускание белого вина отлично от 0 (220–2500 нм), разделяется также на три поддиапазона: первый – от 220 до 380 нм, второй – от 380 до 1320 нм, третий – от 1320 до 2500 нм. Остальные параметры аналогичны случаю красного вина.

В соответствии с изложенной методикой были зарегистрированы спектры пропускания 38 отобранных образцов проб молдавских вин урожая 2014 г. В каждом спектральном диапазоне данные были сглажены фильтром Савицкого–Голея полиномом 3-й степени по 9 точкам, потом «сшиты» вместе с удалением повторяющихся спектральных точек на коротковолновом краю поддиапазонов. Каждый исследуемый образец характеризуется 3241 спектральным отсчетом или переменной, т.е. может быть представлен уникальной точкой в 3241-мерном пространстве. Для выявления информации, содержащейся в двух массивах спектральной информации размерами 17-на-3241 (белые вина) и 21-на-3421 (красные вина), будут применены такие методы многопараметрического анализа, как проекция на латентные структуры [8] и метод главных компонент [6]. Ранее эти методы использовались нами для определения оригинальности выдержанных винных дистиллятов и идентификации дивинов [9, 10].

Применение проекции на латентные структуры к спектрам пропускания для определения физико-химических параметров вин

Проекция на латентные структуры (PLS – projection latent structures) [8] – билинейный статистический метод, одновременно проецирующий предикторы (матрица спектров пропускания) и отклик (столбец – искомый физический или химический параметр) в новое маломерное пространство латентных переменных. Для правильного построения модели предикторы и от-

клики должны быть разделены на достаточно репрезентативные обучающую и проверочную выборки. По обучающей выборке строится модель, а проверочная используется для определения погрешностей модели. *PLS* регрессия показывает хорошие результаты в случае, когда матрица предикторов мультиколлинеарна (результаты измерений на разных длинах волн коррелируют друг с другом) и количество образцов значительно уступает количеству спектральных отсчетов.

Проиллюстрируем полученные с помощью *PLS* результаты на примере определения содержания фенольных соединений. 16 образцов красных вин были отобраны в обучающую выборку и 4 – в проверочную. Образцы как в обучающей, так и в проверочной выборках должны характеризоваться значениями параметра, достаточно равномерно распределенными по всему диапазону его изменений. Кроме того, при возможности следует избегать образцов с повторяющимися значениями параметра, особенно в обучающей выборке. После разделения образцов на обучающую и проверочную выборки по графику зависимости коэффициента R^2 от количества латентных структур определяется их оптимальное число.

$$\text{Здесь } R^2 = 1 - \frac{\sum (y - y_{\text{fitted}})^2}{\sum (y - \bar{y})^2} \text{ применяется в}$$

пакете *MatLab* и характеризует качество регрессии, y и \bar{y} – измеренный параметр и его среднее по выборке значение, y_{fitted} – предсказанная с помощью проекции величина параметра. Коэффициент R^2 является разностью 1 и обычно используемого корреляционного коэффициента Пирсона [11]. Поэтому хорошая корреляция, характеризующаяся близостью коэффициента корреляции к 1, будет наблюдаться при малых значениях коэффициента R^2 . В обучающей выборке с увеличением числа латентных структур коэффициент R^2 монотонно уменьшается. Для проверочной выборки при переопределении модели R^2 будет расти. Поэтому оптимальное количество латентных структур следует выбирать близким к перегибу зависимости R^2 для проверочной выборки. На рисунке 3 показаны зависимости R^2 для обучающей и проверочной выборок при определении корреляционной зависимости содержания фенольных соединений в исследуемых красных винах и их спектров пропускания.

В рассматриваемом случае производить моделирование следует с помощью 6 латентных

структур. Традиционным представлением результатов моделирования с помощью *PLS* является график зависимости предсказанной величины параметра от измеренного значения для обеих выборок одновременно.

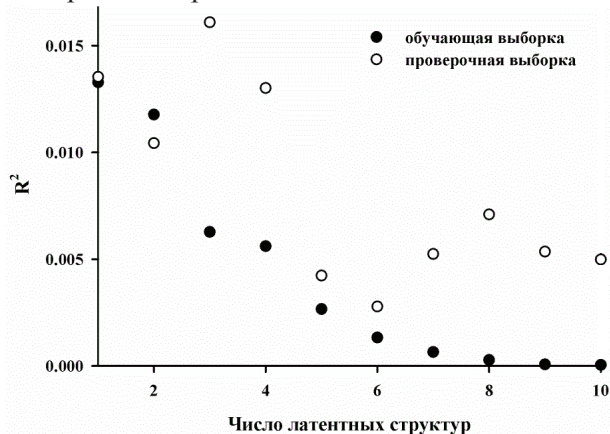


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента R^2 от количества латентных структур для обучающей и проверочной выборок при регрессионном определении содержания фенольных соединений по спектрам пропускания

Figure 3 – Dependence of the factor R^2 on the number of latent structures for learning and test set for regression determining the content of phenolic compounds on the transmission spectra

С точки зрения определения точности моделирования более информативным является зависимость относительной ошибки предсказанных величин параметра для всех исследуемых образцов. Оба графика для содержания фенольных соединений в красных винах представлены на рисунке 4.

