

ФГБОУ ВО «РОССИЙСКИЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Г.В. ПЛЕХАНОВА»

На правах рукописи

ГАРЬКУША МАРИНА ВИКТОРОВНА

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К ИДЕНТИФИКАЦИИ
ВИСКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ**

Специальность 05.18.15 - Технология и товароведение пищевых продуктов и функционального и специализированного назначения и общественного питания

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Положишникова М.А.

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМА ФАЛЬСИФИКАЦИИ ВИСКИ И ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ	11
1.1 Виски как объект идентификации	11
1.2. Способы фальсификации виски и российские технические требования для целей идентификации	31
1.3. Мировой опыт исследований в области идентификации виски	34
1.4. Предпосылки создания комплексного подхода к идентификации виски.....	43
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1. Характеристика объектов исследования	47
2.2. Методы исследования	53
2.2.1. Методы определения стандартных показателей	55
2.2.2. Электрохимические методы анализа.....	57
2.2.3. Метод определения общего содержания фенольных соединений (показатель Фолина-Чокальтеу)	58
2.2.4 Спектральные методы исследования.....	60
2.2.4.1. Исследование цветовых характеристик	60
2.2.4.1.1 Арбитражный (эталонный) метод.....	60
2.2.4.1.2. Общепринятый метод (метод текущих определений)	62
2.2.4.1.3. Метод определения цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b*	63
2.2.4.2. Метод определения УФ-спектра поглощения.....	64
2.2.5. Хроматографические методы исследования.....	65
2.2.5.1. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии	65
2.2.5.2. Метод газожидкостной хроматографии	66
2.2.5.3. Метод масс-спектрометрии	67
ГЛАВА 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИСКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТИЗИРОВАННЫХ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	68
3.1. Результаты исследования виски на основе методов определения стандартных показателей.....	68
3.2. Результаты исследования виски с применением электрохимических методов исследования	83
3.3. Результаты определения общего содержания фенольных веществ в виски (показателя Фолина-Чокальтеу).....	87
3.4. Результаты исследования цветовых характеристик виски	92
3.4.1. Результаты исследования цветовых характеристик виски эталонным методом, принятым в ЕС.....	92
3.4.2. Результаты исследования цветовых характеристик виски общепринятым в ЕС методом.....	94
3.4.3. Результаты исследования цветовых характеристик виски в равноконтрастной системе CIEL*a*b*	97
3.5. Результаты исследования УФ-спектров поглощения виски	101
ГЛАВА 4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИСКИ НА ОСНОВЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	109
4.1. Результаты исследования виски методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	109
4.2. Результаты исследования виски методом газожидкостной хроматографии (ВЭГЖХ) в сочетании с масс-спектрометрией	121
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К ИДЕНТИФИКАЦИИ ВИСКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	138
5.1. Дискриминантный анализ для целей идентификации срока выдержки висковых дистиллятов	139

5.2. Дискриминантный анализ для целей идентификации типа виски в зависимости от состава сырья.....	145
5.3. Дискриминантный анализ для целей идентификации региона происхождения виски	150
ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ	159
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	161
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Инструкция «Определение ключевых компонентов виски фенольного происхождения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Инструкция «Определение летучих компонентов виски методом газожидкостной хроматографии»	178
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Корреляционная матрица для физико-химических показателей, исследованных в диссертационной работе	182

Введение

Актуальность работы. Согласно исследованиям журнала «Food&Drinks», виски входит в тройку самых популярных крепких напитков, потребляемых в России [1].

Виски является перспективным продуктом на российском алкогольном рынке. Темпы роста продаж виски в России самые высокие (в среднем +11% за 2010-2014 годы на фоне падения рынка крепкого алкоголя на 5%). По итогам января-июля 2015 года, продажи виски выросли на 11% за аналогичный период 2014 года [2].

Основу импорта составляет продукция, произведенная в Соединенном Королевстве, – на ее долю приходится 80,2% всего объема закупок виски. Относительно существенные объемы импорта принадлежат американскому и ирландскому виски – 8,8 и 8,2%, соответственно. Доли других стран–производителей виски, ввезенного в Россию, не превышали 1,4% [3].

Согласно исследованиям РБК, в последние годы розничные продажи виски в России значительно превысили объем импорта [4]. Это объясняется, прежде всего, попаданием в розницу большого количества фальсифицированной и контрафактной продукции.

Рекламные кампании позиционируют виски как элитный алкогольный напиток, элемент успешности, напиток для гурманов. Российская молодежь, желающая добиться материального и жизненного успеха, использует потребление виски, как элемент имиджа, демонстрируя тем самым, принадлежность к «избранному обществу», которое презентует нам реклама. К сожалению, не всегда материальное положение потребителей напитка позволяет приобретать подлинный алкоголь, стоимость которого достаточно высока. В качестве альтернативы, такой потребитель чаще всего выбирает заведомо фальсифицированную продукцию, этикетка которой, указывает на принадлежность к известным брендам, а стоимость содержимого и его качество гораздо ниже оригинала.

Сегодня можно приобрести бутылку виски в интернет-магазинах от 100 руб. за литр [4]. Такая низкая цена возможна только при грубой фальсификации. В

рамках данной работы под грубой фальсификацией виски мы понимаем спиртной напиток, произведенный с использованием низкокачественного спирта, в том числе непищевого происхождения, неподготовленной воды, а также различных пищевых добавок, ароматизаторов и красителей для имитации органолептических характеристик подлинного продукта. При такой фальсификации алкогольная продукция может быть небезопасна для здоровья потребителей.

Однако современные технологии позволяют создать фальсификат виски, имеющий большое сходство с оригинальным напитком и даже соответствующий требованиям действующего стандарта по органолептическим и физико-химическим показателям. Это может быть «тонкая» квалитетическая фальсификация или различные способы ассортиментной фальсификации.

Производство виски — это сложный и длительный процесс, который обуславливает высокую цену напитка. Средний ценовой диапазон составляет 3000-5000 руб. Иногда за бутылку виски потребитель может заплатить более 50000 руб. Это может являться предпосылкой для ассортиментной фальсификации, когда более дешевый, купажированный, виски выдается за более ценный, солодовый; или виски, прошедший минимальную выдержку дистиллятов, выдается за виски с продолжительным сроком выдержки.

Необходимо отметить, что в настоящее время проблема качества и фальсификации алкогольной продукции, в том числе и виски, связана с широким спектром причин, таких как социально-экономические: невысокий уровень доходов у населения, нестабильная экономическая ситуация; политические: постоянно меняющаяся политика государства в области контроля за оборотом алкогольной продукции; товароведные: отсутствие объективных показателей подлинности виски, полностью характеризующих каждый идентификационный признак, а как следствие, отсутствие актуальной нормативной базы, регламентирующей качество напитка.

Важным направлением решения проблемы фальсификации и обеспечения качества виски является разработка практических мероприятий по своевременному выявлению недоброкачественной алкогольной продукции и предотвращению

попадания ее в реализацию. В настоящее время подтверждение соответствия алкогольной продукции осуществляется в форме декларирования соответствия согласно техническому регламенту Таможенного Союза 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» [5]. Первой процедурой при декларировании соответствия является идентификация пищевой продукции, то есть процедура отнесения пищевой продукции к объектам технического регулирования, в том числе с использованием аналитических методов. На этом этапе должна выявляться фальсифицированная и контрафактная продукция.

В ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» установлены требования к маркировке продукции и к показателям безопасности, таким как содержание токсичных элементов и метилового спирта, однако отсутствуют показатели идентификации. В проекте технического регламента ТС «О безопасности алкогольной продукции», помимо указанных выше требований, приводятся определения терминов, лежащие в основе идентификации отдельных категорий алкогольной продукции, в том числе виски, вместе с тем не установлены характеристики для целей идентификации [6].

С 01.01.2014 г. действует ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Общие технические условия» [8], который распространяется только на виски отечественного производства. С 01.01.2017 г. вступает в действие ГОСТ 33281-2015 «Виски. Технические условия» [9], регламентирующий терминологию, органолептические и физико-химические показатели виски, выпускаемого на территории Таможенного союза.

Таким образом, в настоящее время практически отсутствуют показатели, регламентируемые нормативной документацией, для проведения надлежащей идентификации виски и предотвращения выпуска в оборот поддельной продукции, особенно импортируемой, которая чаще всего становится объектом фальсификации.

С учетом вышеизложенного целью исследования является разработка комплексного подхода к идентификации виски с использованием инструментальных методов анализа, позволяющего с высокой степенью

надежности выявить грубофальсифицированную продукцию и установить достоверность заявленных в маркировке ценообразующих ассортиментных признаков – срока выдержки висковых дистиллятов, их сырьевого происхождения, региона производства виски.

Поставленная цель определила **задачи исследования**:

- обобщить и проанализировать накопленный мировой опыт исследований в области идентификации виски для определения актуальных задач его идентификационной экспертизы;

- оценить возможности стандартных органолептических и физико-химических методов, используемых для идентификации и оценки качества виски;

- разработать экспертный подход к органолептической оценке виски, основанный на систематизации дескрипторов по основным идентификационным признакам;

- установить возможности электрохимических методов для выявления грубых способов подделки виски и обосновать показатели идентификации;

- исследовать возможности спектральных методов анализа и определить взаимосвязь полученных показателей с основными идентификационными признаками виски;

- разработать критерии идентификации виски на основе показателей, полученных различными спектральными методами анализа;

- изучить применимость хроматографических методов исследования для объективной характеристики основных идентификационных признаков виски;

- разработать критерии идентификации виски на основе показателей, полученных хроматографическими методами анализа;

- построить методом дискриминантного анализа экспертные модели для идентификации виски на основе комплекса физико-химических показателей, полученных с использованием различных инструментальных методов;

- выделить показатели и группы виски по каждому идентифицируемому признаку для построения классификационных функций;

- обобщить результаты исследования виски с применением

органолептических, инструментальных и статистических методов анализа с целью разработки алгоритма идентификации виски на основе комплекса показателей.

Научная новизна

На основе систематизации и анализа международного опыта в области исследования виски впервые сформулированы задачи его идентификационной экспертизы и предложены пути их решения.

Научно обоснована эффективность применения электрохимических, спектральных и хроматографических методов анализа для подтверждения подлинности наиболее важных ассортиментных признаков виски.

Изучены закономерности изменения физико-химических показателей виски в зависимости от региона их происхождения, продолжительности выдержки и состава дистиллятов по сырьевому признаку.

Методом дискриминантного анализа определены классификационные функции, позволяющие с высокой надежностью установить принадлежность виски к основным ассортиментным группам.

Предложен комплексный подход к идентификации виски на основе показателей, полученных с использованием инструментальных методов анализа, и последующей обработки данных методом дискриминантного анализа.

Практическая значимость

Предложен новый экспертный подход к проведению органолептического анализа для целей идентификации виски, предусматривающий использование совокупности описательных характеристик, систематизированных по основным идентификационным признакам.

Даны практические рекомендации по использованию электрохимических, спектральных и хроматографических методов анализа для выявления грубофальсифицированной продукции и установления подлинности виски по основным ассортиментным признакам.

Разработаны предложения по совершенствованию национальных технических требований к виски, используемых при проведении идентификации и оценке качества.

Подготовлены методические рекомендации по идентификации виски с использованием современных инструментальных методов анализа для использования в учебном процессе по дисциплине «Идентификация и обнаружение фальсификации товаров», при проведении студентами научных исследований, выполнении выпускных квалификационных работ, а также для внедрения в экспертную деятельность органов и служб, осуществляющих контроль и надзор за состоянием потребительского рынка.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные, подтверждающие эффективность применения электрохимических, спектральных и хроматографических методов анализа для целей идентификации виски.
2. Закономерности и зависимости изменения отдельных физико-химических показателей виски под влиянием его ассортиментных признаков.
3. Классификационные функции, полученные методом дискриминантного анализа, позволяющие определять страну происхождения виски, тип виски по составу дистиллятов и продолжительность их выдержки.
4. Комплексный подход к созданию экспертной базы идентификации виски.
5. Практические рекомендации по идентификации и выявлению фальсификации виски.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях: на IV международной межведомственной научно-практической конференции «Товароведение, экспертиза, технология и хранение продовольственных товаров «Товаровед 2011», 14-15 апреля 2011 г.; на третьей межвузовской научно-практической конференции студентов «Шаг в науку-2011», май 2011 г.; на V межведомственной научно-практической конференции «Товароведение и вопросы длительного хранения продовольственных товаров», 25-26 апреля 2013 г.; на международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы товароведения и безопасности товаров», 17.05.2013 г.; на Всероссийской научной

конференции «Повышение качества и безопасности пищевых продуктов» 28.10.2014 г.; на Международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗЫ «Биохимическая физика» 29.10.2014 г.;

Место выполнения работы. Работа выполнена на кафедре товароведения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова».

Публикации. По материалам исследования опубликовано 9 работ, общим объемом 3,9 п.л., в том числе 3 - в изданиях по перечню ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационное исследование состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов и рекомендаций, списка использованной литературы. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 55 таблиц, 24 рисунков, 3 приложения.

ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМА ФАЛЬСИФИКАЦИИ ВИСКИ И ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ

1.1 Виски как объект идентификации

«Виски — это сжиженный солнечный свет» [10]. Такое сравнение привел известный английский писатель Джордж Бернард Шоу. И, действительно, авторы книг по виски, увлеченные изучением этого напитка, описывают процесс его создания, как процесс создания произведения искусства, включающий в себя множество тонкостей. А как результат - напиток, вкус и аромат которого можно описать сотнями различных оттенков: от таких как «медовые» и «цветочные» до запаха «железнодорожных шпал» [11-13].

Конечно, такое отношение к виски и культуре его потребления может сформироваться, только если перед потребителем будет подлинный напиток.

К сожалению, полной уверенности у потребителя в приобретении последнего в наше время быть не может, так как доля фальсифицированной продукции на рынке достаточно высока [4]. Для этого есть целый ряд причин. На рисунке 1 приведена схема основных причин появления фальсифицированного виски на российском рынке.

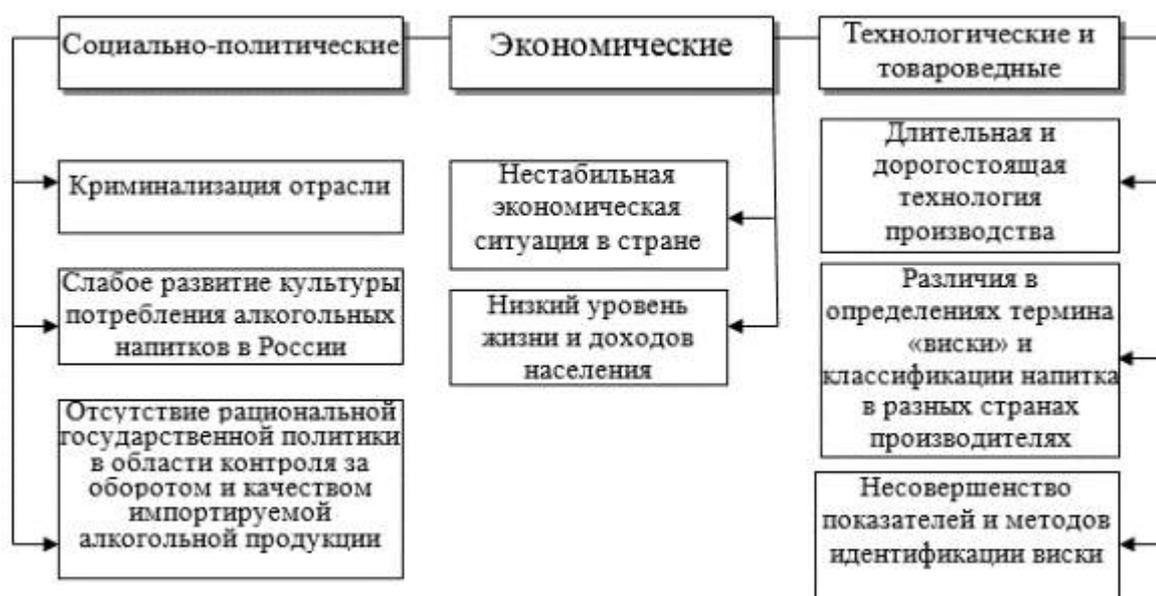


Рис. 1. Схема основных причин фальсификации виски в России

Виски – сложный объект идентификации, требующий комплексного подхода. Для того чтобы понять, как технологические и товароведные аспекты влияют на качество, органолептические свойства и формирование цены виски, остановимся подробнее на каждом.

Длительная дорогостоящая технология производства является основным фактором ценообразования виски.

В различных странах состав сырья и технологические процессы имеют существенные отличия. Некоторые процессы, такие как выбор сырья и его обработка, дистилляция и выдержка влияют на вкусоароматические качества напитка и конечную стоимость в большей степени. На рисунке 2 представлена общая технологическая схема производства виски.

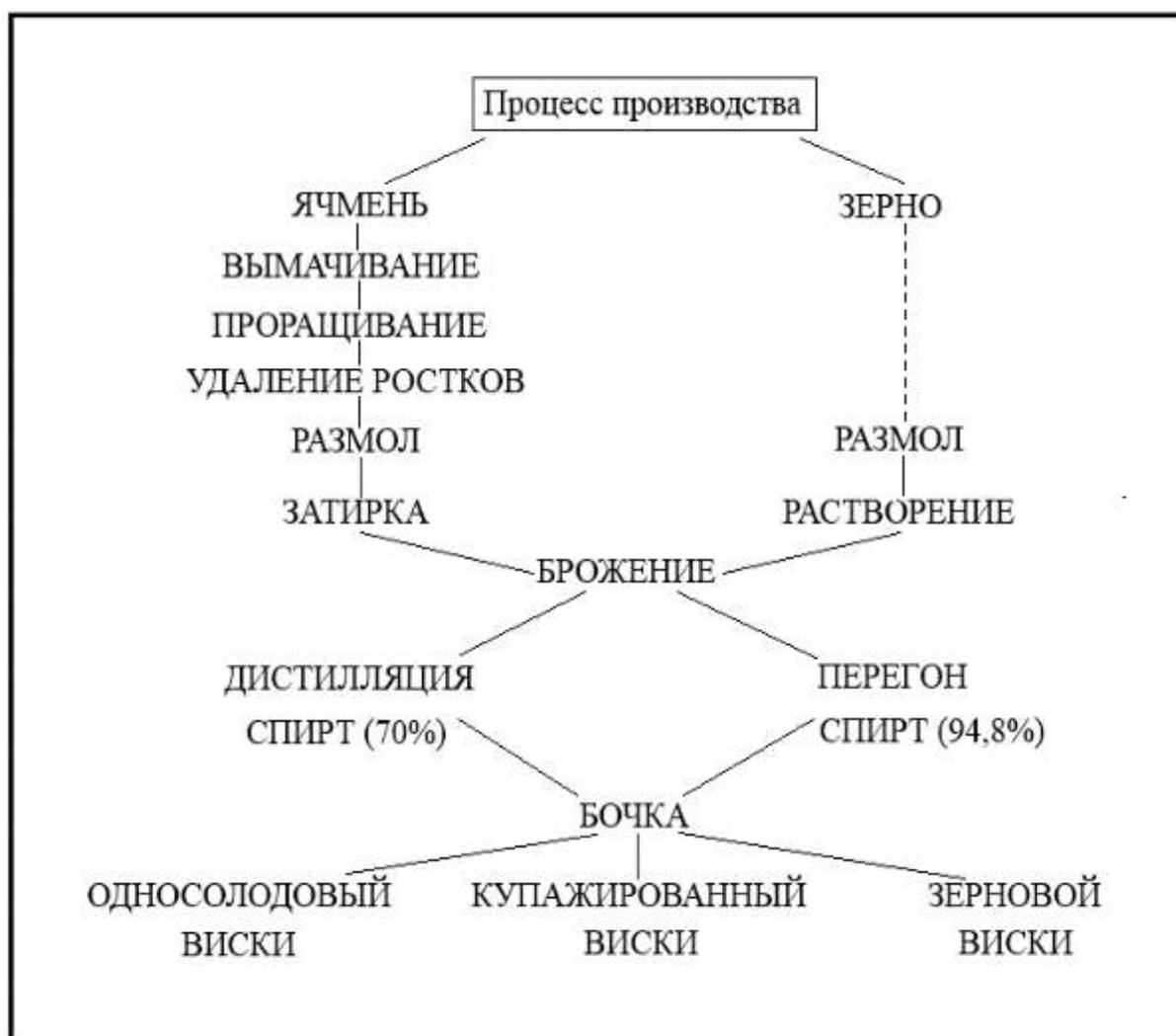


Рис. 2 Схема производства виски

Сырье для производства виски

В Шотландии основным сырьем для производства виски служит ячменный солод, в Ирландии к ячменному солоду иногда добавляется ржаной. Кроме этого, для зернового спирта чаще всего используются пшеница и ячмень невысокого качества.

В США и Канаде в качестве сырья используют кукурузу, рожь и пшеницу. В Японии для изготовления виски используют ячмень, просо, кукурузу, иногда рис.

При производстве зернового спирта зерно не подвергается соложению. Оно затирается при высокой температуре для набухания крахмала, а затем осахаривается.

Для сушки солода в Шотландии и Японии часто используют торф, что делает вкус напитка сладковатым, а аромат - дымным.

Важную роль при производстве виски играет вода. Различный минеральный состав воды, не регламентируемый странами-производителями, позволяет сделать различные по вкусовым качествам напитки из одинакового сырья. Так, в Японии производят виски из сырья, закупаемого в Шотландии, вода же используется собственная – в результате, получаются напитки с различными вкусовыми качествами [14].

Перегонка

Существует два вида перегонки: дробная и непрерывная. Для дробной перегонки используются традиционные перегонные кубы (pot still), в которых брага дистиллируется два или три раза. Для непрерывной перегонки используются аппараты непрерывного цикла, или ректификационные колонны (patent still).

Существуют различные формы кубов для дробной перегонки: вытянутые, приземистые, грушевидной формы и др. Форма влияет на состав спиртов и сопутствующих им компонентов. Кроме этого, в зависимости от того, какой дистиллят нужно получить – более легкий или более насыщенный, можно уменьшить или увеличить долю «голов» или «хвостов»¹

¹«Голова» - головная фракция, дистиллируемая в первую очередь, «хвосты» - хвостовая часть выгонки, дистиллируемая в конце.

В Ирландии чаще всего проводят тройную дистилляцию, в отличие от Шотландии, где преимущественно используется двойная. Поэтому в Ирландии получают более легкие, мягкие виски.

Выдержка виски в бочке

Завершающей стадией формирования вкусоароматических характеристик виски является выдержка в бочке. В процессе выдержки висковых дистиллятов происходит преобразование химического состава, в результате контакта спирта с компонентами древесины дуба – дубильными веществами (танидами), лигнином, гемицеллюлозами и др. В результате такого взаимодействия в напитке появляются ароматы ванили, корицы, «старых книг» и другие.

Для выдержки висковых дистиллятов, в основном, используют «старые» бочки, в которых раньше выдерживались различные вина или бурбон. Компоненты вина, пропитавшие стенки бочки, также будут являться источниками ароматов будущего напитка. Среди «винных» ароматов выделяют такие как: аромат шоколада, миндаля, воска, хересный аромат и другие. В США для выдержки виски используют только новые обожжённые бочки.

От свойств бочки зависит вкус, аромат и цвет виски. Обожжённые бочки дают более насыщенный цвет даже, если виски выдерживался непродолжительное время, за счет наличия карамели. Бочки из-под красных вин также дают насыщенные, темные оттенки. При повторном использовании бочки дают меньшую окраску и более слабые вкусоароматические качества напитка.

Входящие в состав древесины вещества преобразуют букет напитка, появляются новые соединения и наоборот, разрушаются присутствовавшие в спирте-сырце. К ароматам выдержки, относятся такие ароматы, как ванильный, пряный, цветочный, древесный и мягкий. К грубым, простым ароматам, - кислый, травянистый, масляный и сернистые запахи.

Технология производства, климатические условия и срок выдержки в разных странах-производителях имеют свои особенности. В таблице 1 представлены особенности производства виски в различных странах, а также определены задачи идентификации для каждого этапа производства.

Сложный многокомпонентный состав виски является вторым фактором, обуславливающим проблемы его идентификации.

В состав виски входит большое количество компонентов, на данный момент идентифицировано около 800 [11]. Наличие многих из них, а также их количественное содержание зависит преимущественно от технологии выдержки.

Состав виски сложен и изучен не до конца. Основную долю веществ виски представляют этанол и вода, вносящие минимальный вклад в формирование вкусоароматических качеств напитка. Кроме этого виски содержит компоненты различной природы, отвечающие за вкус и аромат напитка: сивушные масла, ацетали, сложные эфиры, фенольные соединения. Последние появляются в виске в процессе выдержки, при взаимодействии спиртов с поверхностью дубовой бочки.

Ароматы выдержки образуются при расщеплении полимерных соединений древесины, таких как лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза. Лигнин разлагается до ароматических соединений – ванилина, сиреневого, коричневого и конифирилового альдегидов.

На первом этапе происходит экстракция наиболее легко извлекаемых дубильных веществ и их интенсивное окисление, гидролиз гемицеллюлозы и появление ксилозы, арабинозы и глюкозы, образование фурфурола.

На следующем этапе экстрагирование дубильных веществ ослабевает. В условиях более высокой кислотности интенсивнее протекает извлечение и этанолиз лигнина, гидролиз целлюлоз, появляется фруктоза.

Таблица 1 Схема производства виски в разных странах и задачи идентификации на каждом из этапов

Этап производства	Шотландский солодовый виски	Ирландский солодовый виски	Зерновой виски	Купажированный виски	Американский виски (Бурбон, Теннесийский и ржаной виски)	Задача идентификации	
1	2	3	4	5	6	7	
Зерно	Ячмень		Любая зерновая культура (обычно пшеница)	-	Любая зерновая культура (преимущественно кукуруза и рожь)	Поиск компонентов, переходящих в виски из различных зерновых культур, для определения природы происхождения дистиллята, используемого для производства	
Соложение	Соложение		Отсутствует			Поиск компонентов, отвечающих за наличие солода при изготовлении	
Сушка	Горячая или холодная сушка		Отсутствует			Поиск компонентов, отвечающих за проведение сушки на торфе	
Помол	Проводится	Проводится	Проводится иногда	-	Проводится	-	
Затирка	Затирка солода с водой при температуре 63,5°C	Затирка от 55°C, далее при 65°C и завершается при 75°C	Приготовление сусла	-	Кукуруза готовится при высокой температуре	Для виски США: поиск компонентов, отвечающих за наличие и вид дополнительных культур, вносимых в сусло	
					Без добавления других зерновых культур (Бурбон и Теннесийский виски)		Рожь и/или пшеница добавляются при более низких температурах
					Добавление соложеного ячменя		
Дополнительный этап	Отсутствует				Добавление скисшего сусла	-	
Ферментация	50-100 часов	60-120 часов	48 часов	-	Ферментация без фильтрации в течение 72-120 часов	-	

Продолжение таблицы 1

1	2		3		4		5	6		7
Дистилляция	Первая дистилляция в перегонном медном кубе		Любая комбинация из дробной и непрерывной перегонки	Первая дистилляция в перегонном кубе	Непрерывная перегонка		-	Непрерывная перегонка		1) Определение способа дистилляции, что позволит определить тип виски 2) Определить количество дистилляций, что позволит определить страну производства виски
	Вторая дистилляция в перегонном медном кубе			Вторая дистилляция в перегонном кубе	Дополнительная непрерывная перегонка	Без дополнительной непрерывной перегонки	-			
	Третья дистилляция, дополнительная	Без дополнительной дистилляции		Третья дистилляция в перегонном кубе			-			
Фильтрация	Отсутствует						Фильтрация через кленовый уголь - Теннесийский виски	-	Поиск и идентификация компонентов, переходящих в Теннесийский виски, при проведении фильтрации через кленовый уголь	
Выдержка в бочке	Бочка используемая повторно	Бочка после выдержки Бурбона	Бочка, после выдержки Шерри	Бочка после выдержки Бурбона		-	Выдержка до крепости не более 62,5% в новых обожженных дубовых бочках		Поиск компонентов, переходящих в виски из различных видов бочки, для определения типа бочки для выдержки	
	Дополнительная выдержка в бочке из-под вина или без доп. выдержки									
Продолжительность выдержки	Не менее 3 лет					Не менее 2 лет		Поиск компонентов, образующихся при выдержке, для определения срока выдержки дистиллятов		
Добавление воды	Добавление воды до заданной крепости					Бочковая крепость				Изучение химических свойств воды используемой для изготовления виски, для определения подлинности и/или подтверждения принадлежности виски к определенному бренду
Фильтрация	Холодная фильтрация					Без холодной фильтрации				Найти отличительные особенности виски, прошедшего и непрошедшего холодную фильтрацию
Купажирование	Купажирование и последующий "отдых" висковых дистиллятов в бочках в течение 1-2 недель				Купажирование и последующий "отдых" висковых дистиллятов в бочках в течение 6-8 месяцев				Поиск компонентов, отвечающих за происхождение висковых дистиллятов и продолжительность их выдержки	
Добавление красителей	Карамель (E150)			Без добавления карамели		Не допускается		Поиск показателей, показывающих наличие карамели		

Азотистые вещества являются одним из основных компонентов дубовой древесины и принимают участие в сложение букета виски. Некоторые аминокислоты – глутаминовая кислота, фенилаланин, пролин, альфа-аланин экстрагируются из древесины и, вступая в различные окислительные реакции, образуют альдегиды, обладающие характерным, часто очень приятным ароматом.

Конденсированные дубильные вещества составляют многочисленную группу и представлены ароматическими спиртами и альдегидами, оксибензойными кислотами – галловой, протокатеховой, ванилиновой, сиреневой, бета-резорциновой и другими. К этой группе принадлежат также кумарин и его гликозиды, оксикоричная, феруловая, хлорогеновая, кофейная кислоты и их производные, фенольные спирты – кониферилловый, кумариновый, которые образуют полимерные соединения типа лигнина, флавоноиды, катехины и лейкоантоцианы.

Для лучшего представления о составе виски ниже приведены таблицы состава свежего вискового дистиллята (Таблица 2) и некоторых нелетучих компонентов, обнаруженных в выдержанных образцах виски (Таблица 3) [15]

Таблица 2. Состав свежего дистиллята для производства виски, г/100 л спирта, при крепости 63,5-71,5% об.

Компонент	Концентрация, г/100 л
1	2
Ацетальдегид	3,2-6,8
Этилацетат	23,7-27,0
Диэтилацеталь	1,2-2,2
Метанол	4,6-5,3
Пропанол	40,8-42,7
Изобутанол	79,8-80,8
Амиловый спирт	44,7-49,5
Изоамиловый спирт	142,5-145,5
Этиллактат	2,5-4,7
Этилоктаноат	1,6-1,9

Продолжение таблицы 2

1	2
Фурфурол	3,3-4,2
Этилдеcanoат	4,5,7
β - фенетилацетали	5,7-7,5
Этиллаурат	2,1-2,6
β - фенилэтиловый спирт	0,6-3,8
Этилмиристат	0,6-1,1
Этилпальмитат	2,6-3,3
Этилпальмитолеат	1,4-1,9

Таблица 3. Концентрация нелетучих соединений в шотландском виски, выдержанном в трех типах бочек 36 мес., при содержании этилового спирта 53,4%

Компонент	Концентрация компонента, мг/л после выдержки в бочке из-под бурбона	Концентрация компонента, мг/л после выдержки в бочке из-под бурбона и солодового виски	Концентрация компонента, мг/л после выдержки в бочке, использованной много раз
Галловая кислота	2,5	3,2	2,6
Ванилин	1,8	1,3	0,9
Сиреневый альдегид	8,8	3,0	2,6
Ванилиновая кислота	1,1	0,9	1,2
Сиреневая кислота	1,4	1,1	1,2
Кумаровая кислота	0,06	Не выявлено	Не выявлено
Феруловая кислота	0,03	Не опред.	Не опред.
Эллаговые танины	1,8	0,4	0,4
Кониферилловый альдегид	3,0	0,7	0,7
Коричный альдегид	4,0	1,0	0,7
Эллаговая кислота	0,6	Не выявлено	Не выявлено

В литературе встречаются данные о некоторых компонентах, входящих в состав виски [16-20], но почти нет обобщенной информации по общему составу. Отсутствие общей информации, скорее всего связано с тем, что состав виски изменчив и зависит от многих факторов. Кроме этого, многие вещества находятся в виски в микроколичествах, что затрудняет их обнаружение.

На основе обобщенных данных, приведенных более чем в 50 литературных источниках, получена систематизированная информация, о влиянии некоторых индивидуальных компонентов на формирование вкуса и аромата виски.

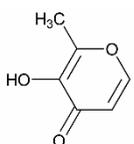
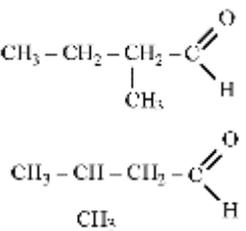
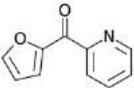
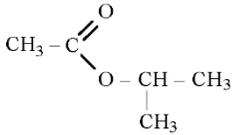
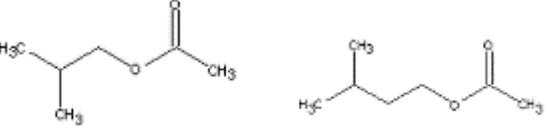
Источниками данных о составе вкусоароматических компонентов являлись результаты исследования виски с использованием современных инструментальных методов анализа.

С помощью метода хромато-масс-спектрометрии сложную смесь летучих ароматических компонентов виски разделяли на составляющие и проводили их идентификацию по химической природе. После чего, используя метод ольфактометрии, определяли аромат того или иного компонента, а также устанавливали порог его идентификации. После этого составляли описание каждого компонента и выявляли факторы, влияющие на его содержание.

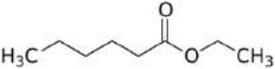
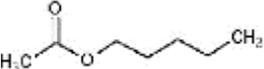
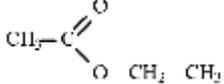
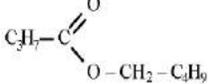
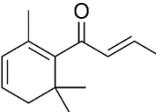
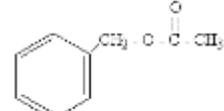
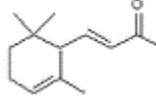
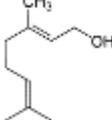
В таблице 4 приводится обобщенная характеристика ароматов виски с описанием дескрипторов и источников отдельных ароматов по химической природе компонентов. В основе данных таблицы лежат результаты многочисленных исследований, проведенных в период с 1972 по 2012 гг. в разных странах мира [16,20-25].

Представленная в таблице 4 сводная характеристика ароматов виски может являться хорошей методической основой для правильного описания органолептических особенностей напитка при проведении ассортиментной идентификации с целью отражения типичных и индивидуальных свойств. Кроме того, такая база данных удобна для объяснения результатов инструментального анализа при проведении исследовательской идентификации и сопоставления этих результатов с органолептической оценкой.

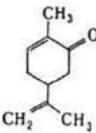
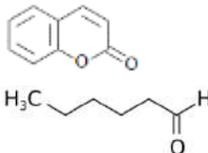
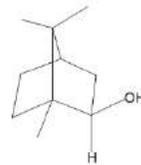
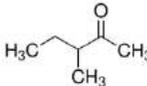
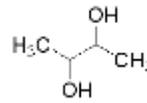
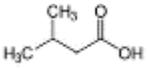
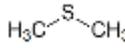
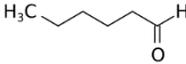
Таблица 4. Ароматы виски и компоненты, их образующие

Группа ароматов	Аромат	Компонент, образующий аромат	Химическая формула компонента
1	2	3	4
Злаки			
Приготовленные смеси	Хлопья для завтрака	Мальтол	
	Отходы производства солода	2-метилбутаналь 3-метилбутаналь	
Приготовленные овощи	Вареная кукуруза	Кетон пиридил	
Эфиры			
Цитрусовые	Апельсины	Октилацетат	
	Ананасовые кубики	Этилбутират	
Свежие фрукты	Банан	Изобутиловый эфир Изоамиловый эфир	

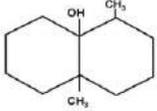
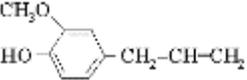
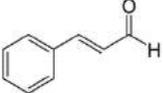
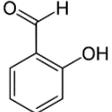
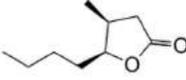
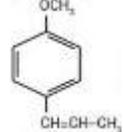
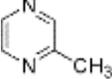
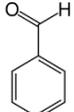
Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
	Яблоко	Этилгексаноат	 <chem>CCCCCCC(=O)OCC</chem>
	Груша	Амилацетат	 <chem>CCCCCOC(=O)C</chem>
	Ягоды	Этилацетат	 <chem>CCOC(=O)CC</chem>
Сухофрукты	Абрикосы	Пентилбутират	 <chem>CCCCCOC(=O)CCC</chem>
Цветы			
Парфюм	Роза	β-дамасценон	 <chem>CC(=O)/C=C/C1C=CC(C)C1</chem>
	Жасмин	Бензилацетат	 <chem>CC(=O)OCc1ccccc1</chem>
Свежие цветы	Фиалка	Ионон	 <chem>CC(=O)/C=C/C1C=CC(C)C1</chem>
	Герань	Гераниол	 <chem>CC(=C)CC(=C)CO</chem>

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
	Мята	Карвон	
Листья	Свежескошенная трава	Лактон кумарин Гексаналь	
Торф			
Мох	Земля	Изоборнеол	
«Хвостовые» примеси			
Пот	Голубой сыр	2-гептатон	
	Пот, сыр	Бутандиол	
	Кожа, свиарник, несвежая рыба	Изовалерьяновая кислота	
Сера			
Растительные запахи	Сгоревшая спичка	Диметилсульфид	
Дерево			
Старое дерево	Картон	Гексаналь	

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
	Плесень	Геосмин	
	Гвоздика	Эвгенол	
	Корица	Коричный альдегид	
Ваниль	Ваниль	Ванилиновый альдегид	
	Крем	цис-3-метил-4-октанолид	
Жаровня	Анис, фенхель	Анетол	
	Жаренный солод	Метилпирозин	
Вино			
Орехи	Миндаль	Бензальдегид	
	Арахис	Пиразин	

Отличительные особенности виски разных стран-производителей

В каждой стране есть свои регламентируемые особенности производства виски. В зависимости от этого классификация и наименования типов виски также отличается.

Шотландский виски

Шотландский виски является лидером продаж в России, а также во многих странах мира. Во многих источниках исследователи полагают, что Шотландия является родиной виски. Долгая история развития производства напитка в этой стране привела к тому, что появилось огромное разнообразие видов, отличающихся по вкусовым качествам, а соответственно и по стоимости. Наименование и производство виски регламентируется правилами Европейского Союза [26] и «Законом о шотландском виски» 1988 года [27].

Согласно требованиям Европейского Союза, следующий напиток может называться «виски» (whisky):

«Виски – это спиртной напиток, полученный путем перегонки сусла из зерен, осахаренного ферментами солода с или без добавления других ферментов естественного происхождения; сброженный дрожжами; перегнанный до крепости не более 94,8% об., так чтобы сохранить аромат и вкус, характерные для используемого сырья; выдержанного не менее 3 лет в деревянных бочках вместимостью не более 700 литров; разлитого при крепости не менее 40% об.

Согласно «Закону о шотландском виски» [28] «шотландский виски» (scotch whisky) – это спиртной напиток:

а) произведённый на перегонном предприятии в Шотландии из воды и соложенного ячменя (к нему могут быть добавлены не подверженные предварительному соложению зерна других злаков), которые были:

- превращены на перегонном предприятии в сусло;
- переработаны в сусло только эндогенными энзимными системами;
- ферментированы только с добавлением дрожжей;

б) дистиллированный при крепости не более 94,8% об. алкоголя, позволяющей дистилляту сохранять аромат и вкус исходного сырья;

в) выдержанный в подакцизном складе в Шотландии в дубовых бочках объемом не более 700 литров, причем период выдержки должен быть не менее 3 лет;

г) сохраняет цвет, аромат и вкус сырья, а также характеристики, свойственные методу изготовления и выдержки;

д) не содержит иных добавляемых компонентов, кроме воды и карамельного колера.

Согласно закону о регулировании производства шотландского виски 2009 г. [28], шотландский виски может производиться следующих видов:

- Односолодовый (Single Malt Scotch Whisky);
- Однозерновой (Single Grain Scotch Whisky);
- Смешанный солодовый (Blended Malt Scotch Whisky);
- Смешанный зерновой (Blended Grain Scotch Whisky);
- Смешанный (Blended Scotch Whisky).

В таблице 5 приведены типы, разновидности и торговые марки виски, выпускаемого в Шотландии в зависимости от вида сырья.

Таблица 5. Характеристика ассортиментных признаков шотландского виски по виду сырья

Тип виски по виду основного сырья	Разновидности (маркировочные обозначения)	Характеристика	Примеры торговых марок
1	2	3	4
Malt (солодовый)	Single malt whisky	Солодовый виски, изготовленный на одном заводе	Loch Lomond
	Pure malt whisky Blended malt whisky	Купаж солодовых виски, изготовленных на разных заводах	Johnnie Walker Green Label
	Single cask malt whisky	Солодовый виски, разлитый из одной бочки	Strathmill 31 y. o. 1976/2008 44,8%

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
Grain (зерновой)	Single grain whisky	Зерновой виски, изготовленный на одном заводе	Black Barrel
	Blended grain whisky	Купаж зерновых виски, изготовленных на разных заводах	Snow Grouse
Blended (смешанный)	Standard blend	Купажированный виски, в котором все индивидуальные дистилляты выдержаны не менее 3 лет	Black & White; Famous Grouse Finest
	Premium	Купажированный виски, в котором все индивидуальные дистилляты выдержаны не менее 12 лет	Ballantine's Finest
	De luxe blend	Купажированный виски, в котором все индивидуальные дистилляты выдержаны не менее 12 лет, с высоким содержанием солодовых дистиллятов (не менее 35%)	Chivas Regal 18 Years Old; Grand Old Parr

Ирландский виски

В Ирландии, как и в Шотландии, действуют требования Европейского Союза [26]. Минимальный срок выдержки в деревянных бочках 3 года. Производство и выдержка могут происходить в Ирландском государстве и Северной Ирландии. В Ирландии редко используют торф для сушки солода, поэтому ирландские виски не обладают ярко выраженными «дымными» тонами.

В зависимости от используемого сырья виски делится на четыре типа: ирландский специалитет (Pure pot still), односолодовый (Single malt), зерновой (Grain) и купажированный (Blended). Подробная характеристика типов виски в Ирландии представлена в таблице 6.

Таблица 6. Характеристика ассортиментных признаков ирландского виски по виду сырья

Тип виски по виду основного сырья	Характеристика	Примеры торговых марок
Pure pot still	Виски, выгнанный в традиционных медных кубах, методом дробной дистилляции из смеси солода с непропороженным ячменем, иногда с добавлением других злаковых культур — ржи, пшеницы, кукурузы.	Redbreast Green Spot Midleton
Single malt	Виски из соложенного ячменя, прошедшего перегонку в медных кубах	Bushmills Tyrconnell Teeling
Grain	Зерновой виски, прошедший непрерывную перегонку	Greenore
Blended	Купаж виски, выгнанного в перегонных кубах традиционным образом, и зернового, приготовленного методом непрерывной дистилляции.	Jameson St. Patrick

Американский виски

Стандарты идентификации американского виски определены в Кодексе федеральных правил «Бюро алкоголя, табака и огнестрельного оружия» [29]:

«Виски - это алкогольный дистиллят из ферментированного суслу зерна крепостью не более 190 proof² (95% об.). Дистиллят должен обладать характерным для виски вкусом и ароматом, созревать в новых обожженных дубовых емкостях не менее двух лет (для ряда сортов виски допускается отсутствие выдержки) и разливаться в бутылки при крепости не менее 80 proof (40% об.)

Существует два типа американского виски: «прямой» (straight) и купажируемый (blended). «Прямой» виски — это зерновой дистиллят, в состав которого входит не менее 51% какого-либо одного типа зерна (кукуруза, ячмень, рожь или пшеница), а оставшиеся 49% могут состоять из других злаков. «Прямой» виски должен быть дистиллирован при крепости не более 80% алкоголя, выдержан в новых обожженных дубовых бочках не менее двух лет и бутилирован при

² «Proof» - единица измерения крепости алкогольных напитков в США, 100 proof эквивалентны 50% объемного содержания спирта.

крепости не менее 40% алкоголя, не может содержать нейтральный спирт³ и какие-либо добавки.

Купажированный американский виски — это купаж из «прямого» виски и нейтральных зерновых спиртов. В купажированный виски допускается добавление красителей, ароматизаторов. Существует несколько вариантов «прямого» виски: бурбон, теннисийский виски, ржаной, кукурузный и пшеничный виски. Разновидности «прямого» и купажированного виски представлены в таблице 7.

Таблица 7. Ассортиментная характеристика основных типов американского виски

Тип виски	Характеристика	Примеры торговых марок
Bourbon whiskey	«Прямой» виски, произведенный из зерновой смеси, в состав которой входит не менее 51% кукурузы, выдержанный не менее двух лет в новых обожжённых дубовых бочках	Ancient Age Jim Beam Four Roses
Wheat Bourbon whiskey	«Прямой» виски, произведенный из зерновой смеси, в состав которой входит не менее 51% пшеницы, выдержанный не менее двух лет в новых обожжённых дубовых бочках	Maker's Mark
Tennessee whiskey	Виски контролируемого по происхождению наименования. Производится по технологии бурбона. Отличается уникальной фильтрацией, для проведения которой используют уголь из сахарного клена. Фильтрацию проводят перед розливом в бочки	Jack Daniel's George Dikel
Rye whiskey	«Прямой» виски, произведенный из зерновой смеси, в состав которой входит не менее 51% ржи, выдержанный не менее двух лет в новых обожжённых дубовых бочках	Wild Turkey Rye Jim Beam Rye
Malt whiskey	«Прямой» виски, произведенный из зерновой смеси, в состав которой входит не менее 51% солода, выдержанный не менее двух лет в новых обожжённых дубовых бочках	Old Potrero
Corn whiskey	«Прямой» виски, произведенный из зерновой смеси, в состав которой входит не менее 80% кукурузы	Platte Valley
Light	Зерновой виски высокой степени очистки, близкий к нейтральному спирту, перегонку осуществляют в аппаратах непрерывного действия, выдержка необязательна, полностью идет на производство купажированного виски	-
Blended	Виски, представляющий собой купаж «прямого» и «легкого» (light) виски. Допускается добавление красителей и ароматизаторов	Calvert Extra Kessler

Виски других стран-производителей

Достаточно популярным напитком виски является в Канаде. Требования к канадскому виски определены в «Положении о регулировании пищевых продуктов и медикаментов» [30]:

³ Нейтральный спирт – это этиловый спирт высокой степени очистки, изготовленный из различных сельскохозяйственных культур; нейтральный спирт не обладает ярко выраженными вкусом и ароматом.

«Канадский виски - алкогольный дистиллят, или смесь различных дистиллятов, полученный из сусла на основе хлебных злаков, осахаренный ферментами солода или другими ферментами естественного происхождения, сброженный дрожжами или смесью дрожжей с другими микроорганизмами. Виски должен быть изготовлен и выдержан не менее трех лет на территории Канады, с органолептическими показателями, характерными для канадского виски. В качестве красителя может быть использован колер и вкусовые добавки».

В Канаде делят виски на базовый (Base Whisky) - выгнанный в колонах непрерывного действия при высокой крепости, до 96%, и ароматный (Flavoring), - виски, выгнанный в колонах непрерывного действия при крепости 65%.

