

УДК 663.2:663.256.1

ИЗУЧЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВИННЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ С ИХ ВОЗРАСТОМ

Скорбанова Е.А., канд.техн.наук, **Незальзова Е.И.,** Гаина Б.С., д-р техн.наук,
Рында П.Д., Тампей О.В.

*Государственное учреждение Научно-практический институт плодоводства,
виноградарства и пищевых технологий
(Кишинев, Молдова)*

Реферат. Проведен корреляционный анализ линейной зависимости между отдельными компонентами состава винного дистиллята (X_i) и возрастом его выдержки (Y) при $P=95\%$ и $r \geq 0,60$. Установлено, что наиболее значимые коэффициенты парной корреляции между Y и X_i у галловой, ванилиновой, сиреневой и эллаговой кислот, сиреневого альдегида, этилацетата, ванилина, лигнина, суммы сиреневого альдегида и ванилина, интенсивности окраски ($D520 + D420$). Полученные данные могут быть использованы при построении регрессионных моделей для разработки объективного метода определения возраста выдержки винных дистиллятов.

Ключевые слова: винный дистиллят, корреляция, физико-химические параметры, возраст выдержки

Summary. The correlative analysis of dependence between the separate compounds of wine distillate's composition (X_i) and the age of its maturation (Y) on $P=95\%$ and $r \geq 0,60$ has been carried out. It was established that the most significant coefficients of pair correlation between Y and X_i at gallic, vanillic, syringic and ellagic acid, syringic aldehyde, etilacetate, vanillin, lignin, (vanillin + syringic aldehyde), color intensity ($D420 + D520$). The obtained data can be used on construction of regression models for the development of an objective method of determining of the age of wine distillates' maturation.

Key words: wine distillate, correlation, physical and chemical parameters, age of maturation

Введение. Качество винного дистиллята формируется в процессе его созревания и находится в тесной корреляции с изменениями его физико-химического состава. Установление точного возраста выдержки винных дистиллятов важно при производстве качественных коньяков и для профилактики появления контрафактной продукции.

Правильная оценка возраста выдержки винного дистиллята по физико-химическим показателям затруднена из-за того, что этот продукт является многокомпонентной системой, состоящей из летучих веществ виноградного вина и компонентов различного происхождения, извлеченных дистиллятом из древесины дуба в процессе выдержки [1].

Комплекс летучих соединений в дистилляте в большей степени зависит от исходного виноматериала и условий его перегонки. Количество же соединений, образовавшихся в винном дистилляте в процессе выдержки и определяющих его специфическую органолептику, связано с продолжительностью его контакта с древесиной дуба. В связи с этим, одним из параметров, который косвенно характеризует качество выдержанного винного дистиллята, является возраст его выдержки.

В последнее время многие исследователи пытаются решить вопрос объективной оценки этого параметра и предлагают различные варианты решений [2,3,5,6]. Тем не менее, на сегодняшний день, нет достаточно убедительных решений, которые можно было бы использовать в нормативно-технической документации для соответствующего контроля качества этого продукта. В связи с этим часто встречаются случаи подмены выдержанных винных дистиллятов более молодыми. В результате возникают споры между экономическими агентами.

Мы тоже попытались выявить подобные корреляционные зависимости на примере выдержанных винных дистиллятов, производимых в Республике Молдова. Полученные результаты позволяют построить регрессионные модели, которые могут быть взяты за основу при разработке объективного метода определения возраста выдержки винного дистиллята.

Объекты и методы исследований. Объекты исследования: выдержанные винные дистилляты разных сроков созревания и разных производителей (было исследовано 38 проб).

Летучие компоненты определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе GC HP 4890D, оснащенном пламенно-ионизационным детектором, на капиллярной колонке HP-Inowax 30mx 0,32mm x 0,25 μ m.

Продукты распада лигнина (ароматические кислоты и альдегиды) определяли на жидкостном HP 1100 și LC-20A Prominace, Shimadzu, на колонке CC 125/4 Nucleosil 100-5c 18 Nautilus. Детектор SPD-20AVUV/VIS

Оптические характеристики определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Carry 500.

Корреляционные зависимости между возрастом выдержки и физико-химическим составом винных дистиллятов выявляли с помощью математического метода анализа Statistica – 6.

Результаты и обсуждение. Для корреляционного анализа была составлена исходная матрица физико-химических параметров 38 дистиллятов в возрасте 0-27 лет.

За Y было принято значение возраста выдержки дистиллята, в качестве переменных – абсолютные значения физико-химических параметров, а также некоторые расчетные величины (X_1 - X_{30}).

Корреляционный анализ показал картину вероятной связи между возрастом выдержки винного дистиллята (Y) и его физико-химическим составом.