Видно, что содержание фенольных соединений в красных винах по измеренным спектрам пропускания можно определить с точностью не хуже 9 %. Следует обратить внимание на образцы с одинаковым показателем, которые ухудшают качество регрессионного определения характеристик исследуемых объектов.

Проведенное аналогичным образом моделирование остальных физико-химических характеристик (см. таблицу) показало, что для целей практического применения погрешность регрессионного определения параметров вин с помощью спектроскопии УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра является приемлемой.

Также можно сделать вывод о влиянии размера и качества выборки вин на погрешность регрессионного определения параметров.

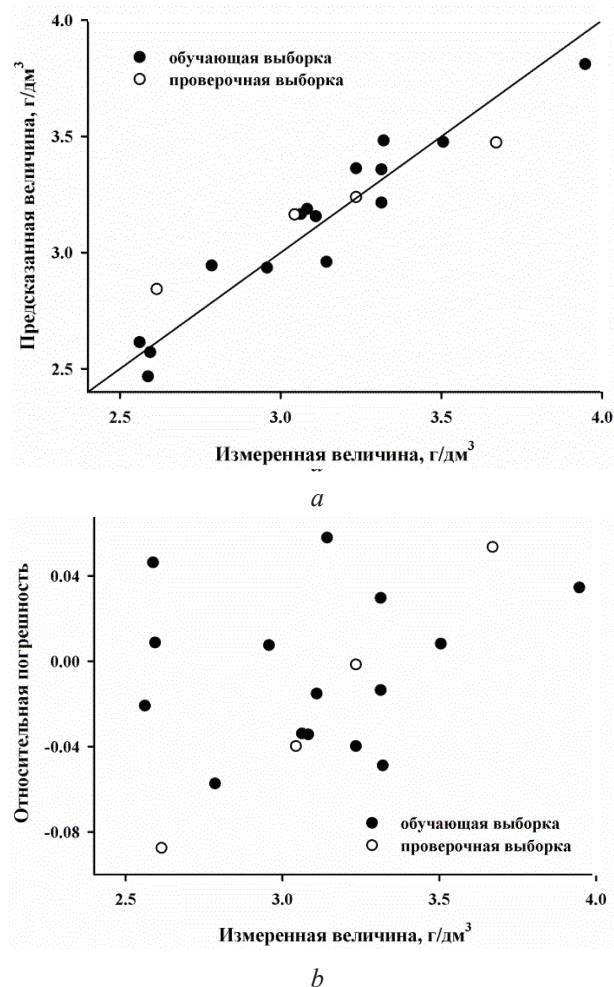


Рисунок 4 – Зависимости предсказанной величины содержания фенольных соединений в красных винах (а) и относительной ошибки предсказанной величины (б) от измеренного значения параметра

Figure 4 – Dependencies of the predicted quantities of phenolic compounds in red wine (a) and the relative error of the predicted value (b) on the measured value of the parameter

Наилучший результат получен для спиртуозности с помощью наиболее представительной и качественной выборки (достаточно равномерное распределение по всему диапазону изменения параметра и минимум повторяющихся значений). Меньшее количество неповторяющихся значений физико-химических параметров приводит к увеличению погрешности вплоть до полной невозможности построения содержательных моделей для концентрации кислот.

Общее число параметров, количественные значения которых можно определить с помощью *PLS* по спектрам пропускания, составляет 11–13. Эти величины совпадают с первоначальными

оценками, полученными по зависимости суммарной объясненной дисперсии матриц физико-химических показателей красных и белых молдавских вин. Привлекает внимание ожидаемое совпадение результатов моделирования содержания общих растворимых солей и кондуктивности вин. Это обусловлено тем, что процесс проводимости растворов определяется движением ионов всех содержащихся в растворе солей. Поэтому, хотя вина и характеризуются обоими указанными параметрами, следует измерять лишь один из них.