В Японии производят виски на основе шотландских технологий и традиций. Для производства своего напитка японские производители часто закупают торф и другое сырье в Шотландии или даже имеют свои собственные вискокурни на территории Соединенного Королевства. Классификация японского виски соответствует шотландской классификации, различие лишь в том, что в Японии более строгие нормы к содержанию солодового дистиллята в купажированном виски (не менее 10% солодового дистиллята). Также в Японии разрешено добавлять различные пищевые добавки и ароматизаторы в напиток [11].

В России производство виски не широко распространено. Виски выпускалось в небольшом ассортименте в советское время, а также начиная с 2000-х годов виски Российский выпускает предприятие «Прасковейское».

Регламентирует выпуск виски Российского ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Технические условия» [8]. Согласно регламенту: «Российский виски: спиртной напиток из зернового сырья, крепостью не менее 40 %, изготовленный путем одной или нескольких дистилляций (перегонок) сброженного сусла до крепости не более 94,8 %, таким образом, чтобы дистиллят имел аромат и вкус используемого сырья, с добавлением в выдержанный не менее трех лет в дубовых бочках вместимостью не более 700 дм³ воды и карамели (колера)».

В зависимости от состава сырья, используемого для приготовления виски, различают Российский виски солодовый, зерновой и купажированный.

Производство виски распространено и в других странах мира (Австралия, Индия, Куба, Таиланд и др.). Однако его потребление чаще всего ограничено страной производства, поэтому такой виски редко становится объектом фальсификации.

1.2. Способы фальсификации виски и российские технические требования для целей идентификации

Отсутствие единых требований к производству виски в различных странах, использование различного сырья — все это делает ассортимент виски более разнообразным и интересным. Но также, учитывая огромную популярность напитка в мире, одновременно эти факторы являются причинами для различных способов фальсификации виски.

В проекте технического регламента ТС «О безопасности алкогольной продукции» [6] определен перечень способов фальсификации алкогольной продукции. Применительно к виски можно выделить следующие способы:

- содержание в составе компонентов, не предусмотренных рецептурой;
- добавление этилового спирта из непищевого сырья;
- наличие на этикетке информации о защищенном наименовании по происхождению, в случае если она не признана в соответствии положениями регламента, регулирующими производство такой продукции;
- изготовление с нарушением срока выдержки;
- не соответствие сведений, указанных в уведомлении о начале оборота на единой таможенной территории Таможенного союза алкогольной продукции, фактическим характеристикам напитка.

Поскольку в уведомлении о начале оборота указываются сведения об изготовителе (импортёре) продукции, нахождении места производства, маркировке и другие характеристики, необходимые для идентификации продукции определенного наименования, последний способ фальсификации имеет предпосылки для широкого распространения.

В продаже можно встретить виски, который включает несколько или даже все признаки фальсифицированной продукции, перечисленные выше. Согласно классическим представлениям о фальсификации продукции, принятым в товароведении, эти способы можно отнести к двум видам фальсификации – ассортиментной и качественной.

В данном исследовании будут рассматриваться выявление различных способов ассортиментной фальсификации, которые, в свою очередь, можно разделить на грубую и искусную фальсификацию.

При грубой фальсификации используют неподготовленную воду для разбавления висковых дистиллятов или к нейтральному спирту добавляют вкусовые и ароматические добавки, а также красители, которые имитируют основные органолептические характеристики виски, включая тона выдержки.

Искусная фальсификация осуществляется путем частичной или полной замены дорогостоящего солодового дистиллята более дешевым зерновым спиртом, или выдержанных дистиллятов-дистиллятами невыдержанными или прошедшими кратковременную выдержку с применением дубовой щепы, а также путем предоставления неполной и (или) недостоверной информации об этих наиболее важных ассортиментных признаках виски, играющих важную роль в ценообразовании.

Действенной мерой, препятствующей распространению фальсификации продукции, является ее надлежащая идентификация. Порядок проведения идентификации алкогольной продукции определен в проекте технического регламента ТС «О безопасности алкогольной продукции» [6]. Идентификация проводится в следующей последовательности процедур и методов:

- 1) по наименованию - путем сравнения наименования и назначения алкогольной продукции, указанных в маркировке на потребительской упаковке и/или в товаросопроводительной документации, с регламентированным наименованием, указанным в определении вида и (или) категории алкогольной продукции;

2) визуальным методом – путем сравнения внешнего вида алкогольной продукции с признаками, изложенными в регламентированном определении;

3) органолептическим методом – путем сравнения органолептических показателей алкогольной продукции с признаками, изложенными в регламентированном определении. Органолептический метод применяется, если алкогольную продукцию невозможно идентифицировать методом по наименованию и визуальным методом;

4) аналитическим методом - путем проверки соответствия физико-химических показателей алкогольной продукции признакам, изложенным в регламентированном определении. Аналитический метод применяется, если алкогольную продукцию невозможно идентифицировать методом по наименованию, визуальным или органолептическим методами.

В основе установления такой последовательности процедур лежит принцип минимизации издержек на проведение идентификации и при обязательном обеспечении надежности ее результатов.

Учитывая вышеизложенный порядок идентификации алкогольной продукции, большую роль в обеспечении возможности ее проведения играет регламентированное определение вида продукции, являющейся объектом подтверждения, а также совокупность показателей и методов, являющихся техническим ресурсом идентификации.

В России приемку, отбор проб виски, их идентификацию и оценку качества проводят согласно двум национальным стандартам:

- ГОСТ 32080-2013 «Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа» [7];

- ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Технические условия» [8] – для отечественной продукции.

ГОСТ 32080-2013 предусматривает определение следующих показателей при приемочном контроле ликероводочных изделий, в том числе виски: крепости, массовой концентрации общего экстракта, сахара (для отдельных напитков) и

кислот в пересчете на лимонную кислоту. Перечисленные показатели недостаточно учитывают индивидуальные и специфичные характеристики виски.

ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Технические условия» [8] дает более полное и точное определение термину «виски», но регламентирует показатели для напитка, выпускаемого в России. Производство виски в России носит ограниченный характер, виски Российский не так хорошо известен потребителю и, как следствие, не является объектом, популярным для фальсификации.

В таблице 8 приведены показатели и нормы, установленные для виски российского производства, согласно ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. ТУ». Нетрудно заметить, что они устанавливают преимущественно содержание токсичных микропримесей. Массовые концентрации альдегидов, сивушных масел и сложных эфиров варьируют в очень широком диапазоне, что затрудняет использование данных показателей для целей идентификации.

Таблица 3. Показатели и нормы для виски Российского, согласно ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. ТУ» [8]

Показатель	Норма
Объемная доля этилового спирта, %, не менее	40,0
Массовая концентрация фурфурола, в 1 дм ³ безводного спирта, мг не более	30
Массовая концентрация альдегидов в 1 дм ³ безводного спирта, мг	10—350
Массовая концентрация сивушного масла в 1 дм ³ безводного спирта, мг	500—6000
Массовая концентрация сложных эфиров в 1 дм ³ безводного спирта, мг	50—1500
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, % не более	0,1
Массовая концентрация железа, мг/дм ³ не более	1,0

Таким образом, технические требования, установленные действующими национальными стандартами, могут быть использованы только для выявления грубой фальсификации.

1.3. Мировой опыт исследований в области идентификации виски

Ученые многих стран мира посвящают свои научные работы вопросам *технологии производства* виски, в том числе способам ее совершенствования [31- 102]. Работы шотландских и американских ученых описывают влияние типа бочки, степени ее термической обработки, вместимости, а также компонентов, оставшихся от предшествующих «жителей», на

вкусоароматические свойства изготавливаемого виски [34,35,38,39,40,44,47,102]. Кроме этого, рассматривается влияние различного химического состава сырья и новых штаммов дрожжей на качество виски [33,43].

В России работ по исследованию виски крайне мало. В основном они посвящены разработке технологии отечественного виски, в частности напитка с ускоренной технологией производства [104-107].

В.В. Любченков и соавторы изложили опыт создания цеха по производству виски в России в ЗАО «Прасковейский». Также авторы предлагают рекомендации по созданию ГОСТа на «Виски Российский» [103,105].

Р.К. Гвелесиани и соавторы приводят данные по созданию напитка «типа виски» по ускоренной технологии. Авторы приводят пример двух видов виски: с использованием ржаного и ячменного солода, с последующей выдержкой на дубовой щепе в течение месяца и отдыха напитка в течение последующих 1,5 месяцев [103].

И.В. Новикова и А.В. Коросталев в своих научных работах также предлагают использование экстрактов древесины для интенсивной технологии создания спиртных напитков из зернового сырья [106,107].

В случае искажения информации об ассортиментной принадлежности напитка, описанные выше приемы могут быть использованы в недобросовестных целях.

Идентификация любого вида продукции начинается с оценки органолептических показателей.

Уникальность виски заключается в многообразии оттенков вкуса и аромата. Многие ученые посвящают свои исследования именно органолептическим особенностям напитка [16,21,23,46,108-120].

М.С. Горбачева и М.А. Положишникова [108] рассматривают в своей статье различные подходы к органолептическому анализу виски, приводят терминологию, подходящую для описания вкусоароматических и цветовых характеристик напитка. В работе обосновывается важность тщательной

детализации органолептических характеристик различных типов виски для целей идентификации.

R.J. Frances и M.S. Gordon [21] попытались сформировать специальную модель сенсорных характеристик для каждого типа виски (солодовый, зерновой, купажируемый). В результате было выявлено, что при общей возможности использовать данную модель, влияние субъективного фактора слишком велико. При хорошей распознаваемости шотландского виски в целом, возникли проблемы с распознаванием купажируемого виски. Также дегустаторы не смогли отличить виски, разбавленный спиртом в пропорции 1:1, от виски оригинального.

V. Gill [23], K. Lee и соавторы [46] исследуют природу происхождения ароматов и в зависимости от этого делят ароматы на несколько групп, в том числе на ароматы сырья, технологии и выдержки. Также K. Lee и соавторы приводят пример колеса ароматов, и химических веществ, отвечающих за их образование [46].

Стандартные физико-химические показатели были изучены А.В. Коростелевым, С.В. Востриковым и И.В. Новиковой [109]. Авторы анализировали качественный состав спиртов, полученных в лабораторных условиях при изготовлении виски из различных видов сырья: ячменя, ржи, кукурузы, ячменного, пшеничного и ржаного солода, а также их композиций. Определяли органолептические и физико-химические показатели: объемную долю этанола, массовую долю сухих веществ, кислотность, содержание несброженных углеводов, а также содержание токсичных микропримесей: ацетальдегида, метанола, изопропанола, 1-пропанола, изобутанола, изоамилола, 1-бутанола, гексанола, ацетона, этилацетата, фенилэтилового спирта. Полученные характерные значения органолептических и физико-химических показателей для висковых дистиллятов, приготовленных из различного зернового сырья, могут быть использованы для их идентификации.

Большое число работ посвящено современным методам идентификации: спектрометрии различных областей спектра, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газожидкостной хроматографии (ГХ). Последняя часто

применяется в сочетании с ольфактометрией или масс-спектрометрией, для идентификации отдельных компонентов, отвечающих за характерные особенности различных типов виски или даже за определенный аромат, выделенный в напитке. Остановимся на этих методах подробнее.

Самым распространенным методом исследования летучих компонентов виски является *газовая хроматография* [4,17,18,22,25,121-132]. Наряду с технологией «прямого вкола» (без пробоподготовки образцов), для лучшего разделения смеси используют метод твердофазной микроэкстракции (SPME), сущность которого заключается в погружении волокна в пробу, адсорбции веществ на пленку, а затем их десорбции в испарителе газового хроматографа. Для этих целей в качестве твердой фазы чаще всего используют волокна полидиметилсилоксана и полиакрилата [4]. На одной хроматограмме виски может быть разделено до 100 отдельных веществ. Большинство исследователей отмечает, что существенную роль при идентификации виски играют летучие компоненты фенольной природы – ванилиновый и сиреневый альдегиды, мальтол, эвгенол, гваякол, γ - и δ -лактоны с длиной цепи от 8 до 12 атомов углерода (вискилактон, γ -ноналактон, γ -декалактон) и др.

Z.L. Cardeal и P.J. Marriott [122] сравнили хроматографические профили, полученные методом газовой хроматографии для различных напитков, таких как ром, кашаса, виски, водка и др. Такое исследование интересно для выявления различий между разными видами алкогольных напитков, но малоинформативно для целей идентификации виски.

P. Lafontaine и J. Harnois [123] проанализировали 19 соединений, входящих в состав виски и коньяков, таких как ванилин, сиреневый альдегид, галловая и феруловая кислоты и др. Для исследования были выбраны шотландские виски, выдержанные 6, 12, 17 и 30 лет. Количество исследуемых соединений росло пропорционально возрасту дистиллятов.

D.D. Singer [124] также провел исследование путем сравнения двух соединений 2-метилбутанола и 3-метилбутанола в образцах виски и коньяков. Для исследования были выбраны 35 образцов виски, различных по составу дистиллятов

и регионам происхождения. В результате, было выявлено, что соотношение 2-метилбутанола и 3-метилбутанола для виски колеблется в пределах от 0,32 до 0,44. Два образца имели соотношение 0,32 и 0,33, а для остальных образцов виски соотношение равнялось более 0,36. Это позволяет отличить виски от коньяка, коэффициент которого колеблется в пределах от 0,19 до 0,33. К сожалению, пределы соотношения для виски лежат в узком диапазоне, что не дает возможности использовать данный показатель для идентификации виски по типу в зависимости от состава дистиллятов или по региону производства.

При идентификации виски метод газовой хроматографии (ВЭГЖХ) часто используют в сочетании с *ольфактометрией* [16,17,20], методом, основанным на определении характера аромата того или иного компонента и порога его идентификации. Таким образом, исследователи могут получить описание каждого компонента виски, на основании чего могут быть сделаны выводы о происхождении тех или иных компонентов. А. Wanikawa, К. Hosoi, I. Takise, Т. Kato [19], применяя указанные методы, определили, что причиной сливочных и сладких ароматов солодового виски является присутствие в его составе γ -лактонов: β -метил- γ -окталактонов, γ -ноналактона, γ -декалактона и γ -доделактона. J. Lahne [16] при исследовании ароматических веществ американского ржаного виски установил, что определяющее значение для формирования их аромата играют такие компоненты как гваякол, 2,6-диметоксифенол, фенилэтиловый спирт, 3-метил-1-бутанол, цис-вискилактон, эвгенол, изовалериановая и фенилуксусная кислоты, фенилэтилацетат, транс-вискилактон, сиреневый альдегид, 4-этил-2-метокси-фенол и некоторые другие этиловые эфиры.

Luigi Poisson и Peter Schieberle [20] на основании методов газовой хроматографии и ольфактометрии выделили 13 новых соединений в американском виски бурбон, таких как Е-2-гептанал, (Е,Е)-2,4-нонадиенал, 2-изопропил-3-метоксипиразин, этил-2-метилбутаноат, среди которых наибольший вклад в формирование фруктовых составляющих аромата вносит этил-2-метилбутаноат. Благодаря ольфактометрии можно было соотнести выявленные соединения и ароматы присущие бурбону.

Расширить информативные возможности газовой хроматографии позволяет также ее сочетание с *масс-спектрометрией* (ГХ-МС) [16,24,133-147]. Используя метод ГХ-МС, R.I. Aylott и W.M. Mackenzie [133] показали существенные различия между 3 типами шотландского виски (солодовым, зерновым и купажированным), а также между ирландским, канадским виски, виски бурбон, национальными виски Индии, Аргентины, Бразилии, Колумбии и Венесуэлы по содержанию основных летучих компонентов: ацетальдегида, метанола, этилацетата, n-пропанола, изобутанола, 2-метилбутанола и 3-метилбутанола. Результаты исследования были сопоставлены с данными, полученными при идентификации шотландского виски в других странах (Тайване, Северном Кипре, Франции, Испании, Иордании и Италии).

L. Poisson и P. Schieberle [24] продолжили свое исследование применив сочетание методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Авторы проанализировали 31 соединение. Полученные результаты были использованы для составления профиля, характерного для американского бурбона.

E. Camp и соавторы [134] использовали методы ГХ-МС для анализа этиловых эфиров в виски. В зависимости от концентрации, эфиры могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на аромат напитка. В том числе было обнаружено, что этилацетат в больших концентрациях проявляется в аромате, как запах растворителя или уксуса, в малых же концентрациях он придает приятную остринку в аромате.

Помимо соединений, влияющих на вкус и аромат виски, ученые изучают соединения, которые могут оказывать вредное воздействие на здоровье человека. Так R.I. Aylott [135] и соавторы исследовали содержание этилкарбамата в алкогольных напитках. Этилкарбамат — соединение, которое встречается во многих продуктах питания, а также в алкогольных напитках и способное оказывать канцерогенное воздействие. Ученые исследовали 229 различных алкогольных напитков, в том числе 5 образцов виски. Концентрация этилкарбамата в них оказалась низкой.

Изучаются не только соединения разных по составу и возрасту образцов виски, проводятся исследования и среди однотипных образцов различных брендов. Так J.S. Camara и соавторы [136] проанализировали с помощью методов ГХ-МС три известных бренда виски: Black Label, Ballantines и West Highland. Во всех образцах были обнаружены монотерпены, высшие спирты, эфиры, карбонильные соединения и фенолы. Во всех анализируемых образцах было отмечено, что группа этиловых эфиров была самой многочисленной группой соединений. Кроме этого, концентрация 3-метил-1-бутанола в образце Black Label была выше, чем в других образцах.

I.G. Parker и соавторы [137] использовали сочетание методов ГХ-МС для выявления ассортиментной фальсификации виски. Для анализа было взято 8 образцов популярного шотландского виски и 2 образца виски других типов. В исследовании сравнивался углеродный изотопный коэффициент таких соединений как ацетальдегид, этилацетат, н-пропанол, изобутанол и амиловый спирт. Полученные результаты позволили выделить среди анализируемых образцов виски другого типа.

Подлинные и фальсифицированные образцы виски в своей работе изучали также J.K. Moller и соавторы [138]. Полученные данные позволили выявить фальсифицированные образцы, но данных по различиям в купажированных и солодовых образцах виски не дали.

Еще одним хроматографическим методом, часто используемым для идентификации виски, является *высокоэффективная жидкостная хроматография* (ВЭЖХ) [102,133,140,148-154]. Получены результаты, наглядно демонстрирующие различия по содержанию ванилиновой и сиреневой кислот и соответствующих им альдегидов, а также содержанию основных сахаров (глюкозы, фруктозы и сахарозы) в зависимости от основного сырья и места производства виски [133]. Многие ученые исследуют тенденции в динамике накопления фенолкарбоновых кислот и их производных в процессе выдержки виски в бочках разного объема и изготовленных из разных видов древесины [102].

P.J. Lehtonen и соавторы [148] провели исследования методом ВЭЖХ 13 образцов виски, 7 образцов рома и 11 образцов бренди из разных стран. В результате были найдены следующие компоненты: пропанол, изобутанол, 2-метил-1-бутанол, 3-метил-1-бутанол. На основании полученных данных был проведен кластерный анализ, который показал, что по содержанию указанных компонентов, различные напитки попадают в различные кластеры. Так же была найдена некоторая зависимость от региона производства.

С.А. Савчук и соавторы [146] приводят в своей книге данные по исследованию подлинности виски. По результатам работы, было обнаружено, что зерновые сорта виски отличаются от солодовых меньшим содержанием примесных компонентов, тогда как бурбон выделяется среди прочих виски сравнительно высоким содержанием фенольных соединений, что является результатом технологии выдержки в новых бочках.

Методы *оптической спектromетрии* в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра применяются для исследования виски, как в России, так и за рубежом [102,155-159]. Регистрация УФ-спектров поглощения виски в качестве «отпечатков пальцев» для последующего сопоставления с эталонными образцами и идентификации легла в основу разработанного лондонской аналитической компанией «Spectroscopic and Analytical Developments» портативного спектрофотометра. Заказчиком данной разработки явилась компания «Diageo» - мировой лидер продаж алкогольных напитков класса «премиум» и крупный производитель виски, желающий снизить риски фальсификации дорогостоящей продукции путем мониторинга продукции на стадии обращения [155].

Волновой диапазон видимой области спектра наиболее часто используется для исследования общего содержания фенольных соединений в виски, а также для анализа цветовых характеристик, в том числе с использованием равноконтрастной системы CIE L*a*b*[102,156].

Английские ученые P.C. Ashok, V.V. Praveen и др. [157,158] предложили использование специального чипа для анализа спектра средней инфракрасной

области и флуоресцентного фона виски различного происхождения. Объединение информации по флуоресцентному фону и ИК-спектру позволило успешно построить классификацию различных видов виски. На основании опытов были выделены 11 кластеров, разделяющих виски согласно ароматическим компонентам, возрасту, типу бочек. В исследованиях были учтены различия в содержании этилового спирта в образцах. К достоинствам этого метода можно отнести простоту пробоподготовки, использование малых количеств образца (20 мкл) и быстроту анализа. В данной работе были исследованы только односолодовые виски, что может дать неполную картину при идентификации. Также в данной работе не определены конкретные наименования компонентов, содержащихся в напитке.

Метод *атомно-адсорбционной спектроскопии* был применен Т. Adam, E. Duthie и др. [160] для определения содержания различных металлов (Ag, Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Ca, Mg, Na) в образцах виски с целью последующей интерпретации информации в качестве «отпечатков пальцев» и обеспечения возможности идентифицировать виски по возрасту, сырьевому составу и региону происхождения. Было установлено, что содержание меди в солодовых виски гораздо выше, чем в купажируемых и зерновых, что, скорее всего, связано с технологией производства дистиллятов, так как для изготовления солодовых виски используются медные кубы. Остальные соотношения не дали четкой зависимости по искомым показателям. В заключении был сделан вывод, что, в основном, наличие металлов обусловлено технологией производства и используемой водой. Различное содержание и соотношение металлов в напитке влияет на физико-химические процессы, происходящие при выдержке дистиллятов, что в свою очередь обуславливает вкусоароматические качества готового продукта.

Метод *капиллярного электрофореза* был предложен как возможный метод для проверки подлинности шотландского виски. М. Heller и соавторы [161] проверили содержание сиреневого, кониферилового и коричневого альдегида в 32 образцах виски (22 образца - фальсифицированные, 10 образцов - эталонные). В

результате полученных данных, было обнаружено, что в фальсифицированных образцах содержание указанных соединений ниже порога обнаружения.

Методом полиэлектрического титрования японские ученые исследовали срок выдержки виски [162]. Исследовали виски с выдержкой от 1 года до 26 лет. Метод основан на стехиометрической реакции между положительно и отрицательно заряженными частицами, представленными в виски, в основном, полифенолами и гемицеллюлозой. Электронный заряд увеличивается с увеличением срока выдержки, что объясняется повышением экстракции полифенолов из дубовой бочки.

В мировой научной литературе есть также данные по изучению алкогольных напитков, в том числе виски, с помощью новейших электронных приборов, имитирующих органы восприятия вкуса и аромата человека, так называемого «электронного носа» и «электронного языка» [163-165]. С помощью «электронного носа» были изучены различные напитки, устройство смогло распознать вид напитка [165].

В современной науке для исследования виски используется весь спектр сложных инструментальных методов анализа, включающий газовую хроматографию, масс-спектрометрию, жидкостную хроматографию, спектроскопию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра и др. Но до сих пор нет четко выделенных диапазонов варьирования значений показателей для определения тех или иных идентификационных признаков напитка. Все исследования проводятся, в основном на ограниченном количестве образцов, чаще всего принадлежащих к конкретной марке определенного производителя.

1.4. Предпосылки создания комплексного подхода к идентификации виски

Обзор литературы по вопросу исследования виски в России и за рубежом, показал преимущества и недостатки отдельных методов, а также возможности их применения для идентификации напитка. Несмотря на большое количество исследований, проведенных за рубежом, до сих пор нет точного алгоритма

идентификации виски, позволяющего выявить фальсификаты различного уровня сложности подделки (грубая и искусная фальсификация).

Современные аналитические методы характеризуются хорошим техническим обеспечением, разнообразием средств и подходов к решению научно-практических задач идентификационной экспертизы. Проблема подтверждения подлинности крепких спиртных напитков, в том числе и виски, является актуальной не только в России, но и за рубежом.

Как видно из приведенных выше материалов, большинство исследований проводились либо на ограниченной выборке образцов, чаще всего относящихся к одному типу виски или даже одному производителю или по узкому перечню показателей, не обеспечивающему надежность результатов. Таким образом, до сих пор не существует экспертной базы для идентификации виски, как отдельного алкогольного напитка, обладающего специфическими и индивидуальными характеристиками.

Существенным препятствием для создания экспертной базы является то, что на формирование свойств конечного продукта влияет большое количество факторов. Как было показано выше для каждого региона производства и для каждого типа виски по сырьевому составу дистиллятов, по сроку выдержки, по виду бочки стоят свои задачи идентификации, однако, решение их предполагает разработку комплексного подхода для обеспечения сопоставимости и воспроизводимости результатов.

Необходимость минимизации затрат на проведение идентификационной экспертизы обуславливает актуальность поиска методов идентификации, обеспечивающих проведение анализа с наименьшими затратами времени и средств. К сожалению, такие методы не всегда способны выявить тонкую фальсификацию.

В связи с этим, важным является создание такого комплексного подхода к идентификации виски, который способен учесть разные задачи идентификационной экспертизы. На первом этапе идентификации необходимо отсеять грубофальсифицированные виски, а на последующих этапах подтвердить

подлинность по основным ценообразующим ассортиментным признакам – по сырьевому составу дистиллятов (солодовый, купажированный, зерновой), сроку выдержки, региону производства.

С этой целью, в диссертационной работе исследуются возможности следующих физико-химических методов:

1) электрохимические методы:

– метод определения удельной электропроводности;
– метод потенциометрии для определения окислительно-восстановительного потенциала виски (ОВП);

2) спектрометрические методы:

– метод определения общего содержания фенольных веществ (показатель Фолина-Чокальтеу);

– арбитражный (эталонный) и общепринятый методы определения цветовых характеристик;

– спектрометрический метод определения цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b*;

– метод определения УФ-спектра поглощения;

3) хроматографические методы:

– метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ);

– метод газожидкостной хроматографии (ГХ) в сочетании с методом масс-спектрометрии (МС).

Выбор этих методов не случаен. Некоторые из них позволяют комплексно оценить физико-химические показатели виски: удельная электропроводность, ОВП, цвет, индекс Фолина-Чокальтеу. Хроматографические методы основаны на разделении компонентов и дают информацию о влиянии отдельных веществ на различные идентификационные признаки.

Разработка комплексного подхода к идентификации виски, предусматривает использование как органолептических, так и разных инструментальных методов анализа для решения задач идентификационной экспертизы разного уровня сложности. Учитывая многофакторное влияние на формирование ассортиментных

признаков виски разных характеристик, большое значение для повышения надежности результатов идентификации имеет применение методов многомерной статистики, в частности дискриминантного анализа.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Характеристика объектов исследования

В качестве объектов исследования использовались коммерческие образцы виски, разных регионов производства, разных типов по сырьевому составу дистиллятов, отличающиеся продолжительностью и способом выдержки. Образцы были приобретены в предприятиях розничной торговли Российской Федерации и зарубежных стран, магазинах беспошлинной торговли «duty free» различных стран мира. Часть образцов, имеющих признаки фальсификации, о чем свидетельствовали их низкая стоимость и качество оформления бутылок, была приобретена в интернет-магазинах.

Основную часть образцов составляли виски известных брендов, которые, чаще всего становятся объектами фальсификации.

Информация об объектах исследования приведена в таблице 9. Сведения об образцах получены на основе данных маркировки. Средняя стоимость образцов приведена в рублях в пересчете на 1 литр напитка для удобства сравнения. Образцы были закуплены в период с мая по октябрь 2013 года, что обеспечивает возможность их сопоставления по ценовой составляющей. В столбце «Примечания» приведены данные об особенностях производства, выдержки, указанные производителем на маркировке, а также обозначены фальсифицированные образцы, выявленные в результате оценки внешнего оформления.

Исследуемым образцам присвоены буквенно-цифровые коды, в которых цифры - порядковый номер; первая буква обозначает тип виски по составу дистиллятов, («S» - односолодовый («single malt»), «M» - солодовый («malt»), «B» - купажированный («blended»), «G» - зерновой («grain»), «C» - бурбон, «R» - ржаной («rye») вторая — страна происхождения («S» - Шотландия (Scotland), «I» - Ирландия (Ireland), «U» - США (USA), «J» - Япония (Japan), «N» - Индия (India) и «R» - Россия (Russia). Внутри подгрупп по составу дистиллятов и стране происхождения образцы выстроены в порядке увеличения срока выдержки.

Таблица 9 Характеристика исследуемых образцов виски

№ п/п	Код	Наименование	Вид	Крепость, об. %	Возраст, лет	Страна происхождения	Объем, мл	Цена за 1 л, руб.	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	01SS	Loch Lomond	Односолодовый	40	Не менее 3	Шотландия	710	3999	Выдержка: американский дуб, бочка из-под хереса. Регион: Highland
2	02SS	Glenlivet The 'peated malt old ballantruan	Односолодовый	50	Не менее 3	Шотландия	50	4820	Регион: Speyside
3	03SS	Jura	Односолодовый	40	10	Шотландия	50	8829	Выдержка: американский дуб, бочка из-под хереса
4	04SS	Strathisla	Односолодовый	43	12	Шотландия	50	4257	Регион: Highland
5	05SS	Chieftain's	Односолодовый	43	12	Шотландия	50	4599	Выдержка: американский дуб, бочка из-под хереса; особ-ти техн-ии: без холодной фильтрации
6	06SS	Deanston	Односолодовый	46	12	Шотландия	700	8299	Выдержка: американский дуб; особ-ти техн-ии: без холодной фильтрации
7	07SS	Bowmore	Односолодовый	40	12	Шотландия	700	4893	Выдержка: американский дуб, бочка из-под хереса/бурбона. Регион: Islay
8	08SS	Balvenie	Односолодовый	40	12	Шотландия	700	7481	Выдержка: американский дуб, бочка из-под хереса
9	09SS	Glenfiddich Special Reserve (I)	Односолодовый	43	12	Шотландия	750	5307	Выдержка: американский дуб, европейский дуб
10	10SS	Glenfiddich Special Reserve (II)	Односолодовый	40	12	Шотландия	50	5307	Выдержка: американский дуб, европейский дуб
11	11SS	Glenfiddich Special 15 years	Односолодовый	40	15	Шотландия	50	7421	Выдержка: бочка из-под бурбона, из-под хереса Олоросо, новая бочка
12	12SS	Lagavulin (I)	Односолодовый	43	16	Шотландия	750	8704	Регион: Islay

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13	13SS	Lagavulin (II)	Односолодовый	43	16	Шотландия	50	8704	Регион: Islay
14	14SS	Lagavulin (III)	Односолодовый	43	16	Шотландия	750	8704	Регион: Islay
15	15SS	Tomintoul	Односолодовый	40	16	Шотландия	700	9074	Выдержка: бочка из-под бурбона. Регион: Speysade
16	16SS	Glenfiddich Special	Односолодовый	40	18	Шотландия	50	11531	Выдержка: бочка из-под бурбона, из-под хереса Олоросо
17	17SS	Bunnahabhain 1991 Islay bottl. №811162	Односолодовый	50	Более 20	Шотландия	700	8996	Регион: Islay
18	18SS	Tomintoul	Односолодовый	40	27	Шотландия	700	11429	Регион: Speysade
19	19SI	Clontarf	Односолодовый	40	Не менее 3	Ирландия	200	6851	Выдержка: бочка из-под бурбона
20	20SI	Connemara	Односолодовый	40	Не менее 3	Ирландия	50	4376	Выдержка: бочка из-под бурбона
21	21SI	The Tyrconnell	Односолодовый	40	Не менее 3	Ирландия	50	2571	-
22	22SI	Bushmills	Односолодовый	40	10	Ирландия	700	3904	Выдержка: американский дуб, бочка из-под бурбона; в составе: карамель E150a
23	23SJ	Nikka	Односолодовый	40	12	Япония	50	8347	-
24	24SN	Amrut	Односолодовый	46	-	Индия	50	4453	Особенности технологии: без холодной фильтрации
25	25MS	Glenalmond	Солодовый	40	Не менее 3	Шотландия	700	2943	Регион: Highland
26	26MS	Clan Denny	Солодовый	46,7	Не менее 3	Шотландия	700	11657	Особенности технологии: без холодной фильтрации. Регион: Speysade
27	27MS	Glenkinchie	Солодовый	43	10	Шотландия	50	5143	Регион: Lowland

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28	28MS	Johnnie Walker Green Label	Солодовый	43	15	Шотландия	700	5741	-
29	29BS	Johnnie Walker Blue Label (I)	Купажированный	43	Не менее 3	Шотландия	700	17617	-
30	30BS	Johnnie Walker Blue Label^(*)(II)	Купажированный	43	Не менее 3	Шотландия	1000	160	С признаками фальсификации
31	31BS	Johnnie Walker Red Label (I)	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	1000	2314	-
32	32BS	Johnnie Walker Red Label (II)	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	500	550	С признаками фальсификации
33	33BS	White Horse	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	500	1537	-
34	34BS	Scottish Leader	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	200	2384	-
35	35BS	Bartender's club CTM RIMI	Купажированный	40	-	Шотландия	200	1600	СТМ RIMI, разлито в Литве
36	36BS	William Lawson's	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	500	1484	Выдержка: бочка из-под хереса, бочка из-под бурбона
37	37BS	Highland baron	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	700	2857	-
38	38BS	The Famous Grouse	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	50	2158	-
39	39BS	Teacher's Highland cream Perfection of Old	Купажированный	43	Не менее 3	Шотландия	50	4643	-
40	40BS	Teacher's Highland cream	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	500	2237	В составе: карамель
41	41BS	Grant's The family reserve	Купажированный	43	Не менее 3	Шотландия	500	1891	-
42	42BS	Ballantine's finest	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	500	2070	-
43	43BS	Johnnie Walker Gold Label	Купажированный	40	Не менее 3	Шотландия	500	200	С признаками фальсификации

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
44	44BS	Johnnie Walker Black Label (I)	Купажированный	43	12	Шотландия	1000	4108	-
45	45BS	Johnnie Walker Black Label (II)	Купажированный	43	12	Шотландия	1000	4108	-
46	46BS	Johnnie Walker Black Label (III)	Купажированный	43	12	Шотландия	500	186	С признаками фальсификации
47	47BS	Johnnie Walker Black Label (IV)	Купажированный	43	12	Шотландия	700	286	С признаками фальсификации
48	48BS	Dewar's	Купажированный	40	12	Шотландия	500	4546	-
49	49BS	GlenClyde	Купажированный	40	12	Шотландия	700	3184	-
50	50BS	Chivas Regal 12 years (I)	Купажированный	40	12	Шотландия	50	4529	-
51	51BS	Chivas Regal 12 years (II)	Купажированный	40	12	Шотландия	500	4529	-
52	52BS	Chivas Regal 12 years (III)	Купажированный	40	12	Шотландия	500	320	С признаками фальсификации
53	53BS	Chivas Regal 18 years	Купажированный	40	18	Шотландия	250	7617	-
54	54BI	Clontarf	Купажированный	40	Не менее 3	Ирландия	200	2851	Выдержка: в бочках из-под бурбона
55	55BI	Clontarf reserve	Купажированный	40	Не менее 3	Ирландия	200	3660	Выдержка: в бочках из-под бурбона
56	56BI	Kilbeggan	Купажированный	40	Не менее 3	Ирландия	50	1956	Выдержка: в бочках из-под бурбона, из-под хереса
57	57BR	Praskoveyskoe/"Прасковейское"	Купажированный	40	5	Россия	250	1758	Регламентирующий документ: СТО 0045116 116-003-2010; в составе: колер карамельный
58	58GI	Greennore	Однозерновой	40	8	Ирландия	50	5143	Выдержка: американский дуб, в бочках из-под бурбона

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
59	59CU	Buffalo Trace	Купажированный	45	Не менее 2	США	50	5880	-
60	60CU	Early Times	Купажированный	40	3	США	700	1435	-
61	61CU	Jim Beam	Купажированный	40	4	США	700	2164	-
62	62CU	Wild Turkey 81	Купажированный	40,5	6	США	700	3347	-
63	63CU	Makers Mark	Купажированный	45	8	США	700	3891	-
64	64CU	JackDaniel's №7 (I)	Купажированный	40	Не менее 2	США	1000	2737	-
65	65CU	JackDaniel's №7 (II)	Купажированный	40	Не менее 2	США	500	2737	-
66	66CU	JackDaniel's №7 (III)	Купажированный	40	Не менее 2	США	500	1600	С признаками фальсификации
67	67RU	High West	Купажированный	46	12	США	700	5791	-

(*) – в таблице и далее по тексту полужирным шрифтом выделены образцы с признаками фальсификации.

Во время проведения исследования образцы хранились в прохладном, сухом, темном помещении без посторонних запахов, в вертикальном положении при температуре 20-22⁰С и относительной влажности воздуха не более 85%, после отбора проб бутылки герметично укупоривались. Указанные условия хранения соответствуют требованиям ГОСТ 32098-2013 «Водки и водки особые, изделия ликероводочные и ликеры. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение» [166]. При таких условиях хранения влияние внешних факторов на свойства продукта минимально.

2.2. Методы исследования

Схема проведения диссертационных исследований приведена на рисунке 3.

При проведении экспериментальных исследований использовались стандартные методы оценки качества виски, а также методы, применяемые в научно-производственной практике для изучения физико-химического состава и свойств алкогольных напитков и других потребительских товаров.



Рис. 3 Схема проведения исследований

2.2.1. Методы определения стандартных показателей

Органолептические методы широко используются для целей идентификации и обнаружения фальсификации алкогольной продукции. Они входят в перечень методов идентификации пищевой продукции согласно техническому регламенту ТС «О безопасности пищевой продукции» [5]. Перед проведением физико-химических испытаний, проводят органолептическую оценку для выявления несоответствий.

Оценка органолептических показателей проводилась согласно ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Технические условия» [8]. Требования к органолептическим показателям качества виски приведены в таблице 10.

Таблица 10. Требования к органолептическим показателям виски, согласно ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. ТУ» [8]

Показатель	Характеристика показателя
Внешний вид	Прозрачная жидкость без посторонних включений и осадка
Цвет	От светло-золотистого до темно-коричневого
Аромат и вкус	Характерные для данного наименования, без постороннего привкуса и аромата

Для определения органолептических показателей использовали методы согласно ГОСТ Р 55313-2012 «Спирт этиловый из пищевого сырья и напитки спиртные. Методы органолептического анализа» [168].

Для получения описательных характеристик вкуса и аромата образцов виски были использованы дескрипторы, предлагаемые стандартом для ликероводочных изделий, которые приведены в таблице 11.

Согласно ГОСТ 32080-2013 «Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа» [7] для исследуемых образцов виски определяли крепость (% об.), массовую концентрацию общего экстракта (г/100 см³) и массовую концентрацию кислот в пересчете на лимонную кислоту (г/100 см³) с использованием следующих методов анализа: крепость - ареометрическим методом; массовую концентрацию общего экстракта – рефрактометрическим методом; массовую концентрацию кислот в пересчете на лимонную – ацидометрическим методом.

Таблица 11. Описательные характеристики возможных вариантов оценки органолептических показателей ликероводочных изделий согласно ГОСТ Р 55313-2012 [168]

Показатель качества	Характеристика показателя качества
Аромат	Характерный, полный для данного изделия;
	характерный соответствующим фруктам, плодам, ягодам, травам и др.;
	нехарактерный;
	слабовыраженный;
	интенсивный;
	недостаточно полно выраженный;
	ярко выраженный;
	невыраженный;
	типичный;
	нетипичный;
	навязчивый;
	слаженный;
	гармоничный;
	округленный;
	не свойственный данному виду изделия;
	пикантный;
	пряный;
	хвойный;
	осмоленный;
	Вкус
свойственный соответствующим фруктам, плодам, ягодам, травам и др.;	
слабо выраженный;	
не свойственный данному изделию;	
наличие постороннего тона во вкусе;	
излишне выраженный вкус какого-либо компонента;	
неприятное послевкусие;	
безвкусный;	
слаженный,	
гармоничный;	
округленный;	
солодовый;	
медовый;	
пряный;	
с карамельным вкусом;	
пикантный;	
кисло-сладкий;	
с горчинкой;	
солонватый;	
солонгато кисло-сладкий	

2.2.2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении процессов, протекающих на поверхности электрода или в межэлектродном пространстве. Эти методы универсальны, так как позволяют определить влияние на электрохимические характеристики всех компонентов смеси одновременно. Кроме этого, им присуща высокая чувствительность и экспрессность.

В рамках данной работы была исследована удельная электрическая проводимость, которая является интегральным показателем и зависит от множества факторов, таких как концентрация компонентов раствора, соотношение компонентов, взаимодействие компонентов между собой.

Для измерения удельной электропроводности использовали портативное устройство «ConductivityTester 138», работающее в диапазоне измерений от 1 мкСм/см до 19,9 мСм/см с воспроизводимостью $\pm 1\%$ мкСм/см. В химический стакан наливали исследуемые образцы в нативном виде, далее опускали в него прибор и через 30 секунд получали результаты.

Также был использован метод потенциометрии. Данный метод анализа основан на зависимости равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. При помощи данного метода определяли окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) исследуемых образцов виски.

Показатель ОВП является мерой химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. Он характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях.

Для определения окислительно-восстановительного потенциала использовали портативное устройство «ORPTesterKL-169B» с высоким разрешением в 1 мВ и точностью ± 5 мВ в диапазоне измерений от -1999 до +1999 мВ. Учитывая, что устройство оснащено стеклянными электродами, которые имеют ограниченное применение для измерения редокс-потенциала неводных растворов, поскольку показатель имеет нелинейную зависимость от времени измерения [167], в работе была исследована эта зависимость.

Измерения ОВП проводили с периодичностью в 30 секунд в трех повторностях в течение 1 часа. Результаты представлены в виде графической зависимости на рисунке 4. ОВП резко снижается в течение первых 4-х минут анализа, имеет достаточно устойчивые значения на участке от 10 до 30 мин анализа и начинает повышаться после 35 минуты анализа. Таким образом, в качестве оптимального было выбрано время анализа 10 мин, позволяющее получить устойчивый результат, не зависящий от времени проведения измерения.

При измерении ОВП образцы виски без пробоподготовки наливали в химический стакан, опускали тестер и через 10 мин снимали значение измеренного показателя. После каждого измерения ОВП при переходе к следующему образцу виски электроды промывали водой, что позволяло восстановить электродную функцию.

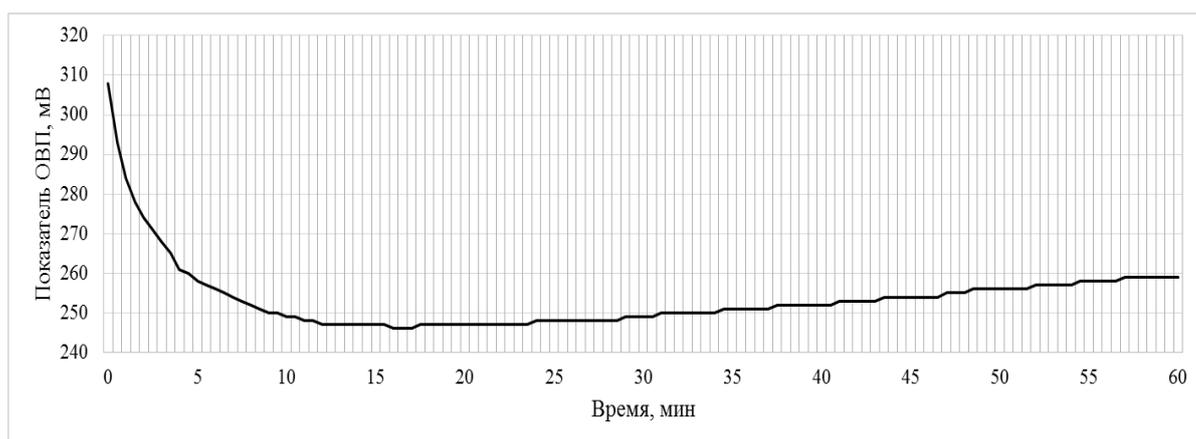


Рис. 4 Изменение значения показателя ОВП в виски в течение 1 часа анализа

Измерения электрохимических показателей проводили с автоматической термокомпенсацией. Относительное отклонение при повторных измерениях не превысило: для удельной электропроводности – 3,0%, для ОВП – 4,4%.

Таким образом, данные электрохимические методы отличаются высокой точностью и экспрессностью.

2.2.3. Метод определения общего содержания фенольных соединений (показатель Фолина-Чокальтеу)

Данный метод основан на окислении фенольных соединений реактивом Фолина-Чокальтеу. Реактив представляет собой смесь фосфорно-вольфрамовой

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и фосфорно-молибденовой $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ кислот, которые восстанавливаются при окислении фенолов в смесь окислов вольфрама (W_8O_{23}) голубого цвета и молибдена (Mo_8O_{23}). Голубое окрашивание позволяет проводить измерение максимума абсорбции раствора при 750 нм. Она пропорциональна содержанию фенольных соединений.

При исследованиях использовали стандартную методику, рекомендованную МОВВ [169], усовершенствованную с целью оптимизации условий протекания реакции окисления фенольных соединений, а также экономии реактивов [170].

Подготовка пробы предусматривает приготовление реакционной смеси, включающей: 30 мкл виски, 2220 мкл воды, 150 мкл реактива Фолина-Чокальтеу, 600 мкл 20%-ого раствора углекислого натрия (Na_2CO_3).

Также проводили приготовление контрольного образца, где вместо виски использовалась дистиллированная вода. Таким образом, состав контрольного образца получился следующий: 2250 мкл воды, 150 мкл реактива Фолина-Чокальтеу, 600 мкл 20%-ого раствора углекислого натрия (Na_2CO_3).

Далее полученные растворы выдерживали в течение полутора часов при комнатных условиях до полного завершения реакции окисления фенольных соединений, когда оптическая плотность практически не изменялась при последующих измерениях, что позволило снизить ошибку в несколько раз. Каждую пробу готовили в трех повторностях.

Для проведения измерений был использован спектрофотометр «СФ-2000 СКБ «Спектр». Измерения проводили в кюветах толщиной 1 см. В одну ячейку спектрофотометра помещали кювету с контрольным образцом, в другую – кювету с подготовленной пробой образца виски.

Измерения оптической плотности проводили на длине волны 750 нм.

После проведения измерений рассчитывали показатель Фолина-Чокальтеу, путем умножения на 100 полученного значения оптической плотности. Также находили суммарную концентрацию фенольных соединений, которую выражали в пересчете на галловую кислоту. Для этого был построен калибровочный график (рис. 5).