В табл. 1 представлены наиболее значимые коэффициенты парной корреляции между Y и X_1 - X_{30} при P=95% и $r \geq 0,60$.

Таблица 1 – Значимые коэффициенты парной корреляции возраста выдержки винного дистиллята (Y) с его физико-химическими показателями

Переменная	Физико-химический показатель	Коэффициент корреляции, r
X_5	Галловая кислота	0,901
X_{12}	Сиреневый альдегид	0,905
X_8	Ванилиновая кислота	0,802
X_2	Этилацетат	0,801
X_{11}	Ванилин	0,792
X_{10}	Сиреневая кислота	0,769
X_{16}	Эллаговая кислота	0,742
X_{17}	Ванилин + сиреневый альдегид	0,703
X_4	Лигнин	0,694
X_{28}	Интенсивность окраски ($D_{520} + D_{420}$)	0,610

Высокие коэффициенты парной корреляции возраста выдержки с галловой, сиреневой и ванилиновой кислотами, ванилином и сиреневым альдегидом закономерны, т.к. это продукты превращения лигнина, который накапливается в винном дистилляте в процессе его контакта с древесиной дуба и тоже имеет достаточно высокое значение r. Поэтому их комплексный анализ позволяет получить более точную оценку возраста выдержки и выявить фальсификацию не только на уровне подделки, но и установить факт использования в купаже коньяков винных дистиллятов, не соответствующих по срокам выдержки данной марке продукта [3,4,6].

Важной составляющей летучего комплекса винных дистиллятов являются сложные эфиры, основной компонент которых - этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат). С выдержкой происходит накопление сложных эфиров и этим можно объяснить тесную корреляционную зависимость возраста выдержки винного дистиллята с данным показателем.

Корреляционный анализ позволил также определить степень линейной зависимости между отдельными компонентами состава винного дистиллята (X_i). Такая тесная корреляционная зависимость ($r \geq 0,70$) установлена между независимыми переменными, приведенными в табл. 2.

Таблица 2 – Значимые коэффициенты парной корреляции (r) между независимыми переменными (X_i)

		X_2	X_4	X_5	X_8	X_{10}	X_{11}	X_{12}	X_{16}	X_{17}	X_{18}	X_{25}	X_{27}	X_{28}
Этилацетат	X_2	1	0,76	0,81	0,72	0,70	0,73	0,76	0,78					
Лигнин	X_4		1	0,81		0,85	0,85	0,82	0,82	0,71	0,76	0,71	0,84	0,87
Галловая кислота	X_5	0,81	0,80	1	0,80	0,80	0,80	0,90	0,80	0,80		0,70	0,70	0,73
Ванилиновая кислота	X_8	0,70	0,90	0,80	1	0,99	0,90	0,90	0,70			0,70	0,70	0,71
Сиреневая кислота	X_{10}	0,70	0,85	0,85	0,99	1	0,93	0,92	0,71			0,71		0,72
Ванилин	X_{11}	0,73	0,85	0,80	0,90	0,93	1	0,96	0,79				0,70	
Сиреневый альдегид	X_{12}	0,76	0,82	0,90	0,90	0,92	0,96	1	0,76				0,71	
Эллаговая кислота	X_{16}	0,78	0,82	0,80	0,70	0,71	0,79	0,76	1	0,83	0,81	0,86	0,88	0,89
Ванилин + сиреневый альдегид	X_{17}		0,71	0,80					0,83	1		0,72		0,72
Отношение ванилин/сиреневый альдегид	X_{18}		0,76						0,81		1			
D_{420}	X_{25}		0,71	0,70	0,70	0,71			0,86	0,72		1		
D_{520}	X_{27}		0,84	0,70	0,70		0,70	0,71	0,88				1	
Интенсивность окраски ($D_{420} + D_{520}$)	X_{28}		0,86	0,73	0,71	0,72			0,89	0,72				1

Около 30% продуктов превращения лигнина в выдержанных винных дистиллятах составляют ароматические альдегиды и соответствующие им кислоты. Поэтому вполне закономерны высокие значения коэффициентов парной корреляции между этими переменными, приведенные в табл. 2. Известно, что при выдержке винных дистиллятов абсолютное содержание как ароматических кислот так и ароматических альдегидов в них постоянно возрастает [1,4,5].

Исследование корреляционных зависимостей между отдельными физико-химическими показателями выдержанных винных дистиллятов представляет интерес с точки зрения объяснения механизма взаимодействия различных соединений в процессе контакта последнего с древесиной дуба. Так среди выявленных связей можно отметить непосредственные, легко распознаваемые, когда изменение количества одного соединения влечет за собой превращение другого или других. Примером могут служить связи лигнин – ароматические кислоты (ванилиновая и сиреневая), лигнин – ароматические альдегиды (ванилин и сиреневый) и др. Среди выявленных связей, очевидно, есть и более сложные, объяснение которых требует специальных исследований.