На основе анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что прямое или регрессионное нахождение концентраций основных элементов и еще нескольких указанных в таблице параметров недостаточно для определения географического наименования исследуемых вин. Однако в зарегистрированных спектрах пропускания содержится гораздо больше информации, чем было использовано для построения регрессионных моделей, описывающих перечисленные параметры. Поэтому к этим спектрам можно применить другой метод многопараметрического анализа – метод главных компонент [6].

Применение метода главных компонент к спектрам пропускания для определения географического наименования вин

Метод главных компонент – широко используемый метод анализа многопараметрических данных, предназначенный не только для исследовательского анализа больших массивов информации, но и для поиска выбросов, понижения размерности (ранга) данных, графического (маломерного) представления разделения данных на кластеры, проведения классификации и регрессии. Применим метод главных компонент к центрированным матрицам зарегистрированных спектров пропускания красных и белых вин. Кластеризация образов в маломерном пространстве главных компонент позволит утверждать, что вина, произведенные в рассматриваемой географической области, обладают сходными характеристиками, а наличие выбросов укажет образцы, для которых географическое наименование неприменимо.

По зависимости суммарной объясненной дисперсии от количества главных компонент можно сделать вывод о достаточности трехмерного пространства (99,2 % суммарной дисперсии для красных вин и 95,7 % для белых) для реше-

ния поставленной задачи. На рисунке 5 представлены графики счетов выборки красных вин, на которых указаны номера образцов.

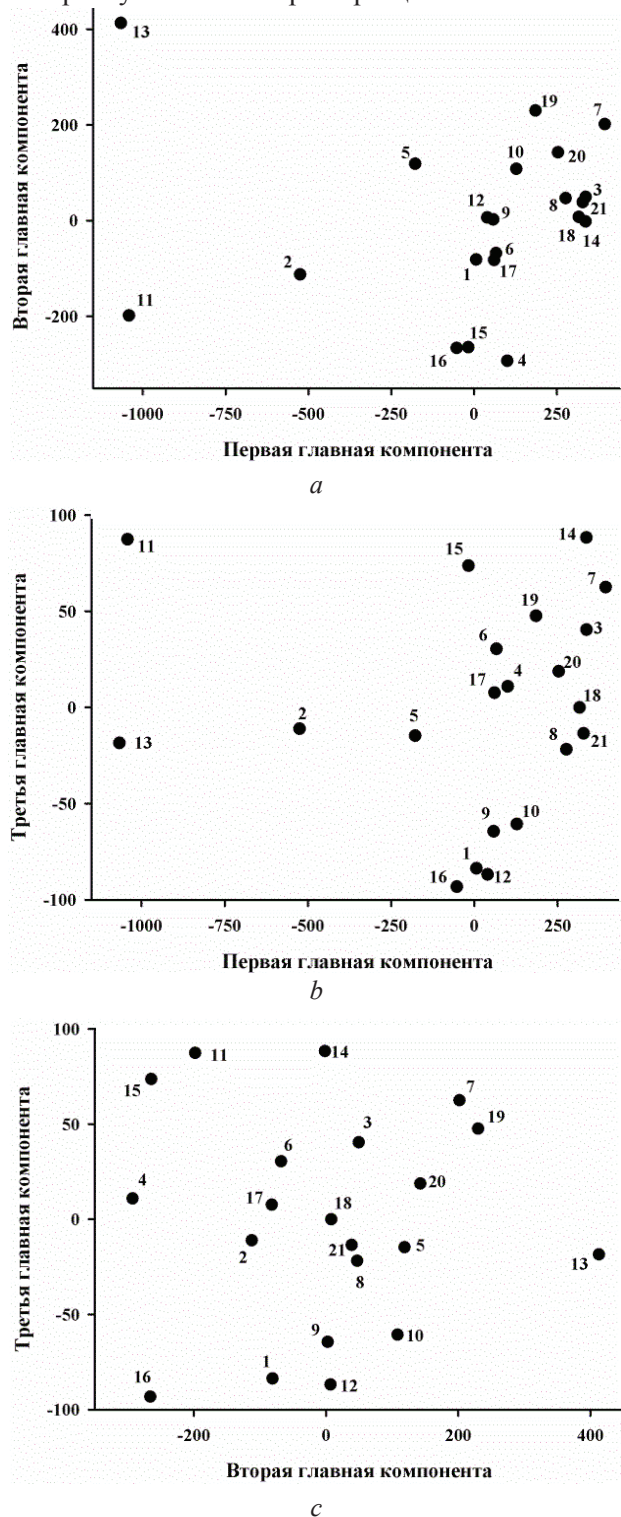


Рисунок 5 – Двумерные графики счетов в первые три главные компоненты спектров пропускания красных вин