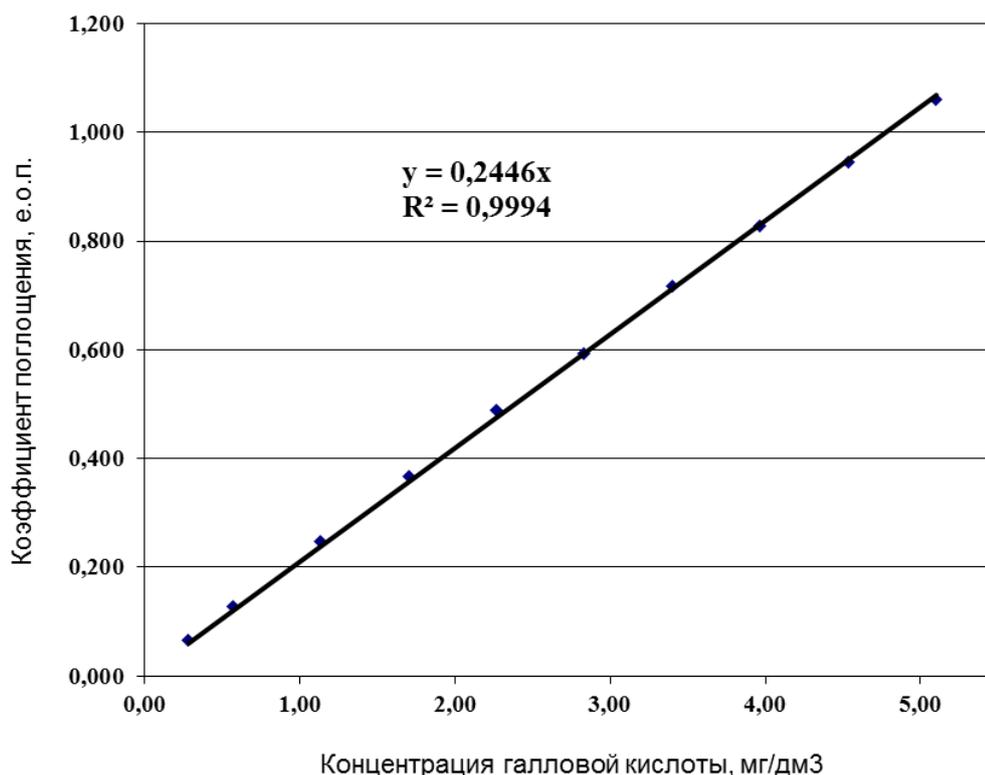


Рис. 5. Калибровочный график для пересчета содержания фенольных соединений на галловую кислоту

Относительное стандартное отклонение при измерении концентрации фенольных соединений по усовершенствованной методике не превышает 1,4% [171].

2.2.4 Спектральные методы исследования

Цвет виски зависит от многих факторов: срока выдержки, типа бочки, используемой для выдержки, а также наличия красителей, применение которых может быть допустимым или недопустимым согласно технологии производства. Количественно отраженные или пропущенные лучи света можно измерить при помощи спектральных методов анализа.

В данной работе использовались спектральные методы для определения цветовых характеристик и регистрации УФ-спектров.

2.2.4.1. Исследование цветовых характеристик

2.2.4.1.1 Арбитражный (эталонный) метод

Данный метод определения цветовых характеристик основан на измерениях светопоглощения на различных длинах волн и позволяет вычислить

тристимулярные значения и трихроматические коэффициенты, необходимые для определения цвета в соответствии с указаниями Международной комиссии по светотехнике (CIE).

Относительная яркость Y (%) соответствует прозрачности виски. Она изменяется обратно пропорционально интенсивности окраски. Цветность соответствует доминирующей длине волны D (нм), которая характеризует оттенок, и чистоту h (%). Яркость, цветность, выраженная доминирующей длиной волны, и чистота полностью определяют цвет напитка [172].

Для получения корректных результатов необходимо соблюдение следующего условия: при измерении цвета оптическое расстояние (b) используемых кювет должно быть подобрано таким образом, чтобы измеряемое поглощение было в пределах от 0,3 единиц оптической плотности (е.о.п.) до 0,7 е.о.п. Для выполнения данного условия были использованы кюветы толщиной 1 см. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду, которую также наливали в кювету толщиной 1 см. Все измерения проводили на спектрофотометре «СФ-2000 СКБ «Спектр» на длинах волн от 380 до 760 нм с шагом в 1 нм. Относительное отклонение при повторных измерениях не превысило 1,9%.

Для расчетов по данной методике необходимо было определить 4 величины поглощения A_{445} , A_{495} , A_{550} , A_{625} (измеряя до 3-го десятичного знака). Затем по формуле (1) определяли соответствующие значения пропускания (T , %), т. е. T_{445} , T_{495} , T_{550} , T_{625} , и координаты цвета XYZ по формулам (1-4):

$$T=10^{2-A_i} \quad (1)$$

$$X=0,42 \cdot T_{625} + 0,35 \cdot T_{550} + 0,21 \cdot T_{445} \quad (2)$$

$$Y=0,20 \cdot T_{625} + 0,63 \cdot T_{550} + 0,17 \cdot T_{495} \quad (3)$$

$$Z=0,24 \cdot T_{495} + 0,94 \cdot T_{445} \quad (4)$$

После этого определяли координаты цветности x и y по формулам (5) и (6):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (5);$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (6)$$

Относительная яркость (Y) выражается в процентах (для черного $Y=0\%$, для

бесцветной среды $Y=100\%$). Цветность выражается доминирующей длиной волны и чистотой, их определение проводят по диаграмме цветности, которая представлена на рисунке 6 [172].

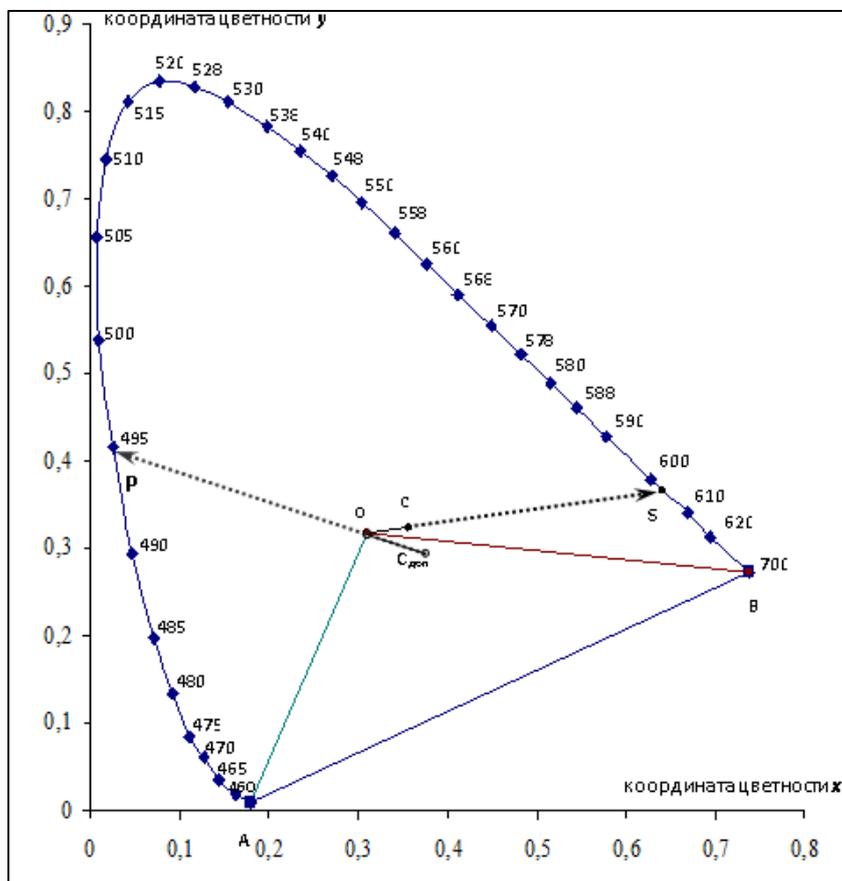


Рис.6. Цветовой график МКО (Spectrumlocus), диаграмма цветности с локусом всех цветов спектра

По данной диаграмме находили доминирующую длину волны как точку пересечения луча ОС с Spectrumlocus (точка S), если точка С лежит вне треугольника АОВ. Если точка С лежит внутри треугольника АОВ, то определяли длину волны дополнительной окраски, как точку пересечения луча СО с Spectrumlocus (точка Р на диаграмме цветности Spectrumlocus).

2.2.4.1.2. Общепринятый метод (метод текущих определений)

Расчеты по данной методике проводятся на основании измерений величины поглощения на трех длинах волн: 420, 520 и 620 нм. Каждая из выбранных длин волн характеризует интенсивность поглощения определённых групп соединений, формирующих цвет напитка.

Расчеты по данной методике проводили на основании измерений величины поглощения в кюветах толщиной 1 см на трех длинах волн: 420, 520 и 620 нм.

Интенсивность (I) получали по формуле (7):

$$I = A_{420} + A_{520} + A_{620} \quad (7)$$

Оттенок (N) определяли по формуле (8):

$$N = \frac{A_{420}}{A_{520}} \quad (8)$$

Все результаты округляли до трех десятичных знаков.

2.2.4.1.3. Метод определения цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b*

Данный метод основан на определении цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b*. Цветовая система, расстояние между точками цветового пространства которой соответствует степеням зрительного различия между цветами одинаковой яркости, называется равноконтрастной.

При помощи данного метода определялись координаты цветности (a*b*), светлоты (L*), насыщенность (S), цветовой тон (H) и желтизна (G).

Перед проведением расчетов измеряли спектр пропускания на спектрофотометре «СФ-2000 СКБ «Спектр» в области видимого спектра от 380 до 760 нм с шагом в 1 нм при стандартном источнике С (умеренный дневной свет).

После этого производили расчет координат цвета XYZ по формулам с учетом функций сложения и относительных спектральных распределений для данного источника (табличные значения) (9-11):

$$X = \sum_{760}^{380} (E_i * x_i) * T_i \quad (9)$$

$$Y = \sum_{760}^{380} (E_i * y_i) * T_i \quad (10)$$

$$Z = \sum_{760}^{380} (E_i * z_i) * T_i \quad (11)$$

Где T_i – коэффициенты пропускания (от 0 до 1); $(E_i * x_i)$, $(E_i * y_i)$, $(E_i * z_i)$ – произведения функций сложения на относительные спектральные распределения для источника С (табличные значения).

Затем определяли светлоту (L^*) и координаты цветности (a^* , b^*) по формулам (12-14) [172]:

$$L^* = 25 \cdot \sqrt[3]{\frac{100y}{y_0}} - 16 \quad (1 \leq y \leq 100) \quad (12)$$

$$a^* = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{x}{x_0}} - \sqrt[3]{\frac{y}{y_0}} \right) \quad (13)$$

$$b^* = 200 \left(\sqrt[3]{\frac{y}{y_0}} - \sqrt[3]{\frac{z}{z_0}} \right) \quad (14)$$

где x_n , y_n , z_n – координаты цвета используемого стандартного источника (для стандартного источника D_{65} - $x_n = 94.825$; $y_n = 100$; $z_n = 107.381$); x , y , z – координаты цвета исследуемых образцов виски.

Насыщенность (S), цветовой тон (H) и желтизну (G) определяли по формулам (15-17) [172]:

$$S = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (15)$$

$$H = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (16)$$

$$G = \frac{(1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z)}{Y} \cdot 100 \quad (17)$$

2.2.4.2. Метод определения УФ-спектра поглощения

При светопоглощении виски в УФ-области происходит возбуждение электронов, находящихся в разных состояниях. Полученный УФ-спектр может косвенно характеризовать химический состав напитка. Данный метод относится к экспресс-методам анализа, не требует сложной пробоподготовки.

Регистрацию УФ спектров проводили на спектрофотометре «СФ-2000 СКБ «Спектр» в диапазоне длин волн 200-400 нм с дискретностью 1 нм. Максимальные величины погрешности для прибора в исследуемой области измерений составляют 0,005 е.о.п. Для измерений использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 мм. В качестве раствора сравнения брали дистиллированную воду. Пробоподготовку образцов проводили путем разбавления виски дистиллированной водой в 10 раз. Измерения проводили в трех повторностях. Относительное

отклонение при повторных измерениях не превысило 2,1%.

2.2.5. Хроматографические методы исследования

Хроматографические методы используются для разделения сложных многокомпонентных смесей и количественного определения концентрации отдельных компонентов после их идентификации. В работе исследованы возможности для целей идентификации виски методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Для реализации данных методов были разработаны методики, предусматривающие эффективное разделение целевых компонентов.

2.2.5.1. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

Метод ВЭЖХ в режиме с обращенной фазой был использован для регистрации хроматографических профилей фенольных компонентов виски. Для проведения измерений применяли хроматограф «Shimadzu CTO-10 ASVP». Разделение компонентов осуществляли с использованием хроматографической колонки HPLC EC 150/46 Nukleozil 100-5 C18.

Подготовку проб виски для хроматографического разделения осуществляли методом жидкость/жидкостной экстракции (ЖЖЭ) для извлечения целевых компонентов. В градуированную пробирку с притертой стеклянной пробкой емкостью 20-25 мл помещали 2,5 мл виски, добавляли 7,5 мл дистиллированной воды, 1 мл 85%-ной фосфорной кислоты, которая необходима для подавления диссоциации и улучшения экстракции фенольных соединений. После перемешивания смеси десятикратным переворачиванием пробирки добавляли диэтиловый эфир до получения общего объема 20 мл и экстрагировали фенольные соединения в течение 5 минут многократным переворачиванием пробирки в течение 30 секунд. Отстаивали смесь до полного расслоения фаз. Для проведения измерения отбирали 7 мл экстракта, который упаривали досуха под вакуумом.

После этого в колбу с высушенной пробой помещали 0,3 мл 20%-ого ацетонитрила [171].

Подготовленную пробу вкалывали при помощи автосемплера в

хроматографическую колонку и проводили разделение компонентов при следующих режимах анализа:

- Время анализа – 45 минут;
- Градиент – низкого давления;
- Насос– 1 мл/мин;
- Длины волн– 210 и 280 нм;
- Температура термостата в колонке – от 35 до 85°C;
- Нарастание концентрации ацетонитрила – от 8 до 40%.

Указанные режимы подобраны опытным путем и являются наиболее оптимальными для разделения фенольных соединений, содержащихся в исследуемых образцах виски.

Для регистрации и обработки пиков использовали программу «L-Solution».

Относительное отклонение при повторных измерениях не превысило 8%

Подробная методика приведена в приложении 1.

2.2.5.2. Метод газожидкостной хроматографии

Определение летучих органических соединений виски проводилось методом высокоэффективной газожидкостной хроматографии (ГХ) на капиллярной колонке, в режиме программируемого изменения температуры с последующим пламенно-ионизационным детектированием исследуемых компонентов.

Для проведения исследования использовали: хроматограф «Кристалл - 2000М» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярную колонку ZEBRON ZB-FFAP длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм.

Экспериментальным путем были подобраны оптимальные режимы для разделения компонентов:

- температура испарителя 230°C;
- температура детектора 250°C;
- деление потока 1:32;
- температура колонки от 45 до 230°C (увеличение температуры с 5-ой минуты анализа на 8°C/мин);

- давление газа-носителя (азота) от 70 до 100 кПа (увеличение давления с 20 минуты на 20 кПа/мин).

Виски вводилось с помощью автосемплера в нативном виде. Объем пробы 1 мкл. Относительное отклонение для трех параллельных измерений не превысило 5%.

Для регистрации и обработки пиков использовалась программа «Хроматек Аналитик 2.5».

Подробная методика приведена в приложении 2.

2.2.5.3. Метод масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия (МС) позволяет не только разделить многокомпонентную смесь, которой является виски, на отдельные соединения, но и по масс-спектру идентифицировать каждый компонент.

Для проведения исследований был использован масс-спектрометр «Thermo Focus GC (DSQII)» с колонкой ZEBRON ZB-FFAP длиной 30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм.

Режимы разделения были максимально приближены к режимам разделения, использованным на газовом хроматографе:

- температура испарителя 230⁰С;
- температура детектора 200⁰С;
- температура колонки от 45 до 230⁰С (увеличение температуры с 5-ой минуты анализа на 8⁰С/мин);

Виски вводилось в нативном виде. Объем пробы - 1 мкл. Стандартное отклонение для трех параллельных измерений не превысило 5%.

Для регистрации и обработки данных использовался пакет программ «Xcalibur».

Глава 3. Идентификация виски с использованием стандартизированных, электрохимических и спектральных методов анализа

3.1. Результаты исследования виски на основе методов определения стандартных показателей

Для решения задач научного исследования была проведена органолептическая оценка исследуемых образцов с использованием стандартизированных методов, описанных в п. 2.2.1. Для проведения дегустации виски была сформирована комиссия из 9 человек, в состав комиссии входили товароведы-эксперты (7 человек) и ознакомленные дегустаторы (2 человека). На первом этапе дегустации решалась задача установления соответствия/несоответствия положениям ГОСТ Р 55315-2012 [8]. Результаты оценки соответствия органолептических показателей виски, положениям стандарта приведены в таблице 12.

Большая часть образцов была признана соответствующей положениям стандарта по всем органолептическим показателям. 4 образца были признаны несоответствующими положениям стандарта по показателю «вкус и аромат».

Как было показано в первой главе, стоимость виски, варьирует в очень больших пределах. Конкурентоспособность дорогостоящих марок виски обеспечивают их уникальные вкусоароматические особенности. К сожалению, органолептическая оценка, регламентируемая соответствующим ГОСТом, не дает возможности различать виски по продолжительности и способу выдержки, особенностям технологии, типу в зависимости от состава дистиллятов, региону производства т. е. как раз тем специфичным и индивидуальным признакам виски, которые создают уникальные вкус и аромат каждого бренда и являются основными ценообразующими факторами.

Таблица 42. Результаты органолептической оценки исследуемых образцов виски согласно ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Технические условия» [8]

№ п/п	Код	Наименование	Результаты органолептической оценки, согласно ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. ТУ»		
			Внешний вид	Цвет	Вкус и аромат
1	2	3	4	5	6
1	01SS	Loch Lomond	Соответствует	Соответствует	Соответствует
2	02SS	Glenlivet The 'peated malt old ballantruan	Соответствует	Соответствует	Соответствует
3	03SS	Jura	Соответствует	Соответствует	Соответствует
4	04SS	Strathisla	Соответствует	Соответствует	Соответствует
5	05SS	Chieftain's	Соответствует	Соответствует	Соответствует
6	06SS	Deanston	Соответствует	Соответствует	Соответствует
7	07SS	Bowmore	Соответствует	Соответствует	Соответствует
8	08SS	Balvenie	Соответствует	Соответствует	Соответствует
9	09SS	Glenfiddich Special Reserve (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
10	10SS	Glenfiddich Special Reserve (II)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
11	11SS	Glenfiddich Special 15 years	Соответствует	Соответствует	Соответствует
12	12SS	Lagavulin (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
13	13SS	Lagavulin (II)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
14	14SS	Lagavulin (III)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
15	15SS	Tomintoul	Соответствует	Соответствует	Соответствует
16	16SS	Glenfiddich Special Reserve 18 years	Соответствует	Соответствует	Соответствует
17	17SS	Bunnahabhain 1991 bttl. №811162	Соответствует	Соответствует	Соответствует
18	18SS	Tomintoul	Соответствует	Соответствует	Соответствует
19	19SI	Clontarf	Соответствует	Соответствует	Соответствует
20	20SI	Connemara	Соответствует	Соответствует	Соответствует
21	21SI	The Tyrconnell	Соответствует	Соответствует	Соответствует
22	22SI	Bushmills	Соответствует	Соответствует	Соответствует
23	23SJ	Nikka	Соответствует	Соответствует	Соответствует
24	24SN	Amrut	Соответствует	Соответствует	Соответствует
25	25MS	Glenalmond	Соответствует	Соответствует	Соответствует
26	26MS	Clan Denny	Соответствует	Соответствует	Соответствует

1	2	3	4	5	6
27	27MS	Glenkinchie	Соответствует	Соответствует	Соответствует
28	28MS	Johnnie Walker Green Label	Соответствует	Соответствует	Соответствует
29	29BS	Johnnie Walker Blue Label (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
30	30BS	Johnnie Walker Blue Label (II)	Соответствует	Не соответствует - слишком светлый	Не соответствует: аромат - негармоничный, неприятный; вкус - приторный
31	31BS	Johnnie Walker Red Label (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
32	32BS	Johnnie Walker Red Label (II)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
33	33BS	White Horse	Соответствует	Соответствует	Соответствует
34	34BS	Scottish Leader	Соответствует	Соответствует	Соответствует
35	35BS	Bartender's club CTM RIMI	Соответствует	Соответствует	Соответствует
36	36BS	William Lawson's	Соответствует	Соответствует	Соответствует
37	37BS	Highland baron	Соответствует	Соответствует	Соответствует
38	38BS	The Famous Grouse	Соответствует	Соответствует	Соответствует
39	39BS	Teacher's Highland cream Perfection of Old scotch whisky	Соответствует	Соответствует	Соответствует
40	40BS	Teacher's Highland cream	Соответствует	Соответствует	Соответствует
41	41BS	Grant's The family reserve	Соответствует	Соответствует	Соответствует
42	42BS	Ballantine's finest	Соответствует	Соответствует	Соответствует
43	43BS	Johnnie Walker Gold Label	Соответствует	Соответствует	Не соответствует: аромат почти отсутствует, только спиртовой
44	44BS	Johnnie Walker Black Label (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
45	45BS	Johnnie Walker Black Label (II)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
46	46BS	Johnnie Walker Black Label (III)	Соответствует	Соответствует	Не соответствует: аромат и вкус негармоничные. Отсутствуют характерные тона выдержки
47	47BS	Johnnie Walker Black Label (IV)	Соответствует	Соответствует	Не соответствует: пустой, аромат ванилина
48	48BS	Dewar's	Соответствует	Соответствует	Соответствует
49	49BS	Glen Clyde	Соответствует	Соответствует	Соответствует
50	50BS	Chivas Regal 12 years (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6
51	51BS	Chivas Regal 12 years (II)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
52	52BS	Chivas Regal 12 years (III)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
53	53BS	Chivas Regal 18 years	Соответствует	Соответствует	Соответствует
54	54BI	Clontarf	Соответствует	Соответствует	Соответствует
55	55BI	Clontarf reserve	Соответствует	Соответствует	Соответствует
56	56BI	Kilbeggan	Соответствует	Соответствует	Соответствует
57	57BR	Praskoveyskoe/"Прасковейское"	Соответствует	Соответствует	Соответствует
58	58GI	Greennore	Соответствует	Соответствует	Соответствует
59	59CU	Buffalo Trace	Соответствует	Соответствует	Соответствует
60	60CU	Early Times	Соответствует	Соответствует	Соответствует
61	61CU	Jim Beam	Соответствует	Соответствует	Соответствует
62	62CU	Wild Turkey 81	Соответствует	Соответствует	Соответствует
63	63CU	Makers Mark	Соответствует	Соответствует	Соответствует
64	64CU	JackDaniel's №7 (I)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
65	65CU	JackDaniel's №7 (II)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
66	66CU	JackDaniel's №7(III)	Соответствует	Соответствует	Соответствует
67	67RU	High West	Соответствует	Соответствует	Соответствует

Для дифференциации виски по основным идентификационным признакам необходимы дескрипторы, способные описать особенности вкуса и аромата, отвечающие за каждый отдельный признак: выдержку висковых дистиллятов, тип виски по сырьевому признаку, регион производства. Для решения этой задачи было создано «колесо ароматов» виски (рисунок 7), наиболее полно отражающее все известные описательные термины, используемые для оценки виски.

Таблица 13. Результаты органолептической оценки виски с использованием дескрипторов аромата и вкуса

№ п/п	Код	Наименование	Характеристика аромата и вкуса виски согласно ГОСТ 55313-2012	Характеристика аромата и вкуса виски согласно «колесу ароматов»
1	2	3	4	5
1	01SS	Loch Lomond	Аромат: интенсивный, пряный. Вкус: гармоничный, солодовый.	Аромат: ореховый, дубовые ноты, мята. Вкус: солодовый, с нотами жаренного миндаля и белого шоколада
2	02SS	Glenlivet The 'peated malt old ballantruan	Аромат: характерный, ярко выраженный. Вкус: слаженный, солодовый	Аромат: торфяные болота, с оттенками апельсиновой кожуры и солода. Вкус: копченый, сладкий, ячменный
3	03SS	Jura	Аромат: типичный, невыраженный. Вкус: солодовый.	Аромат: фруктовый, с легким оттенком дыма. Вкус: мягкий, оттенки сливы и груши.
4	04SS	Strathisla	Аромат: округленный пикантный. Вкус: солодовый, слаженный.	Аромат: сладкий запах старых книг с нотками цитрусовых, цветов, специй и сливочного печенья. Вкус: чистый, продолжительный с мягкими дубовыми нотами.
5	05SS	Chieftain's	Аромат: интенсивный, характерный. Вкус: свойственный, солодовый	Аромат: элегантный, состоящий из ароматов цитрусовых, верескового мёда и солода. Вкус: насыщенный, сладковатый, с тонами тёмного шоколада, печёного яблока, фундука и долгим маслянистым послевкусием.
6	06SS	Deanston	Аромат: слаженный, характерный. Вкус: свойственный, слабо выраженный	Аромат: сладкий с зерновыми и солодовыми тонами, орехами и фруктами. Вкус: ореховый, хересный
7	07SS	Bowmore	Аромат: ярко выраженный. Вкус: гармоничный.	Аромат: интенсивный, с ярко выраженной дымностью, тонами цитрусовых и меда. Вкус: теплый и приятный, с нотами темного шоколада и торфяного дыма.
8	08SS	Balvenie	Аромат: интенсивный, округленный, сладкий. Вкус: пикантный, свойственный.	Аромат: медовый, с апельсиновыми тонами. Вкус: насыщенный, с тонами сухофруктов и шоколада
9	09SS	Glenfiddich Special Reserve (I)	Аромат: типичный. Вкус: солодовый, пряный.	Аромат: легкий, с тонами груши и персиков. Вкус: легкий, сладкий, с тонами свежих фруктов.
10	10SS	Glenfiddich Special Reserve (II)	Аромат: типичный. Вкус: солодовый, пряный.	Аромат: легкий, фруктовый, с тонами обжаренных орехов. Вкус: приятная сладость, оттенки фруктов и кокоса.
11	11SS	Glenfiddich Special 15 years	Аромат: пряный, сивушный. Вкус: пряный, солодовый	Аромат: легкий, сладкий с медовыми тонами, ванилью, абрикосом и торфяными нотками. Вкус: маслянистый с нотками груши, пряностей и оттенком шоколада.
12	12SS	Lagavulin (I)	Аромат: ярко выраженный. Вкус: свойственный, слаженный.	Аромат: тяжелый, аромат кострового дыма, с тонами морской воды. Вкус: йодистый, медицинский, насыщенно-копченый.

1	2	3	4	5
13	13SS	Lagavulin (II)	Аромат: характерный. Вкус: свойственный.	Аромат: насыщенный, дымный, с медицинским оттенком. Вкус: насыщенный, с ярко выраженными тонами морской воды.
14	14SS	Lagavulin (III)	Аромат: характерный. Вкус: свойственный.	Аромат: яркий, с тонами хереса, оттенками йода и морских водорослей. Вкус: богатый, торфяной, в котором сочетаются сладкие тона сухофруктов и морские, соляные и дубовые оттенки.
15	15SS	Tomintoul	Аромат: округлый, пряный. Вкус: медовый.	Аромат: мягкий, округлый, в котором ощущаются тона лесного ореха и цукатов. Вкус: пралине, с оттенками сушеных абрикосов.
16	16SS	Glenfiddich Special Reserve 18 years	Аромат: гармоничный, пряный. Вкус: слаженный, солодовый.	Аромат: очень тонкий, слаженный, с нотами свежего яблока и старых книг. Вкус: полнотелый, сладкий, вкус напоминающий рождественский пирог.
17	17SS	Bunnahabhain 1991 bott. №811162	Аромат: слабовыраженный, пряный. Вкус: гармоничный, пикантный.	Аромат: свежескошенной травы, зеленого яблока, карамельный, с легкими тонами дыма. Вкус: мягкий, марципановый, персиковый.
18	18SS	Tomintoul	Аромат: характерный. Вкус: пряный, медовый.	Аромат: парфюмерный, с тонами ванили и апельсинов. Вкус: легкий, чуть сладкий, немного перечный с тонами дуба.
19	19SI	Clontarf	Аромат: типичный, слабовыраженный. Вкус: гармоничный, солодовый.	Аромат: мягкий, с травяным и слегка солоноватым ароматом. Вкус: пикантный, солодовый, с нотами дуба.
20	20SI	Connemara	Аромат: ярко выраженный. Вкус: свойственный, солодовый.	Аромат: запах копченой рыбы, присутствует приятная медовость. Вкус: маслянистый, солодовый и слегка парфюмерный
21	21SI	The Tyrconnell	Аромат: характерный, ярко выраженный. Вкус: гармоничный.	Аромат: фруктовый, в котором прослеживаются тона яблок, слив и цитрусовых. Вкус: цитрусовый, легкий, сладкий, с легкой горечью.
22	22SI	Bushmills	Аромат: характерный, слаженный. Вкус: гармоничный.	Аромат: свежий, пикантный, с тонами меда, ванили и сена. Вкус: абрикосовый, легкий, с тонами белого шоколада.
23	23SJ	Nikka	Аромат: ярко выраженный, пикантный. Вкус: медовый.	Аромат: торфяные и дымные оттенки. Вкус: жаренного миндаля, с тонами засахаренных фруктов- груш и яблок.
24	24SN	Amrut	Аромат: сивушный. Вкус: солодовый.	Аромат: тона солодки, и бурбона. Вкус: сбалансированно сладкий, с ячменными тонами, нотами лакрицы и патоки.
25	25MS	Glenalmond	Аромат: типичный, гармоничный. Вкус: слаженный, солодовый.	Аромат: легкий, с оттенками вереска, цветочного мёда и цитрусовых. Вкус: мягкий, с тонами ирисок, карамели, персика.
26	26MS	Clan Denny	Аромат: ярко выраженный, пикантный . Вкус: солоноватый, солодовый.	Аромат: богатый, бисквитный, солодовый и оттенками специй, с легким оттенком свежесрубленного дуба. Вкус: медовый, насыщенно солодовый, с очень слабым оттенком дыма.

1	2	3	4	5
27	27MS	Glenkinchie.	Аромат: характерный. Вкус: округлый.	Аромат: цветочный с нотками зеленой травы и сена, с легкими оттенками цитрусовых. Вкус: свежий, сладковатый в начале и немного сухой в финале.
28	28MS	Johnnie Walker Green Label	Аромат: ярко выраженный, слаженный. Вкус: округлый.	Аромат: сладкий, с тонами пряных трав и цукатов. Вкус: классический медовый вкус, с очень отдалёнными тонами дыма.
29	29BS	Johnnie Walker Blue Label (I)	Аромат: характерный, пряный. Вкус: слаженный, солодовый.	Аромат: глубокий, дымный с тонами хереса и картона. Вкус: интенсивный, округлый, с сухофруктами - кишмиш, торфом и дымом.
30	31BS	Johnnie Walker Red Label (I)	Аромат: невыраженный. Вкус: свойственный, пряный.	Аромат: спиртуозный, свежий, с дымком. Вкус: сладковатый, слегка дымный, с тонами пряностей и ванили.
31	32BS	Johnnie Walker Red Label (II)	Аромат: слабовыраженный. Вкус: слабо выраженный, с горчинкой.	Аромат: невыраженный, слабый, с нотами ванили. Вкус: спиртуозный, с горчинкой.
32	33BS	White Horse	Аромат: типичный. Вкус: свойственный.	Аромат: простой, с тонами жаренного солода, груши и отдаленным тоном дымности. Вкус: мягкий, с оттенками свежего зерна, торфа и меда.
33	34BS	Scottish Leader	Аромат: типичный, слабо выраженный. Вкус: солодовый.	Аромат: легкий, свежескошенной травы и солоноватыми нотками. Вкус: спиртуозный, сладкий, с нотками меда.
34	35BS	Bartender's clubCTM RIMI	Аромат: слабо выраженный. Вкус: слабо выраженный.	Аромат: слабый, еле уловимый, слегка ванильный и травянистый. Вкус: спиртовой, невыраженный, с оттенком свежего зерна.
35	36BS	William Lawson's	Аромат: слаженный. Вкус: солодовый, пряный.	Аромат: спиртуозный, с "книжной" сладостью и оттенком ванили. Вкус: мягкий, сладковатый, почти бездымный.
36	37BS	Highland baron	Аромат: типичный, травянистый. Вкус: сладкий, солодовый	Аромат: сбалансированный, фруктовый, с тонами ванильного сахара и спелых бананов. Вкус: сложный, засахаренных фруктов, банановых чипсов.
37	38BS	The Famous Grouse	Аромат: типичный, пряный. Вкус: с карамельным вкусом, с горчинкой	аромат: легкий, доминирует свежее зерно, с нотами ванили. Вкус: вкус патоки, осенних трав и приятной горчинки.
38	39BS	Teacher's Highland cream Perfection of Old scotch whisky	Аромат: слаженный, пряный. Вкус: гармоничный, зерновой.	Аромат: сливочный, с нотками дыма. Вкус: сложный вкус, сочетающий свежие фрукты - персик и груша и торфяную дымность.
39	40BS	Teacher's Highland cream	Аромат: спиртуозный, типичный. Вкус: невыраженный, зерновой.	Аромат: спиртуозный, сладкий, ванильный. Вкус: простой, с тонами дыма, дуба и хлеба.
40	41BS	Grant's The family reserve	Аромат: слаженный, пряный. Вкус: гармоничный.	Аромат: сладкий, ванильный, с мармеладным тоном. Вкус: сбалансированный, с солодовыми нотками, оттенком банана и сладостью ванили.

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5
41	42BS	Ballantine's finest	Аромат: пикантный. Вкус: свойственный.	Аромат: легкий, с оттенком торфяного дыма, сена и вареных яблок. Вкус: хорошо сбалансированный, вязкий, с привкусом отрубей.
42	44BS	Johnnie Walker Black Label (I)	Аромат: интенсивный, гармоничный. Вкус: округлый, пикантный.	Аромат: дымно-медовый, с тонами яблок и цитрусовых. Вкус: сложный, вкус горького шоколада, изюма и приятным оттенком копченостей
43	45BS	Johnnie Walker Black Label (II)	Аромат: интенсивный, гармоничный. Вкус: округлый, пикантный.	Аромат: сладкий, с тонами яблочного варенья и костра в саду. Вкус: гармоничный, шоколадный, дымный.
44	48BS	Dewar's	Аромат: ярко выраженный. Вкус: слаженный, медовый.	Аромат: сбалансированный, округлый, аромат герани, кишмиша и легкого печного дыма. Вкус: маслянистый, теплый, фруктовый, с оттенком меда акации.
45	49BS	Glen Clyde	Аромат: пикантный, пряный. Вкус: слаженный.	Аромат: тона сушеного инжира, меда и жареных орехов. Вкус: насыщенный, сладкий, привкус ванильного сахара, отдалённые дымные нотки.
46	50BS	Chivas Regal 12 years (I)	Аромат: ярко выраженный, сивушный. Вкус: свойственный.	Аромат: округлый, спиртуозный, с нотками диких трав, вереска и меда. Вкус: цветочно-фруктовый вкус, вкус варенья из лепестков роз.
47	51BS	Chivas Regal 12 years (II)	Аромат: типичный, хвойный. Вкус: пряный.	Аромат: деликатны, ярко выраженные ноты полевых трав, со сладкими нотами патоки. Вкус: спиртуозный, сладкий, вкус спелых медовых яблок, ванили и ирисок.
48	52BS	Chivas Regal 12 years (III)	Аромат: слабовыраженный. Вкус: слабо выраженный, медовый.	Аромат: простой, преобладает этаноловый и ванильные тона. Вкус: слабо выраженный, ванильный.
49	53BS	Chivas Regal 18 years	Аромат: пряный. Вкус: округлый.	Аромат: насыщенный, с нотами розы и изюма, ореховыми тонами и легкими нотами дыма. Вкус: цветочно-фруктовый, с долгим ореховым последкусием.
50	54BI	Clontarf	Аромат: типичный. Вкус: пряный.	Аромат: легкий, с оттенком сливочной ириски. Вкус: маслянистый, со сладковатым оттенком ириса и свежих трав.
51	55BI	Clontarf reserve	Аромат: типичный, пряный. Вкус: свойственный, пряный.	Аромат: насыщенный, спиртуозный, с тонами ириса, ореха и ванили. Вкус: сочный, маслянистый, с тонами гвоздики и ванили.
52	56BI	Kilbeggan	Аромат: гармоничный, пряный. Вкус: округленный.	Аромат: сладкие ноты карамели ванили, миндального масла, фундука и жаренного зерна. Вкус: бархатистый, округлый, со сладкими медовыми тонами и вкусом пряника.
53	57BR	Praskoveyskoe/"Прасковейское"	Аромат: сивушный. Вкус: свойственный.	Аромат: спиртуозный, сивушный, нотки орехов и резины. Вкус: невывраженный, спиртуозный, немного сладкий.

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5
54	58GI	Greennore	Аромат: типичный. Вкус: гармоничный.	Аромат: нежный, с нотками ванили и старого дерева. Вкус: мягкий, с тонами сладкой кукурузы.
55	59CU	Buffalo Trace	Аромат: насыщенный, пряный. Вкус: пряный, с карамельным вкусом	Аромат: плотный, сложный. С последовательно проявляющимися тонами ванили, патоки и мяты. Вкус: приятный, сладкий, с тонами коричневого сахара, специй, дуба и аниса.
56	60CU	Early Times	Аромат: интенсивный, пряный. Вкус: слаженный, с карамельным вкусом.	Аромат: острый, дубовый, с тонами гвоздики, сена, укропа и белого шоколада. Вкус: сливочный, с дубовыми и травяными нотами.
57	61CU	Jim Beam	Аромат: типичный, интенсивный . Вкус: типичный, с карамельным вкусом	Аромат: фруктовый аромат, спиртуозный, с тонами аниса. Вкус: "кусачий", с ярко выраженной карамелью.
58	62CU	Wild Turkey 81	Аромат: гармоничный, пикантный. Вкус: свойственный, с карамельным вкусом.	Аромат: сложный, с тонами ириса, меда, карамели и обожжённого дуба. Вкус: очень мягкий, с выраженными тонами карамели, ванили и корицы.
59	63CU	Makers Mark	Аромат: интенсивный. Вкус: слаженный.	Аромат: медово-сливочный, с изюмом и тонами кожи. Вкус: пряный, теплый, с нотами карамели и свежеспеченного хлеба.
60	64CU	JackDaniel's №7 (I)	Аромат: интенсивный. пряный. Вкус: округлый.	Аромат: сладкий, карамельный, ванильный, аромат кленового сиропа. Вкус: округлый, во вкусе проявляется лакрица, древесные тона.
61	65CU	JackDaniel's №7 (II)	Аромат: интенсивный. пряный. Вкус: гармоничный	Аромат: ярко выраженная сладость, с карамельными, ванильными и кленовыми тонами.
62	66CU	JackDaniel's №7(III)	Аромат: слабовыраженный, пряный. Вкус: слабо выраженный, спиртуозный.	Аромат: слабый, с тонами ванильного порошка и карамели. Вкус: спиртуозный, сладкий, немного вязкий.
63	67RU	High West	Аромат: интенсивный, осмоленный. Вкус: свойственный, пикантный.	Аромат: сложный, складывающийся из ароматов сладких пряностей, ирисок, карамели и сосновой смолы. Вкус: округлый, с приятной сладостью, оттенками корицы, карамели, меда и кураги.

Как видно из таблицы, описательные характеристики, предлагаемые стандартом, носят общий характер и не позволяют устанавливать отличительные признаки отдельных образцов виски. Наиболее часто дегустаторы употребляли термины «гармоничный», «насыщенный», «типичный», «солодовый» и «округленный». Deskрипторы «колеса ароматов» дают возможность оценить, какие именно ароматы появляются в зависимости от срока выдержки, купаживания дистиллятов, проведения дополнительной дистилляции или других особенностей технологии виски, характерных для различных регионов производства.

В результате обобщения анализа и данных, полученных с использованием «колеса ароматов» виски, deskрипторы аромата и вкуса были систематизированы по отдельным идентификационным признакам, а не по группам ароматов, как это делается традиционно (таблица 14).

Таблица 14. *Описательные характеристики вкусоароматических свойств виски, систематизированные по наиболее важным идентифицирующим признакам*

Идентифицируемый признак	Особенности производства	Солодовый виски	Купажированный виски
1	2	3	4
Шотландия	Выдержка не менее 3 лет	Солодовое молоко, отруби, жмых, солома, сушеный хмель, эль, земля, свежий торф, дерн, мох, болотный мирт, рыболовные сети, береста, пеньковая веревка, болотный газ, дренажные каналы, трясина, заболоченные озера, сгоревшая спичка, репа, сера, горячий песок, песчаный пляж, лен, свежесушенное белье, крахмал	Этиловый спирт, жевательная резинка, содовая, свежая краска, лак для ногтей, сосновая сосна, целлофан, солома, сушеный хмель, эль, апельсины, мандарины, лайм, киви, ананасовые кубики, спаржа, свежескошенная трава, лавровый лист, зеленые овощи, гороховые стручки, хвойные деревья, вареная картофельная кожура, хлопья для завтрака, отруби, отходы производства солода, каша, мюсли, вареная кукуруза
	Выдержка 12 и более лет	Бананы, груши, лимонад, персики, свежий инжир, вишня, клубника, малина, вареные яблоки, вареный ревень, ромовая баба, мармелад, малиновое варенье, подгнившие фрукты, изюм, киш-миш, сушеный инжир, сушены абрикосы, миндальное пирожное, рождественский пирог, пыльца, розы, кокосы, лаванда, лилия, жасмин, герань, незрелые помидоры, фиалка, цветущая смородина, шербет, йод, морская соль, карболка, неопрен, медицинский спирт, больница, корпия, смола, ментол, дезинфекция, гваякол, фейерверки, торф, ладан, горящие коричные палочки, костер в саду, пепел, копченые устрицы, анчоусы, копченые мидии, сухие крабовые панцири, сушеные моллюски, морские раковины, земля, свежий торф, мох, болотный мирт, рыболовные сети, береста, пеньковая веревка, мед, вересковый мед, клеверный мед, пчелиные соты, мастика, пчелиный воск, новая телячья кожа, свежая птица, библиотека, кожаные переплеты, мука, свежий табак, старый табак, пепел, ароматизированный табак, коробка из под чая, заваренный чай, глицерин, порошок для заварного хлеба, патока, карамель, сливочная помадка, безе, Херес, Шардоне, Мадера, Портвейн, бренди, арманьяк	Бананы, груши, лимонад, персики, свежий инжир, вишня, клубника, малина, мясо, мясная подлива, сок от сосисок, вареная свинина, жаркое, потроха дичи, изюм, киш-миш, сушеный инжир, сушены абрикосы, миндальное пирожное, рождественский пирог, сушеная солома, кумарин, вересковый цвет, отруби, полынь, лук, мульча, гваякол, фейерверки, торф, ладан, горящие коричные палочки, костер в саду, пепел, мед, вересковый мед, клеверный мед, пчелиные соты, мастика, пчелиный воск, свежий табак, старый табак, пепел, ароматизированный табак, коробка из под чая, заваренный чай, глицерин, порошок для заварного хлеба, патока, карамель, сливочная помадка, безе, английский крем, Херес, Шардоне, Мадера, Портвейн, бренди, арманьяк

1	2	3	4
Ирландия	Выдержка не менее 3 лет	Апельсины, мандарины, лаймы, киви, ананасовые кубики, сера, горячий песок, песчаный пляж, лен, свежесушенное белье, крахмал, абрикос, ириски, свежескошенная трава	Апельсины, мандарины, лаймы, киви, ананасовые кубики, этиловый спирт, жевательная резинка, содовая, свежая краска, лак для ногтей, сосновая сосна, целлофан, спаржа, свежескошенная трава, лавровый лист, зеленые овощи, гороховые стручки, хвойные деревья
	Выдержка 12 и более лет	Солодовое молоко, отруби, жмых, изюм, киш-миш, сушеный инжир, сушены абрикосы, миндальное пирожное, рождественский пирог, мед, вересковый мед, клеверный мед, пчелиные соты, мастика, пчелиный воск, свежий табак, старый табак, пепел, ароматизированный табак, коробка из под чая, заваренный чай, плесень, пробка, промокательная бумага, картон, старые книги, металл, чернила, грифель карандаша, Жареный солод, поджаренный хлеб, подгорелый пирог, кофейная гуща, анис, лакрица, фенхель, Херес, Шардоне, Мадера, Портвейн, бренди, арманьяк	Апельсины, мандарины, лаймы, киви, ананасовые кубики, сушеная солома, кумарин, вересковый цвет, отруби, полынь, лук, мульча, мед, вересковый мед, клеверный мед, пчелиные соты, мастика, пчелиный воск, плесень, пробка, промокательная бумага, картон, старые книги, металл, чернила, грифель карандаша, Херес, Шардоне, Мадера, Портвейн, бренди, арманьяк, вареная брюква, запеченная картофельная кожура, картофельное пюре, вареные зерна, ваниль, белый шоколад
США	Бурбон	Пыльца, розы, кокосы, лаванда, лилия, жасмин, герань, незрелые помидоры, фиалка, цветущая смородина, шербет, мята, смола, древесный сок, сигарные ящики, сандаловое дерево, опилки, апельсиновые корки, имбирь, дубильные вещества, поджаренный хлеб, подгорелый пирог, кофейная гуща, анис, лакрица, фенхель, марципан, фундук, американский орех, миндаль, оливки, пралине, жареный арахис, подсолнечное масло, грецкий орех, свечной воск, молочный шоколад, горький шоколад, масло, сливки, вареная картофельная кожура, хлопья для завтрака, отруби, отходы производства солода, каша, мюсли, вареная кукуруза	

Предложенный подход к классификации дескрипторов аромата и вкуса по наиболее важным идентифицирующим признакам упрощает их поиск и позволяет оценивать типичность их проявления в соответствии с заявленной ассортиментной характеристикой. Он может быть использован для проведения любых видов дегустаций.

Для установления возможности использования стандартных физико-химических показателей для целей идентификации у исследуемых образцов виски были определены значения крепости, массовой концентрации общего экстракта и массовой концентрации кислот в пересчете на лимонную, согласно ГОСТ 32080-2013 «Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа» [7]. Результаты исследования приведены в таблице 15.