В табл. 3 приведены наборы переменных, имеющие значимые коэффициенты парной корреляции в порядке возрастания количества связей. Обращает на себя внимание галловая кислота (X_5). Она имеет 11 значимых связей, т.е. практически со всеми переменными с высокими коэффициентами парной корреляции с возрастом выдержки винного дистиллята (таблицы 1, 2). Лигнин (X_4), ванилиновая (X_8) и сиреневая (X_{10}) кислоты, а также ванилин (X_{11}) и сиреневый альдегид (X_{12}) также обладают достаточно большим количеством значимых связей. Показатели D_{420} (X_{25}), D_{520} (X_{27}) и интенсивность окраски (X_{28}) имеют по 6 значимых связей практически с одними и теми же переменными, этим мы обосновываем отбор только X_{28} для дальнейшего рассмотрения в качестве одного из параметров при установлении возраста выдержки винного дистиллята.

Таблица 3 – Корреляционные связи между независимыми переменными

X_i	Независимые переменные	Количество значимых связей
X_{18}	$X_4 X_{16}$	2
X_{17}	$X_4 X_5 X_{16} X_{25} X_{28}$	5
X_{25}	$X_4 X_5 X_8 X_{10} X_{16} X_{17}$	6
X_{27}	$X_4 X_5 X_8 X_{11} X_{12} X_{16}$	6
X_{28}	$X_4 X_5 X_8 X_{10} X_{16} X_{17}$	6
X_2	$X_4 X_5 X_8 X_{10} X_{11} X_{12} X_{16}$	7
X_{11}	$X_2 X_4 X_5 X_8 X_{10} X_{12} X_{16} X_{27}$	8
X_{12}	$X_2 X_4 X_5 X_8 X_{10} X_{11} X_{16} X_{27}$	8
X_{10}	$X_2 X_4 X_5 X_8 X_{11} X_{12} X_{16} X_{25} X_{27}$	9
X_4	$X_5 X_{10} X_{11} X_{12} X_{16} X_{17} X_{18} X_{25} X_{27} X_{28}$	10
X_8	$X_2 X_4 X_5 X_{10} X_{11} X_{12} X_{16} X_{25} X_{27} X_{28}$	10
X_5	$X_2 X_4 X_8 X_{10} X_{11} X_{12} X_{16} X_{17} X_{25} X_{27} X_{28}$	11
X_{16}	$X_2 X_4 X_5 X_8 X_{10} X_{11} X_{12} X_{17} X_{18} X_{25} X_{27} X_{28}$	12

Выводы. Проведенный корреляционный анализ позволил определить степень линейной зависимости между отдельными компонентами состава винного дистиллята (X_i) и возрастом его выдержки (Y) при $R=95\%$ и $r \geq 0,60$.

Установлено, что наиболее значимые коэффициенты парной корреляции между Y и X_i у галловой, ванилиновой, сиреневой и эллаговой кислот, сиреневого альдегида, этилацетата, ванилина, лигнина, суммы сиреневого альдегида и ванилина, интенсивности окраски ($D_{520} + D_{420}$). Полученные данные могут быть использованы при построении регрессионных моделей для разработки объективного метода определения возраста выдержки винных дистиллятов.

Литература

1. Скурихин, И.М. Химия коньяка и бренди/ И.М. Скурихин.- М.: Де ля Прит, 2005.- 296 с.
2. Сибиряков, А.С. Роль цветовых характеристик в оценке подлинности коньяков/ А.С.Сибиряков, Н.М.Агиев// Виноделие и виноградарство.- 2008.- №1.-С.20-21.
- 3.Соболев Э.М., Оселедцева И.В. Способ определения возраста и натуральности коньяка//Описание изобретения к патенту Российской Федерации RU 2147372 C17G01N33/14, C12G3/07.
4. Власов В.Н. Анализ качества бренди из винограда методом хромато-масспектрометрии/В.Н.Власов, Д.С.Маруженков// Виноград и вино России.-1999.- № 1.- С.28-31.
5. Гержикова В.Г.Методы контроля качества винодельческой продукции/ В.Г.Гержикова, В.А. Загоруйко//Виноделие и виноградарство.-2003.- №5.-С.24-26.
- 6.Юрченко Р.А.Хромато-мас-спектральный метод исследования коньячной продукции/ Р.А Юрченко, В.А. Винарский //Материалы 2-й Республиканской научно-практической конференции «Молекулярно-биологические и физико-химические методы идентификации биологических объектов и материалов различного происхождения».-Мн.: РИВШ БГУ.- 2003.-С.160-171.