

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

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

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Положишникова Марина Александровна

Официальные оппоненты:

Абрамова Ирина Михайловна
доктор технических наук, врио заместителя
директора по научной работе ВНИИПБТ – филиал
ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»

Жирова Вера Владимировна
кандидат технических наук, профессор,
заместитель заведующий кафедрой технологии
бродильных производств и виноделия ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
технологий и управления имени К.Г. Разумовского
(ПКУ)»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский
государственный университет пищевых
производств»

Защита диссертации состоится «22» сентября 2016 г. в 15:00 на заседании
диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.196.07
при ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» по
адресу: 117997, г. Москва, Стремянный переулок, дом 36, корпус 3, аудитория 353.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-информационном библиотечном центре
имени академика Л.И. Абалкина ФГБОУ ВО «Российский экономический университет
имени Г.В. Плеханова» и на официальном сайте организации <http://ords.rea.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
д.х.н., профессор



Чалых Татьяна Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Согласно исследованиям журнала Food&Drinks, виски входит в тройку самых популярных крепких напитков, потребляемых в России. Доля виски по отношению к другим видам крепких алкогольных напитков постоянно растет. Основу импорта составляет продукция, произведенная в Соединенном Королевстве, – на ее долю приходится 80,2% всего объема закупок виски. Существенные объемы импорта принадлежат американскому и ирландскому виски – соответственно, 8,8 и 8,2%. Доли других стран–производителей виски, ввозимого в Россию, не превышают 1,4%.

Вместе с тем, согласно исследованиям РБК, в последние годы розничные продажи виски в России существенно превышают объем импорта. 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. 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» квалитетрическая фальсификация или различные способы ассортиментной фальсификации.

Производство виски — сложный и длительный процесс, который обуславливает высокую цену напитка. Средний ценовой диапазон составляет 3000-5000 руб., в некоторых случаях цена доходит до 50000-80000 руб. При ассортиментной фальсификации виски, прошедший минимальную выдержку, выдается за виски с продолжительным сроком выдержки либо купажируемый виски выдается за более ценный, солодовый. К ассортиментной фальсификации относят также подделку брендов, т. е. выпуск контрафактной продукции.

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 на основе технического регламента Таможенного Союза 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Первой процедурой подтверждения соответствия является идентификация продукции, то есть процедура отнесения её к объектам технического регулирования, в том числе путем использования аналитических методов анализа. На этом этапе должна выявляться фальсифицированная и контрафактная продукция.

При идентификации виски применяют ГОСТ Р 7190-2013 «Изделия ликероводочные. Общие технические условия. В стандарте установлены нормы для таких физико-химических показателей как содержание общего экстракта, содержание кислот в пересчете на лимонную, и крепость, которые не учитывают уникальных особенностей виски. Введенный в действие с 2014 г. ГОСТ Р 55315-2012 «Виски Российский. Общие технические условия» распространяется только на виски отечественного производства.

В этой связи, показателей, регламентируемых нормативной документацией, оказывается недостаточно для проведения надлежащей идентификации виски и предотвращения выпуска в оборот поддельной продукции.

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;
- 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 анализа;
- 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 рисунка, 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, охарактеризованы его научная новизна и практическая значимость. Также представлены положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации работы.

В **первой главе «Проблема фальсификации виски и пути ее решения»** проанализирован мировой опыт исследований в области технологии производства и контроля качества виски; описаны основные факторы, формирующие качество виски, а также поставлены задачи идентификации для каждого этапа производства, влияющего на качество конечного продукта; рассмотрены современные законы, регламентирующие качество виски в России и за рубежом; подробно рассмотрены причины фальсификации виски; изучены способы фальсификации виски и методы выявления фальсифицированной продукции; обоснована необходимость создания комплексного подхода к идентификации виски.

Во **второй главе «Объекты и методы исследований»** представлена характеристика объектов исследования. В исследовании было изучено 67 образцов виски, имеющих различный уровень качества, в том числе: 28 образцов односолодовых и солодовых виски; 38 образцов купажированных виски; 29 образцов виски, прошедших минимально установленную выдержку 3 года – для всех виски, кроме американских (2 года); 31 образец виски, прошедших выдержку 10 лет и более; 7 образцов виски с признаками фальсификации.

В работе исследовались образцы 6 регионов производства: Шотландии, Ирландии, США, Японии, Индии и России.

Схема и методы проведения диссертационного исследования приведены на рисунке 1.

В работе были использованы методы определения органолептических и физико-химических показателей, установленные действующими стандартами; усовершенствованный соискателем метод органолептического анализа, предусматривающий использование совокупности дескрипторов, систематизированных по основным идентификационным признакам; электрохимические методы определения удельной электропроводности и окислительно-восстановительного потенциала; спектрометрический метод определения общего содержания фенольных соединений (показатель Фолина-Чокальтеу); спектральные методы исследования цветовых характеристик и УФ-спектров поглощения; метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для исследования состава фенольных соединений; метод газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) для анализа летучих компонентов.

Для исследования виски электрохимическими, спектральными и хроматографическими методами в рамках работы были подобраны оптимальные режимы проведения анализов, позволяющие получать воспроизводимые и сопоставимые результаты.