Таблица 15. Результаты исследования стандартных физико-химических показателей виски

№ п/п	Код	Крепость, заявленная в маркировке, % об.	Фактическая крепость, % об.	Массовая концентрация, г/100 см ³	
				общего экстракта	кислот в пересчете на лимонную
1	2	3	4	5	6
1	01SS	40	40,0	0,7	0,37
2	02SS	50	49,9	0,5	0,38
3	03SS	40	40,0	1,7	0,07
4	04SS	43	43,0	1,3	0,05
5	05SS	43	42,8	1,7	0,23
6	06SS	46	46,1	1,2	0,10
7	07SS	40	40,0	1,6	0,13
8	08SS	40	40,0	1,9	0,19
9	09SS	43	43,0	1,4	0,29
10	10SS	40	40,0	1,8	0,45
11	11SS	40	40,1	1,9	0,06
12	12SS	43	43,0	2,0	0,34
13	13SS	43	43,0	2,1	0,07
14	14SS	43	43,0	2,0	0,17
15	15SS	40	40,0	2,2	0,41
16	16SS	40	40,0	2,3	0,26
17	17SS	50	49,9	0,6	0,20
18	18SS	40	40,0	2,4	0,44

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6
19	19SI	40	40,0	0,7	0,01
20	20SI	40	40,2	0,5	0,30
21	21SI	40	40,0	0,7	0,34
22	22SI	40	40,0	1,1	0,33
23	23SJ	40	40,0	2,1	0,21
24	24SN	46	45,9	0,9	0,38
25	25MS	40	40,1	0,6	0,34
26	26MS	46,7	46,6	1,1	0,27
27	27MS	43	43,0	1,9	0,19
28	28MS	43	43,0	1,5	0,50
29	29BS	43	43,0	2,2	0,14
30	30BS	43	40,0	0,3	0,14
31	31BS	40	40,0	0,8	0,44
32	32BS	40	40,0	0,1	0,18
33	33BS	40	40,1	0,4	0,23
34	34BS	40	40,0	0,3	0,01
35	35BS	40	40,0	0,2	0,44
36	36BS	40	40,0	0,5	0,22
37	37BS	40	39,9	0,2	0,07
38	38BS	40	40,0	0,5	0,38
39	39BS	43	43,2	0,6	0,14
40	40BS	40	40,0	0,7	0,47
41	41BS	43	43,0	0,3	0,14
42	42BS	40	40,0	0,8	0,13
43	43BS	40	40,0	0,2	0,42
44	44BS	43	43,0	1,8	0,08
45	45BS	43	43,0	1,8	0,18
46	46BS	43	42,5	0,2	0,41
47	47BS	43	43,0	0,1	0,16
48	48BS	40	40,0	1,6	0,36
49	49BS	40	40,0	1,2	0,40
50	50BS	40	40,1	1,2	0,38

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6
51	51BS	40	40,0	1,2	0,06
52	52BS	40	40,0	0,9	0,34
53	53BS	40	39,9	1,3	0,07
54	54BI	40	40,0	0,6	0,26
55	55BI	40	40,0	0,5	0,44
56	56BI	40	40,0	1,2	0,20
57	57BR	40	40,0	1,4	0,01
58	58GI	40	40,0	0,9	0,30
59	59CU	45	45,1	2,1	0,42
60	60CU	40	40,0	2,3	0,08
61	61CU	40	40,0	2,4	0,18
62	62CU	40,5	40,3	2,6	0,41
63	63CU	45	45,0	2,8	0,16
64	64CU	40	40,1	1,9	0,44
65	65CU	40	40,0	1,9	0,22
66	66CU	40	40,0	1,0	0,07
67	67RU	46	45,9	2,9	0,06

По результатам определения стандартных физико-химических показателей, был выявлен только один образец ненадлежащего качества (№30BS), значение крепости которого значительно отличалось от данных маркировки.

Анализ значений стандартных физико-химических показателей свидетельствует об отсутствии возможности их использования для дифференциации виски в зависимости от основных ценообразующих ассортиментных признаков: типа виски по составу дистиллятов, срока выдержки и региона производства.

3.2. Результаты исследования виски с применением электрохимических методов исследования

Накопленный научный опыт показывает, что электрохимические методы могут быть применимы для идентификации алкогольных напитков. Так, в работе Ю.Д. Белкина [173] приведены результаты исследования удельной

электропроводности подлинных и фальсифицированных образцов водок и коньяков, подтверждающие возможность использования данного показателя для выявления фальсифицированной продукции.

В задачи диссертационного исследования входило установление возможности применения электрохимических методов для выявления фальсифицированного виски. Измерения удельной электропроводности и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) проводили для выявления фальсифицированных образцов виски, а также на выборке подлинных образцов, составленной с учетом основных идентификационных признаков. Результаты измерений данных показателей для некоторых исследуемых образцов виски представлены в таблице 16.

Из данных таблицы видно, что полученные результаты по подлинным и фальсифицированным образцам значительно отличаются.

Таблица 16. Результаты определения удельной электропроводности и ОВП в некоторых образцах виски

№ п/п	Код образца	Срок выдержки дистиллятов, лет	Удельная электропроводность, мкСм/см	Окислительно-восстановительный потенциал, мВ
1	2	3	4	5
1	12SS	16	48	268
2	19SI	не менее 3	23	288
3	25MS	не менее 3	35	264
4	29BS	не менее 3	48	242
5	30BS	не менее 3	354	43
6	31BS	не менее 3	29	271
7	32BS	не менее 3	160	84
8	34BS	не менее 3	24	257
9	35BS	не менее 3	93	230
10	36BS	не менее 3	24	254
11	43BS	не менее 3	300	72
12	45BS	12	39	264
13	46BS	12	265	61
14	47BS	12	233	82
15	50BS	12	28	273
16	51BS	12	29	251
17	52BS	12	116	95

Продолжение таблицы 16

1	2	3	4	5
18	54BI	не менее 3	23	306
19	55BI	не менее 3	22	302
20	57BR	5	65	285
21	60CU	3	39	253
22	61CU	4	28	249
23	62CU	6	36	270
24	63CU	8	40	266
25	64CU	не менее 2	31	249
26	65CU	не менее 2	40	246
27	66CU	не менее 2	147	81
28	67RU	12	32	300

Значения удельной электропроводности у подлинных образцов виски значительно ниже, чем у фальсифицированных. Высокое значение данного показателя может объясняться использованием жесткой, неподготовленной, воды при изготовлении фальсифицированной продукции. Для изготовления спиртных напитков должна использоваться исправленная вода. О соблюдении этого технологического требования свидетельствуют полученные низкие значения электропроводности для подлинных образцов виски (за исключением образцов № 35BS и 57BR): от 22 до 48 мкСм/см, и высокие для фальсифицированных: от 116 до 354 мкСм/см. На рисунке 8 наглядно продемонстрированы различия в значениях удельной электропроводности для подлинных и фальсифицированных виски.

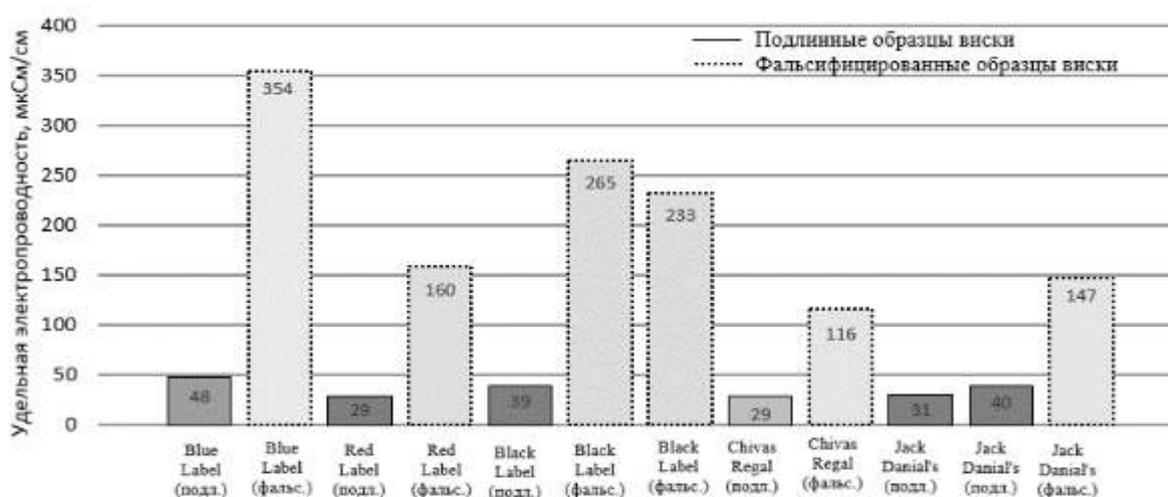


Рис. 8. Гистограмма значений удельной электропроводности для подлинных и фальсифицированных образцов виски одинаковых торговых марок

Интересным оказался анализ значений удельной электропроводности для образца виски №35BS, который является собственной торговой маркой сети супермаркетов RIMI: на этикетке было указано, что дистилляты произведены в Шотландии, а розлив осуществлялся в Литве. Значение удельной электропроводности у данного образца (93 мкСм/см) значительно выше, чем у подлинных виски, но несколько ниже, чем у фальсифицированных. Выявленный факт позволяет предположить, что доведение дистиллятов до установленной крепости проводилось на литовском заводе плохо подготовленной водой.

Еще один образец виски № 57BR, имеющий существенное отличие от остальных подлинных образцов по значению удельной электропроводности. Этот виски произведен в России, на ЗАО «Прасковейский», технология подготовки воды для отечественного виски, по-видимому, отличается от других стран.

Самые низкие значения удельной электропроводности имеют ирландские виски (образцы № 19SI, 54BI, 55BI). Для трех образцов ирландских виски, произведенных под одним брендом, но имеющих разный состав и срок выдержки дистиллятов, значение удельной электропроводности совпадает в пределах погрешности метода.

Показатель ОВП у подлинных образцов продукции значительно выше, чем у фальсифицированных. Данную разницу можно объяснить тем, что в подлинной продукции содержится большее количество фенольных веществ, которые способны к окислению. Так значения ОВП для подлинных образцов виски находятся в диапазоне от 230 до 306 мВ, для фальсифицированных – от 45 до 95 мВ. Наглядно указанные различия продемонстрированы на рисунке 9 для подлинного и фальсифицированного виски.

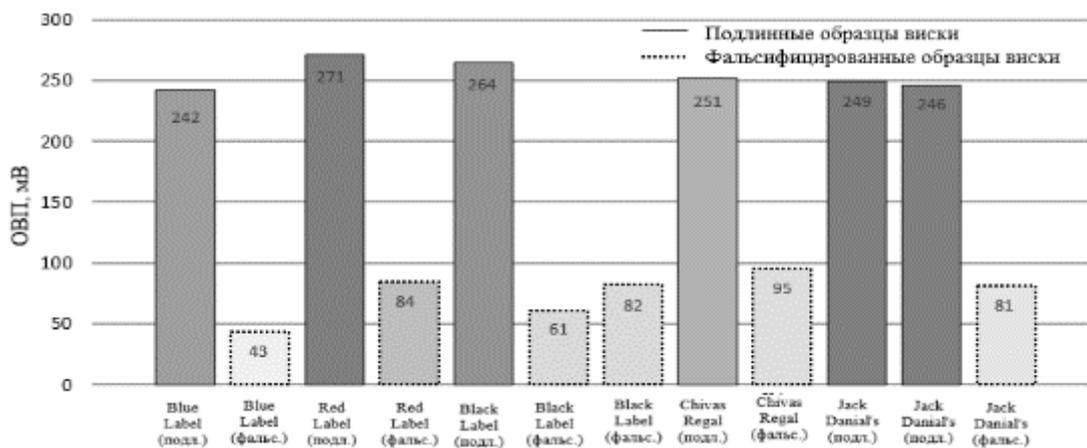


Рис. 9. Гистограмма значений ОВП для подлинных и фальсифицированных образцов виски одинаковых торговых марок

Устойчивых закономерностей по другим ассортиментным признакам у электрохимических показателей не выявлено.

Таким образом, показатели удельной электропроводности и ОВП могут быть использованы для выявления фальсифицированной продукции, но не могут служить маркерами возраста, типа виски или региона происхождения виски.

Преимуществами данных методов являются отсутствие необходимости проведения пробоподготовки, экспрессность определения и невысокая стоимость анализа.

3.3. Результаты определения общего содержания фенольных веществ в виски (показателя Фолина-Чокальтеу)

Фенольные соединения играют важную роль в формировании вкусоароматических характеристик виски. Фенольные соединения попадают в виски из древесины дубовой бочки при выдержке, при этом срок выдержки и тип бочки оказывают существенное влияние на количество фенольных соединений и их состав в готовом напитке. Для комплексной оценки содержания фенольных соединений был использован показатель Фолина-Чокальтеу. Результаты определения показателя Фолина-Чокальтеу, стандартное отклонение по данному показателю и общее содержание фенольных соединений в пересчете на галловую кислоту приведены в таблице 17.

Таблица 17. Общее содержание фенольных соединений в исследуемых образцах виски, г/дм³

№ п/п	Код	Общее содержание фенольных соединений		Стандартное отклонение по показателю Фолина-Чокальтеу
		Показатель Фолина-Чокальтеу	В пересчете на галловую кислоту, г/дм ³	
1	2	3	4	5
1	01SS	5,23	1,28	0,40
2	02SS	6,07	1,48	0,45
3	03SS	11,57	2,83	0,31
4	04SS	13,35	3,27	0,07
5	05SS	15,55	3,80	0,35
6	06SS	13,86	3,39	0,56
7	07SS	15,43	3,77	0,21
8	08SS	20,3	4,97	0,57
9	09SS	14,43	3,53	0,23
10	10SS	12,64	3,09	0,34
11	11SS	16,11	3,94	0,56
12	12SS	16,67	4,08	0,31
13	13SS	14,4	3,52	0,36
14	14SS	19,70	4,82	0,28
15	15SS	11,90	2,91	0,28
16	16SS	14,84	3,63	0,15
17	19SI	7,35	1,80	0,21
18	20SI	11,67	2,85	0,15
19	21SI	8,65	2,12	0,21
20	22SI	13,60	3,33	0,17
21	23SJ	16,90	4,13	0,42
22	24SN	16,05	3,93	0,07
23	25MS	11,03	2,70	0,45
24	26MS	13,85	3,39	0,07
25	27MS	9,70	2,37	0,04
26	28MS	12,05	2,95	0,21
27	29BS	11,3	2,76	0,14
28	30BS	0,10	0,02	0,42
29	31BS	5,90	1,44	0,57
30	32BS	0,40	0,10	0,23
31	33BS	5,87	1,43	0,32
32	34BS	8,15	1,99	0,07
33	35BS	3,67	0,90	0,46
34	36BS	5,80	1,42	0,26
35	37BS	5,50	1,35	0,28
36	38BS	10,60	2,59	0,14
37	39BS	13,70	3,35	0,44
38	40BS	7,85	1,92	0,49
39	41BS	7,03	1,72	0,32
40	42BS	7,45	1,82	0,21
41	43BS	0,20	0,05	0,14
42	44BS	11,70	2,86	0,14

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5
43	45BS	12,05	2,95	0,35
44	46BS	0,43	0,11	0,35
45	47BS	0,11	0,02	0,31
46	49BS	12,64	3,09	0,44
47	50BS	12,47	3,05	0,11
48	51BS	11,30	2,76	0,42
49	52BS	3,15	0,77	0,07
50	53BS	13,53	3,31	0,34
51	54BI	12,35	3,02	0,07
52	55BI	8,25	2,02	0,07
53	56BI	7,35	1,80	0,35
54	57BR	9,60	2,35	0,14
55	58GI	7,07	1,73	0,25
56	59CU	41,35	10,11	0,49
57	60CU	31,00	7,58	0,57
58	61CU	32,00	7,83	0,3
59	62CU	18,70	4,57	0,26
60	63CU	16,60	4,06	0,31
61	64CU	22,30	5,45	0,67
62	65CU	19,70	4,82	0,57
63	66CU	0,10	0,02	1,15
64	67RU	29,7	7,26	0

Из полученных данных видно, что в образцах фальсифицированного виски содержание фенольных соединений менее 1 г/дм³. Такое низкое содержание фенольных веществ связано с отсутствием или очень коротким периодом выдержки дистиллятов в дубовых бочках. Также низкое содержание фенольных соединений обнаружено в образце №35BS, виски, произведенном в Литве из шотландских дистиллятов. Данный образец подтвердил соответствие стандарту по органолептическим показателям, но имел слабовыраженные аромат и вкус.

Для исследованных образцов прослеживается зависимость общего содержания фенольных соединений от срока выдержки висковых дистиллятов. Так, для всех образцов (за исключением американских виски), выдержанных от 3 до 8 лет, содержание фенольных соединений находится в диапазоне от 1,28 до 2,76 г/дм³. Для образцов прошедших более длительную выдержку (8-18 лет) общее содержание фенольных соединений находится в диапазоне от 2,85 до 4,97 г/дм³.

Вероятность установления срока выдержки висковых дистиллятов составила 78%.

Более точное определение возраста затруднено, поскольку производитель указывает на этикетке минимальный срок выдержки дистиллятов, что не позволяет на основе данных маркировки сделать выводы о реальном возрасте дистиллятов, преобладающих в составе. Так, в маркировке виски известного бренда Johnnie Walker Blue Label срок выдержки не указан. Но известно, что в состав входит около 16 редких дистиллятов, выдержка некоторых из которых достигает 50 лет [174]. Такая особенность часто прослеживается в стоимостной характеристике напитка. Стоимость бутылки Blue Label превышает 10000 руб., что значительно выше стоимости виски аналогичного типа. Полученные данные позволяют говорить не только о минимальном сроке выдержки висковых дистиллятов, но о более реальном сроке выдержки их преобладающей части. Для этого были рассчитаны средние значения для образцов виски с различным сроком выдержки, указанным в маркировке (таблица 18).

Таблица 18. Средние значения общего содержания фенольных соединений для виски с различными сроками выдержки

Срок выдержки висковых дистиллятов, указанный в маркировке	Количество образцов	Среднее значение общего содержания фенольных соединений в пересчете на галловую кислоту, г/дм³
3	21	2,05
10	3	2,84
12	12	3,44
15	2	3,45
16	3	3,83

Наглядно данная зависимость представлена на рисунке 10.

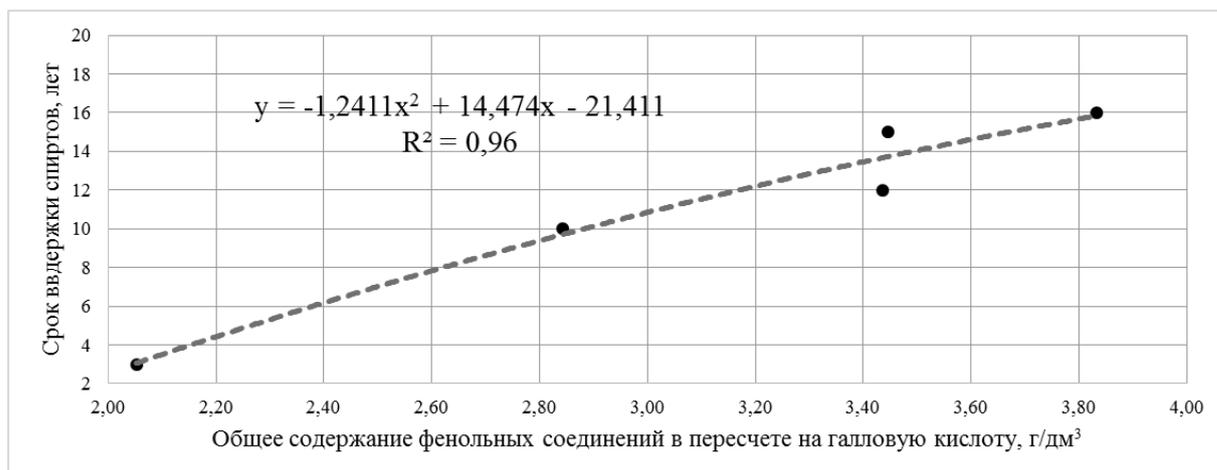


Рис. 10 Зависимость средних значений общего содержания фенольных соединений от срока выдержки висковых дистиллятов шотландского и ирландского виски

Такой подход к идентификации виски позволяет достаточно объективно оценить их рыночную стоимость.

Следует также отметить, что два образца виски с минимально допустимой продолжительностью выдержки (№24SN и №26MS) имеют высокие значения показателя ФЧК, сопоставимые со значениями для выдержанных образцов. Это, по-видимому, объясняется отсутствием операции холодной фильтрации, которая согласно данным маркировки, предусмотрена стандартной схемой производства виски. На этапе холодной фильтрации нестабильные полифенольные соединения, имеющие размеры коллоидных частиц, удаляются из напитка. Кроме того, содержание этилового спирта в указанных образцах выше 45% об., т. е. они были разлиты при бочковой крепости, что позволило сохранить большее количество фенольных соединений. Таким образом, для объективного установления возраста висковых дистиллятов на основе показателя ФЧК необходимо учитывать вышеперечисленные факторы.

Для американских виски общее содержание фенольных соединений составляет от 4,06 до 10,11 г/дм³, что гораздо выше, чем для виски Соединенного Королевства и других стран. Согласно законам США, виски должно выдерживаться в новых обожжённых бочках. При контакте спиртов с новыми бочками большее количество фенольных соединений переходит в напиток.

Достоинствами данного метода являются комплексность оценки, возможность выявления грубофальсифицированных виски и определения ориентировочной продолжительности выдержки напитка, а также выделения виски, произведенного в США.

Недостатком данного метода является длительная и трудоемкая пробоподготовка.

3.4. Результаты исследования цветовых характеристик виски

Дегустатор может провести органолептическую оценку цвета только с использованием дескрипторов, устанавливающих принципиально разные оттенки. Спектрофотометрические методы способны количественно оценить малые цветовые различия между образцами. В данной работе рассмотрены возможности трех методов оценки видимого спектра образцов виски.

3.4.1. Результаты исследования цветовых характеристик виски эталонным методом, принятым в ЕС

С помощью эталонного метода были определены такие характеристики цвета, как доминирующая длина волны (D , нм), чистота цвета (h , %) и относительная яркость (Y , %). Результаты приведены в таблице 19.

Таблица 19. Результаты исследования виски эталонным методом

№ п/п	Код	Возраст, лет	Координаты цвета			Координаты цветности		D , нм	Чистота h , %	Относит. яркость Y , %
			X	Y	Z	x	y			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	01SS	не менее 3	79,29	85,23	58,21	0,36	0,38	574	29,73	85,23
2	02SS	не менее 3	79,61	85,12	65,15	0,35	0,37	573	23,89	85,12
3	03SS	10	74,16	80,53	44,22	0,37	0,40	574	40,06	80,53
4	04SS	12	67,23	72,43	33,55	0,39	0,42	576	47,63	72,43
5	05SS	12	75,63	80,77	51,13	0,36	0,39	575	33,69	80,77
6	06SS	12	81,19	86,26	64,80	0,35	0,37	575	25,05	86,26
7	08SS	12	70,90	76,44	36,93	0,38	0,41	576	45,84	76,44
8	10SS	12	76,23	82,19	50,70	0,36	0,39	574	34,73	82,19
9	11SS	15	71,77	77,62	39,43	0,38	0,41	575	43,63	77,62
10	12SS	16	70,25	75,71	37,44	0,38	0,41	576	44,86	75,71
11	14SS	16	67,89	73,15	30,57	0,40	0,43	576	51,74	73,15
12	15SS	16	71,13	76,77	36,66	0,39	0,42	576	46,32	76,77
13	16SS	18	70,72	76,37	36,96	0,38	0,41	576	45,74	76,37
14	19SI	не менее 3	87,68	92,73	83,35	0,33	0,35	572	15,26	92,73

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15	20SI	не менее 3	76,80	82,88	50,91	0,36	0,39	574	34,91	82,88
16	21SI	не менее 3	82,26	87,89	67,88	0,35	0,37	573	23,42	87,89
17	22SI	10	79,24	85,00	61,48	0,35	0,38	573	26,81	85,00
18	23SJ	12	68,78	73,02	41,38	0,38	0,40	577	39,10	73,02
19	24SN	-	77,20	82,91	57,90	0,35	0,38	574	28,60	82,91
20	25MS	не менее 3	70,85	76,67	33,91	0,39	0,42	576	49,42	76,67
21	26MS	не менее 3	79,11	84,43	62,45	0,35	0,37	574	25,75	84,43
22	27MS	10	78,29	83,57	59,04	0,35	0,38	574	28,15	83,57
23	28MS	15	75,24	81,50	48,10	0,37	0,40	574	36,75	81,50
24	29BS	не менее 3	72,47	78,23	43,45	0,37	0,40	575	39,67	78,23
25	30BS	не менее 3	79,62	85,72	59,86	0,35	0,38	573	28,55	85,72
26	31BS	не менее 3	78,25	84,59	55,52	0,36	0,39	573	31,60	84,59
27	32BS	не менее 3	78,48	84,00	56,71	0,36	0,38	575	30,41	84,00
28	33BS	не менее 3	76,17	82,54	47,17	0,37	0,40	574	38,26	82,54
29	34BS	не менее 3	77,40	83,78	51,56	0,36	0,39	574	34,75	83,78
30	35BS	не менее 3	85,41	90,71	75,54	0,34	0,36	573	19,45	90,71
31	36BS	не менее 3	81,33	87,56	60,91	0,35	0,38	573	28,74	87,56
32	37BS	не менее 3	78,74	85,21	53,36	0,36	0,39	574	33,91	85,21
33	38BS	не менее 3	77,24	83,36	54,03	0,36	0,39	574	32,27	83,36
34	40BS	не менее 3	76,95	83,34	50,37	0,37	0,40	574	35,61	83,34
35	41BS	не менее 3	75,60	81,62	49,40	0,37	0,39	574	35,61	81,62
36	42BS	не менее 3	77,16	83,42	51,42	0,36	0,39	574	34,70	83,42
37	44BS	12	67,82	72,60	32,45	0,39	0,42	577	49,20	72,60
38	45BS	12	71,78	77,72	39,16	0,38	0,41	575	43,96	77,72
39	46BS	12	79,85	84,45	64,44	0,35	0,37	575	24,33	84,45
40	47BS	12	76,62	82,51	49,16	0,37	0,40	575	36,43	82,51
41	49BS	12	71,92	77,76	39,82	0,38	0,41	575	43,28	77,76
42	50BS	12	77,91	84,25	51,18	0,37	0,39	574	35,41	84,25
43	51BS	12	77,45	83,65	51,54	0,36	0,39	574	34,74	83,65
44	52BS	12	71,64	76,99	43,32	0,37	0,40	575	39,16	76,99
45	54BI	не менее 3	79,02	85,54	55,49	0,36	0,39	573	32,15	85,54
46	56BI	не менее 3	81,09	86,94	62,35	0,35	0,38	574	27,26	86,94
47	57BR	5	76,51	82,43	54,14	0,36	0,39	574	31,64	82,43
48	58GI	8	84,38	89,64	72,94	0,34	0,36	573	20,73	89,64
49	59CU	не менее 2	67,19	72,35	30,20	0,40	0,43	576	51,80	72,35
50	60CU	3	78,49	80,73	39,54	0,40	0,41	577	45,70	80,70
51	61CU	4	85,06	88,30	50,98	0,38	0,39	576	38,10	88,04
52	62CU	6	85,81	89,47	46,08	0,39	0,40	576	43,27	89,26
53	63CU	8	78,48	80,56	32,83	0,41	0,42	578	52,95	80,13
54	64CU	не менее 2	83,92	86,76	48,28	0,38	0,40	577	39,97	86,73
55	65CU	не менее 2	81,98	84,71	46,02	0,39	0,40	577	41,10	84,37
56	66CU	не менее 2	79,00	79,87	48,66	0,38	0,39	578	36,18	79,37
57	67RU	12	83,80	86,94	45,52	0,39	0,40	577	42,64	86,68

Для исследованных образцов значения доминирующей длины волны лежат в узком диапазоне: 572-578 нм.

При выдержке виски происходит выкручивание доминирующей волны против часовой стрелки по цветовому графику Spectrumlocus. Так, для шотландских и ирландских виски, прошедших минимально допустимую выдержку (не менее 3 лет), диапазон доминирующих длин волн равен 572-574 нм, для выдержанных 10 лет и более: 574-576 нм. Диапазон доминирующих длин волн для американских виски имеет самые высокие значения 576-578 нм.

Вероятность установления срока выдержки шотландских и ирландских виски на основе значений доминирующей длины волны составляет 70%.

Зависимости значений показателей относительной яркости (Y) и чистоты цвета (h) от региона производства, от срока выдержки висковых дистиллятов и от состава дистиллятов по сырьевому признаку не выявлено.

К сожалению, цветовые характеристики, полученные эталонным методом, не позволили выявить фальсифицированные образцы, что скорее всего связано с использованием красителей, хорошо имитирующих цвет выдержки подлинных образцов. Поэтому для получения надежных результатов идентификации, достоверно характеризующих основные ассортиментные признаки, необходимо на первом этапе отсеять грубофальсифицированные образцы, используя для этого один из методов, приведенных выше: методы определения удельной электропроводности, ОВП или общего содержания фенольных соединений.

3.4.2. Результаты исследования цветовых характеристик виски общепринятым в ЕС методом

Основными цветовыми характеристиками метода текущих определений являются интенсивность окраски (I) и оттенок (N) цвета. Значения этих показателей приведены в таблице 20.

Сопоставление значений интенсивности окраски (I) показывает, что существует зависимость данного показателя от региона производства виски. Так, для виски, произведенного в Ирландии, характерна самая низкая интенсивность цвета, значение показателя лежит в диапазоне 0,33-0,70; для виски, произведённого

в Шотландии, характерна средняя интенсивность цвета: 0,7 – 1,17; для американских виски - высокая интенсивность 0,83-1,32.

Таблица 20. Результаты исследования цветовых характеристик виски общепринятым методом

№ п/п	Код образца	Срок выдержки по данным маркировки, лет	Страна производства	Коэффициенты поглощения при λ нм, е.о.п.			Интенсивность (I)	Оттенок (N)
				420	520	620		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	01SS	не менее 3	Шотландия	0,534	0,106	0,023	0,66	5,04
2	02SS	не менее 3	Шотландия	0,422	0,099	0,034	0,56	4,26
3	03SS	10	Шотландия	0,736	0,146	0,032	0,91	5,04
4	05SS	12	Шотландия	0,643	0,139	0,033	0,82	4,63
5	06SS	12	Шотландия	0,467	0,093	0,021	0,58	5,02
6	08SS	12	Шотландия	0,883	0,182	0,041	1,11	4,85
7	10SS	12	Шотландия	0,665	0,126	0,032	0,82	5,28
8	11SS	15	Шотландия	0,885	0,165	0,041	1,09	5,36
9	12SS	16	Шотландия	0,87	0,185	0,045	1,10	4,70
10	15SS	16	Шотландия	0,879	0,183	0,04	1,10	4,80
11	16SS	18	Шотландия	0,929	0,176	0,045	1,15	5,28
12	19SI	не менее 3	Ирландия	0,272	0,05	0,012	0,33	5,44
13	20SI	не менее 3	Ирландия	0,531	0,126	0,027	0,68	4,21
14	21SI	не менее 3	Ирландия	0,411	0,084	0,021	0,52	4,89
15	22SI	10	Ирландия	0,487	0,102	0,029	0,62	4,77
16	23SJ	12	Япония	0,768	0,198	0,063	1,03	3,88
17	24SN	-	Индия	0,531	0,116	0,037	0,68	4,58
18	25MS	не менее 3	Шотландия	0,945	0,185	0,036	1,17	5,11
19	26MS	не менее 3	Шотландия	0,485	0,105	0,03	0,62	4,62
20	27MS	10	Шотландия	0,551	0,116	0,03	0,70	4,75
21	28MS	15	Шотландия	0,669	0,137	0,034	0,84	4,88
22	29BS	не менее 3	Шотландия	0,743	0,161	0,042	0,95	4,61
23	30BS	не менее 3	Шотландия	0,511	0,1	0,025	0,64	5,11
24	31BS	не менее 3	Шотландия	0,558	0,114	0,027	0,70	4,89
25	32BS	не менее 3	Шотландия	0,529	0,116	0,025	0,67	4,56
26	33BS	не менее 3	Шотландия	0,717	0,128	0,026	0,87	5,60

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8	9
27	34BS	не менее 3	Шотландия	0,621	0,119	0,024	0,76	5,22
28	35BS	не менее 3	Шотландия	0,342	0,062	0,012	0,42	5,52
29	36BS	не менее 3	Шотландия	0,525	0,088	0,016	0,63	5,97
30	37BS	не менее 3	Шотландия	0,592	0,111	0,019	0,72	5,33
31	38BS	не менее 3	Шотландия	0,569	0,119	0,029	0,72	4,78
32	40BS	не менее 3	Шотландия	0,64	0,123	0,026	0,79	5,20
33	41BS	не менее 3	Шотландия	0,637	0,135	0,034	0,81	4,72
34	42BS	не менее 3	Шотландия	0,615	0,123	0,027	0,77	5,00
35	45BS	12	Шотландия	0,83	0,17	0,04	1,04	4,88
36	46BS	12	Шотландия	0,386	0,109	0,028	0,52	3,54
37	47BS	12	Шотландия	0,67	0,132	0,024	0,83	5,08
38	49BS	12	Шотландия	0,856	0,167	0,039	1,06	5,13
39	50BS	12	Шотландия	0,627	0,122	0,022	0,77	5,14
40	51BS	12	Шотландия	0,667	0,134	0,029	0,83	4,98
41	52BS	12	Шотландия	0,75	0,17	0,047	0,97	4,41
42	54BI	не менее 3	Ирландия	0,567	0,108	0,023	0,70	5,25
43	55BI	не менее 3	Ирландия	0,406	0,078	0,018	0,50	5,21
44	56BI	не менее 3	Ирландия	0,479	0,094	0,019	0,59	5,10
45	57BR	5	Россия	0,606	0,119	0,034	0,76	5,09
46	58GI	8	Ирландия	0,357	0,072	0,015	0,44	4,96
47	59CU	не менее 2	США	1,045	0,221	0,054	1,32	4,73
48	60CU	3	США	0,859	0,171	0,009	1,04	5,02
49	62CU	6	США	0,829	0,109	-0,026	0,91	7,63
50	63CU	8	США	1,129	0,181	-0,005	1,30	6,24
51	64CU	не менее 2	США	0,718	0,123	-0,014	0,83	5,82
52	65CU	не менее 2	США	0,756	0,135	-0,006	0,89	5,62
53	66CU	не менее 2	США	0,57	0,168	0,009	0,75	3,39
54	67RU	12	США	0,806	0,124	-0,016	0,92	6,49

Кроме того, шотландские виски, выдержанные более 10 лет, имеют более высокие значения показателя интенсивности (I) по сравнению с виски с непродолжительным сроком выдержки, в среднем на 34%.

Вероятность установления региона производства на основе значений интенсивности цвета составляет 62%.

По результатам исследований, проведенных общепринятым методом, зависимости цветовых характеристик от состава дистиллятов, не выявлено. Также, как и в эталонном методе, отсутствует возможность выявления фальсифицированных образцов, т.к. значения их цветовых характеристик близки к значениям подлинных образцов.

По значениям показателя «оттенок» (N) зависимостей, пригодных для целей идентификации виски, не обнаружено.

3.4.3. Результаты исследования цветовых характеристик виски в равноконтрастной системе CIEL*a*b*

В таблице 21 приведены значения цветовых характеристик для образцов виски, полученные при измерениях и расчетах спектрофотометрическим методом в равноконтрастной системе CIEL*a*b*: светлоты (L^*), координат цветности a^* и b^* , насыщенности (S), цветового тона (H), желтизны (G).

По результатам исследования цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b* была обнаружена зависимость определяемых показателей от срока выдержки висковых дистиллятов. С увеличением срока выдержки висковых дистиллятов увеличиваются значения координат цветности a^* и b^* , насыщенности S (по модулю), желтизны G, и уменьшаются значения светлоты (L^*). Обнаружена возможность выделения по координате цветности a^* виски, произведенных в США. Между собой образцы американских виски зависимости по возрасту не имеют, что, скорее всего, связано с большим разнообразием технологических особенностей производства американских производителей напитка.

Таблица 21. Результаты исследования цветовых характеристик виски в равноконтрастной системе CIEL*a*b*

№ п/п	Код	Срок выдержки, лет	Координаты цвета CIEL*a*b*			S	H	G
			L	a*	b*			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	01SS	не менее 3	93,177	-3,660	32,950	33,153	-83,662	52,247
2	02SS	не менее 3	93,212	-3,888	26,460	26,744	-81,641	42,859
3	03SS	10	90,865	-3,297	43,103	43,229	-85,626	66,498
4	04SS	12	87,257	-1,376	49,579	49,598	-88,410	77,281
5	05SS	12	91,223	-2,580	36,631	36,722	-85,971	58,809
6	06SS	12	93,771	-3,298	28,443	28,634	-83,386	46,017
7	08SS	12	88,921	-1,605	48,229	48,256	-88,094	74,748
8	10SS	12	91,792	-3,629	37,752	37,926	-84,509	59,181
9	11SS	15	89,605	-2,737	46,431	46,512	-86,626	71,444
10	12SS	16	88,657	-1,654	47,199	47,228	-87,993	73,677
11	14SS	16	87,253	-0,672	53,779	53,783	-89,284	82,347
12	15SS	16	88,991	-1,616	48,747	48,774	-88,101	75,280
13	16SS	18	88,879	-2,313	47,919	47,975	-87,237	73,836
14	19SI	не менее 3	96,636	-3,905	18,506	18,914	-78,085	29,704
15	20SI	не менее 3	92,000	-3,433	38,078	38,232	-84,848	59,665
16	21SI	не менее 3	94,459	-3,910	26,723	27,008	-81,676	42,818
17	22SI	10	93,194	-3,938	30,007	30,264	-82,523	47,946
18	23SJ	12	87,350	-1,128	42,821	42,836	-88,491	69,620
19	24SN	-	92,174	-3,810	31,575	31,804	-83,120	50,619
20	25MS	не менее 3	88,901	-1,562	52,073	52,096	-88,282	78,966
21	26MS	не менее 3	93,050	-3,517	29,034	29,246	-83,093	46,947
22	27MS	10	92,370	-3,839	33,642	33,860	-83,490	53,357
23	28MS	15	91,350	-3,442	39,791	39,940	-85,056	62,106
24	29BS	не менее 3	89,856	-2,554	42,284	42,361	-86,543	66,578
25	30BS	не менее 3	93,368	-4,116	31,919	32,183	-82,652	50,406
26	31BS	не менее 3	92,770	-3,881	34,844	35,059	-83,644	54,778
27	32BS	не менее 3	98,459	-1,844	5,614	5,909	-71,816	9,173
28	33BS	не менее 3	91,883	-3,679	41,419	41,582	-84,924	63,696
29	34BS	не менее 3	92,402	-3,890	37,995	38,194	-84,154	59,026

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	35BS	не менее 3	95,871	-4,020	22,962	23,311	-80,070	36,714
31	36BS	не менее 3	94,207	-4,403	32,428	32,726	-82,268	50,568
32	37BS	не менее 3	93,012	-3,965	37,274	37,484	-83,928	57,791
33	38BS	не менее 3	92,283	-3,618	35,263	35,448	-84,142	55,739
34	40BS	не менее 3	92,177	-3,776	38,895	39,078	-84,455	60,356
35	41BS	не менее 3	91,360	-3,386	38,276	38,425	-84,945	60,229
36	42BS	не менее 3	92,215	-3,669	37,676	37,854	-84,438	58,873
37	44BS	12	87,223	-0,579	50,912	50,915	-89,348	79,421
38	45BS	12	89,506	-2,395	46,610	46,671	-87,059	71,979
39	46BS	12	92,975	-2,028	26,524	26,601	-85,628	44,504
40	47BS	12	91,835	-2,964	39,576	39,687	-85,717	62,007
41	49BS	12	89,635	-2,576	45,873	45,945	-86,786	70,921
42	50BS	12	93,759	-3,985	28,477	28,754	-82,034	45,531
43	51BS	12	91,561	-3,266	39,684	39,818	-85,295	62,021
44	52BS	12	89,331	-2,099	41,392	41,445	-87,097	66,102
45	54BI	не менее 3	93,181	-4,217	35,545	35,794	-83,234	55,275
46	55BI	не менее 3	94,827	-4,384	26,592	26,951	-80,638	42,142
47	56BI	не менее 3	93,899	-3,865	30,718	30,960	-82,829	48,744
48	57BR	5	91,947	-4,028	34,680	34,913	-83,375	54,770
49	58GI	8	95,222	-3,696	24,022	24,305	-81,253	38,749
50	60CU	3	90,434	0,698	47,638	47,643	89,161	75,221
51	61CU	4	94,310	-1,326	41,992	42,013	-88,191	65,174
52	62CU	6	94,682	-1,650	47,926	47,954	-88,028	71,587
53	63CU	8	90,653	1,372	56,776	56,793	88,616	85,249
54	64CU	не менее 2	93,618	-0,582	43,509	43,513	-89,234	67,882
55	65CU	не менее 2	92,717	-0,416	44,338	44,340	-89,462	69,410
56	66CU	не менее 2	90,681	2,636	37,410	37,503	85,969	64,331
57	67RU	12	93,641	-0,958	46,625	46,635	-88,823	71,170

В таблице 22 представлены диапазоны варьирования значений цветовых характеристик для виски, прошедших минимальную выдержку и виски, выдержанных 10 лет и более, а также для виски, произведенных в США.

Таблица 22 Диапазоны варьирования значений цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b* для различных типов виски.

Признак идентификации	Светлота, L*	Координата цветности a*	Координата цветности b*	Насыщенность, S	Оттенок, H	Желтизна, G
Виски, выдержанные от 3-х до 10 лет	91,883-96,636	(-4,403)-(-3,386)	18,504-38,865	18,914-38,425	(-89,630)-(-85,056)	29,704-60,356
Виски, выдержанные более 10 лет	87,253-91,792	(-3,298)-(-1,128)	39,684-56,776	39,818-56,793	(-84,945)-89,161	62,021-85,249
Вероятность установления срока выдержки виски, %	82	80	79	75	79	71

Американские виски по значению координаты цветности a*, имеющей диапазон варьирования от (-1,132) до 1,372, существенно отличаются от шотландских. Вероятность установления принадлежности виски к виски произведенному в США – 100%.

Лучше всего прослеживается зависимость срока выдержки дистиллятов от светлоты L* для шотландских виски. Показатель светлоты L* дает возможность предположить реальный возраст выдержки дистиллятов, входящих в состав виски. Для этого были рассчитаны средние значения для образцов виски с различным сроком выдержки, указанным в маркировке (таблица 23).

Таблица 23. Средние значения светлоты L* для виски с различными сроками выдержки

Срок выдержки висковых дистиллятов, указанный в маркировке	Количество образцов	Среднее значение светлоты L*
3	21	92,92
10	3	92,14
12	12	90,41
15	2	89,61
16	3	88,30

Наглядно данная зависимость представлена на рисунке 11.

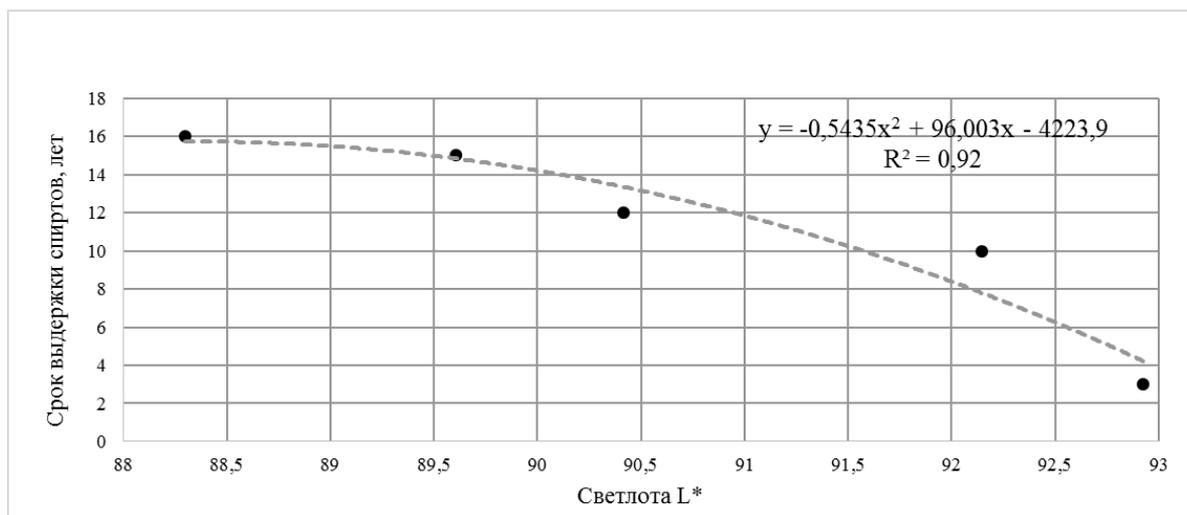


Рис. 11 Зависимость средних значений показателя светлоты L^* от срока выдержки шотландских и ирландских виски

Также, как и в предыдущих двух методах определения цветовых характеристик, фальсифицированные образцы виски при проведении исследования цветовых характеристик в равноконтрастной системе $CIE L^*a^*b^*$ не могут быть обнаружены, т.к. имеют значения определяемых показателей, близкие к значениям подлинных образцов.

3.5. Результаты исследования УФ-спектров поглощения виски

В рамках основной цели данной работы - создания комплексного подхода к идентификации виски, были изучены возможности метода спектрометрии в УФ-диапазоне длин волн. Для изучаемых образцов виски были получены УФ-спектры, которые имели типичную форму (рис. 12).

Определение УФ-спектров показало, что для виски прослеживается ряд отличительных функциональных особенностей. Во всех образцах виски имеются три экстремума: абсолютный максимум в точке 200 нм, локальный минимум на отрезке [240;260] нм и локальный максимум на отрезке [270;290].

В литературных данных обсуждается вопрос появления максимума на длине волны 280 нм. Так, в Великобритании был изобретен мобильный спектрофотометр, способный регистрировать УФ-спектр виски и сравнивать его с уже имеющимися в базе данных эталонными характеристиками, для подтверждения подлинности

напитка или выявления фальсификации [155]. Таким образом, метод УФ-спектрометрии используется в качестве метода «отпечатков пальцев».

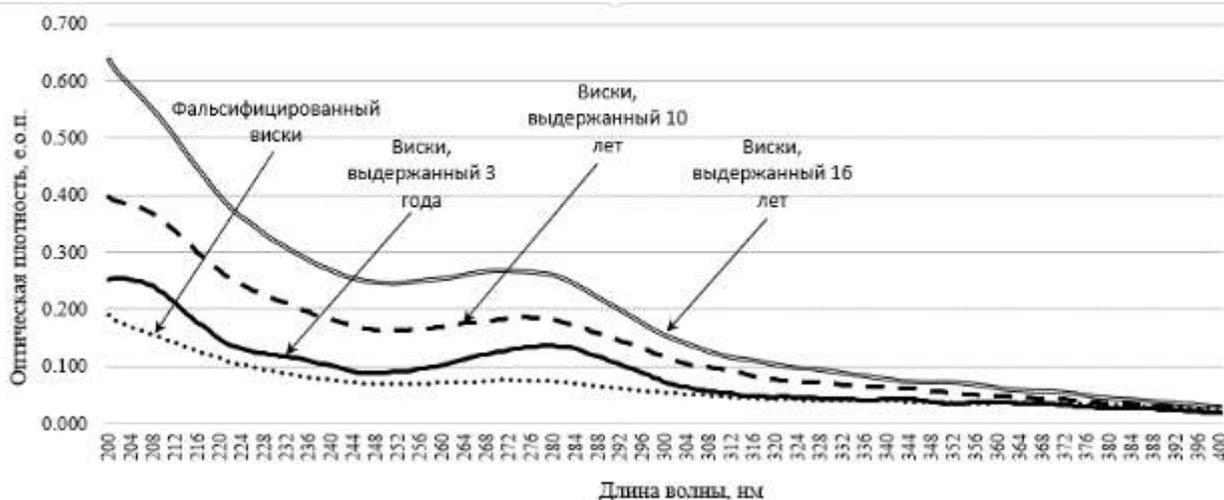


Рис. 12 Типичный вид УФ-спектров для виски с различными сроками выдержки висковых дистиллятов и фальсифицированных образцов

Длина волны 280 нм, по мнению многих исследователей, является наиболее важной для целей идентификации. Однако на данной длине волны максимум поглощения имеют большое количество органических соединений, в том числе сахарный колер, который используют в технологии виски для корректировки цвета.

На наш взгляд, самым информативным для виски является абсолютный максимум в области 200 нм. Для целей идентификации были проанализированы значения оптической плотности на данной длине волны. Измерения проводились в трех повторностях, чтобы минимизировать случайные погрешности на стадии пробоподготовки. Сводные данные по значениям оптической плотности на длине волны 200 нм, а также стандартное отклонение при повторных измерениях приведены в таблице 24.