Figure 5 – Two-dimensional plots of counts in the first three principal components of the transmission spectra of red wines

Видно, что на всех трех графиках лишь один образец номер 13 отстоит достаточно далеко от центра кластера всех образцов и является выбросом. Это означает, что характеристики этого образца существенно отличаются от остальных рассмотренных. При анализе спектров белых вин образцы 23 и 36 значительно отличаются только по двум главным компонентам из трех, вносящих значительный вклад в объясненную дисперсию данных. Следовательно, все исследованные образцы белых вин являются однородными по своим спектральным характеристикам, а из красных вин выделяется образец номер 13. Таким образом, имеется обоснованное сомнение в возможности географического наименования образца вина номер 13. Анализ спектров нагрузок в главные компоненты показал, что спектральный диапазон 1400–2500 нм не вносит существенный вклад в первые главные компоненты, следовательно, при проведении дальнейших исследований диапазон измерений можно сузить.

Заключение

Регрессионным методом проекции на латентные структуры определены основные физико-химические параметры вин по их спектрам пропускания; показана возможность решения задачи подтверждения общности географического наименования вин с помощью проведения многопараметрического анализа широкополосных спектров пропускания репрезентативной выборки образцов из выделенного региона.

В дальнейшем в связи с необходимостью проведения экспрессных измерений характеристик молодых некупажированных вин непосредственно в местах производства планируется модификация описанной методики с целью замены стационарного лабораторного спектроскопического оборудования на компактные приборы низкого ценового диапазона, оценка точности кластеризации образцов вин многопараметрическими методами по суженным спектральным интервалам.

Существенная часть результатов, изложенных в данной работе, получена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф15МЛД-008.

Таблица
Относительная погрешность регрессионного определения физико-химических показателей исследуемых вин по их спектрам пропускания, %

	Красные вина	Белые вина
Спиртуозность	5	6
К	12	10
Na	18	14
Ca	11	14
Mg	10	7
Щавелевая кислота	–	–
Винная кислота	30	15
Яблочная кислота	–	17
Лимонная кислота	–	–
Янтарная кислота	–	–
Молочная кислота	–	–
2-3 бутиленгликоль	14	12
Глицерин	20	21
Зола	–	16
Фенольные соединения	9	14
Общие растворимые соли	12	13
Кондуктивность	12	13

Table
The relative error of the regression determination of physical-chemical parameters of the studied wines through transmission spectra, %

	Red wines	White wines
Alcoghol strenth	5	6
K	12	10
Na	18	14
Ca	11	14
Mg	10	7
Oxalic acid	–	–
Tartaric acid	30	15
Malic acid	–	17
Citric acid	–	–
Succinic acid	–	–
Lactic acid	–	–
2-3 butylenglycol	14	12
Glycerol	20	21
Ash	–	16
Phenol compounds	9	14
Total soluble salts	12	13
Conductivity	12	13

Список использованных источников

1. Classification of monovarietal Argentinean white wines by their elemental profile / Silvana M. Azcarate [et al.] // *Food Control*. – 2015. – Vol. 57. – P. 268–274.
2. Drivelos, S. A. Multi-element and multi-isotope ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union / S.A. Drivelos, C.A. Georgiou // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 40. – P. 38–51.
3. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES / R. Lara [et al.] // *Food and Chemical Toxicology*. – 2005. – Vol. 43. – P. 293–297.
4. Pohl, P. What do metals tell us about wine? / P. Pohl // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 26. – P. 941–949.
5. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS / W. Boschetti [et al.] // *Talanta*. – 2013. – Vol. 111. – P. 147–155.
6. Esbensen, K.H. Principal Component Analysis: Concept, Geometrical Interpretation, Mathematical Background, Algorithms, History, Practice / K.H. Esbensen, P. Geladi // *Comprehensive Chemometrics* – 2009. – Vol. 2. – P. 211–226.
7. Iwamoto, R. Near-Infrared Spectroscopy as a Useful Tool for Analysis in Solution in Common Organic Solvents / R. Iwamoto // *Applied Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 63. – P. 354–362.
8. Abdi, H. Partial least square regression, projection on latent structure regression, PLS-Regression / H. Abdi // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*. – 2010. – Vol. 2. – P. 97–106.
9. Роговая, М.В. A Principal Component Analysis of Transmission Spectra of Wine Distillates / М.В. Роговая, Г.В. Сеницын, М.А. Ходасевич // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т. 117, № 5. – P. 865–869.
10. Определение оригинальности выдержанных винных дистиллятов с помощью хемометрической обработки их оптических спектров пропускания / Н.Ф. Дегтярь [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук*. – 2014. – № 3. – С. 113–117.
11. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. – М. : Высшая школа, 2004. – 479 с.