Анализ полученных результатов показывает, что они могут быть использованы для целей идентификации виски по сроку выдержки висковых дистиллятов, а также для идентификации виски, произведенного в США. Для виски, прошедших выдержку от 3-х до 10 лет (за исключением виски, произведенного в США) значение оптической плотности лежит в диапазоне 0,205-0,442 е.о.п., а для виски, выдержанных более 12 лет и/или произведенных в США — в диапазоне 0,453-0,768 е.о.п.

Таблица 24 Значения оптической плотности на длине 200 нм для исследуемых образцов виски

№ п/п	Код	Срок выдержки, лет	Оптическая плотность на длине волны 200 нм, е.о.п.	Стандартное отклонение, е.о.п.
1	2	3	4	5
1	01SS	не менее 3	0,251	0,031
2	02SS	не менее 3	0,282	0,002
3	03SS	10	0,395	0,006
4	04SS	12	0,514	0,020
5	05SS	12	0,604	0,021
6	07SS	12	0,635	0,011
7	08SS	12	0,734	0,009
8	12SS	16	0,638	0,092
9	13SS	16	0,536	0,014
10	14SS	16	0,768	0,001
11	15SS	16	0,459	0,010
12	19SI	не менее 3	0,335	0,012
13	20SI	не менее 3	0,442	0,001
14	21SI	не менее 3	0,310	0,005
15	22SI	10	0,489	0,007
16	23SJ	12	0,652	0,019
17	24SN	-	0,628	0,014
18	25MS	не менее 3	0,441	0,009
19	26MS	не менее 3	0,308	0,151
20	27MS	10	0,406	0,020
21	28MS	15	0,510	0,007
22	29BS	не менее 3	0,737	0,001
23	30BS	не менее 3	0,092	0,001
24	31BS	не менее 3	0,277	0,031
25	32BS	не менее 3	0,140	0,001
26	33BS	не менее 3	0,231	0,024
27	34BS	не менее 3	0,279	0,007
28	35BS	не менее 3	0,053	0,002
29	36BS	не менее 3	0,205	0,011
30	37BS	не менее 3	0,286	0,041
31	38BS	не менее 3	0,283	0,004
32	39BS	не менее 3	0,573	0,036
33	40BS	не менее 3	0,323	0,008
34	41BS	не менее 3	0,299	0,025
35	42BS	не менее 3	0,312	0,001
36	43BS	не менее 3	0,042	0,006

Продолжение таблицы 24

1	2	3	4	5
37	44BS	12	0,495	0,029
38	45BS	12	0,502	0,001
39	46BS	12	0,181	0,001
40	47BS	12	0,113	0,001
41	51BS	12	0,453	0,004
42	52BS	12	0,260	0,011
43	54BI	не менее 3	0,347	0,008
44	55BI	не менее 3	0,336	0,007
45	56BI	не менее 3	0,283	0,012
46	57BR	5	0,364	0,023
47	58GI	8	0,224	0,009
48	59CU	не менее 2	1,438	0,097
49	60CU	3	0,513	0,042
50	61CU	4	0,466	0,052
51	62CU	6	0,722	0,087
52	63CU	8	0,766	0,064
53	67RU	12	0,620	0,032

Высокое значение оптической плотности в бурбонах возможно из-за особенностей производства данного напитка – выдержка бурбонов происходит в новых обожжённых бочках. В результате обжига на внутренней поверхности бочек образуется слой угля и возрастает способность спиртов к экстрагированию фенольных соединений. Таким образом, уже на первых годах выдержки виски накапливает максимальное количество экстрагируемых веществ.

Интересно отметить и тот факт, что самое низкое значение абсолютного максимума имеет ирландский виски, выдержанный в течение 8 лет (№58GI), но в его состав входят только зерновые дистилляты.

Кроме того, метод УФ-спектрометрии позволил обнаружить фальсифицированные образцы виски. Абсолютный максимум большинства из них имеет значение менее 0,181 е.о.п. Наглядно УФ-спектры подлинного и фальсифицированного образца виски представлены на рисунке 13. Для фальсифицированного образца Chivas Regal 12 years абсолютный максимум равен 0,260 е.о.п., что значительно меньше значения данного показателя для подлинных выдержанных виски. Для образца №35BS, качество которого поставлено под

сомнение по итогам предыдущих анализов, значение абсолютного максимума составило 0,053 е.о.п., что характерно для фальсифицированной продукции.

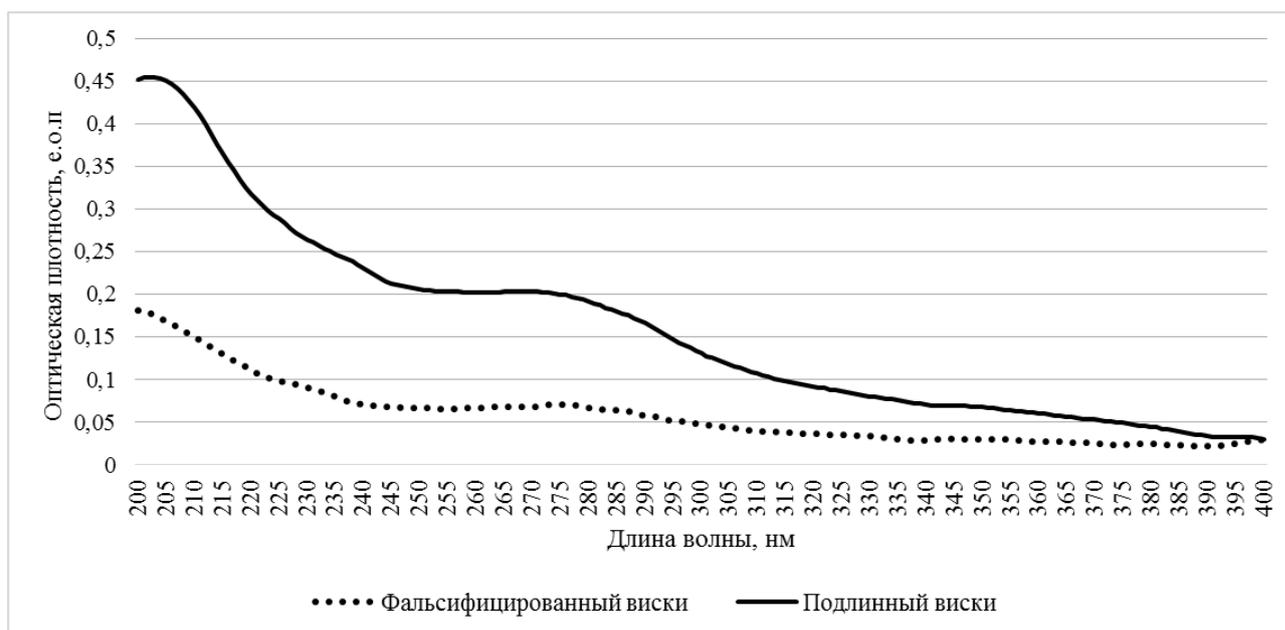


Рис. 13 УФ-спектр подлинного и фальсифицированного образцов виски Johnnie Walker Black Label

Вероятность установления срока выдержки методом УФ-спектрометрии составила 92%.

Преимуществами использования метода УФ-спектрометрии является простая пробоподготовка и экспрессность анализа.

Для повышения надежности метода, мы предлагаем использовать его в сочетании с методом определения удельной электропроводности, для более быстрого выявления фальсифицированного виски.

Заключение

В данной главе были изучены физико-химические методы анализа виски, предложенные действующими национальными стандартами и методы, комплексно характеризующие качество напитка.

Стандартные физико-химические методы не позволяют однозначно выявить фальсифицированную продукцию и установить соответствие заявленных основных ценообразующих ассортиментных признаков, таких как тип виски по составу дистиллятов, срок выдержки и регион происхождения.

Стандартный органолептический подход также не позволил выявить все фальсифицированные образцы, входящие в изучаемую выборку при проведении диссертационного исследования. Описательные характеристики, предлагаемые стандартом, носят общий характер и не позволяют учитывать отличительные свойства, присущие отдельным спиртным напиткам, в частности виски. В этой связи был предложен новый подход к дифференциации вкусоароматических характеристик, с учетом наиболее важных идентификационных признаков. Для проведения дегустации разработано «колесо ароматов» виски.

В работе были изучены возможности и доказана эффективность применения электрохимических методов определения удельной электропроводности и показателя ОВП для выявления фальсифицированных образцов. Для реализации методов используется недорогое и портативное оборудование, они не требуют пробоподготовки образцов, отличаются простотой применения и высокой экспрессностью.

Для исследуемых образцов было определено общее содержание фенольных соединений (показатель Фолина-Чокольеу). По результатам анализа удалось выявить фальсифицированные образцы, а также установить диапазоны варьирования показателя в зависимости от срока выдержки висковых дистиллятов. Преимуществом данного метода является комплексный характер оценки содержания наиболее важных компонентов, входящих в состав сухих веществ виски и определяющих его качество.

Спектрометрические методы были использованы для определения цветовых характеристик в видимой области спектра, а также для получения УФ-спектров виски.

На основании полученных экспериментальных данных обоснована возможность применения методов определения цветовых характеристик для проведения ассортиментной идентификации с целью установления срока выдержки и региона происхождения виски.

Измерение УФ-спектров поглощения позволяет решать аналогичные задачи, а также выявить фальсифицированную продукцию.

С целью обобщения результатов исследования виски с применением физико-химических методов, комплексно характеризующих состав напитка, проведен сопоставительный анализ их возможностей, преимуществ и недостатков. Результаты анализа приведены в таблице 25.

Стоит отметить, что для повышения надежности результатов идентификации электрохимические методы, позволяющие выявить фальсифицированную продукцию, должны использоваться в комплексе с методами определения общего содержания фенольных соединений, цветовых характеристик и УФ-спектров поглощения виски, направленных на решение задач ассортиментной идентификации.

Таким образом, в третьей главе представлены методы, позволяющие выявить фальсифицированную продукцию, а также проводить идентификацию виски по региону происхождения, а также сроку выдержки висковых дистиллятов. Изученные методы не позволяют решать такую задачу идентификации, как определение типа виски по сырьевому составу. Для этой цели были использованы более сложные и дорогостоящие хроматографические методы, основанные на разделении сложных смесей на индивидуальные вещества с последующим определением их концентрации. Результаты исследования с использованием хроматографических методов представлены в следующей главе.

Таблица 25. Сравнительный анализ возможностей использования для целей идентификации инструментальных методов анализа, основанных на исследовании комплексных характеристик виски

№ п/п	Метод	Измеряемые показатели	Возможности применения для подтверждения подлинности		Преимущества	Недостатки
			Идентифицируемые признаки	Вероятность установления признака, %		
1	2	3	4	5	6	7
1.	Электрохимические методы	Удельная электропроводность	Грубая фальсификация	100	1) экспрессность 2) мобильность 3) низкая стоимость анализа 4) отсутствие пробоподготовки	не подходит для выявления фальсификации ассортиментных признаков
		Окислительно-восстановительный потенциал	Грубая фальсификация	100		
2.	Спектрометрический метод определения общего содержания фенольных соединений	Общее содержание фенольных соединений в пересчете на галловую кислоту (показатель Фолина-Чокальтеу)	Грубая фальсификация	100	1) экспрессность и простота проведения измерений 2) позволяет работать с малыми количествами образца	1) трудоемкость пробоподготовки 2) необходимость применения дорогостоящих реактивов
			Срок выдержки	78		
3.	Спектральные методы определения цветовых характеристик:	Доминирующая длина волны (λ);	Срок выдержки	70	1) не требуют пробоподготовки 2) экспрессность анализа (5-7 мин на все три метода) 3) простота проведения измерений 4) относительно невысокая стоимость серийных испытаний 5) высокая воспроизводимость данных	1) невозможность выявления контрафактных образцов 2) необходимость накопления статистической базы данных для повышения надежности критериев идентификации
		Интенсивность цвета (I);	Регион производства	62		
		Координата L*;	Срок выдержки	82		
		Координата a*;	Срок выдержки	80		
		Координата b*;	Срок выдержки	79		
		Насыщенность (S);	Срок выдержки	75		
		Цветовой тон (H); Желтизна (G).	Срок выдержки	79 71		
5.	УФ-спектрометрия	Оптическая плотность на длине волны 200 нм	Срок выдержки	92	1) не требует пробоподготовки 2) экспрессность анализа 3) простота проведения измерений 4) невысокая стоимость серийных анализов 5) высокая надежность критериев 6) высокая воспроизводимость данных 7) возможность использовать УФ-спектры по методу «отпечатков пальцев»	необходимость накопления статистической базы данных для повышения надежности критериев идентификации
			Грубая фальсификация	100		

Глава 4. Идентификация виски на основе хроматографических методов анализа

Как было показано в предыдущей главе, не все задачи идентификации виски можно решить, используя анализ показателей, являющихся комплексными характеристиками. В некоторых случаях необходимо оценить вклад отдельных компонентов в формирование ассортиментных признаков виски. Когда компоненты находятся в микроколичествах в составе сложных смесей, их анализ возможен только после разделения смесей. Для этих целей используют хроматографические методы. В работе исследованы возможности методов ВЭЖХ для изучения фенольных компонентов и ГХ-МС для идентификации летучих ароматических компонентов виски.

4.1. Результаты исследования виски методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии позволяет обнаружить и разделить наиболее важную группу нелетучих соединений, фенольных веществ, входящих в состав виски. Источниками фенольных соединений являются зерна злаковых культур, используемые в качестве основного сырья при производстве виски. Однако основная их часть попадает в виски путем экстракции из стенок бочки в процессе выдержки или при добавлении щепы. В зависимости от состава дистиллятов (солодовый, зерновой или их смесь), степени очистки спиртов, количества дистилляций, а также от характеристик самой бочки, в процессе выдержки виски способны образовываться различные фенольные соединения. Задачей этого этапа работы являлся поиск маркеров, отвечающих за важный ассортиментный и ценообразующий признак – состав дистиллятов виски по сырьевому признаку.

Методом ВЭЖХ получены хроматографические профили фенольных соединений для исследуемых образцов виски.

На рисунке 14 представлен типичный хроматографический профиль фенольных соединений виски.

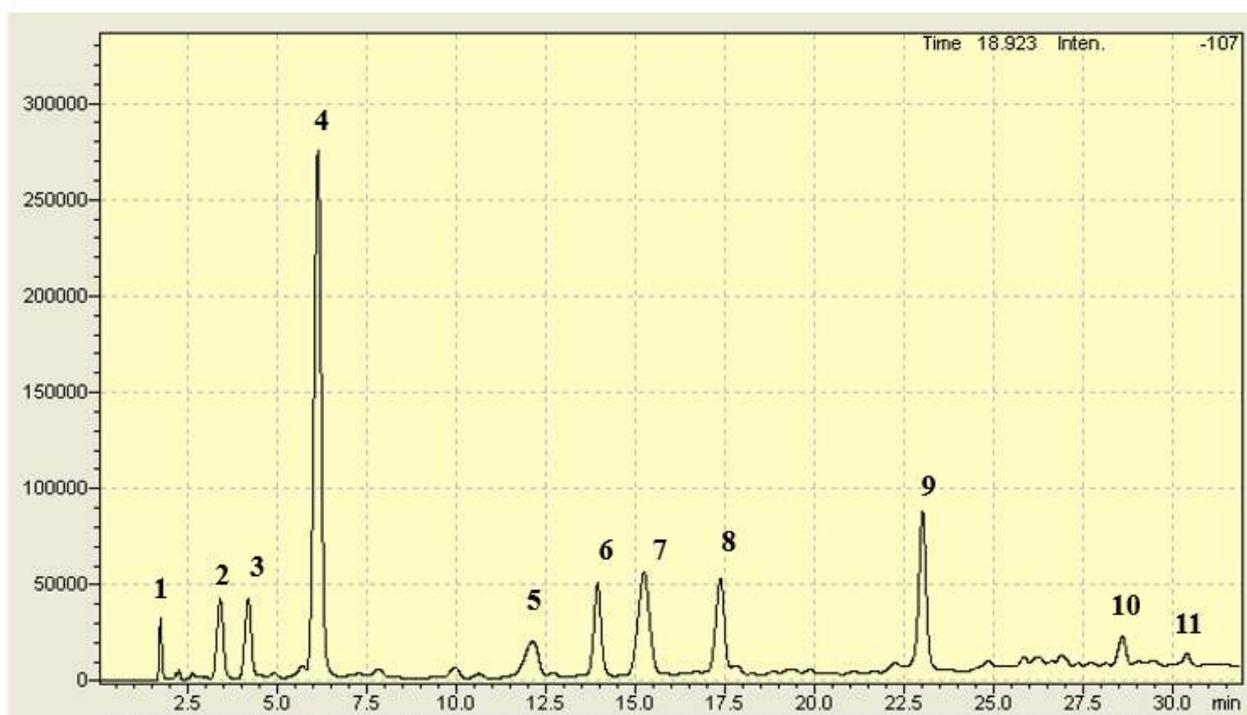


Рис. 14 Типичный хроматографический профиль фенольных соединений виски, полученный методом ВЭЖХ

Для оценки влияния отдельных компонентов на возможность различения разных по составу висковых дистиллятов (солодовых и купажированных) были рассчитаны площади пиков, обнаруженных на хроматограммах большинства образцов. Эти значения приведены в таблице 26.

Таблица 26. Площади пиков, обнаруженных в исследуемых образцах виски методом ВЭЖХ

№ п/п	Код	Возраст, лет	Площадь пика, мВ*с										
			Пик №1 (время выхода 1,7 мин.)	Пик №2 (время выхода 3,4 мин.)	Пик №3 (время выхода 4,1 мин.)	Пик №4 (время выхода 6,1 мин.)	Пик №5 (время выхода 12,0 мин.)	Пик №6 (время выхода 13,8 мин.)	Пик №7 (время выхода 15,0 мин.)	Пик №8 (время выхода 17,7 мин.)	Пик №9 (время выхода 22,8 мин.)	Пик №10 (время выхода 29,0 мин.)	Пик №11 (время выхода 30,6 мин.)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	01SS	не менее 3	145,725	84,171	956,991	5043,915	110,779	111,595	304,314	290,162	-	-	-
2	02SS	не менее 3	220,682	63,462	459,712	1865,431	199,607	76,366	120,976	62,386	265,993	52,861	-
3	03SS	10	90,494	316,466	1025,99	3124,56	155,529	200,445	451,361	286,453	1418,689	64,921	-
4	04SS	12	126,317	746,374	5099,767	248,126	687,615	1347,062	2487,723	1539,385	1705,45	419,599	-
5	05SS	12	192,843	428,109	304,635	4142,716	498,478	446,607	963,362	470,805	127,078	277,281	111,882
6	07SS	12	120,106	316,404	954,908	2657,245	478,35	322,576	853,8	394,377	1570,366	67,899	95,064
7	08SS	12	160,688	586,796	1274,641	5327,24	556,796	375,403	865,008	549,107	1593,016	93,527	30,47
8	09SS	12	151,241	311,843	464,568	4015,847	278,621	334,458	741,069	484,089	1208,062	112,26	63,622
9	12SS	16	177,955	221,622	1060,415	5428,68	362,241	313,749	575,373	298,327	665,812	174,716	79,105
10	13SS	16	177,327	285,928	972,037	4949,383	497,74	293,981	491,222	273,36	62,485	215,406	-
11	14SS	16	165,693	385,541	813,688	2439,485	390,83	306,539	662,254	444,147	1102,42	118,105	87,662
12	15SS	16	168,037	153,031	1182,784	3489,116	122,513	116,809	316,025	97,016	445,412	43,999	10,891
13	18SS	27	151,815	484,677	2509,095	6531,126	932,502	1532,329	3483,44	1920,307	2851,894	514,542	228,072
14	19SI	не менее 3	151,815	484,677	2509,095	6531,126	932,502	1532,329	3483,44	1920,307	2851,894	514,542	228,072

Продолжение таблицы 26

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15	20SI	не менее 3	120,685	261,745	723,653	3773,15	272,629	212,848	594,935	366,964	712,261	31,747	29,794
16	21SI	не менее 3	107,191	150,552	363,062	4043,112	115,829	273,181	-	177,445	391,21	-	-
17	22SI	10	124,533	457,093	628,393	3576,285	180,168	240,605	601,077	338,414	750,916	-	-
18	23SJ	12	161,135	505,474	487,358	3711,548	85,613	251,416	658,001	1126,849	1088,274	189,04	46,723
19	24SN	-	169,424	321,831	82,131	7039,545	372,02	639,53	1141,377	779,627	2240,613	242,237	129,708
20	25MS	не менее 3	461,45	169,248	1377,434	2244,121	106,05	92,514	221,378	81,101	488,35	-	-
21	26MS	не менее 3	239,478	312,793	265,952	3377,996	326,774	292,718	734,891	575,239	944,179	83,897	43,211
22	27MS	не менее 3	113,918	110,587	807,98	1106,391	237,502	590,991	321,903	239,468	836,919	-	-
23	28MS	не менее 3	245,204	14216,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	29MS	10	168,457	261,713	703,412	2851,143	107,352	131,152	352,3	159,293	837,689	-	-
25	30MS	15	183,911	312,143	770,489	4931,987	282,709	276,116	594,919	314,06	886,209	78,027	49,023
26	32BS	не менее 3	88,771	11438,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	33BS	не менее 3	272,114	66,034	813,689	634,292	42,028	51,293	127,258	77,698	262,178	14,99	-
28	34BS	не менее 3	133,835	65,643	944,668	598,638	80,878	87,904	189,624	135,274	280,681	-	-
29	36BS	не менее 3	109,07	78,051	715,807	860,409	-	92,311	208,11	151,914	295,273	-	-
30	37BS	не менее 3	881,3	43,946	742,179	739,346	-	60,751	129,677	91,058	146,447	-	-
31	38BS	не менее 3	104,406	206,919	867,131	247,702	93,546	122,479	184,929	93,915	566,12	30,628	-
32	39BS	не менее 3	60,525	130,211	2931,131	294,276	174,904	203,584	428,484	213,694	408,626	-	-
33	40BS	не менее 3	201,516	76,996	771,518	1485,531	97,275	67,793	175,944	94,978	337,394	-	-
34	41BS	не менее 3	194,749	53,165	644,794	800,298	53,525	48,601	101,463	54,843	183,848	13,961	-
35	42BS	не менее 3	104,046	63,678	700,695	555,993	81,783	89,401	203,362	132,193	248,958	24,512	-

Продолжение таблицы 26

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
36	44BS	12	148,291	384,687	1347,654	956,747	173,629	243,446	528,908	261,943	1233,17	68,426	-
37	45BS	12	233,733	303,202	1189,306	1640,357	207,391	257,622	557,273	280,055	1010,842	85,851	33,675
38	46BS	12	27,9	97,5	246,2	1193,9	61,2	-	-	-	-	-	-
39	50BS	12	213,1	350,4	990,2	890,5	-	264,3	634,9	357,2	1107,2	-	-
40	52BS	12	47,2	55,4	-	891,7	41,4	-	-	-	-	-	-
41	54BI	не менее 3	134,3	330,0	2877,2	830,3	160,4	248,0	498,8	292,9	870,4	74,4	-
42	55BI	не менее 3	125,8	364,9	2059,5	1938,4		200,5	282,4	578,4	793,2	94,4	-
43	56BI	не менее 3	99,8	135,5	449,5	1074,8	129,9	145,7	375,3	224,2	42,8	28,2	-
44	57BR	5	231,5	134,6	2165,8	447,4	-	106,7	229,5	91,3	1187,6	-	-
45	58GI	8	87,2	176,6	284,5	431,6	145,0	151,6	408,7	241,0	546,9	61,9	20,8
46	59CU		166,0	1263,0	455,6	2481,8	654,6	1156,5	2027,6	1675,7	3862,8	334,5	357,0
47	60CU	3	247,7	318,6	908,8	3030,6	560,3	773,3	1056,5	1386,9	394,6	42,9	64,3
48	61CU	4	211,9	440,6	338,4	1912,5	363,6	462,0	943,6	1098,8	1447,6	140,1	86,1
49	62CU	6	252,1	1239,9	433,3	2553,4	746,5	930,7	1569,3	1435,9	2500,8	258,1	208,3
50	63CU	8	386,5	1197,6	521,6	2628,1	820,9	995,0	1848,5	1819,9	3881,8	304,4	260,8
51	64CU	не менее 2	305,5	696,8	899,1	3831,1	907,0	817,7	1313,8	1624,4	1476,4	230,7	-
52	65CU	не менее 2	271,5	538,4	947,2	4908,1	1066,5	845,6	1338,5	1623,5	1070,9	237,5	69,7
53	66CU	не менее 2	3104,1	-	-	553,4	-	-	627,2	-	346,6	-	-
54	67RU	12	847,2	1606,3	560,8	1716,8	579,7	1018,0	1592,6	1646,1	5181,6	274,5	-

Анализ данных таблицы 26 позволил установить, что наиболее выраженными являются различия в площадях пиков №3 и №4 (со временем удерживания 4,1 и 6,1 мин соответственно) и пиков №6, №7 и №8, разделение которых идет на участке от 13 до 18 мин.

Для шотландских и ирландских виски интересным оказалось соотношение площадей и высот пиков №3 и №4 со временами выхода 4,1 и 6,1 мин. соответственно. На рисунке 15 наглядно продемонстрированы различия между ними для солодового и купажированного виски.

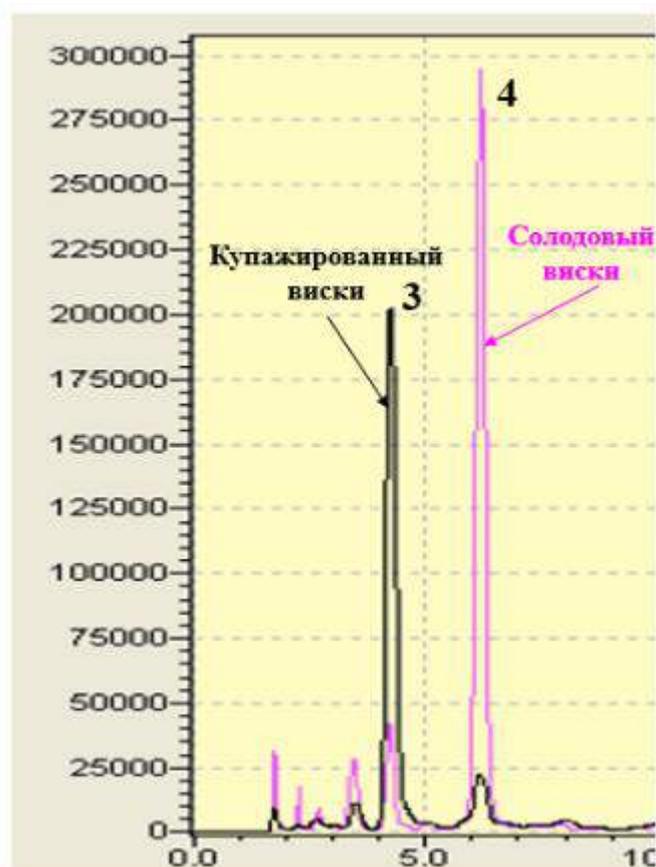


Рис.15. Типичный фрагмент хроматограммы фенольных соединений солодового и купажированного виски на первых 10 минутах хроматографирования

Для солодовых виски преобладающим по высоте и площади является пик №4, для купажированного, наоборот, - №3. Сводные данные по соотношению пиков на 4 и 6 минуте представлены в таблице 27.

Таблица 27. Соотношение площадей и высот пиков на 4 и 6 минуте для идентификации состава дистиллятов в исследуемых образцах виски, полученные методом ВЭЖХ

№ п/п	Код	Состав дистиллятов	Площадь пиков, мВ*с		Сумма площадей пиков, мВ*с	Доля пика в сумме площадей, %		Высота пиков, мВ*с		Сумма высот пиков, мВ*с	Доля пика в сумме высот, %	
			Пик №3	Пик №4		Пик №3	Пик №4	Пик №3	Пик №4		Пик №3	Пик №4
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	39BS	Купаж	2931,13	294,28	3225,41	91	9	199,63	17,33	216,96	92	8
2	57BR	Купаж	2165,83	447,42	2613,25	83	17	191,06	33,43	224,49	85	15
3	38BS	Купаж	867,13	247,70	1114,83	78	22	76,02	19,29	95,31	80	20
4	54BI	Купаж	2877,18	830,28	3707,46	78	22	250,38	60,40	310,79	81	19
5	34BS	Купаж	944,67	598,64	1543,31	61	39	80,53	44,42	124,95	64	36
6	44BS	Купаж	1347,65	956,75	2304,40	58	42	114,97	68,12	183,10	63	37
7	33BS	Купаж	813,69	634,29	1447,98	56	44	70,83	45,62	116,45	61	39
8	42BS	Купаж	700,70	555,99	1256,69	56	44	63,16	41,89	105,05	60	40
9	50BS	Купаж	990,23	890,47	1880,70	53	47	83,00	63,52	146,52	57	43
10	55BI	Купаж	2059,46	1938,44	3997,90	52	48	175,03	139,52	314,55	56	44
11	37BS	Купаж	742,18	739,35	1481,53	50	50	62,10	52,49	114,59	54	46
12	36BS	Купаж	715,81	860,41	1576,22	45	55	61,13	62,02	123,15	50	50
13	41BS	Купаж	644,79	800,30	1445,09	45	55	52,78	56,13	108,91	48	52
14	29BS	Купаж	807,98	1106,39	1914,37	42	58	69,66	76,07	145,73	48	52
15	45BS	Купаж	1189,31	1640,36	2829,66	42	58	97,99	112,94	210,93	46	54
16	58GI	Зерновой	284,52	431,64	716,16	40	60	23,81	30,51	54,32	44	56
17	25MS	Солодовый	1377,43	2244,12	3621,56	38	62	119,18	162,54	281,72	42	58

Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
18	18SS	Солодовый	2509,10	6531,13	9040,22	28	72	181,98	374,69	556,68	33	67
19	07SS	Солодовый	954,91	2657,25	3612,15	26	74	72,40	159,26	231,66	31	69
20	15SS	Солодовый	1182,78	3489,12	4671,90	25	75	103,96	252,12	356,07	29	71
21	14SS	Солодовый	813,69	2439,49	3253,17	25	75	67,30	166,60	233,90	29	71
22	03SS	Солодовый	1025,99	3124,56	4150,55	25	75	87,93	228,68	316,60	28	72
23	27MS	Солодовый	703,41	2851,14	3554,56	20	80	57,65	195,81	253,45	23	77
24	02SS	Солодовый	459,71	1865,43	2325,14	20	80	39,65	135,11	174,76	23	77
25	08SS	Солодовый	1274,64	5327,24	6601,88	19	81	105,92	365,15	471,06	22	78
26	13SS	Солодовый	972,04	4949,38	5921,42	16	84	78,53	326,98	405,51	19	81
27	12SS	Солодовый	1060,42	5428,68	6489,10	16	84	97,23	395,85	493,08	20	80
28	20SI	Солодовый	723,65	3773,15	4496,80	16	84	64,28	268,29	332,57	19	81
29	01SS	Солодовый	956,99	5043,92	6000,91	16	84	79,09	345,08	424,17	19	81
30	19SI	Солодовый	816,47	4304,28	5120,75	16	84	71,56	303,98	375,54	19	81
31	22SI	Солодовый	628,39	3576,29	4204,68	15	85	52,14	245,53	297,67	18	82
32	28MS	Солодовый	770,49	4931,99	5702,48	14	86	61,74	322,91	384,65	16	84
33	23SJ	Солодовый	487,36	3711,55	4198,91	12	88	40,63	270,74	311,36	13	87
34	09SS	Солодовый	464,57	4015,85	4480,42	10	90	39,66	291,26	330,92	12	88
35	21SI	Солодовый	363,06	4043,11	4406,17	8	92	32,11	283,89	316,01	10	90
36	26MS	Солодовый	265,95	3378,00	3643,95	7	93	22,06	226,77	248,83	9	91
37	05SS	Солодовый	304,64	4142,72	4447,35	7	93	24,77	270,50	295,27	8	92
38	24SN	Солодовый	82,13	7039,55	7121,68	1	99	7,06	505,10	512,16	1	99

У купажированного виски доля площади пика №4 в сумме площадей 2-х пиков (№3 и №4) составляет от 9 до 58%, у солодового – от 62 до 99%. И, наоборот, доля площади пика №3 в общей сумме площадей анализируемых пиков у купажированного виски составляет от 42 до 91%, у солодового – от 1 до 38%.

Выявленная зависимость позволяет проводить идентификацию виски по составу дистиллятов, что является важным ценообразующим фактором напитка.

Этот подход применим для завершающего этапа идентификации виски, поскольку является наиболее сложным из предлагаемых, а фальсификация дистиллятов по составу наименее распространенный из рассмотренных способов.

К достоинствам этого метода стоит отнести высокую вероятность установления состава дистиллятов по сырьевому признаку, которая составляет 98%.

Интересным для целей идентификации оказывается и другой участок хроматограммы – от 13 до 18 минуты анализа. Три основных пика, выделяющиеся на данном участке, №6, №7 и №8 имеют хорошо прослеживаемую зависимость интенсивности от продолжительности выдержки висковых дистиллятов (рис.16).

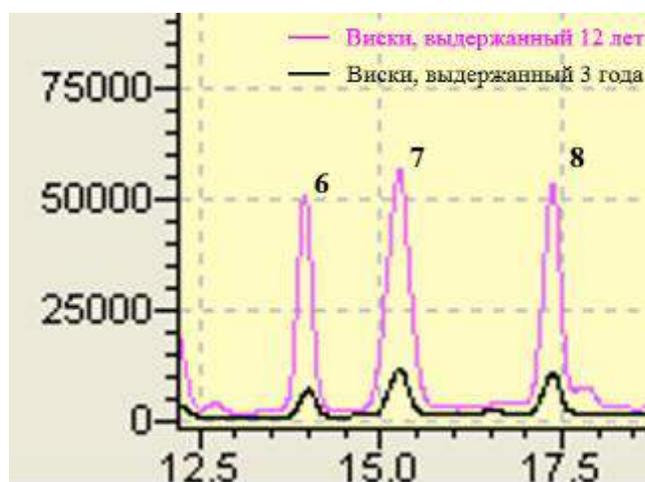


Рис. 16 Типичная хроматограмма виски с минимально установленным сроком выдержки (3 года) и виски, выдержанного более 12 лет на 13-18 минуте

Сводная информация по количественным характеристикам пиков на 13-18 минуте представлена в таблице 28.

Таблица 28. Характеристика площадей пиков на 13-18 мин

№ п/п	Код	Возраст, лет	Площадь пика, мВ*с			Сумма площадей пиков, мВ*с
			Пик №6	Пик №7	Пик №8	
1	2	3	4	5	6	7
1	01SS	не менее 3	111,60	304,31	290,16	706,07
2	02SS	не менее 3	76,37	120,98	62,39	259,73
3	03SS	10	200,45	451,36	286,45	938,26
4	04SS	12	1347,06	2487,72	1539,39	5374,17
5	05SS	12	446,61	963,36	470,81	1880,77
6	07SS	12	322,58	853,80	394,38	1570,75
7	08SS	12	375,40	865,01	549,11	1789,52
8	09SS	12	334,46	741,07	484,09	1559,62
9	12SS	16	313,75	575,37	298,33	1187,45
10	13SS	16	293,98	491,22	273,36	1058,56
11	14SS	16	306,54	662,25	444,15	1412,94
12	15SS	16	116,81	316,03	97,02	529,85
13	18SS	27	1532,33	3483,44	1920,31	6936,08
14	19SI	не менее 3	330,93	673,22	416,12	1420,26
15	20SI	не менее 3	212,85	594,94	366,96	1174,75
16	21SI	не менее 3	273,18	-	177,45	450,63
17	22SI	10	240,61	601,08	338,41	1180,10
18	23SJ	12	251,42	658,00	1126,85	2036,27
19	24SN	-	639,53	1141,38	779,63	2560,53
20	25MS	не менее 3	92,51	221,38	81,10	394,99
21	26MS	не менее 3	292,72	734,89	575,24	1602,85
22	27MS	10	131,15	352,30	159,29	642,75
23	28MS	15	276,12	594,92	314,06	1185,10
24	29BS	не менее 3	590,99	321,90	239,47	1152,36
25	30BS	не менее 3	-	-	-	-
26	32BS	не менее 3	-	-	-	-
27	33BS	не менее 3	51,29	127,26	77,70	256,25
28	34BS	не менее 3	87,90	189,62	135,27	412,80
29	36BS	не менее 3	92,31	208,11	151,91	452,34
30	37BS	не менее 3	60,75	129,68	91,06	281,49

Продолжение таблицы 28

1	2	3	4	5	6	7
31	38BS	не менее 3	122,48	184,93	93,92	401,32
32	39BS	не менее 3	203,58	428,48	213,69	845,76
33	40BS	не менее 3	67,79	175,94	94,98	338,72
34	41BS	не менее 3	48,60	101,46	54,84	204,91
35	42BS	не менее 3	89,40	203,36	132,19	424,96
36	44BS	12	243,45	528,91	261,94	1034,30
37	45BS	12	257,62	557,27	280,06	1094,95
38	46BS	12	-	-	-	-
39	50BS	12	264,26	634,94	357,25	1256,45
40	52BS	12	-	-	-	-
41	54BI	не менее 3	247,98	498,83	292,95	1039,76
42	55BI	не менее 3	200,49	282,35	578,43	1061,28
43	56BI	не менее 3	145,73	375,30	224,22	745,25
44	57BR	5	106,73	229,54	91,26	427,52
45	58GI	8	151,62	408,68	240,96	801,26
46	59CU	не менее 2	1156,46	2027,58	1675,65	4859,69
47	60CU	3	773,28	1056,49	1386,93	3216,71
48	61CU	4	462,01	943,64	1098,79	2504,45
49	62CU	6	930,68	1569,29	1435,88	3935,84
50	63CU	8	994,99	1848,53	1819,86	4663,38
51	64CU	не менее 2	817,71	1313,77	1624,36	3755,84
52	65CU	не менее 2	845,57	1338,47	1623,53	3807,57
53	66CU	не менее 2	-	627,24	-	627,24
54	67RU	12	1018,05	1592,56	1646,11	4256,72

Анализ приведенных данных позволил установить следующие диапазоны варьирования суммы площадей пиков №6, №7, №8 в зависимости от срока выдержки шотландских виски:

- продолжительность выдержки от 3 до 10 лет: от 200 до 1000 мВ*с;
- продолжительность выдержки более 12 лет: от 1000 до 7000 мВ*с.

Следует отметить, для виски, выдержанного 27 лет (№18SS), виски с самым продолжительным сроком выдержки в выборке исследуемых образцов, сумма

площадей пиков имеет самое высокое значение.

Также обнаружено, что на данном отрезке хроматограммы для фальсифицированных образцов виски отсутствуют пики на 13 и 17 минутах (№6 и №8 соответственно).

Для виски, произведенных в США, зависимостей от состава и срока выдержки дистиллятов не было выявлено, что связано с особенностями используемого сырья и технологии выдержки в новых обожжённых бочках.

Безусловно, для большей информативности предложенного комплексного подхода необходима идентификация компонентов, образующих каждый из пиков. Решение этой задачи возможно путем сочетания методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Однако проведение такого анализа является очень дорогостоящей процедурой, причем в России ограничен доступ к необходимому оборудованию. Задачей данной работы является разработка комплексного подхода к идентификации виски, которую смогли бы реализовать лаборатории со стандартным техническим оснащением и минимизировать затраты на проведение серийных анализов. В этой связи, в качестве метода, обеспечивающего надежность идентификации целевых компонентов, был предложен анализ спектральных параметров, который достаточно хорошо описан в трудах отечественных и зарубежных ученых [175-177]. Их важная особенность – независимость от концентрации вещества в растворе.

Экспериментальным путем были получены хроматограммы виски на различных длинах волн, среди которых были выбраны наиболее информативные 210 и 280 нм. Наглядно разница в спектрах на указанных длинах волн для интересующих нас пиков представлена на рисунке 17.

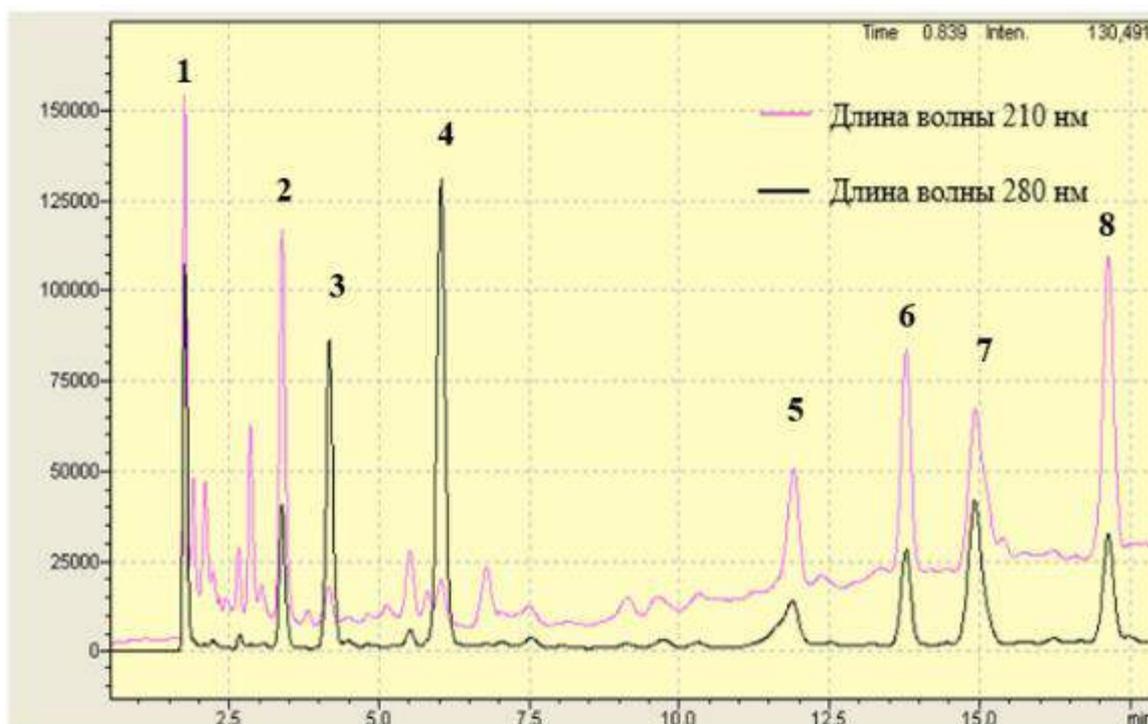


Рис. 17 Хроматограмма виски, полученная на длинах волн 210 и 280 нм

Были рассчитаны спектральные отношения площадей пиков на длинах волн 210 и 280 нм для всех образцов виски. Усредненные значения спектральных отношений (S_{210}/S_{280}) приведены в таблице 29.

Таблица 29. Спектральные отношения площадей пиков на длинах волн 210 и 280 нм

Показатель	Пик №3	Пик №4	Пик №6	Пик №7	Пик №8
Время удерживания, мин	4,1	6,1	13,3	15,5	17,7
S_{210}/S_{280}	0,28-0,30	0,14-0,15	0,51-0,53	0,18-0,20	2,73-2,75

Спектральное отношение $S_{210/280}$ является устойчивой характеристикой, независимой от концентрации вещества в растворе, что позволяет его использовать в качестве критерия идентификации конкретного компонента.

4.2. Результаты исследования виски методом высокоэффективной газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией

Метод газовой хроматографии позволяет исследовать вклад отдельных ароматических компонентов в решение задач идентификационной экспертизы виски.

На первом этапе исследования были получены хроматографические профили

летучих компонентов для образцов виски различного региона происхождения, различных типов по составу дистиллятов и продолжительностью их выдержки. На первых минутах хроматографического анализа летучие компоненты виски разного происхождения и срока выдержки образуют типичный профиль (рисунок 18). Характерные отличия начинают проявляться после 15 минуты анализа. На рисунке 19 (а, б, в, г, д) приведены участки хроматограмм (с 15 по 25 мин) с типичными профилями компонентов по отдельным идентифицируемым признакам.