Application of multivariate analysis of transmission spectra to identify wines with protected geographical indication (IGP)

Khodasevich M.¹, Scorbanov E.², Obade L.², Degtyar N.², Cambur E.², Rogovaya M.¹

¹*Institute of Physics of the National Academy of Science of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, 220072, Minsk Belarus*

²*Scientific and Practical Institute of Horticulture, Viticulture and Food Technologies Academy of Science of Moldova,
Kishinev, Moldova*

Received 16.03.2016

Accepted for publication 26.04.2016

Abstract. The simulation is carried out of physical and chemical characteristics of the unblended varietal young Moldovan wine harvested in 2014 by the projection to latent structures of the transmission spectra in the range of 220–2500 nm. The achieved accuracy of the regression determining the parameters is appropriate for practical application purposes (from 5 % for alcohol strength to 30 % for tartaric acid content in red wines). The possibility is shown of solving the problem of verification of the protected geographical indication of wines (IGP – Indication Géographique Protégée) by the multivariate analysis of broadband transmission spectra.

Keywords: multivariate analysis, transmission spectrum, projection latent structures, protected geographical indication of wines.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-104-113

Acknowledgements

A substantial part of the results presented in this paper was obtained in the framework of the project № F15MLD-008 of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research.

Адрес для переписки:

Ходасевич М.А.
Институт физики НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Address for correspondence:

Khodasevich M.
Institute of Physics of the National Academy of Science of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, 220072, Minsk Belarus
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Для цитирования:

Ходасевич М.А., Скорбанова Е.А., Обадэ Л.И., Дегтярь Н.Ф., Камбур Е.И., Роговая М.В.
Применение многопараметрического анализа широкополосных спектров пропускания для идентификации вин с географическим наименованием происхождения.
Приборы и методы измерений.
2016. – Т. 7, № 1. – С. 104–113.
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-104-113

For citation:

Khodasevich M., Scorbanov E., Obade L., Degtyar N., Cambur E., Rogovaya M.
[Application of multivariate analysis of transmission spectra to identify wines with protected geographical indication (IGP)].
Pribory i metody izmerenij [Devices and Methods of Measurements].
2016, vol. 7, no. 1, pp. 104–113 (in Russian).
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-104-113

References

1. Silvana M. Azcarate, Luis D. Martinez, Mariane-la Savio, Jose M. Camina, Raúl A. Gil. Classification of monovarietal Argentinean white wines by their elemental profile. *Food Control*, 2015, vol. 57, pp. 268–274.
2. Drivelos S.A., Georgiou C. A. Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, vol. 40, pp. 38–51.
3. Lara R., Cerutti, S., Salonia, J. A., Olsina, R. A., & Martinez, L. D. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, vol. 43, pp. 293–297.
4. Pohl P. What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, vol. 26, pp. 941–949.
5. Boschetti Wiliam, Rampazzo Roger T., Dessuy Morgana B., Vale Maria Goreti R., Rios Alessandro de Oliveira, Hertz Plinho, Manfroi Vitor, Celso Paulo G., Ferrão Marco F. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS. *Talanta*, 2013, vol. 111, pp. 147–155.
6. Esbensen K.H., Geladi P. Principal Component Analysis: Concept, Geometrical Interpretation, Mathematical Background, Algorithms, History, Practice. *Comprehensive Chemometrics*, 2009, vol. 2, pp. 211–226.
7. Iwamoto R. Near-Infrared Spectroscopy as a Useful Tool for Analysis in Solution in Common Organic Solvents. *Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 63, pp. 354–362.
8. Abdi H. Partial least square regression, projection on latent structure regression, PLS-Regression. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2010, vol. 2, pp. 97–106.
9. Rogovaya M.V., Sinitsyn G.V., Khodasevich M.A. A Principal Component Analysis of Transmission Spectra of Wine Distillates. *Optics and Spectroscopy*, 2014, vol. 117, no. 5, pp. 839–843.
10. Degtyar N.F., Nezalzova E.I., Rogovaya M.V., Sinitsyn G.V., Skorbanova E.A., Khodasevich M.A. [Identification of the Authenticity of Matured Wine Distillates by the Uv-, Visible and Near Ir-Spectroscopy Methods]. *Vesti NAN Belarusi, ser. fiz.-mat. nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus Physics And Mathematics Series], 2014, no. 3, pp. 113–117 (in Russian).
11. Gmurman V.E. *Teoriya veroyatnostej i matematicheskaya statistika* [Theory of Probability and Mathematical Statistics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004, 479 p.