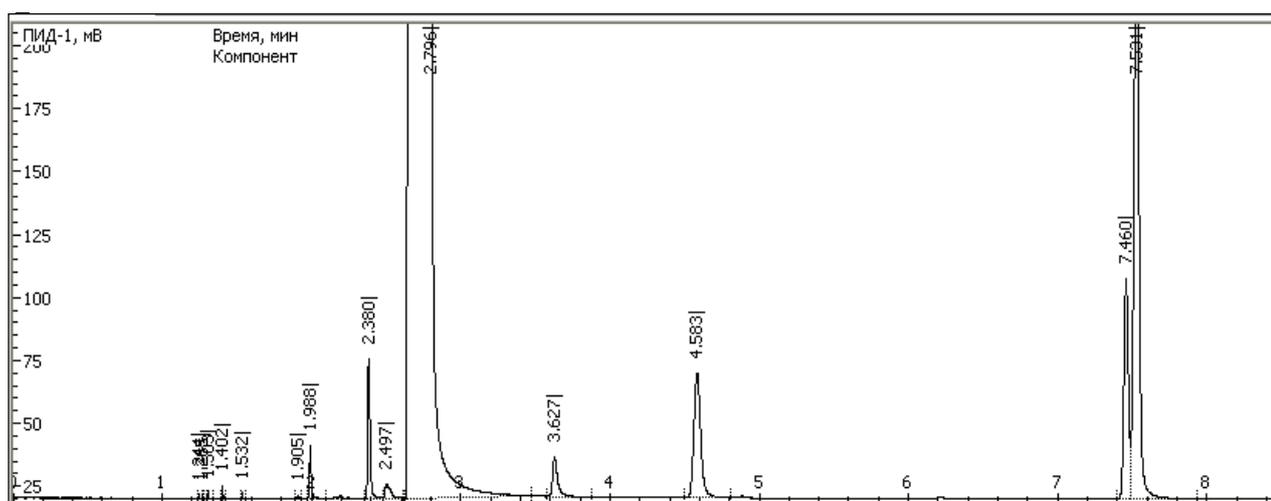
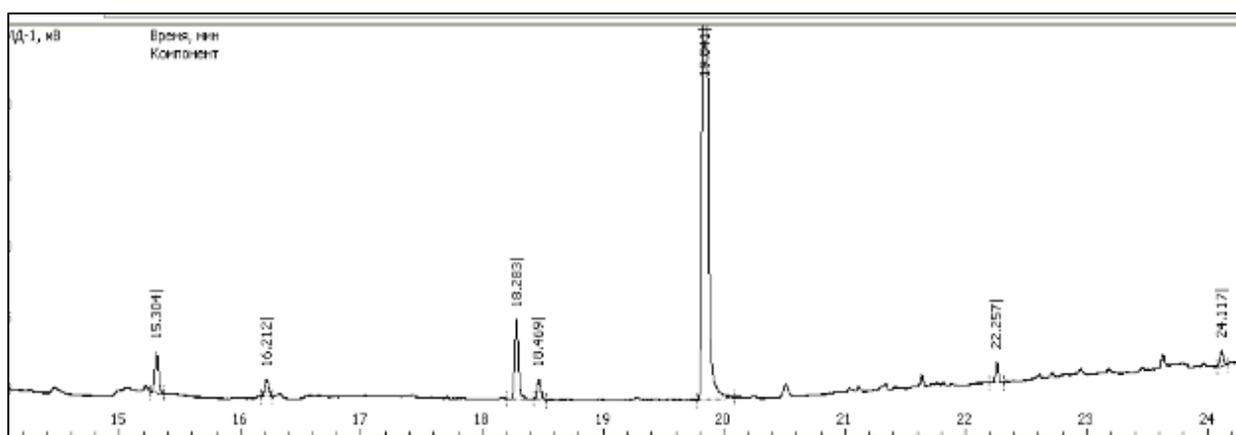
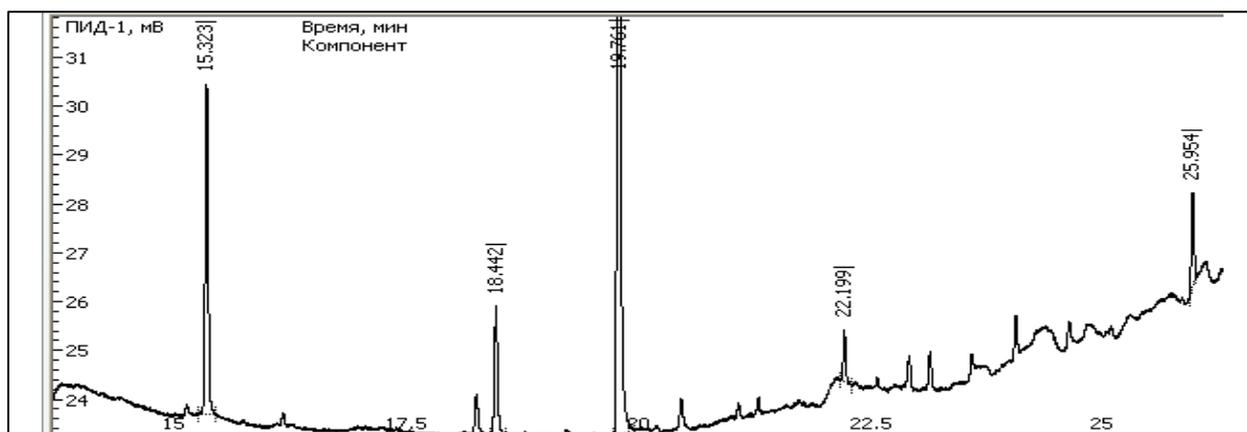


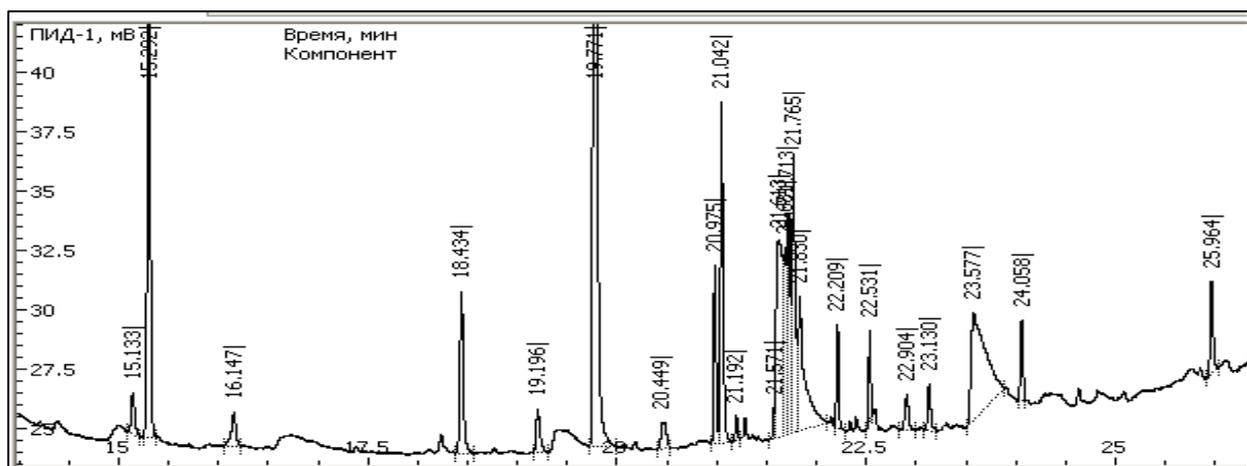
Рис. 18 Типичный участок хроматографического профиля виски различного происхождения на первых минутах анализа



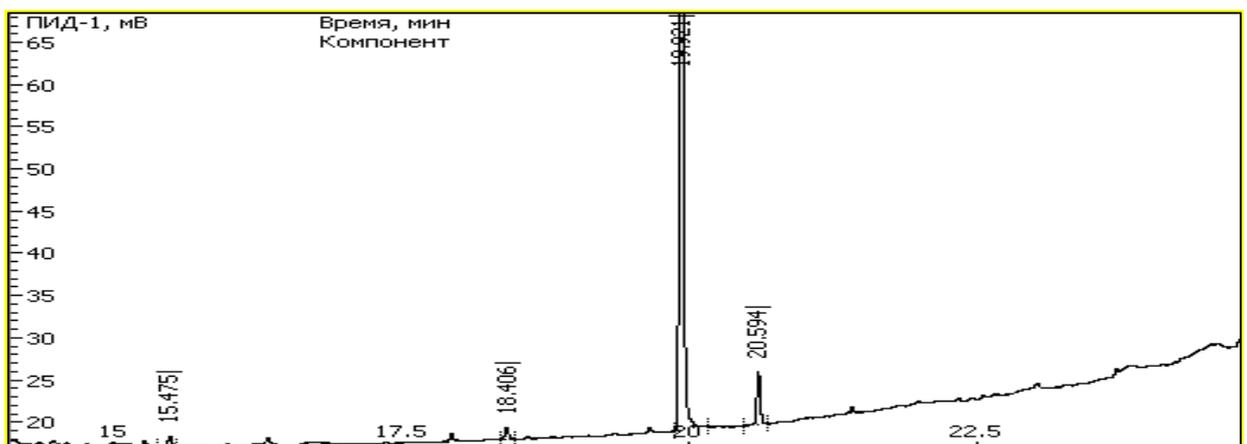
а)



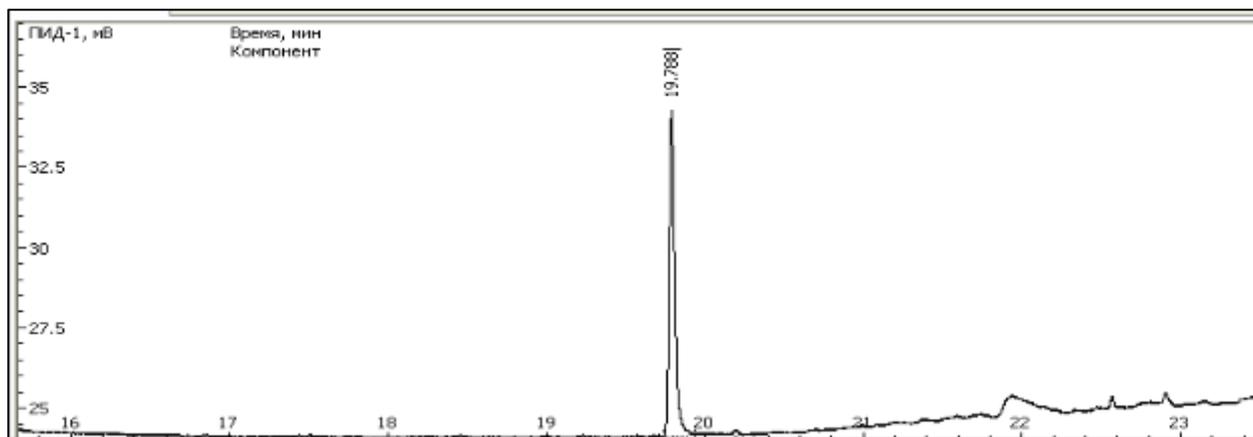
б)



в)



г)



д)

Рис. 19 Хроматограммы различных образцов виски, полученные методом ГХ на 15-25 минутах анализа: а) ирландский виски; б) шотландский виски, прошедший минимальную выдержку; в) шотландский виски, выдержанный 16 лет; г) американский виски; д) фальсифицированный виски

Хроматографические профили виски на 1-8 минутах анализа содержат одинаковое количество пиков для всех образцов. Причем самую высокую интенсивность пиков, характеризующую концентрацию компонентов, на данном отрезке имеют американские виски. Для шотландских образцов виски характерны пики средней интенсивности, для ирландских – низкой. Такие тенденции подтверждают особенности производства виски в каждой из стран. Так, выдержка в новых обожжённых бочках американского виски позволяет получить максимальную концентрацию летучих компонентов. Однако следует заметить, что при проведении хроматографирования на первых минутах анализа выходят вещества, обладающие недостаточно тонким и гармоничным ароматом, а чаще, наоборот, вещества, которые могут вносить в виски резкие и неприятные «химические» тона. Вещества, придающие напитку сложный и богатый по проявлению отдельных составляющих аромат, обычно выходят «на хвосте» хроматограммы, что хорошо видно для образцов выдержанного виски (рис.19в). В Ирландии традиционно используется тройная дистилляция спиртов и такая производственная особенность обуславливает меньшую концентрацию ароматических веществ, разделяющихся на первых и на последних минутах хроматографического анализа. Именно поэтому при органолептическом сравнении

виски, изготовленного в разных странах, ирландский виски характеризуют как более «мягкий» по сравнению с другими представителями.

Для образцов, имеющих типичные хроматографические профили по отдельным идентифицируемым признакам был применен сложный и дорогостоящий метод анализа – масс-спектрометрия с целью расшифровки хроматографических спектров.

Полученные масс-спектры были идентифицированы при помощи электронной библиотеки спектров «Xcalibur». В изучаемых образцах было обнаружено 63 индивидуальных вещества, характерных для виски. Идентифицированные компоненты и их время выхода приведены в таблице 30.

Таблица 30. Компоненты, обнаруженные в образцах виски при помощи метода МС

№ п/п	Вещество	Время удерживания(мин) для образца №														
		12SS	63CU	67RU	44BS	18SS	51BS	53BS	28MS	01SS	22SI	57BR	05SS	19SI	58GI	23SJ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	Уксусный альдегид (ацетальдегид)	1,14	1,12	1,14	1,14	1,14	1,14	1,12	1,14	1,14	-	1,16	-	1,16	1,16	1,15
2	Этиловый эфир муравьиной к-ты	-	-	-	-	1,26	1,25	1,24	1,26	-	-	-	-	-	-	-
3	Этилацетат	1,57	1,56	1,53	1,57	1,49	1,49	1,56	1	1,56	1,53	1,57	1,49	1,49	1,56	1,56
4	Метанол	2,01	2,12	2,05	2,04	2,03	2,1	2,05	2,1	2,11	2,02	2,02	2,05	2,12	2,12	2,1
5	Этанол	2,3	2,32	2,31	2,32	2,32	2,29	2,3	2,32	2,3	2,31	2,36	2,32	2,32	2,36	2,31
6	Изобутанол	3,37	3,1	3,21	3,02	3,06	3,06	3,06	3,06	3,37	3,1	3,21	3,02	3,06	3,06	3,04
7	Бутиловый спирт	-	-	-	-	-	-	3,89	3,97	4,27	-	-	-	-	-	-
8	Этиловый эфир капроновой к-ты	4,93	-	4,88	-	-	-	4,76	4,79	4,8	-	-	-	-	-	-
9	Гексан	-	-	-	-	-	-	-	-	5,51	-	5,41	-	5,46	5,01	--
10	3-метил-1-бутанол	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,57	5,52	5,71	5,58	5,05	-
11	Амиловый спирт	-	-	-	-	-	-	-	-	5,71	-	-	-	-	-	5,6
12	1,2 - метилбутанол	5,9	5,71	5,56	5,62	5,63	5,73	5,71	5,8	5,9	5,71	5,56	5,62	5,63	5,69	5,69
13	Изоамиловый спирт	6,07	5,91	5,94	5,77	6,02	5,7	5,52	5,59	5,88	5,7	5,52	5,59	5,88	5,7	5,52
14	Этиллактат	8,69	9,27	8,6	8,69	9,27	8,6	8,55	8,58	8,89	8,74	8,55	8,75	8,58	8,41	8,58
15	1-метоксигексан	-	-	8,81	-	-	8,68	8,62	8,64	-	-	-	-	-	-	-
16	гексанол-1	8,98	-	-	-	9,05	-	-	-	8,81	-	8,66	-	8,68	-	-
17	Аромат торфа	-	9,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Этилкаприлат	9,28	-	-	9,67	9,16	9,62	9,7	9,7	9,42	9,64	9,7	9,63	9,82	10	9,7
19	3-этоксипропанол-1	-	-	-	-	10,2	-	9,27	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Этиловый эфир гликолевой кислоты	-	-	-	-	10,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Фурфурол	11,05	11,08	11,11	11,11	11,07	11,08	11,08	11,06	11,01	11,1	-	11,1	11,13	-	11,09

На следующем этапе исследования МС-идентификации были применены для анализа всех хроматографических профилей виски с целью выбора целевых компонентов, отвечающих за идентифицируемые признаки.

Сводные данные по идентифицированным компонентам представлены в таблице 31.

Таблица 31. Относительная количественная оценка летучих компонентов виски, полученные методом ГХ-МС (площадь пика в мВ*с)

№ п/п	Код	Срок выдержки, лет	Ацетальдегид	Этилацетат	Метанол	Изобутанол	1,2 метилбутанол	Изоамиловый спирт	Этиллактат	Фурфурол	Уксусная кислота	Этиловый эфир каприновой кислоты	Этиллаурат	Фенилэтиловый спирт	Виски-лактон	Каприловая кислота	Каприновая кислота	5-гидроксиметилфурфурол	Общая площадь пиков (без учета этанола)	Общая высота пиков (без учета этанола)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	01SS	не менее 3	8,0	16,1	9,8	207,8	147,5	459,2	5,9	-	14,0	17,3	4,6	81,4	-	-	-	7,7	14974,6	3786,2
2	02SS	не менее 3	29,5	69,9	9,0	293,3	190,0	554,4	-	-	-	14,6	12,3	48,9	-	1,6	4,0	-	1462,6	649,1
3	03SS	10	7,9	6,6	-	404,0	437,1	1178,2	-	-	112,9	17,0	10,4	171,3	-	57,9	36,4	10,0	2756,2	566,6
4	05SS	12	5,3	6,9	4,6	270,3	195,0	572,4	28,1	-	106,7	38,3	20,7	124,8	-	20,8	38,6	2,6	1976,7	684,5
5	06SS	12	30,1	93,9	12,1	207,5	141,0	470,9	-	-	80,5	29,5	21,7	49,9	-	35,0	23,7	3,5	1408,7	606,2
6	07SS	12	39,4	62,1	8,5	574,3	455,3	1280,5	5,8	-	174,7	9,3		189,2	-	11,0	-	7,1	3323,9	747,5
7	08SS	12	88,5	250,2	13,0	406,7	336,5	1159,4	14,9	-	41,3	54,0	27,7	139,3	-	-	-	10,4	3026,1	981,5
8	09SS	12	76,3	138,0	16,5	271,4	196,3	643,0	6,1	-	-	10,8	9,9	75,7	-	44,4	23,4	2,0	1764,9	836,2
9	10SS	12	58,5	147,2	11,0	277,9	217,3	717,4	11,3	-	155,1	20,2	5,2	75,3	-	9,3	-	9,0	2280,4	840,7
10	11SS	15	70,5	162,4	4,0	241,5	201,6	669,6	14,1	-	276,6	33,4	12,8	90,1	-	32,3	-	16,3	2419,5	814,8
11	12SS	16	51,7	103,5	11,9	608,0	436,4	1273,1	24,3	7,0	155,2	42,1	16,3	160,7	-	27,5	44,4	7,7	3510,4	1032,9
12	13SS	16	67,2	127,5	9,7	556,9	352,8	994,8	24,9	4,8	280,2	55,2	25,1	120,9	-	26,7	57,1	9,6	3256,4	1014,6

Продолжение таблицы 31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
13	14SS	16	72,4	199,5	12,8	468,1	313,2	1058,9	12,6	-	172,4	56,8	22,2	104,1	-	13,6	55,9	6,5	3054,1	1133,4
14	15SS	16	83,1	120,0	3,5	436,2	317,7	799,7	12,0	-	8,1	15,2	5,6	100,3	-	-	-	12,9	2249,0	791,6
15	16SS	18	52,5	128,0	10,8	207,0	148,7	501,5	4,8	-	142,2	23,7	8,4	52,6	-	27,0	23,8	8,7	1555,6	694,4
16	18SS	27	7,8	11,6	9,0	344,5	268,6	818,7	38,2	12,3	691,9	3,0	-	140,1	-	-	-	19,8	2998,7	648,7
17	19SI	не менее 3	34,1	151,6	13,1	323,3	287,2	896,4	6,7	-	49,7	21,3	10,2	14,5	-	15,6	-	4,4	2182,8	766,8
18	20SI	не менее 3	41,6	105,3	12,6	274,3	179,0	673,7	7,4	-	31,7	10,3	3,8	81,1	-	40,3	9,7	3,5	1716,5	696,7
19	22SI	10	1,9	2,4	3,4	168,7	169,3	603,3	3,3	-	-	-	4,5	13,2	-	13,5	25,1	5,5	1280,4	516,7
20	23SJ	12	83,1	277,4	24,3	370,9	268,7	788,0	5,8	-	264,9	30,9	9,2	59,2	-	39,3	36,3	3,7	2603,6	1056,9
21	24SN	-	40,7	68,3	13,0	750,8	601,6	1774,8	4,9	-	219,5	41,3	25,3	174,8	-	69,0	87,6	-	4571,2	889,3
22	25MS	не менее 3	51,7	125,8	8,8	397,9	332,1	776,9	15,0	-	6,7	24,9	10,1	102,7	-	31,9	11,0	8,4	2206,8	741,1
23	28MS	10	57,6	103,1	2,3	524,5	368,5	1037,8	117,5	-	89,4	68,6	33,7	114,9	-	-	2,3	6,8	2912,2	1025,9
24	29MS	15	85,0	148,3	13,6	421,8	309,1	907,4	20,4	-	16,8	42,0	19,9	119,3	-	-	-	3,7	2496,7	1055,8
25	30BS	не менее 3	-	-	13,3	-	2,3	10,4	-	-	-	1070,3		6,5	-	-	-	-	1873,8	157,0
26	31BS	не менее 3	45,5	68,3	19,9	266,7	75,5	240,3	6,4	-	-	12,7	6,6	22,3	-	-	14,0	-	1635,7	551,0
27	32BS	не менее 3	10,4	7,4		70,2	66,7	194,6	-	-	-	6,9	3,1	8,7	-	-	6,3	100,1	519,5	216,6
28	33BS	не менее 3	17,3	46,6	10,8	163,5	38,8	131,8	-	-	-	4,6	2,3	11,4	-	-	-	-	558,6	253,9
29	34BS	не менее 3	16,3	39,2	24,5	142,4	34,9	117,8	-	-	-	4,4	-	10,5	-	-	-	2,2	529,6	243,2
30	35BS	не менее 3	6,4	58,8	7,1	201,0	22,1	76,3	-	-	-	-	4,1	5,9	-	-	-	-	516,8	228,1
31	36BS	не менее 3	24,2	68,5	11,2	252,6	73,3	198,2	3,2	-	-	7,8	4,4	24,4	-	12,2	13,0	2,5	882,0	401,3

Продолжение таблицы 31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
32	37BS	не менее 3	10,5	38,3	5,8	121,3	14,4	50,9	-	-	-	3,1	-	3,0	-	-	-	3,0	372,0	167,8
33	38BS	не менее 3	19,7	25,9	20,0	199,5	62,1	171,1	2,8	-	-	6,1	3,3	19,6	-	10,8	20,8	5,1	755,0	239,7
34	40BS	не менее 3	20,0	53,0	11,9	242,1	108,1	305,4	3,4	-	-	9,6	4,2	51,7	-	5,2	19,4	4,6	1064,0	384,6
35	41BS	не менее 3	10,4	50,9	9,1	208,4	66,5	195,7	-	-	-	6,8	5,5	19,0	-	-	-	1,9	763,4	334,9
36	44BS	12	41,3	90,0	14,4	231,6	77,5	249,1	6,8	-	-	13,0	7,0	24,2	-	4,1	18,1	5,1	1009,5	473,3
37	45BS	12	42,4	78,4	16,1	273,9	102,4	317,9	9,2	-	50,7	19,2	11,5	36,1	-	22,1	11,9	5,0	1313,0	461,6
38	46BS	12	-	-	-	-	91,3	282,6	-	-	-	-	-	25,4	-	-	20,8	-	428,5	177,6
39	47BS	12	1,5	-	-	-	3,1	13,5	-	-	-	2042,3	-	15,8	-	-	-	-	2907,4	928,7
40	48BS	12	30,0	75,2	21,0	301,7	145,3	441,8	3,6	-	-	20,0	3,1	40,7	-	12,5	14,2	6,1	1490,3	607,0
41	49BS	12	29,0	47,0	12,0	174,8	51,1	149,3	-	-	33,1	3,0	-	21,4	-	14,6	32,3	7,9	1796,4	564,9
42	50BS	12	45,9	80,6	11,1	202,4	82,1	247,9	5,7	-	45,9	14,9	6,0	25,6	-	11,6	9,6	5,0	2169,2	774,9
43	52BS	12	-	6,9	-	-	107,9	286,4	-	-	-	3,1	-	25,6	-	-	-	-	449,5	198,1
44	53BS	18	35,4	89,3	9,2	244,7	122,1	354,9	7,7	-	96,9	11,5	3,5	42,1	-	18,2	22,5	9,0	1447,1	577,0
45	54BI	не менее 3	7,3	29,8	8,8	50,9	38,7	144,2	-	-	-	2,8	-	3,2	-	-	-	7,1	346,2	155,2
46	55BI		26,3	96,7	10,9	200,4	172,3	551,2	-	-	38,2	10,2	6,4	15,3	-	-	-	15,0	1432,8	364,1
47	56BI	не менее 3	14,5	37,9	9,1	151,4	28,6	118,7	-	-	-	-	-	12,2	-	-	-	-	474,7	207,3
48	57BR	5	78,3	120,4	58,5	268,1	191,8	661,2	37,5	-	23,4	2,8	-	34,8	-	9,6	13,3	19,4	2394,4	820,7
49	58GI	8	34,5	110,3	12,5	595,0	48,6	122,9	-	-	-	2,7	2,2	16,5	-	-	-	2,4	1489,8	258,9
50	59CU	не менее 2	43,9	216,1	29,3	162,9	303,6	918,5	-	-	282,8	6,0	-	58,5	-	-	-	3,3	2225,6	952,7

Продолжение таблицы 31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
51	60CU	3	46,3	117,2	28,5	377,1	420,9	830,8	-	-	46,8	6,2	-	45,3	-	-	-	4,5	11752,8	3879,4
52	61CU	4	17,7	61,5	14,3	159,7	181,9	602,0	-	-	59,3	2,7	-	58,3	-	-	-	5,6	11963,8	3054,0
53	62CU	6	25,2	110,3	18,4	269,0	222,0	647,6	-	-	139,7	-	-	67,3	-	-	-	3,1	3319,1	1103,5
54	63CU	8	107,8	272,2	52,0	1232,5	1026,3	3157,3	-	-	306,2	3,2	2,9	252,4	-	-	-	3,4	7321,7	2431,8
55	65CU	не менее 2	24,2	101,0	21,4	467,4	330,0	619,1	-	-	90,5	-	2,5	62,4	-	-	-	8,1	2225,3	769,7
56	66CU	не менее 2	2,3	1,9	3,7	-	-	-	-	-	-	981,1	-	-	-	270,2	6,7	-	1626,5	25843,5
57	67RU	12	77,5	1006,0	38,7	2903,7	1621,3	5681,7	-	-	180,2	34,9	9,1	89,5	-	-	2,5	8,3	61875,6	50330,5

Анализ данных таблицы 31 позволил установить, что метод газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией позволяет идентифицировать виски сразу же по нескольким идентификационным признакам: типу виски по составу дистиллятов, сроку выдержки и региону производства. Также на основе качественного и количественного анализа летучих компонентов можно выявить грубофальсифицированные образцы виски.

Наличие в виски дистиллята, полученного на основе солода, хорошо обнаруживается по содержанию фенилэтилового спирта. Так, содержание фенилэтилового спирта в солодовых виски в 2,5 раза выше, чем в купажируемых. Кроме этого, для ирландских виски характерно более низкое содержание фенилэтилового спирта, чем для шотландских. Как упоминалось выше, это скорее всего связано с использованием тройной дистилляции в технологии производства ирландского виски. В таблице 32 представлены диапазоны варьирования содержания фенилэтилового спирта в различных образцах шотландского и ирландского виски.

Таблица 32. Диапазоны варьирования площади пика фенилэтилового спирта, полученного методом ГХ, в различных образцах виски

Страна происхождения	Диапазон варьирования площади пика фенилэтилового спирта, мВ*с	
	Солодовый виски	Купажированный виски
Шотландия	48,9 – 189,2	3,0-51,7
Ирландия	13,2 – 81,5	3,2 – 15,3

Вероятность установления типа виски по сырьевому признаку на основе условной оценки содержания фенилэтилового спирта составляет 85%.

Также наблюдается увеличение содержания фенилэтилового спирта в зависимости от срока выдержки висковых дистиллятов. Кроме того, с выдержкой дистиллятов в шотландских и ирландских виски увеличивается концентрация этилацетата, 1,2-метилбутанола, изоамилового спирта, этилового эфира каприновой кислоты и уксусной кислоты (таблица 33).

Таблица 33. Диапазоны варьирования количественной характеристики некоторых компонентов виски в зависимости от срока выдержки висковых дистиллятов

Компонент	Диапазоны варьирования площади пика, мВ*с		Вероятность определения срока выдержки, %
	Виски с выдержкой от 3 до 10 лет	Виски выдержанное 12 лет и более	
Этилацетат	2,4-69,9	75,2-250,2	79
1,2-метилбутанол	14,4-75,5	77,5-455,3	75
Изоамиловый спирт	50,9-240,3	249,1-1280,5	75
Этиловый эфир каприновой кислоты	2,7-10,3	10,3-68,6	79
Уксусная кислота	6,7-38,2	45,9-691,9	84

Интересно отметить, что концентрации таких веществ как этилацетат и этиловый эфир каприновой кислоты в образце виски, выдержанном 27 лет, имеют более низкие значения, чем образцы, выдержанные 12-16 лет. Это скорее всего связано, с тем, что при длительной выдержке компоненты переходят в более сложные соединения, которые, в свою очередь, и придают напитку более интересный и многогранный аромат. И, наоборот, концентрация уксусной кислоты в виски, прошедшем выдержку 27 лет, самая высокая.

В образцах виски, выдержанных 16 лет и более, концентрации таких компонентов, как фурфурол и виски-лактон, имеют высокие значения.

Концентрации некоторых компонентов также меняются в зависимости от особенностей технологии производства в разных странах. Так, концентрация ацетальдегида, этилацетата, метанола и изоамилового спирта в американских образцах виски гораздо выше, чем в шотландских. Самые низкие концентрации данных компонентов обнаружены в ирландских образцах. Кроме этого, в американских виски не обнаружены этиллактат, каприловая и каприновая кислоты.

Концентрация исследуемых компонентов в фальсифицированных образцах гораздо ниже, чем в подлинных. Такие соединения как этиллактат и уксусная кислота в фальсифицированных образцах отсутствуют полностью.

Заключение

Из-за многокомпонентного состава виски определение некоторых идентификационных признаков является сложной задачей. Для решения этой задачи могут быть применены хроматографические методы анализа.

Метод ВЭЖХ позволил разделить компоненты фенольной природы, которые образуются в виски в процессе выдержки дистиллятов, идентифицировать тип виски по сырьевому признаку – солодовые и купажированные, определить срок выдержки дистиллятов для образцов шотландского виски.

Методом ГХ-МС были изучены летучие компоненты виски, которые формируют сложный аромат напитка. По количественным характеристикам обнаруженных веществ были предложены методологические подходы к идентификации типа виски по сырьевому признаку, срока выдержки и региона производства виски.

Оба хроматографических метода, примененных для исследования в данной работе, позволили выявить фальсифицированную продукцию.

Сравнительная характеристика возможностей, преимуществ и недостатков хроматографических методов представлена в таблице 34.

Таблица 34. Сравнительный анализ возможностей использованных в работе хроматографических методов исследования для идентификации виски

№ п/п	Метод	Измеряемые показатели	Возможности применения для подтверждения подлинности		Преимущества	Недостатки
			Идентифицируемый признак	Вероятность определения, %		
1	2	3	4	5	6	7
1	Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)	Площадь пика: Соотношение пиков на 4 и 6 минутах	Тип виски по сырьевому признаку	98	1) Возможность разделить сложную смесь на индивидуальные компоненты 2) Возможность оценить концентрацию каждого компонента	1) Длительная и сложная пробоподготовка 2) Высокая стоимость анализа 3) Большая продолжительность анализа
		Сумма трех пиков (13,15, 17 мин)	Срок выдержки	76		
2	Газожидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС)	Площадь пика фенолэтилового спирта	Тип виски по сырьевому признаку	85	1) Возможность разделить сложную смесь на индивидуальные компоненты 2) Возможность оценить концентрацию каждого компонента 3) Отсутствие пробоподготовки	1) Высокая стоимость анализа 2) Большая продолжительность анализа
		Площадь пика этилацетата	Срок выдержки	79		
		Площадь пика 1,2-метилбутанола	Срок выдержки	75		
		Площадь пика изоамилового спирта	Срок выдержки	75		
		Площадь пика этилового эфира каприновой кислоты	Срок выдержки	79		
		Площадь пика уксусной кислоты	Срок выдержки	84		
			Грубая фальсификация	100		
		Площадь пика этиллактата	Грубая фальсификация	100		
		Площадь пика каприловой кислоты	Виски США	100		
Площадь пика каприновой кислоты	Виски США	100				

Глава 5. Разработка комплексного подхода к идентификации виски с использованием инструментальных и статистических методов анализа

Для обеспечения надежности результатов идентификации виски, полученных с использованием разных методов инструментального анализа, в работе исследованы возможности применения методов многомерной статистики. В научной литературе часто встречается информация по применению таких методов для определения качества и подтверждения подлинности пищевой продукции, в том числе есть данные по исследованию различных безалкогольных и алкогольных напитков [178,179].

Методы многомерной статистики позволяют создать экспертную систему, представляющую собой компьютерную систему, способную эмулировать технологию принятия экспертных решений. Экспертная система включает в себя два основных компонента: базу данных, базу знаний и процедуру логического вывода. База данных включает различные показатели, определяемые для исследуемого продукта, контрольную и обучающую выборку продукции и методы многомерной классификации и принятия решений. База знаний и процедура логического вывода содержат совокупность моделей логически связывающие эти характеристики с качественными признаками продукции. Логическое решение принимается специальной процедурой на основе поставленной задачи, по функции принадлежности продукции происходит ее распределение по группам.

Функция принадлежности продукции к одной из групп определяется разными методами многомерного статистического анализа. В данной работе будут рассмотрены возможности дискриминантного анализа. Дискриминантный анализ позволяет получить различия между группами по отношению к множеству переменных одновременно в координатах дискриминантных функций и рассчитать классификационные функции, позволяющие определить принадлежность продукции к одной из групп, сформированных по идентифицируемому признаку.

Схема проведения исследования на данном этапе работы представлена на рисунке 20. Первоначально исследуемые образцы виски были разделены на группы

по наиболее значимым ассортиментным признакам. На основе совокупности исследованных показателей была построена матрица парных коэффициентов корреляции и выбраны показатели, имеющие существенную корреляционную связь с основными ассортиментными признаками виски (приложение 3). Выбранные показатели легли в основу дискриминантного анализа.

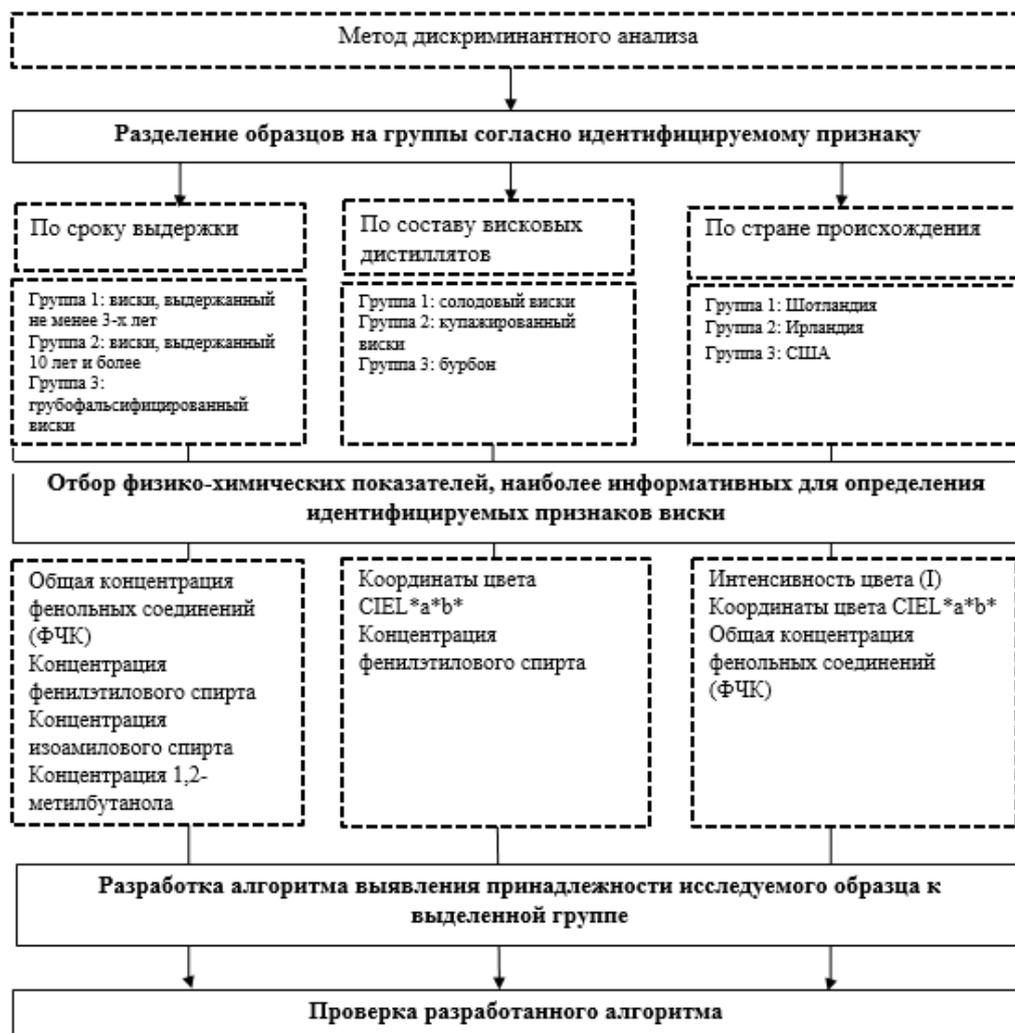


Рис. 20 Схема исследования виски с применением метода дискриминантного анализа

5.1. Дискриминантный анализ для целей идентификации срока выдержки висковых дистиллятов

Для проведения дискриминантного анализа по сроку выдержки висковых дистиллятов, образцы виски были разделены на три группы:

- группа 1: виски, выдержанные не менее 3 лет;
- группа 2: виски, выдержанные 10 лет и более;

- группа 3: фальсифицированные виски.

В качестве наиболее информативных были выбраны показатели: общее содержание фенольных соединений (показатель Фолина-Чокальтеу), концентрации фенилэтилового спирта, изоамилового спирта и 1,2-метилбутанола.

Статистическую значимость и дискриминирующую способность основных функций определяли путем измерения остаточной дискриминации с помощью статистики Уилкса и F-статистики (таблица 35).

Таблица 35 Статистическая проверка гипотезы о градации образцов виски по сроку выдержки

Итоги анализа дискриминантных функций Переменных в модели: 4; Группы: 3 Лямбда Уилкса: 0,23 прил. F (8,84) =11,18 p< 0,0000						
Показатели	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключения	р-уровень	Толерантность	1-толерантность (R-кв.)
ФЧК	0,77	0,31	47,85	0,00	0,66	0,34
Концентрация 1,2-метилбутанола	0,25	0,94	1,27	0,29	0,04	0,96
Концентрация изоамилового спирта	0,26	0,91	2,17	0,13	0,03	0,97
Концентрация фенилэтилового спирта	0,24	0,97	0,55	0,58	0,27	0,73

Критерий Лямбда-Уилкса, равный 0,23 (чем ближе к нулю, тем лучше дискриминация), критерий F-статистики с числом степеней свободы (8,84), равный 11,18 (при уровне значимости $p < 0,0000$), свидетельствуют о значимости разделения виски на группы, при этом наибольший вклад в различение виски по сроку выдержки дистиллятов вносят показатель общего содержания фенольных соединений (ФЧК), у которого $F=47,85$, и концентрация изоамилового спирта ($F=2,17$), при незначительном вкладе двух других показателей - концентрации 1,2-метилбутанола ($F=1,27$) и концентрации фенилэтилового спирта ($F=0,55$).

Общая оценка качества классификации образцов по группам и оценка качества классификации принадлежности образцов к одной из групп приведены в таблице 36.

Таблица 36 Оценка качества разделения образцов виски по сроку выдержки по выбранным показателям

№	Правильность дискриминации, %	Группа 1	Группа 2	Группа 3
Группа 1	81,0	17	4	0
Группа 2	95,5	1	21	0
Группа 3	80,0	1	0	4
Всего	87,5	19	25	4

Общая оценка качества классификации образцов по сроку выдержки висковых дистиллятов равна 87,5%.

Максимальное число дискриминантных функций (ДФ) равно 2. В таблице 37 представлены стандартизованные коэффициенты дискриминантных функций, которые применяют для выявления показателей, вносящих наибольший вклад в значение дискриминантной функции. Чем больше значение ДФ по абсолютной величине, тем больше вклад этой переменной. Это является критерием значимости показателей.

Таблица 37 Стандартизованные коэффициенты для показателей дискриминантных функций

Показатель	ДФ1	ДФ2
ФЧК (ФСК)	-1,17	0,11
Концентрация 1,2-метилбутанола (М)	-1,35	-3,20
Концентрация изоамилового спирта (Iz)	1,89	4,03
Концентрация фенилэтилового спирта (F)	-0,28	-1,31
Собственные значения	3,18	0,02
Кумулятивная доля	0,99	1,00

Собственные значения первой функции равны 3,18, доля которой составляет 99% и второй функции – 0,02, доля которой составляет 1%. Основное разделение по идентифицируемому признаку происходит по первой дискриминантной функции и менее значимое – по второй.

По первой дискриминантной функции хорошее разделение осуществляется сразу по трем показателям: показателю ФЧК $f(\text{ФСК})=-1,17$, по концентрации 1,2-метилбутанола $f(\text{М})=-1,35$ и концентрации изоамилового спирта $f(\text{Iz})=1,89$. По второй дискриминантной функции наибольшее разделение также происходит по трем показателям: концентрации 1,2-метилбутанола $f(\text{М})=-3,20$, концентрации

изоамилового спирта $f(Iz)=4,03$ и концентрации фенилэтилового спирта $f(F)=-1,31$.

Наглядно распределение образцов виски по сроку выдержки на три группы в пространстве двух дискриминантных осей представлено на рисунке 21.

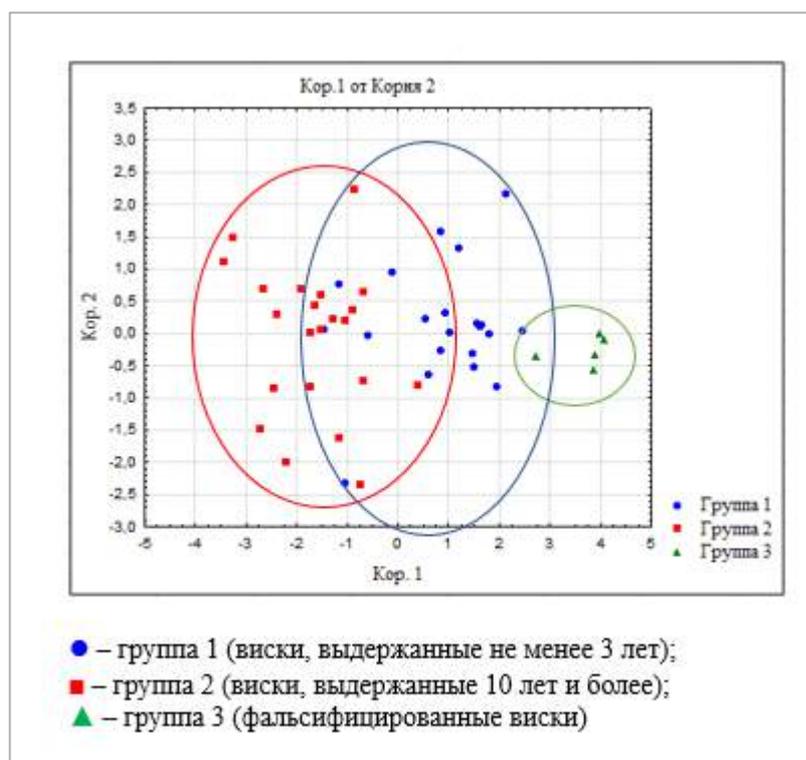


Рис. 21 Расположение точек, соответствующих образцам виски разных групп по продолжительности выдержки и фальсифицированных, в координатах двух дискриминантных функций

На графике выделяются три основные области скопления образцов. Данные области хорошо различимы в пространстве. То есть дискриминантный анализ позволяет сформировать содержательную гипотезу о различии образцов виски по сроку выдержки по выбранным показателям.

Для построения экспертной системы необходимо решение, которое принимается на основе определения максимального значения коэффициента принадлежности к одной из выбранных групп. Определить коэффициент принадлежности позволяет классификационная функция (таблица 38).

Таблица 38. Коэффициенты классификационных функций для каждой идентифицируемой группы виски

Показатель	Группа 1	Группа 2	Группа 3
FCK	5,43684	9,8669	0,2314
M	0,0237	0,0551	0,00384
IZ	-0,01007	-0,0248	-0,00009
F	0,00282	0,0218	-0,00245
Константа	-5,76563	-16,4609	-2,36224

Классификационная функция имеет следующий вид:

$$h_k = b_{k0} + b_{k1} * FCK + b_{k2} * M + b_{k3} * IZ + b_{k4} * F, \text{ где} \quad (18)$$

h_k – значение функции для каждой идентифицируемой группы виски ($k = 1, 2, 3$);

b_{k0} – константа функции;

$b_{k1}, b_{k2}, b_{k3}, b_{k4}$ – коэффициенты классификационных функций;

FCK, M, IZ, F – показатели образцов, выбранные для данного идентифицируемого признака.

Таким образом, для определения, к какой из групп по сроку выдержки дистиллятов относится образец виски, мы будем использовать следующие уравнения:

Группа 1 (виски, выдержанный не менее 3 лет):

$$h_1 = -5,76563 + 5,43684 * FCK + 0,0237 * M - 0,01007 * IZ + 0,00282 * F; \quad (19)$$

Группа 2 (виски, выдержанный 10 лет и более):

$$h_2 = -16,4609 + 9,8669 * FCK + 0,0551 * M - 0,0248 * IZ + 0,0218 * F; \quad (20)$$

Группа 3 (фальсифицированный виски):

$$h_3 = -2,36224 + 0,2314 * FCK + 0,00384 * M - 0,00009 * IZ - 0,00245 * F. \quad (21)$$

Таким образом, при необходимости проверить принадлежность нового образца к одной из групп, достаточно подставить полученные значения показателей в уравнения (19-21). После решения уравнений, необходимо определить большее значение среди h_1, h_2, h_3 . Функция группы, имеющая наибольшее значение, определяет группу, к которой принадлежит образец.

Для проверки классификационной функции была произведена случайная выборка 4 образцов виски из исследованных с известными значениями

показателей, необходимых для расчета классификационной функции (таблица 39).

Таблица 39. Значения показателей виски, выбранных для проверки классификационной функции

№	Характеристика образца виски по данным маркировки	FCK	M, мВ·с	IZ, мВ·с	F, мВ·с
1	Виски, выдержанный 16 лет	3,52	352,8	994,8	120,9
2	Виски, выдержанный не менее 3 лет	1,42	73,3	198,2	24,4
3	Фальсифицированный виски	0,11	91,3	282,6	25,4
4	Виски, выдержанный 12 лет	3,8	195	572,4	124,8

В таблице 40 представлен расчет классификационной функции для каждого из проверяемых образцов.

Таблица 40 Расчет значений классификационной функции для проверяемых образцов

Классификационная функция	
Образец 1	
$h_1 = -5,76563 + 5,43684 * 3,52 + 0,0237 * 352,8 - 0,01007 * 994,8 + 0,00282 * 120,9 = 12,06$	
$h_2 = -16,4609 + 9,8669 * 3,52 + 0,0551 * 352,8 - 0,0248 * 994,8 + 0,0218 * 120,9 = 15,67$	
$h_3 = -2,36224 + 0,2314 * 3,52 + 0,00384 * 352,8 - 0,00009 * 994,8 - 0,00245 * 120,9 = -0,58$	
Образец 2	
$h_1 = -5,76563 + 5,43684 * 1,42 + 0,0237 * 73,3 - 0,01007 * 198,2 + 0,00282 * 24,4 = 1,76$	
$h_2 = -16,4609 + 9,8669 * 1,42 + 0,0551 * 73,3 - 0,0248 * 198,2 + 0,0218 * 24,6 = -2,79$	
$h_3 = -2,36224 + 0,2314 * 1,42 + 0,00384 * 73,3 - 0,00009 * 198,2 - 0,00245 * 24,4 = -1,83$	
Образец 3	
$h_1 = -5,76563 + 5,43684 * 0,11 + 0,0237 * 91,3 - 0,01007 * 282,6 + 0,00282 * 25,4 = -5,78$	
$h_2 = -16,4609 + 9,8669 * 0,11 + 0,0551 * 91,3 - 0,0248 * 282,6 + 0,0218 * 25,4 = -16,7$	
$h_3 = -2,36224 + 0,2314 * 0,11 + 0,00384 * 91,3 - 0,00009 * 282,6 - 0,00245 * 25,4 = -2,07$	
Образец 4	
$h_1 = -5,76563 + 5,43684 * 3,8 + 0,0237 * 195 - 0,01007 * 572,4 + 0,00282 * 124,8 = 14,10$	
$h_2 = -16,4609 + 9,8669 * 3,8 + 0,0551 * 195 - 0,0248 * 572,4 + 0,0218 * 124,8 = 20,30$	
$h_3 = -2,36224 + 0,2314 * 3,8 + 0,00384 * 195 - 0,00009 * 572,4 - 0,00245 * 124,8 = -1,09$	

Схема принятия решения о соответствии заявленного срока выдержки виски представлена в таблице 41.

Таблица 41. Схема принятия решения о соответствии заявленного срока выдержки виски

Обр. №	Значение классификационной функции			Установление срока выдержки виски по значениям классификационной функции	Решение о соответствии
	h_1	h_2	h_3		
1	12,06	15,67	-0,58	$h_1 < h_2 > h_3$ виски, выдержанный 10 лет и более	соответств.
2	1,76	-2,79	-1,83	$h_1 > h_2 > h_3$ виски, выдержанный не менее 3 лет	соответств.
3	-5,78	-16,7	-2,07	$h_1 < h_2 < h_3$ виски фальсифицированный	соответств.
4	14,10	20,30	-1,09	$h_1 < h_2 > h_3$ виски, выдержанный 10 лет и более	соответств.

Полученные результаты проверки подтвердили, что предложенная классификационная функция может быть использована для идентификации образцов виски по сроку выдержки дистиллятов, а также для выявления фальсифицированных образцов виски.

5.2. Дискриминантный анализ для целей идентификации типа виски в зависимости от состава сырья

Для проведения дискриминантного анализа по типу виски, образцы были разделены на три группы:

- группа 1: солодовый виски;
- группа 2: купажируемый виски;
- группа 3: бурбон.

В качестве наиболее информативных были выбраны координаты цвета L^* , a^* , b^* и концентрация фенилэтилового спирта (F).

Статистическую значимость и дискриминирующую способность основных функций определяли путем измерения остаточной дискриминации с помощью статистики Уилкса и F-статистики (таблица 42).

Критерий Лямбда-Уилкса, равный 0,05, критерий F-статистики с числом степеней свободы (8,74), равный 31,74 (при уровне значимости $p < 0,0000$) свидетельствуют о значимости деления виски на группы, все показатели вносят значимый вклад в деление на группы виски по составу дистиллятов. Самое высокое значение F-исключения у координаты светлоты L^* .

Таблица 42. Статистическая проверка гипотезы о градации образцов виски по типу в зависимости от состава сырья

Итоги анализа дискриминантных. функций Переменных в модели: 4; Группы: 3 Лямбда Уилкса: 0,05 при бл. F (8,74) =31,74 p<0,0000						
	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F- исключения	р- уровень	Толерантность	1- толерантность(R- кв.)
L*	0,28	0,18	81,54	0,00	0,08	0,92
a*	0,17	0,30	43,85	0,00	0,21	0,79
b*	0,09	0,54	15,76	0,00	0,13	0,87
F	0,08	0,62	11,53	0,00	0,89	0,11

Общая оценка качества классификации образцов по группам и оценка качества классификации принадлежности образцов к одной из групп приведены в таблице 43.

Таблица 43. Оценка качества разделения образцов виски по составу дистиллятов по выбранным показателям

№	Правильность дискриминации, %	Группа 1	Группа 2	Группа 3
Группа 1	85,7	18	3	0
Группа 2	100,0	0	16	0
Группа 3	100,0	0	0	6
Всего	93,0	18	19	6

Общая оценка качества классификации образцов виски по типу в зависимости от состава сырья равна 93%.

Максимальное число дискриминантных функций (ДФ) равно 2. В таблице 44 представлены стандартизованные коэффициенты дискриминантных функций.

Таблица 44. Стандартизованные коэффициенты для показателей дискриминантных функций

Показатель	ДФ1	ДФ2
L*	3,39	-0,66
a*	1,91	0,37
b*	1,82	-1,03
F	-0,13	0,96
Собственные значения	9,73	0,83
Кумулятивная доля	0,92	1,00

Собственные значения первой функции равны 9,73, доля которой составляет 92% и второй функции – 0,83, доля которой составляет 1%. Основное разделение

по идентифицируемому признаку происходит по первой дискриминантной функции и менее значимое – по второй.

По первой дискриминантной функции хорошее разделение осуществляется сразу по трем показателям: светлоте L^* $f(L^*)=3,39$, координате цвета a^* $f(a^*)= 1,91$ и координате цвета b^* $f(b^*)= 1,82$. По второй дискриминантной функции разделение происходит по координате цвета b^* $f(b^*)= -1,03$ и по концентрации фенилэтилового спирта $f(F)= 0,96$.

Наглядно распределение образцов виски по типу в зависимости от состава сырья на три группы в пространстве двух дискриминантных осей представлено на рисунке 22.

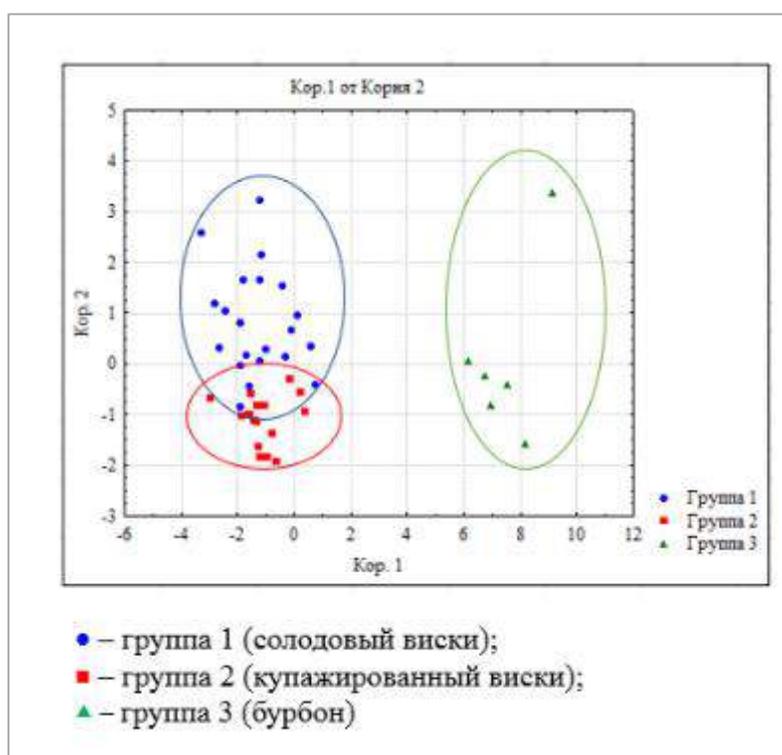


Рис. 22 Расположение точек, соответствующих образцам виски разных групп по составу сырья, в координатах двух дискриминантных функций

На графике выделяются три основные области скопления образцов. Данные области хорошо различимы в пространстве. То есть дискриминантный анализ позволяет сформировать содержательную гипотезу о различии образцов виски по типам в зависимости от состава сырья на основании выбранных показателей.

Для построения экспертной системы были определены коэффициенты классификационной функции (таблица 45).

Таблица 45. Коэффициенты классификационных функций для каждой идентифицируемой группы виски

Показатель	Группа 1	Группа 2	Группа 3
L*	235,565434	236,421258	248,761156
a*	199,096766	198,804743	214,870526
b*	41,3099976	41,5882982	43,2904661
F	-0,5144333	-0,5540871	-0,5532145
Константа	-11228,071	-11315,859	-12498,832

Классификационная функция имеет следующий вид:

$$h_k = b_{k0} + b_{k1}*(L^*) + b_{k2}*(a^*) + b_{k3}*(b^*) + b_{k4}*F, \text{ где} \quad (18)$$

h_k – значение функции для каждой идентифицируемой группы виски ($k = 1, 2, 3$);

b_{k0} – константа функции;

$b_{k1}, b_{k2}, b_{k3}, b_{k4}$ – коэффициенты классификационных функций;

L^*, a^*, b^*, F – показатели образцов, выбранные для данного идентифицируемого признака.

Таким образом, для определения к какой из групп по сырьевому признаку относится образец виски, мы будем использовать следующие уравнения:

Группа 1 (солодовый виски):

$$h_1 = -11228,071 + 235,565434*(L^*) + 199,096766*(a^*) + 41,3099976*(b^*) - 0,5144333*F; \quad (22)$$

Группа 2 (купажированный виски);

$$h_2 = -11315,859 + 236,421258*(L^*) + 198,804743*(a^*) + 41,5882982*(b^*) - 0,5540871*F; \quad (23)$$

Группа 3 (бурбон)

$$h_3 = -12498,832 + 248,761156*(L^*) + 214,870526*(a^*) + 43,2904661*(b^*) - 0,5532145*F \quad (24)$$

Для проверки классификационной функции была произведена случайная выборка 4 образцов с известными значениями показателей, необходимых для расчета классификационной функции (таблица 46).

Таблица 46. Значение показателей виски, выбранных для проверки классификационной функции

№	Тип виски по данным маркировки	Координаты цвета в равноконтрастной системе CIEL*a*b*			F, мВ·с
		L	a*	b*	
1	Солодовый виски	88,657	-1,654	47,199	160,7
2	Солодовый виски	88,921	-1,605	48,229	139,3
3	Купажированный виски	93,181	-4,217	35,545	3,2
4	Бурбон	93,641	-0,958	46,625	89,5

В таблице 47 представлен расчет классификационной функции для каждого образца.

Таблица 47. Расчет классификационной функции

Классификационная функция	
Образец 1	
h_1	$= -11228,071 + 235,565434 * 88,657 + 199,096766 * (-1,654) + 41,3099976 * 47,199 - 0,5144333 * 160,7 = 11194,27$
h_2	$= -11315,859 + 236,421258 * 88,657 + 198,804743 * (-1,654) + 41,5882982 * 47,199 - 0,5540871 * 160,7 = 11189,6$
h_3	$= -12498,832 + 248,761156 * 88,657 + 214,870526 * (-1,654) + 43,2904661 * 47,199 - 0,5532145 * 160,7 = 11154,56$
Образец 2	
h_1	$= -11228,071 + 235,565434 * 88,921 + 199,096766 * (-1,605) + 41,3099976 * 48,229 - 0,5144333 * 139,3 = 11319,77$
h_2	$= -11315,859 + 236,421258 * 88,921 + 198,804743 * (-1,605) + 41,5882982 * 48,229 - 0,5540871 * 139,3 = 11316,45$
h_3	$= -12498,832 + 248,761156 * 88,921 + 214,870526 * (-1,605) + 43,2904661 * 48,229 - 0,5532145 * 139,3 = 11287,18$
Образец 3	
h_1	$= -11228,071 + 235,565434 * 93,181 + 199,096766 * (-4,217) + 41,3099976 * 35,545 - 0,5144333 * 3,2 = 11349,28$
h_2	$= -11315,859 + 236,421258 * 93,181 + 198,804743 * (-4,217) + 41,5882982 * 35,545 - 0,5540871 * 3,2 = 11352,23$
h_3	$= -12498,832 + 248,761156 * 93,181 + 214,870526 * (-4,217) + 43,2904661 * 35,545 - 0,5532145 * 3,2 = 11311,86$
Образец 4	
h_1	$= -11228,071 + 235,565434 * 93,641 + 199,096766 * (-0,958) + 41,3099976 * 46,625 - 0,5144333 * 89,5 = 12519,81$
h_2	$= -11315,859 + 236,421258 * 93,641 + 198,804743 * (-0,958) + 41,5882982 * 46,625 - 0,5540871 * 89,5 = 12521,87$
h_3	$= -12498,832 + 248,761156 * 93,641 + 214,870526 * (-0,958) + 43,2904661 * 46,625 - 0,5532145 * 89,5 = 12657,5$

Схема принятия решения о типе виски в зависимости от состава сырья представлена в таблице 48.

Таблица 48 Схема принятия решения о соответствии заявленного типа виски

Обр. №	Значение классификационной функции			Установление типа виски по сырьевому признаку по значениям классификационной функции	Решение о соответствии
	h_1	h_2	h_3		
1	11194,27	11189,6	11154,56	$h_1 > h_2 > h_3$ солодовый виски	соответств.
2	11319,77	11316,45	11287,18	$h_1 > h_2 > h_3$ солодовый виски	соответств.
3	11349,28	11352,23	11311,86	$h_1 > h_2 > h_3$ купажируемый виски	соответств.
4	12519,81	12521,87	12657,5	$h_2 < h_1 < h_3$ бурбон	соответств.

Полученные результаты проверки подтвердили, что предложенная классификационная функция может быть использована для идентификации образцов виски по типу в зависимости от состава сырья.

5.3. Дискриминантный анализ для целей идентификации региона происхождения виски

Для проведения дискриминантного анализа по региону происхождения, образцы виски были разделены на три группы:

- группа 1: Шотландия;
- группа 2: Ирландия;
- группа 3: США.

В качестве наиболее информативных были выбраны: светлота L^* , координаты цветности a^* и b^* , интенсивность цвета (I) и общее содержание фенольных соединений (показатель Фолина-Чокальтеу - ФЧК).

Статистическую значимость и дискриминирующую способность основных функций определяли путем измерения остаточной дискриминации с помощью статистики Уилкса и F-статистики (таблица 49).

Критерий Лямбда-Уилкса, равный 0,05, критерий F-статистики с числом степеней свободы (10,82), равный 27,13 (при уровне значимости $p < 0,0000$), свидетельствуют о значимости разделения виски на группы. Наибольший вклад в различие виски по региону происхождения вносят светлота L^* , у которой $F=53,34$ и показатель ФЧК ($F=23,77$), при меньшем вкладе координаты a^* ($F=14,27$), координаты b^* ($F=9,67$) и интенсивности цвета I ($F=0,50$).

Таблица 49 Статистическая проверка гипотезы о градации образцов виски по региону происхождения

Итоги анализа дискриминантных функций						
Переменных в модели: 5; Группы: 3						
Лямбда Уилкса: 0,05 при бл. F (10,82)=27,13 $p < 0,0000$						
Показатель	Уилкса лямбда	Частная лямбда	F-исключения	p-уровень	Толерантность	1-толерерантность (R-кв.)
I	0,06	0,98	0,50	0,61	0,97	0,03
L^*	0,19	0,28	53,34	0,00	0,09	0,91
a^*	0,09	0,59	14,27	0,00	0,30	0,70
b^*	0,08	0,68	9,67	0,00	0,17	0,83
ФЧК	0,12	0,46	23,77	0,00	0,51	0,49

Общая оценка качества классификации образцов по группам и оценка качества классификации принадлежности образцов к одной из групп приведены в

таблице 50.

Таблица 50 Оценка качества разделения образцов виски по региону происхождения по выбранным показателям

№	Правильность дискриминации, %.	Группа 1	Группа 2	Группа 3
Группа 1	93,9	31	2	0
Группа 2	42,9	4	3	0
Группа 3	100,0	0	0	8
Всего	87,5	35	5	8

Общая оценка качества классификации образцов виски по региону происхождения равна 87,5%.

Необходимо отметить, что лучшее разделение наблюдается по первой и третьей группам, образцы второй группы имеют низкий процент дискриминации, что связано, скорее всего со схожестью технологий и схожестью используемого сырья в Шотландии (группа 1) и Ирландии (группа 2).

Максимальное число дискриминантных функций (ДФ) равно 2. В таблице 51 представлены стандартизованные коэффициенты дискриминантных функций.

Таблица 51 Стандартизованные коэффициенты для показателей дискриминантных функций

Показатель	ДФ1	ДФ2
I	0,12	-0,20
L*	2,89	0,41
a*	1,22	0,27
b*	1,37	-0,88
ФЧК	1,06	0,21
Собственные значения	13,12	0,32
Кумулятивная доля	0,98	1,00

Собственные значения первой функции равны 13,12, доля которой составляет 98% и второй функции – 0,32, доля которой составляет 1%. Основное разделение по идентифицируемому признаку происходит по первой дискриминантной функции и менее значимое – по второй.

По первой дискриминантной функции хорошее разделение осуществляется сразу по четырем показателям: светлоте L^* $f(L^*)=2,89$, координате цвета b^* $f(b^*)=1,37$, координате цвета a^* $f(a^*)=1,22$ и показателю Фолина-Чокальтеу $f(FCK)=1,06$. По второй дискриминантной функции наибольшее разделение происходит по

координате цветности b^* $f(b^*) = -0,88$.

Наглядно распределение образцов виски по региону происхождения на три группы в пространстве двух дискриминантных осей представлено на рисунке 23.

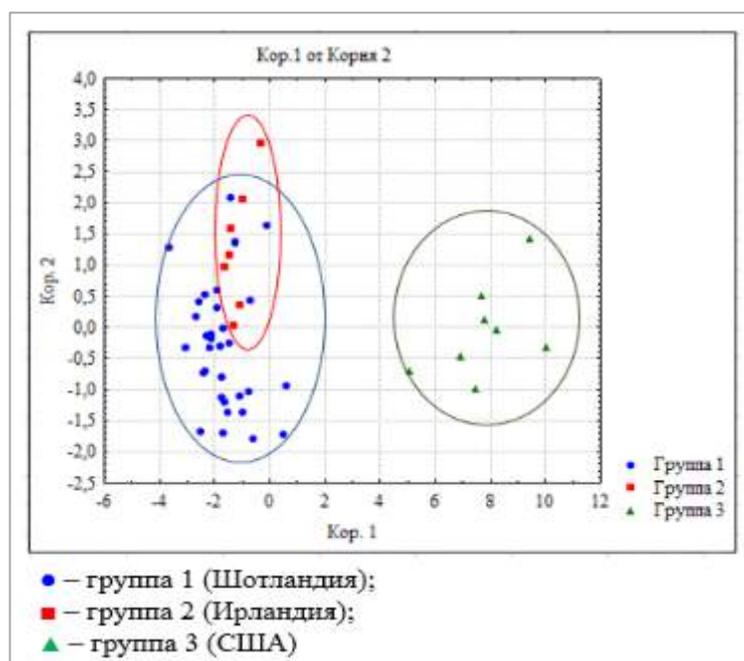


Рис. 23 Расположение точек, соответствующих образцам виски разных регионов производства, в координатах двух дискриминантных функций

На графике хорошо выделяются две области скопления образцов. Данные области хорошо различимы в пространстве. Чуть хуже происходит разделение областей скопления образцов первой и второй группы.

Для построения экспертной системы были определены коэффициенты классификационной функции (таблица 52).

Таблица 52 Коэффициенты классификационной функции для каждой идентифицируемой группы виски

Показатель	Группа 1	Группа 2	Группа 3
I	-10,2572	-10,4209	-9,54231
L*	220,9766	221,9219	233,5977
a*	125,6228	126,6727	137,5929
b*	39,41134	39,31506	41,13114
ФЧК (FCK)	103,627	104,3227	111,9233
Константа	-10806,7	-10890,6	-12059,7

Классификационная функция имеет следующий вид:

$$h_k = b_{k0} + b_{k1} * I + b_{k2} * (L^*) + b_{k3} * (a^*) + b_{k4} * (b^*) + b_{k5} * FCK, \text{ где} \quad (18)$$

h_k – значение функции для каждой идентифицируемой группы виски ($k = 1, 2, 3$);

b_{k0} – константа функции;

$b_{k1}, b_{k2}, b_{k3}, b_{k4}, b_{k5}$ – коэффициенты классификационных функций;

I, L^*, a^*, b^*, FCK – показатели образцов, выбранные для данного идентифицируемого признака.

Таким образом, для определения к какой из групп по региону производства относится образец виски, мы будем использовать следующие уравнения:

Группа 1 (Шотландия):

$$h_1 = -10806,7 - 10,2572 \cdot I + 220,9766 \cdot (L^*) + 125,6228 \cdot (a^*) + 39,41134 \cdot (b^*) + 103,627 \cdot FCK; \quad (25)$$

Группа 2 (Ирландия):

$$h_2 = -10890,6 - 10,4209 \cdot I + 221,9219 \cdot (L^*) + 126,6727 \cdot (a^*) + 39,31506 \cdot (b^*) + 104,3227 \cdot FCK; \quad (26)$$

Группа 3 (США)

$$h_3 = -12059,7 - 9,54231 \cdot I + 233,5977 \cdot (L^*) + 137,5929 \cdot (a^*) + 41,13114 \cdot (b^*) + 111,9233 \cdot FCK \quad (27)$$

Таким образом, когда мы решим проверить принадлежность нового образца к одной из групп, достаточно будет просто подставить полученные значения показателей в уравнения (25-27). После решения уравнений, необходимо определить большее значение среди h_1, h_2, h_3 . Функция группы имеющая наибольшее значение, определяет группу, к которой принадлежит образец.

Для проверки классификационной функции была произведена случайная выборка 4 образцов виски из исследованных с известными значениями показателей, необходимых для расчета классификационной функции (таблица 53).

Таблица 53 Значение показателей виски, выбранных для проверки классификационной функции

№	Страна происхождения виски по данным маркировки	Интенсивность цвета, I	Светлота, L	Координата цветности a^*	Координата цветности b^*	Показатель ФЧК
1	Шотландия	0,66	93,177	-3,66	32,95	1,28
2	Шотландия	0,82	91,223	-2,58	36,631	3,8
3	Ирландия	0,33	96,636	-3,905	18,506	1,8
4	США	9,15	93,641	-0,958	46,625	7,26

В таблице 54 представлен расчет классификационной функции для каждого образца:

Таблица 54 Расчет классификационной функции

Классификационная функция	
Образец 1	
$h_1 = -10806,7 - 10,2572 * 0,66 + 220,9766 * 93,177 + 125,6228 * (-3,66) + 39,41134 * 32,95 + 103,627 * 1,28 = 10747,93$	
$h_2 = -10890,6 - 10,4209 * 0,66 + 221,9219 * 93,177 + 126,6727 * (-3,66) + 39,31506 * 32,95 + 104,3227 * 1,28 = 10745,88$	
$h_3 = -12059,7 - 9,54231 * 0,66 + 233,5977 * 93,177 + 137,5929 * (-3,66) + 41,13114 * 32,95 + 111,9233 * 1,28 = 10694,88$	
Образец 2	
$h_1 = -10806,7 - 10,2572 * 0,82 + 220,9766 * 91,223 + 125,6228 * (-2,58) + 39,41134 * 36,631 + 103,627 * 3,8 = 10856,39$	
$h_2 = -10890,6 - 10,4209 * 0,82 + 221,9219 * 91,223 + 126,6727 * (-2,58) + 39,31506 * 36,631 + 104,3227 * 3,8 = 10855$	
$h_3 = -12059,7 - 9,54231 * 0,82 + 233,5977 * 91,223 + 137,5929 * (-2,58) + 41,13114 * 36,631 + 111,9233 * 3,8 = 10818,95$	
Образец 3	
$h_1 = -10806,7 - 10,2572 * 0,33 + 220,9766 * 96,636 + 125,6228 * (-3,905) + 39,41134 * 18,506 + 103,627 * 1,8 = 10969,53$	
$h_2 = -10890,6 - 10,4209 * 0,33 + 221,9219 * 96,636 + 126,6727 * (-3,905) + 39,31506 * 18,506 + 104,3227 * 1,8 = 10972,29$	
$h_3 = -12059,7 - 9,54231 * 0,33 + 233,5977 * 96,636 + 137,5929 * (-3,905) + 41,13114 * 18,506 + 111,9233 * 1,8 = 10936,43$	
Образец 4	
$h_1 = -10806,7 - 10,2572 * 9,15 + 220,9766 * 93,641 + 125,6228 * (-0,958) + 39,41134 * 46,625 + 103,627 * 7,26 = 12261,46$	
$h_2 = -10890,6 - 10,4209 * 9,15 + 221,9219 * 93,641 + 126,6727 * (-0,958) + 39,31506 * 46,625 + 104,3227 * 7,26 = 12264,13$	
$h_3 = -12059,7 - 9,54231 * 9,15 + 233,5977 * 93,641 + 137,5929 * (-0,958) + 41,13114 * 46,625 + 111,9233 * 7,26 = 12325,8$	

Схема принятия решения о регионе происхождения виски представлена в таблице 55.

Таблица 55 Схема принятия решения о соответствии заявленного региона происхождения

Обр. №	Значение классификационной функции			Установление страны происхождения виски по значениям классификационной функции	Решение о соответствии
	h_1	h_2	h_3		
1	10747,93	10745,88	10694,88	$h_1 > h_2 > h_3$ Шотландия	соответств.
2	10856,39	10855	10818,95	$h_1 > h_2 > h_3$ Шотландия	соответств.
3	10969,53	10972,29	10936,43	$h_1 < h_2 < h_3$ Ирландия	соответств.
4	12261,46	12264,13	12325,8	$h_1 < h_2 < h_3$ США	соответств.

Полученные результаты проверки подтвердили, что предложенная классификационная функция может быть использована для идентификации образцов виски по региону происхождения.

Рассчитанные функции позволяют перейти к заключительному этапу разработки комплексного подхода к идентификации виски. Его схема представлена

на рисунке 24 (а,б,в).

Обобщение результатов экспериментального исследования позволяет сделать рекомендации по совершенствованию национальных технических требований к виски с целью предупреждения его фальсификации. В качестве показателей идентификации, определение которых необходимо при подозрении на фальсификацию виски, предлагаются:

- удельная электропроводность, мкСм/см, не более;
- окислительно-восстановительный потенциал, мВ, не менее;
- общее содержание фенольных соединений в пересчете на галловую кислоту, не менее 1 г/дм³.

Данные показатели позволяют выявлять грубофальсифицированную продукцию с высокой надежностью.

Заключение

Метод дискриминантного анализа позволил связать различные физико-химические показатели для обеспечения надежности результатов идентификационной экспертизы виски. Дискриминантный анализ дает возможность выбрать оптимальные методы, показатели которых позволяют решать задачи идентификации, поставленные для каждого отдельного ассортиментного признака, значения которых не пересекаются. Построенные классификационные функции для определения отдельных ценообразующих ассортиментных признаков виски закладывают основы экспертной системы, позволяющей эффективно решать задачи определения подлинности напитка и выявления его фальсификации. Полученные функции могут быть использованы для определения принадлежности виски к одной из классификационных групп по сырьевому признаку, продолжительности выдержки висковых дистиллятов и региону происхождения виски.

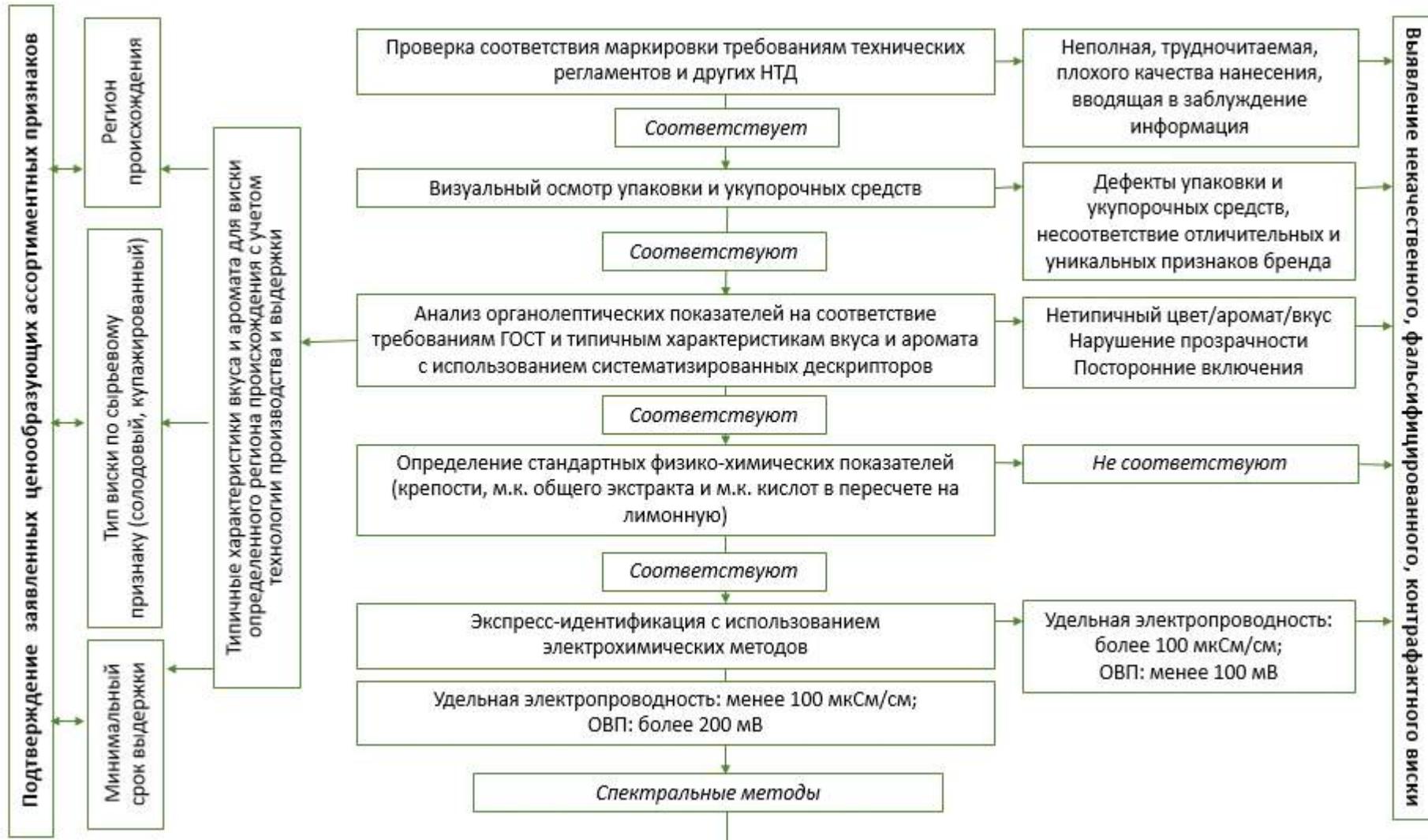


Рис. 24а Алгоритм идентификации виски



Рис. 246 Алгоритм идентификации виски

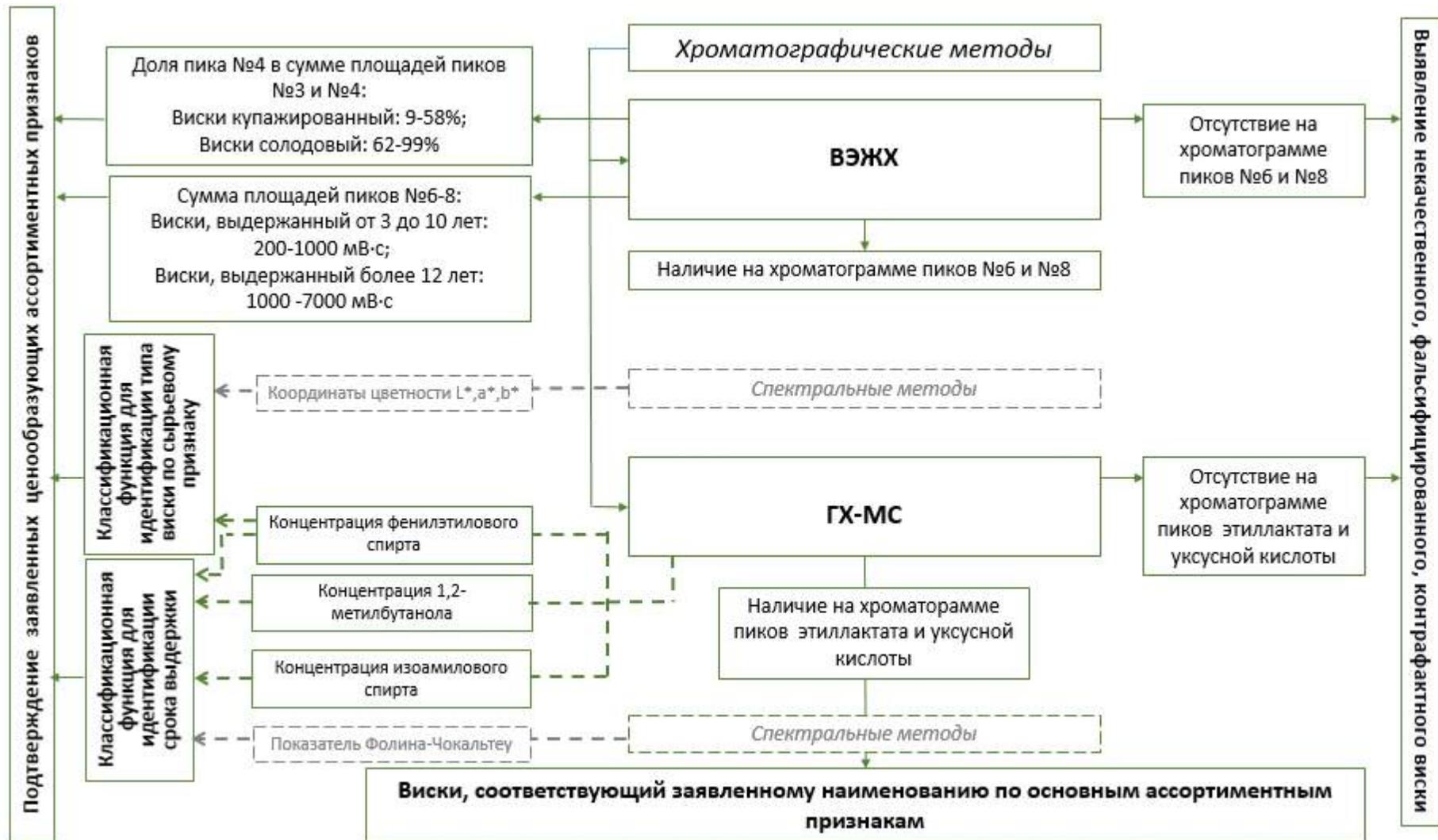


Рис. 24в Алгоритм идентификации виски

Выводы и рекомендации

1. Для целей идентификационной экспертизы проведена систематизация ассортиментных признаков виски с учетом региона происхождения.

2. Предложен новый подход к проведению органолептической оценки виски с использованием унифицированного перечня дескрипторов вкуса и аромата, классифицированных с учетом региона происхождения, типа виски по составу дистиллятов и сроку их выдержки.

3. Экспериментально доказана возможность быстрого выявления грубой фальсификации виски на основе значений удельной электропроводности и окислительно-восстановительного потенциала.

4. Выявлена зависимость общего содержания фенольных соединений от продолжительности выдержки висковых дистиллятов и обоснована возможность использования данного показателя для обнаружения грубофальсифицированной продукции.

5. Путем измерения спектров в видимой области определены типичные диапазоны варьирования цветовых характеристик виски, пригодные для установления его ассортиментной принадлежности по основным ценообразующим признакам. На основе анализа УФ-спектров установлена информативная область (длина волны 200 нм), позволяющая по значению оптической плотности выявлять фальсифицированную продукцию, а также проводить идентификацию виски по сроку выдержки.

6. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определены пики фенольных соединений, соотношение которых характеризует содержание солодовых и зерновых дистиллятов в составе виски, а также продолжительность их выдержки. В качестве устойчивых характеристик для целей идентификации предложены спектральные отношения площадей пиков на длинах волн 210 и 280 нм.

7. Методом газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) установлены взаимосвязи между содержанием отдельных летучих компонентов и ассортиментными признаками виски:

фенилэтилового спирта - с составом висковых дистиллятов; этилацетата, 1,2- метилбутанола, изоамилового спирта, этилового эфира капроновой кислоты, уксусной кислоты, фурфурола и виски-лактона - со сроком выдержки висковых дистиллятов. Отсутствие этиллактата является маркером фальсифицированной продукции.

8. Построены классификационные функции с использованием метода дискриминантного анализа, позволяющие с высокой вероятностью устанавливать регион происхождения виски, сырьевой состав висковых дистиллятов и продолжительность их выдержки на основе комплекса физико-химических показателей.

9. Сформулированы предложения по совершенствованию технических требований к виски для внесения в действующие национальные стандарты.

10. Разработан комплексный подход к идентификации виски, предусматривающий использование органолептических, инструментальных и статистических методов анализа для решения задач идентификационной экспертизы разного уровня сложности.

Список использованной литературы

1. Дробиз В. Ах если бы, ах если бы, не жизнь была, а песня бы! Российский рынок крепкого алкоголя [Электронный ресурс]. // Russian Food&Drinks Market Magazine. -2014. - №3. - Режим доступа: <http://www.foodmarket.spb.ru/archive.php?year=2015&article=1959§ion=24>.
2. Федюшин Н. PERVATCH: ПЕРЕЗАГРУЗКА. Обзор российского рынка алкоголя [Электронный ресурс]. // Russian Food&Drinks Market Magazine. -2015. - №7. - Режим доступа: <http://www.foodmarket.spb.ru/current.php?article=2194>.
3. Крылова Н. Нет повода не выпить. Обзор импорта алкогольных напитков по итогам первого полугодия 2014 года [Электронный ресурс]. //Russian Food&Drinks Market Magazine. -2014 - №7. - Режим доступа: <http://www.foodmarket.spb.ru/current.php?article=2052>.
4. Пузырев Д. Россияне купили нелегального виски на миллиарды рублей [Электронный ресурс]. // РБК. Ежедневная деловая газета. - 07.02.2014 Режим доступа: <http://rbcdaily.ru/market/562949990487036>.
5. ТР ТС 021/2011. Технический регламент Таможенного союза. О безопасности пищевой продукции [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tsouz.ru/db/techreglam/Documents/TR%20TS%20PishevayaProd.pdf>.
6. ТР ТС О безопасности алкогольной продукции (проект) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org/>.
7. ГОСТ 32080-2013 Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа. - М.: Стандартиформ, 2014. – 32 с.
8. ГОСТ Р 55315-2012 Виски Российский. Технические условия. - М.: Стандартиформ, 2014. – 8 с.
9. ГОСТ 33281-2015 Виски. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2015. – 14 с.
10. Ordinary whisky [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ordinarywhisky.com/>.
11. Тузмухамедов Э.Р. Виски: Путеводитель. – 6-е изд., перераб. – М.: ЗАО «ББПГ». 2012. - 384 с.: ил.
12. Джексон М. Солодовый виски. Путеводитель (Malt whisky. Companion): Пер. с англ. - М: Издательство ВВРГ, 2008 — 464 с.: ил.
13. Мальцев И. Виски: История вкуса — М: Альпина нон-фикшн, 2010. - 420 с. +32 с. вкл.
14. Жиров В.М., Жирова В.В., Макаров С.Ю., Славская И.Л. «Основы технологии виски» - М.: ПРОБЕЛ-2000, 2011.
15. Ли. Э., Пигготт Дж. Спиртные напитки: Особенности брожения и производства – СПб: Профессия, 2006. – 552с., ил. – (Серия Научные основы и технологии).
16. Lahne J. Aroma characterization of American rye whiskey by chemical and sensory assays // Thesis for the degree of Master of Science in Food Science and Human Nutrition in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign. – Urbana, Illinois. -2010. – 140 p.
17. IUPAC. Gold book. Chromatography [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.iupac.org>.

18. Analyzing Alcoholic Beverages by Gas Chromatography [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.restek.com/pdfs/59462.pdf>.
19. Wanikawa A., Hosoi K., Takise I., Kato T. Detection of γ -Lactones in Malt Whisky // Journal of the Institute of Brewing. – 2000. – Vol. 106. - №1. – pp. 39–44.
20. Poisson L., Schieberle P. Characterization of the Most Odor Active Compounds in an American Bourbon Whisky by Application of the Aroma Extract Dilution Analysis. // Journal Agricultural and Food Chemistry. -2008. – Vol. 56. - №14. - pp. 5813-5819.
21. Frances R. J., Gordon M.S. Modelling the sensory characteristics of Scotch whisky using neural networks — a novel tool for generic protection // Food Quality and Preference, -2002. - №13. – pp. 163-172.
22. Wanikawa A., Hosoi K., Kato T., Nakagawa K. Identification of green note compounds in malt whisky using multidimensional gas chromatography // Flavour Fragrance Journal. – 2002. – Vol. 17. -№3 (MAY-JUN). pp. 2007-2116.
23. Gill V. Whisky chemistry: A whisky tour [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.chemisryworld.org.
24. Poisson L., Schieberle P. Characterization of the key aroma compounds in an American Bourbon whisky by quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies // Journal of Agricultural and Food Chemistry. -2008. - №56. – pp. 5820–5826.
25. Mackey D.A.M., Lang D.A., Berdick M. Objective Measurement of Odor. Ionization Detection of Food Volatiles // Analytical Chemistry. -1961. - Vol. 33. - №10. - pp. 1369-1374.
26. Council Regulation (EEC) №1576/89 of 29 May 1989 laying down general rules on the definition, description and presentation of spirit drinks [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.wipo.int/wipolex/en/text.jsp?file_id=126927
27. Scotch Whisky Act 1988 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.legislation.gov.uk/ukpga/1988/22/section/1>.
28. Explanatory memorandum of the Scotch Whisky regulation, 2009 - №2890 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.legislation.gov.uk/uksi/2009/2890/introduction/made>.
29. Alcohol Specifications. Buro of Alcohol, Tobacco and Fircarms: Title 27 of Code of Federal Regulation, Chapter 1, Part 5, Section 5.22.2003.01.04 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2011-title27-vol1/pdf/CFR-2011-title27-vol1-chapI.pdf>.
30. Canadian Food and Drug Regulation (C.R.C., с. 1092) - Canadian Whisky, Canadian Rey Whisky or Rey Whisky (B.02.020.) March 9, 2010 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/C.R.C.,_c._870/section-B.02.020.html.
31. Maclean C. Scotch Whisky. - London: Mitchel Beazley, 2004 — 264 с.: ил.
32. Bringhurst T.A., Broadhead A.L., Brosnan J.M., Pearson S.Y., Walker J.W. The identification and behavior of branched dextrans in the production of

Scotch whisky // Journal of Institute of Brewing. - 2001. - Vol. 107, № 3. - pp. 137- 149.

33. Berbert A.N., Yohannan B.K., Bringham T.A., Brosnan J.M., Pearson S.Y., Walker J.W., Walker G.M. Evaluation of a Brazilian Fuel Alcohol Yeast Strain for Scotch Whisky Fermentations // The Institute of Brewing & Distilling. - 2009. - Vol. 115. - №3. - pp. 198-207.

34. Conner J.M., Paterson A., Birkmyre L., Piggott J.R. Role of Organic Acids in Maturation of Distilled Spirits in Oak Casks // Journal of the Institute of Brewing. - 1999. - Vol. 105. №5. - pp. 287–291.

35. Aylott R.I., Cochrane G.C., Leonard M.J., MacDonald L.S., MacKenzie W.M., McNeish A.S., D Walker D.A. Ethyl carbamate formation in grain based spirits: Part I: post-distillation ethyl carbamate formation in maturing grain whisky // Journal of the Institute of Brewing. - 1990. - Vol. 96, - №4. pp. 213–221.

36. MacKenzie W.M., Clyne A.H., MacDonald L.S. ethyl carbamate formation in grain based spirits part ii the identification and determination of cyanide related species involved in ethyl carbamate formation in scotch grain whisky // Journal of the Institute of Brewing. - 1990. - Vol. 96. - №4. pp. 223-232.

37. Cook R., McCaig N., McMillan J.M.B., Lumsden W.B. ethyl carbamate formation in grain-based spirits: Part III. The primary source // Journal of the Institute of Brewing. - 1990. - Vol. 96. - № 4. - pp. 233–244.

38. Piggott J.R., Conner J.M., Paterson A., Clyne J. Effects on Scotch whisky composition and flavour of maturation in oak casks with varying histories // International Journal of Food Science & Technology. - 1993. - Vol. 28. - №3, - pp. 303–318.

39. Clyne J., Conner J.M., Paterson A. Piggott J.R. The effect of cask charring on Scotch whisky maturation // International Journal of Food Science & Technology. - 1993. -Vol. 28. - №1. - pp. 69–81.

40. Conner J.M., Paterson A., Piggott J.R. Release of distillate flavour compounds in Scotch malt whisky // Journal of the Science of Food and Agriculture. - 1999. - Vol. 79. - №7. - pp. 1015–1020.

41. Hui Y.H. Handbook of Food Products Manufacturing. Part B.- 2006. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0470113553>.

42. Charles W.B. Distilled Alcoholic Beverages Food: Fermentation and Microorganisms. - John Wiley & Sons. – 2007, 236 p.

43. Havery D.C., Hotchkiss J.H., Fazio T. Nitrosamines in Malt and Malt Beverages // Journal of Food Science. – 1981. – Vol. 46, - №2. – pp. 501–505.

44. Conner J.M., Paterson A., Piggott J.R. Analysis of lignin from oak casks used for the maturation of Scotch whisky // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 1992. – Vol. 60. - №3. – pp. 349–353.

45. Buglass A.J. Whiskeys Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects. – 2010 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470976524>.

46. Lee K. -Y. M., Paterson A., Piggot J. R. Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: a review // Journal of the Institute of Brewing. - 2001. - Vol. – 107. - №5. - pp. 287-313.

47. Pryde J., Conner J., Jack F., Lancaster M., Meek L., Owen C., Paterson R., Steele G., Strang F., Woods J. Sensory and Chemical Analysis of 'Shackleton's' Mackinlay Scotch Whisky // *Journal of the Institute of Brewing*. – 2011. – Vol. 117, - №2. – pp. 156–165.
48. Withers S.J., Piggott J.R., Leroy G., Conner J.M., Paterson A. Ater mixtures // *Journal of Sensory Studies* – 1995. – Vol. 10. № 3. – pp. 273–283.
49. Koga K., Taguchi A., Koshimizu S., Suwa Y., Yamada Y., Shirasaka N., Yoshizumi H. Reactive Oxygen Scavenging Activity of Matured Whiskey and Its Active Polyphenols // *Journal of Food Science*. – 2007. – Vol. 72. - №3. – pp. 212–217.
50. Conner J.M., Paterson A., Piggott J.R. Agglomeration of ethyl esters in model spirit solutions and malt whiskies // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. -1994. – Vol. 66. - №1. – pp. 45–53.
51. Alsaker J. By-products. In *The Science and Technology of Whiskies* // UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 360-394.
52. Baldwin S., Andreasen A.A. Congener development in Bourbon whisky matured at various proofs for twelve years // *Journal AOAC*. - 1974. - Vol. 57. - №4. - pp. 940-950.
53. Barbour E.A., Priest E.G. Some effects of *Lactobacillus* contamination in Scotch whisky fermentations // *Journal Institute of Brewing*. - 1988. - Vol. 94. - pp. 89-92.
54. Bathgate G.N., Cook R. Malting of barley for Scotch whiskies. In *The Science and Technology of Whiskies*. UK: Longman Scientific and Technical - 1988. - pp. 19-63.
55. Booth M., Shaw, W., Morhalo L. Blending and bottling. In *The Science and Technology of Whiskies*. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 295-326.
56. Bronsky A.J., Schumann R.W. Cereals for whisky production. In *The Science and Technology of Whiskies*. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 1-18.
57. Brown J.H. Assessment of wheat for grain distillation. In *Proceedings of the Third Avimore Conference on Malting, Brewing & Distilling*. Institute of Brewing. - 1990. - pp. 34-47.
58. Clutton D.C., Simpson A.J. The shelf life of spirites. *Tradition et Innovation. Parus Lavoisier — Tec & Doc*. - 1992. - pp. 548-555.
59. Cook R. The formation of ethyl carbamate in Scotch whisky. *Proceedings of the Third Avimore Conference on Malting, Brewing & Distilling*. London: Institute of Brewing. - 1990. - pp. 237-243.
60. Dolan T.C.S. Some aspects of the impact of brewing science on Scotch malt whisky production // *Journal of the Institute of Brewing*. -1976. - Vol. 82. - pp. 177-182.
61. Dolan T.C.S. Bacteria in whisky production // *Brewer*. -1979. - Vol. 2. - pp. 60-64.
62. Dolan T.C.S., Dewar E.T., Gray J.D. Development and use of a method for determination of malt fermentability // *Journal of the Institute of Brewing*. - 1981. -Vol. 87. - pp. 352-355.

63. Forrest I.S., Dickson J.E., Seaton J.C. Novel techniques for improvement of wheat flour performance in the brewhouse. In Proceedings of the 20th European Brewing Convention Congress (Helsinki). - 1985. - pp. 363-370.
64. Geddes, P. Bacteriology in the Scotch whisky industry // Journal of the Institute of Brewing. - 1985. - Vol. 91. - pp. 56-57.
65. Hardy, P.J., Brown J.H. Process control. In The Science and Technology of Whiskies. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 182-234.
66. Hasuo, T., Yoshizawa, K. Substance change and substance evaporation through the barrel during whisky ageing. In Proceedings of the Second Aviemore Conference on Malting, Brewing and Distilling. London: Institute of Brewing. - 1986. - pp. 404-408.
67. Klaassen, P., Bos A.P., Rooijen R.J., Plomp, A.M. Use of a yeast strain expressing glucoamylase in malt whisky fermentations // Folia Microbiologica - 1996. -Vol. 41. - pp. 100-101.
68. Korhola M., Harju K., Lehtonen M. Fermentation. In The Science and Technology of Whiskies. UK: Longman Scientific and Technical. -1989. - pp. 89- 117.
69. Lyness C.A., Steele G.M., Stewart G. Investigating ester metabolism: characterization of the ATF1 gene in *Saccharomyces cerevisiae* // Journal of ASBC. -1997. - Vol. 55. - pp. 141-146.
70. Macher L. Technology of cold mash methods // Branntweinwirtschaft. - 1982. - Vol. 12. - pp. 120- 121.
71. Maga J.A. Formation and extraction of cis— and trans- β [beta]—methyl- γ [gamma] — octalactone from *Quercus alba*. In Distilled Beverage Flavour: Recent Developments. UK: Ellis Horwood Ltd - 1989. - pp. 171-176.
72. Makanjuola D.B., Spnngam D.C. Identification of lactic acid bacteria isolated from different stages of malt whisky distillery fermentation // Journal of the Institute of Brewing. - 1984. - Vol. 90. - pp. 374-383.
73. Makanjuola D.B., Tymon A., Springham D.G. Some effects of lactic-acid bacteria on laboratory—scale yeast fermentations // Enzyme and Microbial Technology, - 1992. - Vol. 14. - pp. 350-357.
74. Morimura S., Hino T., Kida K., Maemura H. Storage of pitching yeast for production of whisky // Journal of the Institute of Brewing. - 1998. - Vol. 104. - pp. 213-216.
75. Moss M.S., Hume J.R. The Making of Scotch Whisky. Ashburton. UK: James and James – 1981.
76. Nicol D.A. Batch distillation. In The Science and Technology of Whiskies. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 118-149.
77. Nicol D.A. Developments in distillery practices in response to external pressures. In Proceedings of the Third Aviemore Conference on Malting, Brewing & Distilling. Institute of Brewing. London. - 1990. - pp. 117-137.
78. Nishimura K., Matsuyama R. Maturation and maturation chemistry. In The Science and Technology of Whiskies. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 235-263.

79. Nishimura K., Ohnishi M., Masuda M., Koga K., Matsuyama R. Reactions of wood components during maturation. In *Flavour of Distilled Beverages: Origin and Development*. UK: Ellis Horwood. - 1983. - pp. 225-240.
80. Palmer G. Making more use of wheat in spirits production // *Brewing Distilling Intstitute*. - 1985. - Vol. 15. - №1. - pp. 26-68.
81. Panek R.J., Boucher A.R. Continuous distillation. In *The Science and Technology of Whiskies*. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 150- 181.
82. Perry D.R. Whisky maturation mechanisms. In *Proceedings of the Second Aviemore Conference on Malting, Brewing and Distilling*. London: Institute of Brewing. - 1986. - pp. 409-412.
83. Philp J.M. Cask quality and warehouse conditions. In *The Science and Technology of Whiskies*. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 264- 294.
84. Prentice R.D.M., McKernan G., Bryce J.H. A source of dimethyl disulphide and dimethyl trisulphide in grain spirit produced with a Coffey still // *Journal of ASBC*. - 1998. - Vol. 56,. -pp. 99-103.
85. Priest F.G., Pleasants J.G. Numerical taxonomy of some leuconostocs and related bacteria isolated from Scotch whisky distilleries // *Journal of Applied Bacteriology*. - 1987. - Vol. 64. - pp. 379–387.
86. Reid K.J., Ward A. Evaporation losses from traditional and racked warehouses. In *Proceedings of the Fourth Aviemore Conference on Malting, Brewing and Distilling*. London: Institute of Brewing. - 1994. - pp. 319-322.
87. Rickards P. Scotch whisky cooperage. In *Current Developments in Malting, Brewing and Distilling*. London: Institute of Brewing. - 1983. - pp. 199- 204.
88. Riffkin H.I., Wilson R., Bringham T.A. The possible involvement of Cu**peptide protein complexes in the formation of ethyl carbamate // *Journal of the Institute of Brewing*. - 1989. - Vol. 95. - pp. 121-122.
89. Riffkin H.L., Bringham T.A., McDonald A.M.L., Hewlett S.P., Page H.C., Sibbald L.A. The effect of sodium hypochlorite on ethyl carbamate formation in distilled spirits. In *Proceedings of the Third Aviemore Conference on Malting, Brewing & Distilling*. London: Institute of Brewing - 1990. - pp. 439-443.
90. Sharp R. Analytical techniques used in the study of whisky maturation. In *Current Developments in Malting, Brewing and Distilling*. UK: Institute of Brewing. - 1983. - pp. 143-156.
91. Sim G.B., Berry D.R. Malted barley enzyme activity under optimum and process conditions from the Scotch malt whisky industry // *Enzyme Microbial Technology* – 1996. - Vol. 19. - pp. 26-31.
92. Swan J.S., Reid K, J., Howie D., Hewlett S.P. A study of the effects of air and kiln drying of cooperage oakwood, in *Elaboration et Connaissance des Spiritueux: Recherche de la Qualite, Tradition et Innovation*. Paris: Lavoisier- Tec & Doc. - 1992. - pp. 557-561.
93. Swanston J.S. Quantifying cyanogenic glycoside production in the acrospires of germinating barley grains // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. - 1999. - Vol. 79. - pp. 745-749.

94. Swanston J.S. Thomas W.T.B., Powell W., Young G.R., Lawrence P.E., Ramsay L., Waugh R. Using molecular markers to determine barleys most suitable for malt whisky distilling // *Molecular Plant Breeding*. - 1999. - Vol. 5. - pp. 103- 109.
95. Swanston J.S., Thomas W.T.B., Powell W., Meyer R., Bringhurst T.A., Pearson S.Y., Brosnan J. M., Broadhead A. Assessment of spirit yield in barley breeding lines // *Journal of the Institute of Brewing*. - 2000. - Vol. 106. - pp. 53-58.
96. Watson D.C. The development of specialized yeast strains for use in Scotch malt whisky fermentations. In *Current Developments in Yeast Research*. Oxford: Pergamon. - 1981. - pp. 57-62.
97. Watson D.C. Distilling yeast // *Developments in Industrial Microbiology*. - 1984. - Vol 25. - pp. 213-220.
98. Watson D.C. Spirits. In *Oilman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th edn. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH. - 1993. - Vol. A24. - pp. 551- 565.
99. Whitby B.R. Traditional distillation in the whisky industry // *Fermentational*. -1992. - Vol. 5. - № 4. -pp. 261-267.
100. Wilkin G.D. Raw materials — milling, mashing and extract recovery. In *Current Developments in Malting, Brewing & Distilling*. London: Institute of Brewing. - 1983. - pp. 35-44.
101. Wilkin G.D. Milling, cooking and mashing. In *The Science and Technology of Whiskies*. UK: Longman Scientific and Technical. - 1989. - pp. 64- 88.
102. Withers S.J., Piggott J.R., Conner J.M., Paterson A. Comparison of Scotch malt whisky maturation in oak miniature casks and American standard barrels // *Journal of the Institute of Brewing*. -1995. – Vol. 101. – pp. 359-364.
103. Любченков П.П., Любченкова Н.А., Любченков А.П., Пахунов Б.Г., Пахунов В.Б., Костин В.Д., Костин И.В. Производство виски в России // *Виноделие и виноградарство*. – 2005. № 2. –с. 24-25.
104. Гвелесиани Р.К., Писарницкий А.Ф., Жучкова Е.А., Баранникова Е.Л., Рубения Т.Ю. К вопросу производства виски в России // *Производство спирта и ликероводочных изделий*. – 2005. - №4. -с. 18.
105. Любченков П.П., Любченкова Н.А., Любченков А.П., Пахунов Б.Г., Пахунов В.Б., Костин В.Д., Костин И.В. Регламентация производства виски российского // *Производство спирта и ликероводочных изделий*. -2006. - № 1.
106. Новикова И.В. Теоретические и практические аспекты интенсивной технологии спиртных напитков из зернового сырья с применением экстрактов древесины: монография. - Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга». - 2014. - 150 с.
107. Коростелев А.В. Разработка интенсивной технологии крепких алкогольных напитков “Виски”: дисертация к.т.н.; место защиты: Воронеж.гос.технол.акад. – 2011.
108. Положишникова М.А., Горбачева М.С. Органолептический анализ шотландского виски // *Товаровед продовольственных товаров*. – 2008, –№1.

109. Коростелев А. В., Востриков С. В., Новикова И. В. Физико-химические и органолептические показатели спиртов-виски из различного сырья // Производство спирта и ликероводочных изделий. -2010. - №1.
110. Lee K.Y.M., Paterson A., Piggot J.R., Richardson G.D. Measurement of thresholds for reference compounds for sensory profiling of Scotch whisky // Journal of the Institute of Brewing. - 2000. - Vol. 106. - N5. - pp. 287-294.
111. Маклин Ч. Солодовый виски. - М: Изд-во Жигульского. – 2003. – 175 с.
112. Drake M.A., Civille G.V. Flavor Lexicons // Comprehensive reviews in food science and food safety. -2002. - Vol. 2. - pp. 33-40.
113. Canaway P.R. Sensory aspects of whisky maturation. In Flavor of Distilled Beverages: Origin and Development. UK: Ellis Horwood. - 1983. - pp. 183- 189.
114. Chatonnet P., Doubourdieu D. Identification of substances responsible for the «sawdust» aroma in oak wood // Journal of the Science of Food and Agriculture. - 1998. - Vol. 76. - pp. 179-188.
115. Fujii T., Kurokawa M., Saita M. Studies of volatile compounds in whisky during ageing. In Elaboration et Connaissance des Spiritueux: Recherche de la Qualité, Tradition et Innovation. Paris: Lavoisier-Tec & Doc. - 1992. - pp. 543-547.
116. Guymon J.F., Crowell E.A. GC separated brandy components derived from French and American oaks // American Journal of Enology and Viticulture. - 1972. - Vol. 23. - № 3. - pp. 114-120.
117. Howie D., Swan J.S. Compounds influencing peatiness in Scotch malt whisky flavour. In Flavour Research of Alcoholic Beverages. Helsinki: Foundation for Biotechnical and Industrial Fermentation Research. - 1984. - pp. 279-290.
118. Perry D.R. Odor intensities of whisky compounds. In Distilled Beverage Flavour: Recent Developments. UK: Ellis Horwood. - 1989. - pp. 200-207.
119. Philp J.M. Scotch whisky flavor development during maturation. In Proceedings of the Second Aviemore Conference on Malting, Brewing and Distilling. London: Institute of Brewing. - 1986. - pp. 148-163.
120. Withers S.J., Piggott J.R., Conner J.M., Paterson A. Peaty characteristic of Scotch malt whisky. In Flavour Science: Recent Developments. Cambridge: Royal Society of Chemistry. - 1996. - pp. 354-357.
121. Campillo N, Peñalver R, Hernández-Córdoba M. Solid-phase microextraction for the determination of haloanisoles in wines and other alcoholic beverages using gas chromatography and atomic emission detection // Journal of Chromatography A. -2008. - №1210. – pp. 222–228.
122. Cardeal Z.L., Marriott P.J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography – mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaça and selected spirits // Food Chemistry. - 2009. - №112. - pp. 747–755.
123. Ng L.K., Lafontaine P., Harnois J. Gas chromatographic – mass spectrometric analysis of acids and phenols in distilled alcohol beverages: application of anion-exchange disk extraction combined with in-vial elution and sialylation // Journal of Chromatography A. – 2000. - №873. – pp. 29–38.

124. Singer D.D. The proportion of 2-methylbutanol and 3-methylbutanol in some brandies and whiskies as determined by direct gas chromatography // *The Analyst*. -1966. -№91. – pp. 790–794.

125. Lee K. -Y. M., Paterson A., Birkmyre L., Piggott J.R. Headspace congeners of blended Scotch whiskies of different product categories from SPME analysis // *Journal of the Institute of Brewing*. - 2001. - Vol. 107, №5. - pp. 315-332.

126. Nykänen L., Puputti E., Suomalainen H. Volatile Fatty Acids in Some Brands of Whisky, Cognac and Rum // *Journal of Food Science*. -1968. – Vol. 33. - №1. – pp. 88–92.

127. Headley M.L., Hardy J.K. Classification of Whiskies by Principal Component Analysis // *Journal of Food Science*. -1989. – Vol. 54. - №5. – p. 1351.

128. Headley M.L., Hardy J.K. Adulterants in Whiskey: Detection and Identification by Principal Component Analysis // *Journal of Food Science*. -1992. – Vol. 57. - №4. - pp. 980–984.

129. Salo P., Nykänen L., Suomalainen H. Odor thresholds and relative intensities of volatile aroma components in an artificial beverage imitating whisky // *Journal of Food Science*. -1972. – Vol. 37. - №3. – pp. 394–398.

130. Lahne J. Aroma characterization of American rye whiskey by chemical and sensory assays. Thesis. College of the University of Illinois at Urbana-Champaign. -2010.

131. Conner J.M., Birkmyre L., Paterson A., Piggott J.R. Headspace concentration of ethyl esters at different alcoholic strengths // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. - 1998. - Vol. 77. - pp. 121-126.

132. Delahunty C.M., Conner J.M., Piggott J.R., Paterson A. Perception of heterocyclic nitrogen compounds in mature whisky // *Journal of the Institute of Brewing*. - 1993. - Vol. 99 – pp. 479-482.

133. Aylott R.I, MacKenzie. W.M. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky // *Journal of the Institute of Brewing*. -2010. –Vol. 116. -№3. - pp. 215-229.

134. Camp E., Cacho J., Ferreira V. Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters: assessment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages // *Journal of Chromatography A*. -2007. - №1140. – pp. 180– 188.

135. Aylott R.I., McNeish A.S., Walker D.A. Determination of ethyl carbamate in distilled spirits using nitrogen specific and mass spectrometric detection // *Journal of the Institute of Brewing*. -1987. - №93. – pp. 382–386.

136. Camara J.S., Marques J.C., Perestrelo R.M., Rodrigues F., Oliveira L., Andrade P. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings // *Journal of Chromatography A*. -2007. - №1150. – pp. 198–207.

137. Parker I.G., Kelly S.D., Sharman M., Dennis M.J., Howie D., Investigation into the use of carbon isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of Scotch whisky congeners to establish brand authenticity using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry // *The Food Chemistry*. -1998. - №63. – pp. 423– 428.

138. Møller J.K., Catharino R.R., Eberlin M.N. Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of whisky: immediate proof of origin and authenticity // *The Analyst*. -2005. - №130. – pp. 890–897.
139. Nishimura K., Masuda M. Minor constituents of whisky fusel oils // *Journal of Food Science*. -1971. – Vol. 36. - №5. - pp. 819–822.
140. Duncan R.E.B., Philp J.M. Methods for the analysis of Scotch whisky // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. -1966. – Vol. 17. №5. – pp. 208– 214.
141. Williams A.A., Tucknott O.G. The volatile components of Scotch whisky // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. -1972. – Vol. 23. - №1. -pp. 1–7.
142. Lehtonen M. Phenols in Whisky // *Journal of Chromatography A*. – 1982. - Vol.16. - pp. 201-203.
143. Nie Y., Kleine-Benne E. Determining Phenolic Compounds in Whisky using Direct Large Volume Injection and Stir Bar Sorptive Extraction [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gerstel.com/pdf/p-gc-an-2012-02.pdf>.
144. Garcia J.S., Vaz B.G., Corilo Y.E., Ramires C.F., Saraiva S.A., Sanvido G.B. Whisky analysis by electrospray ionization-Fourier transform mass spectrometry // *Food Research International*. - 2013. - Vol. 51. - pp. 98–106.
145. Meier-Augenstein W, Kemp H.F., Hardie S.M.L. Detection of counterfeit Scotch whisky by 2H and 18O stable isotope analysis // *Food Chemistry*. - 2012. - Vol. 133. - pp. 1070–1074.
146. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе: Хроматографический анализ спиртных напитков. М: Книжный дом: ЛИБРОКОМ», 2011. - 184 с.
147. Kahn J.H., Shipley P.A., LaRoe E.G., Conner H.A. Whisky composition: Identification of additional components by gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Food Science*. - 1969. - Vol. 34. - pp. 587-591.
148. Lehtonen P.J., Keller L.A., Ali-Mattila E.T. Multi-method analysis of matured distilled alcoholic beverages for brand identification // *Chemistry and Materials Science*. -1999. - Vol. 208. - pp 413–417.
149. Bathgate G.N., Taylor A.G. The qualitative and quantitative measurement of peat smoke on distillers malt // *Journal Institute of Brewing*. - 1977. - Vol. 83. - pp. 163-168.
150. Honda S. High performance liquid chromatography of mono— and oligosaccharides // *Analytical Biochemistry*. - 1984. - Vol. 140. - pp. 1-47.
151. Piggott J.R., Conner J.M., Clyne J., Paterson A. The influence of non— volatile constituents on the extraction of ethyl esters from brandies // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. - 1992. - Vol. 59. - pp. 477-482.
152. Piggott J.R., Paterson A., Conner J.M., Haackr G. Heterocyclic nitrogen compounds in whisky. In *Recent Developments in Food Science and Nutrition: Proceedings of the 7th International Flavor Conference*. Amsterdam: Elsevier. - 1993. - pp. 521-532.
153. Piggott J.R., Gonzalez-Vinas M.A., Conner J.M., Withers S.J., Paterson A. Effect of chill filtration on whisky composition and headspace. In *Flavour*

Science: Recent Developments. Cambridge: Royal Society of Chemistry. - 1996. - pp. 319-324.

154. Puech J.L., Moutounet M. Liquid chromatographic determination of scopoletin in hydroalcoholic extract of oakwood and in matured distilled alcoholic beverages // *Journal AOAC*. - 1988. - Vol. 71. - № 3. - pp 512-514.

155. MacKenzie W.M, Aylott R.I. Analytical strategies to confirm Scotch whisky authenticity. Part II: Mobile brand authentication // *The Analyst*. - 2004. – Vol. 129. - №7. - pp. 607-612.

156. Положишникова М.А Исследование общего содержания фенольных соединений с применением реактива Фолина-Чокальтеу в составе алкогольных напитков // *Товаровед продовольственных товаров*. -2010. - №5.

157. Ashok P.C., Praveen B.B., Dholakia K. Near infrared spectroscopic analysis of single malt Scotch whisky on an optofluidic chip. // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19. - №23. – pp. 22982-22992.

158. Backhaus A, Ashok P.C., Praveen B.B., Dholakia K., Seiffert U. Classifying Scotch whisky from near-infrared Raman spectra with a radial basis function network with relevance learning // *Eur. Symp. on Artificial Neural Networks*. -2012. - pp. 411–416.

159. McIntyre A.C., Bilyk M.L., Nordon A., Colquhoun G., Littlejohn D., Detection of counterfeit Scotch whisky samples using mid-infrared spectrometry with an attenuated total reflectance probe incorporating polycrystalline silver halide fibres // *Analytica Chimica Acta*. - 2011. - Vol. 690. -pp. 228–233.

160. Adam T., Duthie E., Feldmann J. Investigations into the Use of Copper and Other Metals as Indicators for the Authenticity of Scotch Whiskies // *Journal of Institute of Brewing*. -2002. – Vol. 108. - №4. – pp. 459-464.

161. Heller M., Vitali L., Oliveira M.A.L., Costa A.C.O., Micke G.A. A rapid sample screening method for authenticity control of whisky using capillary electrophoresis with online preconcentration // *The Journal of Agricultural and Food Chemistry*. - 2011. - Vol. 59. - pp. 6882–6888.

162. Tanaka H., Kitanoka T., Wariishi H., Ishihara C. Determination of total charge content of whiskey by polyelectrolyte titration: alteration of polyphenols // *Journal of Food Science*. - 2002. - Vol. 67, №8. - pp. 2881-2884.

163. Margomenou L., Birkmyre L., Piggott J.R., Paterson A. Optimisation and Validation of the “Strathclyde Simulated Mouth” for Beverage Flavour Research // *Journal of the Institute of Brewing*. -2000. - Vol. 106, - № 2. - pp. 101–106.

164. Wongchoosuk C., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Kerdcharoen T. Portable electronic nose based on carbon nanotube-SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys // *Sensors Actuators B*. - 2010. - Vol. 147. - pp. 392–399.

165. Ragazzo-Sanchez J.A., Chalier P., Chevalier D., Calderon-Santoyo M., Ghommidh C. Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC // *Sensors Actuators B*. - 2008. - Vol. 134. - pp. 43–48.

166. ГОСТ 32098-2013 Водки и водки особые, изделия ликероводочные и ликеры. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. М.: Стандартиформ, 2014. – 6 с.

167. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Изд. 2-е, испр.– Л.: Изд-во «Химия», 1972. – 400 с.
168. ГОСТ Р 55313-2012 Спирт этиловый из пищевого сырья и напитки спиртные. Метод органолептического анализа. - М.: Стандартиформ, 2014. – 18 с.
169. Мехузла Н.А. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. – М.: Пищевая промышленность. - 1993. – 319 с.
170. Перелыгин О.Н. Установление подлинности сухих виноградных вин на основе физико-химических показателей / дисс. на соиск. уч. степени к.т.н. – М.: РЭА им. Г.В. Плеханова, 2004. – 140 с.
171. Перелыгин О.Н., Семикин В.В., Положишникова М.А., Мазанов А.А. Лабораторный практикум по дисциплине «Идентификация и фальсификация продовольственных товаров». Тема «Методы идентификации. Высокоэффективная жидкостная хроматография» – М.: Изд-во Рос. экон. акад., 2003. – 26 с.
172. Положишникова М.А., Семикин В.В., Перелыгин О.Н. Лабораторный практикум по дисциплине «Идентификация и фальсификация продовольственных товаров». Тема «Методы идентификации. Идентификация виноградных вин на основе исследования цветовых характеристик». – М.: Изд-во Рос. экон. акад., 2004. – 28 с.
173. Белкин Ю.Д. Разработка информационно-аналитической системы идентификации спиртных напитков на основе комплекса физико-химических показателей / дисс. на соиск. уч. степени к.т.н. – М.: РЭУ им. Г.В. Плеханова, 2013. – 225 с.
174. Johnnie Walker Blue Label [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.johnniewalker.com/en/>.
175. Хубер, Л., Применение диодно-матричного детектирования в ВЭЖХ, М.: Мир, 1993.- с. 74-80.
176. Polster, J., Sauerwald, N., Feucht, W., Treutter, D. New methods for spectrometric peak purity analysis in chromatography // Journal of Chromatography A.- 1998. - Vol.800. - №2. - pp. 121-133.
177. Морозов С.В., Черняк Е. И. Использование методов хроматографического профилирования для анализа и идентификации низкомолекулярных органических веществ природного и антропогенного происхождения // Химия в интересах устойчивого развития. - 2011. - № 19 - с. 601-617.
178. Бобожонова Г.А. Колориметрический метод идентификации подлинности и контроля качества напитков / дисс. на соиск. уч. степени к.т.н. – М.: РЭУ им. Г.В. Плеханова, 2014. – 193 с.
179. Горбунова Е.В. Исследование антиоксидантной емкости красных вин и разработка алгоритма выявления их фальсификации: диссертация / дисс. на соиск. уч. степени к.т.н. – М.: РЭУ им. Г.В. Плеханова, 2012. – 195 с.

Приложение 1

Инструкция «Определение ключевых компонентов виски фенольного происхождения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности

В.Г. Минашкин

» 2016 г.

ИНСТРУКЦИЯ

**«Определение ключевых компонентов виски фенольного происхождения
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»**

Москва 2016

Данная инструкция разработана на кафедре товароведения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» и предназначена для использования при проведении научных исследований и экспертизы пищевой продукции в лабораториях кафедры товароведения и товарной экспертизы.

1. Сущность метода

Метод разделения сложных смесей веществ, основанный на различной адсорбционной способности компонентов фенольного происхождения по отношению к сорбенту, на разделительной хроматографической колонке и их последующим спектрофотометрическим детектированием.

2. Определение ключевых компонентов виски фенольного происхождения

2.1. Средства измерений, оборудование, реактивы, посуда

Жидкостной хроматограф для анализа органических веществ СТО-10 ASVP Shimadzu, снабженный автоматическим инжектором с петлей для ввода пробы на 50 мкл.

Насос ВЭЖХ, обеспечивающий программируемый или постоянный расход в диапазоне (0,0001-5) мл/мин с погрешностью не более $\pm 2\%$ и диапазоном по давлению (1-40) мПа, с пределом по давлению до 60 мПа.

Детектор Shimadzu SPD-20A с диапазоном длин волн 190-700 нм, точность длины волны ± 1 нм, с аналоговым выходом на самописец или интегратор и управление ПК.

Аналитическая хроматографическая колонка «HPLC EC 150/46 Nucleosil 100-5 C18». Длина 250 мм, диаметр 3,2 мм.

Сорбент: Nucleosil C18.

Элюент для разделения фенольных компонентов – раствор ацетонитрила (концентрация от 8,5 до 40%) и трифторуксусной кислоты, дегазированный.

Система дегазации: ультразвуковая ванна любой модели.

Система регистрации: программно-аппаратный комплекс «I-Solution».

Дозатор 1-канальный Ленпинет Лайт 100-1000 мкл;

Колбы мерные 1-50 мл, ГОСТ 1770-74;

Пробирки мерные 20 мл с ценой деления 0,1 см³ ГОСТ 1770-74;

Насос вакуумный;
Шприц инъекционный Hamilton 50 мкл;
Вода дистиллированная ГОСТ 6709;
Ортофосфорная кислота 85% (ЧДА) ГОСТ 6552-80;
Диэтиловый эфир (ХЧ) ГОСТ 6265;
Ацетонитрил (UV-IR-HPLC-gradient) PAI-ACS Panreac;
Трифторуксусная кислота 99,9% Panreac.

2.2. Подготовка к проведению измерений

2.2.1. Подготовка хроматографа к работе

2.2.2.1. Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации, приложенным к прибору. Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на нее.

2.2.2.2. Условия хроматографического разделения.

Разделение компонентов виски выполняют на разделительной колонке «HPLC EC 150/46 NukleoZil 100-5 C18» при скорости элюирования 1 см³/мин. Объем петлевого дозатора 50 мкл. Начальная концентрация раствора ацетонитрила 8,5%. С 5 минуты анализа равномерное увеличение концентрации раствора ацетонитрила с 8,5 до 40%.

2.3. Подготовка проб для хроматографического разделения

Подготовка проб виски для хроматографического разделения осуществляется методом жидкость/жидкостной экстракции (ЖЖЭ) для извлечения целевых компонентов. В градуированную пробирку с притертой стеклянной пробкой емкостью 20 мл помещают 2,5 мл виски, добавляют 7,5 мл дистиллированной воды, 1 мл 85%-ной фосфорной кислоты. После перемешивания смеси десятикратным переворачиванием пробирки добавляют диэтиловый эфир до получения общего объема 20 мл и экстрагируют фенольные соединения в течение 5 минут многократным переворачиванием пробирки в течение 30 секунд. Отстаивают смесь до полного расслоения фаз. Для проведения измерения отбирают 7 мл экстракта, который упаривают досуха под вакуумом.

После этого в колбу с высушенной пробой помещают 0,3 мл 20%-ого ацетонитрила.

2.4. Проведение измерений

В адаптер для крана-дозатора вставляют подготовленный шприц и нажав кнопку Fill (заполнение) переключают кран в режим заполнения петли для анализируемой пробы. Опускают капилляр в колбу с пробой и с помощью шприца отбирают около 0,5 см³ пробы. Не вынимая шприца, нажимают кнопку Inject (ввод), осуществляя таким образом ввод пробы и регистрацию анализа. Программа сбора и обработки хроматографической информации при этом записывается автоматически.

По окончании измерений хроматограммы каждой параллельной пробы записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных. Типичный хроматографический профиль ключевых компонентов виски представлен на рисунке 1.

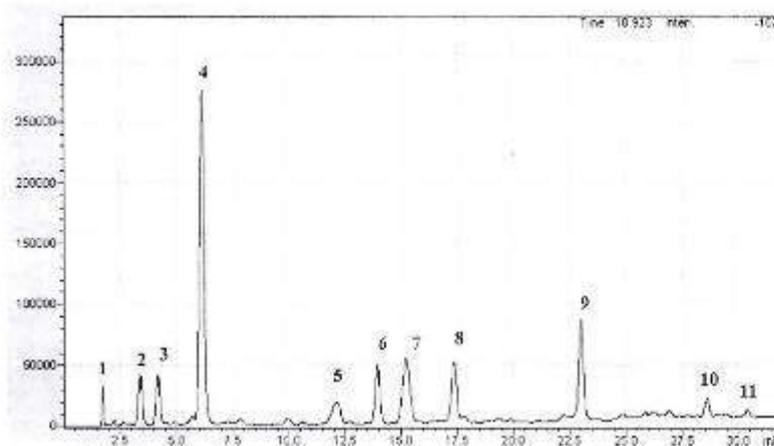


Рис. 1 Типичный хроматографический профиль фенольных компонентов виски

2.5. Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений пробы продукта и расчет концентрации ключевых компонентов виски фенольного происхождения выполняет система сбора и обработки данных хроматографа «L-Solution».

2.6. Оформление результатов измерений

За окончательный результат измерений концентрации ключевых компонентов виски фенольного происхождения принимают среднее арифметическое значение площади пика X_{cp} (мВ*с) каждого компонента,

результатов двух параллельных измерений при условии, что расхождение между ними не превышает пределов повторяемости r (%), указанных в таблице 1.

3. Контроль точности результатов измерений

Контролируют показатели повторяемости (сходимости) и суммарной погрешности результата измерений.

Контроль показателя повторяемости (сходимости) осуществляют при проведении каждого анализа. Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать предел повторяемости r , выраженный в процентах относительно среднего значения $X_{ср}$ каждого компонента.

Значения пределов повторяемости для поддиапазонов измеряемых концентраций компонентов даны в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики показателей точности определения концентрации ключевых компонентов виски фенольного происхождения

Определяемые компоненты	Диапазон измерений концентрации компонента, мВ*с	Относительное стандартное отклонение повторяемости (сходимости), S_r , %	Предел повторяемости, r , % ($p=0.95, n=2$)	Пределы допустимой относительной суммарной погрешности результата анализа, $\Delta_{0,95}$, %
- компонент 1, мВ*с; - компонент 2, мВ*с; - компонент 3, мВ*с; - компонент 3, мВ*с; - компонент 4, мВ*с; - компонент 5, мВ*с; - компонент 6, мВ*с; - компонент 7, мВ*с; - компонент 8, мВ*с; - компонент 9, мВ*с; - компонент 10, мВ*с; - компонент 11, мВ*с	От 10 до 100	8,0	22,2	22
	От 100 до 1000	7,0	19,4	20
	От 1000 до 10000	5,0	13,9	15

Разработчики:

Зав. лабораторией спектральных и хроматографических методов анализа,
к.т.н.
Ведущий специалист
Аспирант

 А.И. Гончаров
Г.Р. Сенатулин
М.В. Гарькуша

Приложение 2

Инструкция «Определение летучих компонентов виски методом газожидкостной хроматографии»

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности

В.Г. Минашкин

» 23 2016 г.

ИНСТРУКЦИЯ

**«Определение летучих компонентов виски
методом газожидкостной хроматографии»**

Москва 2016

Данная инструкция разработана на кафедре товароведения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» и предназначена для использования при проведении научных исследований и экспертизы пищевой продукции в лабораториях кафедры товароведения и товарной экспертизы.

1. Сущность метода

Метод разделения сложных смесей веществ, основанный на различной адсорбционной способности летучих компонентов виски по отношению к нелетучей фазе, на разделительной хроматографической колонке, с последующим детектированием.

2. Средства измерений, оборудование, реактивы, посуда

Хроматограф «Кристалл -2000М» с пламенно-ионизационным детектором.

Капиллярная колонка ZEBRON ZB-FFAP длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм.

Дозатор автоматический жидкостный ДАЖ-2М.

Лайнер для капиллярной колонки l=113 мм, d=5 мм.

Газ носитель: азот ОСЧ ГОСТ 9293-74.

Система регистрации: программно-аппаратный комплекс «Хроматек Аналитик 2.5».

3. Подготовка к проведению измерений

3.1. Подготовка хроматографа к работе

Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации, приложенным к прибору. Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на нее.

3.2. Условия хроматографического разделения.

Для проведения анализа программируются следующие режимы хроматографирования:

- температура испарителя 230⁰С;
- температура детектора 250⁰С;

- деление потока 1:32;
- температура колонки от 45 до 230°C (увеличение температуры с 5-ой минуты анализа на 80С/мин);
- давление газа-носителя (азота) от 70 до 100кПа (увеличение давления с 20 минуты на 20кПа/мин).

Для ввода пробы используется автосемплер, со следующими режимами ввода пробы:

- число прокачек: 7;
- число промывок: 4;
- объем пробы: 1 мкл.

3.3. Подготовка проб для хроматографического разделения

Виски вводится без пробоподготовки, в нативном виде.

4. Проведение измерений

В автосемплер устанавливается виала с образцом виски. При достижении хроматографом заданных условий анализа нажимается кнопка «Пуск». Программа сбора и обработки хроматографической информации при этом записывается автоматически.

По окончании измерений хроматограммы каждой параллельной пробы записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных.

5. Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений летучих компонентов виски и расчет их относительной концентрации выполняет система сбора и обработки данных хроматографа. Идентификация летучих компонентов виски осуществляется методом масс-спектрометрии.

6. Оформление результатов измерений

За окончательный результат измерений относительных концентраций летучих компонентов виски принимают среднее арифметическое значение $X_{ср}$ (мВ*с) каждого компонента, результатов двух параллельных измерений при условии, что расхождение между ними относительно среднего значения

не превышает предел повторяемости r (%), указанный в таблице 1.

3. Контроль точности результатов измерений

Контролируют показатели повторяемости (сходимости) и суммарной погрешности результата измерений.

Контроль показателя повторяемости (сходимости) осуществляют при проведении каждого анализа. Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать предел повторяемости r , выраженный в процентах относительно среднего значения X_{cp} каждого компонента.

Значения пределов повторяемости для поддиапазонов измеряемых концентраций компонентов даны в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики показателей точности определения относительной концентрации некоторых летучих компонентов виски

Определяемые компоненты	Диапазон измерений концентрации компонента, мВ*с	Относительное стандартное отклонение повторяемости (сходимости), S_r , %	Предел повторяемости, r , % ($p=0,95, n=2$)	Пределы допустимой относительной суммарной погрешности результата анализа, Δ_{oss} , %
Ацетальдегид, мВ*с Этилацетат, мВ*с Метанол, мВ*с Изобутанол, мВ*с 1,2-метилбутанол, мВ*с Изоамиловый спирт, мВ*с Этиллактат, мВ*с Фурфурол, мВ*с	От 10 до 100	5,0	13,9	14
Уксусная кислота, мВ*с Этиловый эфир каприновой к-ты, мВ*с Этиллаурат, мВ*с Фенилэтиловый спирт, мВ*с Виски-лактон, мВ*с Каприловая кислота, мВ*с Каприновая кислота, мВ*с 5-гидрокси-метилфурфурол, мВ*с	От 100 до 2000	4,0	11,1	10

Зав. лабораторией спектральных и хроматографических методов анализа, к.т.н.

Ведущий специалист

Аспирант



А.И. Гончаров

Г.Р. Сенатулин

М.В. Гарькуша

Приложение 3

Корреляционная матрица для физико-химических показателей, исследованных в диссертационной работе

Показатель	D, нм	Чистота h, %	Относит. яркость Y, %	Коэффициент поглощения при λ нм, е.о.п.		Интенсивность (I)	Оттенок (N)	Координаты цвета CIEL*a* b*			S	H	G	ФЧК <small>в пересчете на хлорогеновую кислоту, г/мл</small>	УФ <small>Оптическая плотность (200 нм), е.о.п.</small>	ВЭЖХ - площадь пика (мВ)									ВЭГЖХ - площадь пика (мВ)								
				420	520			L	a*	b*						1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ацетальдегид	Этилалкоголь	Изобутанол	1,2-метилбутанол	Изомовый спирт	Фенилэтиловый спирт	Общая площадь (без учета этанола)	Общая высота (без учета этанола)	
																																	26
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
D, нм	1,00	0,84	-0,69	0,85	0,81	0,86	0,03	0,62	0,92	0,66	0,65	0,25	0,66	0,56	-0,27	0,01	0,25	0,22	0,43	0,38	0,35	0,32	0,30	0,20	0,51	0,50	0,23	0,29	0,16	0,13	0,42	0,49	
Чистота h, %	0,84	1,00	-0,79	0,99	0,90	0,98	0,06	0,78	0,77	0,87	0,87	0,10	0,86	0,50	-0,31	0,09	0,20	0,19	0,31	0,31	0,23	0,19	0,17	0,10	0,50	0,46	0,18	0,15	0,04	0,07	0,18	0,27	
Относит. яркость Y, %	-0,69	-0,79	1,00	-0,81	-0,97	-0,85	0,51	0,91	-0,62	-0,65	-0,65	0,04	-0,67	-0,32	0,24	-0,17	0,03	0,14	0,20	0,16	0,13	0,11	0,08	-0,02	0,61	0,53	-0,31	0,21	0,15	-0,15	0,10	0,01	
Коэффициенты поглощения при λ нм, е.о.п.	420	0,85	0,99	-0,81	1,00	0,92	1,00	0,06	-0,80	0,80	0,86	0,08	0,85	0,52	-0,29	0,13	-0,20	-0,16	-0,30	-0,30	-0,23	-0,19	-0,18	-0,11	0,52	0,51	-0,22	0,20	0,10	0,09	0,17	0,26	
	520	0,81	0,90	-0,97	0,92	1,00	0,94	-0,34	-0,91	0,76	0,75	0,06	0,76	0,46	-0,27	0,18	0,10	-0,15	-0,25	-0,21	-0,17	-0,14	-0,12	-0,02	0,64	0,59	-0,30	0,25	0,17	0,14	0,06	0,16	
Интенсивность (I)	0,86	0,98	-0,85	1,00	0,94	1,00	-0,01	-0,83	0,80	0,85	0,85	0,08	0,85	0,52	-0,29	0,14	-0,18	-0,16	-0,30	-0,29	-0,22	-0,19	-0,17	-0,09	0,55	0,53	-0,24	0,21	0,11	0,10	0,15	0,24	
Оттенок (N)	0,03	0,06	0,51	0,06	-0,34	-0,01	1,00	0,37	0,03	0,15	0,15	-0,01	0,10	0,13	-0,04	0,09	0,18	0,00	0,08	0,13	0,11	0,10	0,12	0,18	0,30	0,14	-0,21	0,13	0,15	-0,15	0,26	0,22	
Координаты цвета CIEL*a* b*	L	0,62	-0,78	0,91	-0,80	-0,91	-0,83	1,00	0,53	0,84	0,84	0,02	0,86	-0,42	0,20	0,23	0,03	0,08	0,11	0,10	0,09	0,07	0,04	0,05	0,64	0,58	-0,39	0,27	0,21	0,20	0,00	0,09	
	a*	0,92	0,77	-0,62	0,80	0,76	0,80	0,03	-0,53	1,00	0,56	0,56	0,41	0,56	0,67	-0,20	0,09	-0,30	0,13	0,38	0,32	0,29	0,28	0,27	0,21	0,52	0,57	0,19	0,37	0,24	0,10	0,52	0,62
	b*	0,66	0,87	-0,65	0,86	0,75	0,85	0,15	0,84	0,56	1,00	1,00	0,05	1,00	0,54	-0,23	0,17	0,08	0,09	0,17	0,19	0,14	0,11	0,10	0,03	0,50	0,49	0,28	0,21	0,12	0,15	0,22	0,29
S	0,65	0,87	-0,65	0,86	0,75	0,85	0,15	0,84	0,56	1,00	1,00	0,04	1,00	0,54	-0,23	0,17	0,08	0,09	0,17	0,19	0,14	0,11	0,10	0,03	0,50	0,49	0,28	0,21	0,12	0,15	0,22	0,29	
H	0,25	0,10	0,04	0,08	0,06	0,08	-0,01	0,02	0,41	0,05	0,04	1,00	0,06	0,32	-0,02	0,16	0,20	0,15	0,17	0,14	0,11	0,11	0,12	0,15	0,05	0,03	0,09	0,28	0,09	-0,09	0,61	0,71	
G	0,66	0,86	-0,67	0,85	0,76	0,85	0,10	0,86	0,56	1,00	1,00	0,06	1,00	0,55	-0,22	0,18	0,06	0,08	0,17	0,17	0,14	0,10	0,09	0,02	0,51	0,50	0,30	0,22	0,14	0,16	0,23	0,30	
ФЧК	<small>в пересчете на хлорогеновую кислоту, г/мл</small>	0,56	0,50	-0,32	0,52	0,46	0,52	0,13	-0,42	0,67	0,54	0,32	0,55	1,00	-0,11	0,19	0,35	0,05	0,42	0,33	0,31	0,30	0,30	0,27	0,26	0,49	0,17	0,49	0,44	0,21	0,68	0,72	
УФ	<small>Оптическая плотность (200 нм), е.о.п.</small>	-0,27	-0,31	0,24	-0,29	-0,27	-0,29	-0,04	0,20	-0,20	-0,23	-0,23	-0,02	-0,22	1,00	0,21	0,16	0,17	0,26	0,31	0,06	0,02	0,01	0,14	0,03	0,13	0,08	0,11	0,24	0,54	0,00	-0,05	

Продолжение таблицы 56

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
ВЭЖХ - площадь пика (мВ)	1	-0.01	0,09	-0.17	0,13	0,18	0,14	-0.09	-0,23	0,09	0,17	0,17	-0.16	0,18	0,19	0,21	1,00	0,62	0,56	0,65	0,58	0,43	0,42	0,45	0,48	0,23	0,36	-0.17	-0.03	-0.02	-0.04	-0.05	-0.03	
	2	-0.25	-0,20	0,03	-0,20	-0,10	-0,18	-0,18	-0,03	-0,30	-0,08	-0,08	-0,20	-0,06	-0,35	0,16	0,62	1,00	0,65	0,86	0,84	0,74	0,75	0,77	0,81	0,11	0,03	-0.12	-0.26	-0.25	-0.08	-0.28	-0.28	
	3	-0.22	-0,19	0,14	-0,16	-0,15	-0,16	0,00	0,08	-0,13	-0,09	-0,09	-0,15	-0,08	-0,05	0,17	0,56	0,65	1,00	0,63	0,78	0,75	0,78	0,73	0,63	0,12	0,11	-0.11	-0.07	-0.06	0,02	0,01	0,00	
	4	-0.43	-0,31	0,20	-0,30	-0,25	-0,30	-0,08	0,11	-0,38	-0,17	-0,17	-0,17	-0,17	-0,42	0,26	0,65	0,86	0,63	1,00	0,86	0,78	0,74	0,76	0,81	0,02	-0.04	-0.11	-0.21	-0.19	-0.06	-0.28	-0.28	
	5	-0.38	-0,31	0,16	-0,30	-0,21	-0,29	-0,13	0,10	-0,32	-0,19	-0,19	-0,14	-0,17	-0,33	0,31	0,58	0,84	0,78	0,86	1,00	0,93	0,92	0,92	0,81	0,18	0,06	-0.07	-0.19	-0.14	-0.03	-0.18	-0.18	
	6	-0.35	-0,23	0,13	-0,23	-0,17	-0,22	-0,11	0,09	-0,29	-0,14	-0,14	-0,11	-0,14	-0,31	0,06	0,43	0,74	0,75	0,78	0,78	0,93	1,00	0,99	0,99	0,90	0,10	-0.03	-0.08	-0.25	-0.24	-0.16	-0.17	-0.18
	7	-0.32	-0,19	0,11	-0,19	-0,14	-0,19	-0,10	0,07	-0,28	-0,11	-0,11	-0,11	-0,10	-0,30	0,02	0,42	0,75	0,78	0,74	0,92	0,99	1,00	0,99	0,89	0,11	-0.03	-0.08	-0.26	-0.26	-0.18	-0.17	-0.18	
	8	-0.30	-0,17	0,08	-0,18	-0,12	-0,17	-0,12	0,04	-0,27	-0,10	-0,10	-0,12	-0,09	-0,30	0,01	0,45	0,77	0,73	0,76	0,92	0,99	0,99	1,00	0,91	0,11	-0.04	-0.09	-0.29	-0.28	-0.20	-0.18	-0.18	
	9	-0.20	-0,10	-0,02	-0,11	-0,02	-0,09	-0,18	-0,05	-0,21	-0,03	-0,03	-0,15	-0,02	-0,27	-0,14	0,48	0,81	0,63	0,81	0,81	0,90	0,89	0,91	1,00	0,07	-0.01	-0.07	-0.27	-0.30	-0.20	-0.21	-0.20	
ВЭГЖХ - площадь пика (мВ)	Ацетальдегид	0,51	0,50	-0,61	0,52	0,64	0,55	-0,30	-0,64	0,52	0,50	0,50	0,05	0,51	0,26	-0,03	0,23	0,11	0,12	0,02	0,18	0,10	0,11	0,11	0,07	1,00	0,81	0,62	0,54	0,49	0,35	0,16	0,23	
	Этилацетат	0,50	0,46	-0,53	0,51	0,59	0,53	-0,14	-0,58	0,57	0,49	0,49	0,03	0,50	0,49	-0,13	0,36	0,03	0,11	-0,04	0,06	-0,03	-0,03	-0,04	-0,01	0,81	1,00	0,38	0,45	0,43	0,14	0,17	0,28	
	Изобутанол	0,23	0,18	-0,31	0,22	0,30	0,24	-0,21	-0,39	0,19	0,28	0,28	0,09	0,30	0,17	-0,08	-0,17	-0,12	-0,11	-0,11	-0,07	-0,08	-0,08	-0,09	-0,07	0,62	0,38	1,00	0,85	0,81	0,66	0,26	0,22	
	1,2 метилбутанол	0,29	0,15	-0,21	0,20	0,25	0,21	-0,13	-0,27	0,37	0,21	0,21	0,28	0,22	0,49	0,11	-0,03	-0,26	-0,07	-0,21	-0,19	-0,25	-0,26	-0,29	-0,27	0,54	0,45	0,85	1,00	0,96	0,72	0,49	0,48	
	Изоамиловый спирт	0,16	0,04	-0,15	0,10	0,17	0,11	-0,15	-0,21	0,24	0,12	0,12	0,09	0,14	0,44	0,24	-0,02	-0,25	-0,06	-0,19	-0,14	-0,24	-0,26	-0,28	-0,30	0,49	0,43	0,81	0,96	1,00	0,80	0,40	0,36	
	Фенилэтиловый спирт	0,13	0,07	-0,15	0,09	0,14	0,10	-0,15	-0,20	0,10	0,15	0,15	-0,09	0,16	0,21	0,54	-0,04	-0,08	0,02	-0,06	-0,03	-0,16	-0,18	-0,20	-0,20	0,35	0,14	0,66	0,72	0,80	1,00	0,22	0,15	
	Общая площадь (без учета этанола)	0,42	0,18	0,10	0,17	0,06	0,15	0,26	0,00	0,52	0,22	0,22	0,61	0,23	0,68	0,00	-0,05	-0,28	0,01	-0,28	-0,18	-0,17	-0,17	-0,18	-0,21	0,16	0,17	0,26	0,49	0,40	0,22	1,00	0,98	
Общая высота (без учета этанола)	0,49	0,27	0,01	0,26	0,16	0,24	0,22	-0,09	0,62	0,29	0,29	0,71	0,30	0,72	-0,05	-0,03	-0,28	0,00	-0,28	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,20	0,23	0,28	0,22	0,48	0,36	0,15	0,98	1,00	