Для построения классификационных функций на заключительном этапе диссертационного исследования использовали метод дискриминантного анализа.

Достоверность полученных данных обеспечена многократными измерениями с высокой воспроизводимостью результатов, а также статистической обработкой данных на ПК при помощи пакета программ MS Excel и Statistica.

Экспериментальные исследования проводились в лабораториях кафедры товароведения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

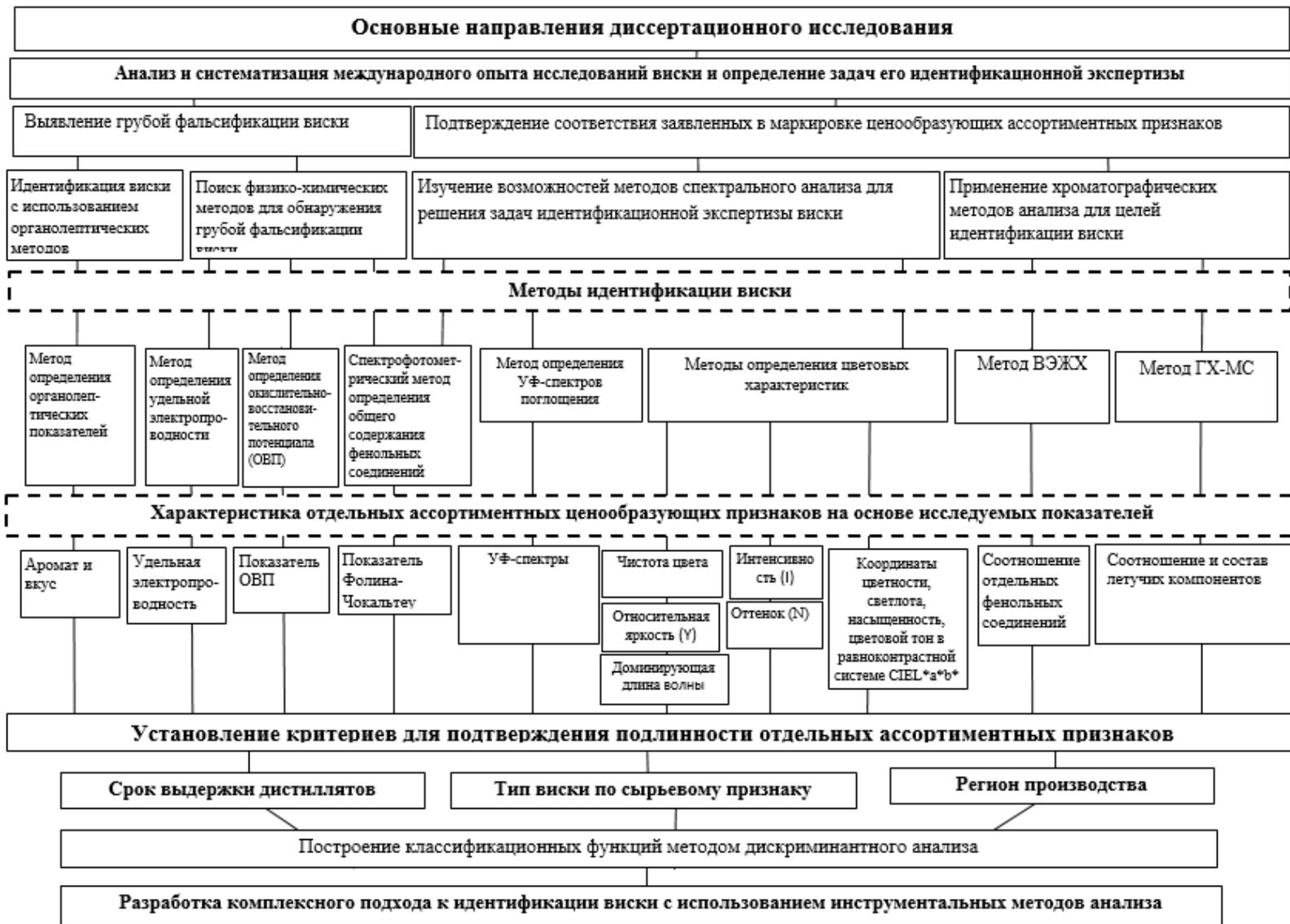


Рис. 1 Схема проведения исследований

В третьей главе «Идентификация виски с использованием стандартизированных, электрохимических и спектральных методов анализа» приведены результаты определения органолептических и стандартных физико-химических показателей, удельной электропроводности, окислительно-восстановительного потенциала, общего содержания фенольных соединений (показателя Фолина-Чокальтеу), цветовых характеристик и УФ-спектров поглощения для исследуемых образцов виски.

Анализ действительных значений стандартных органолептических и физико-химических показателей исследуемых образцов виски позволил сделать вывод об их непригодности для целей идентификации по основным ценообразующим ассортиментным признакам - сроку выдержки висковых дистиллятов, типу виски по сырьевому составу и региону производства, а также для выявления грубофальсифицированной продукции.

Для целей идентификации предложен новый экспертный подход к проведению органолептического анализа виски, предусматривающий использование унифицированных перечней дескрипторов вкуса и аромата, учитывающих особенности проявления отдельных ассортиментных признаков (рисунок 2).

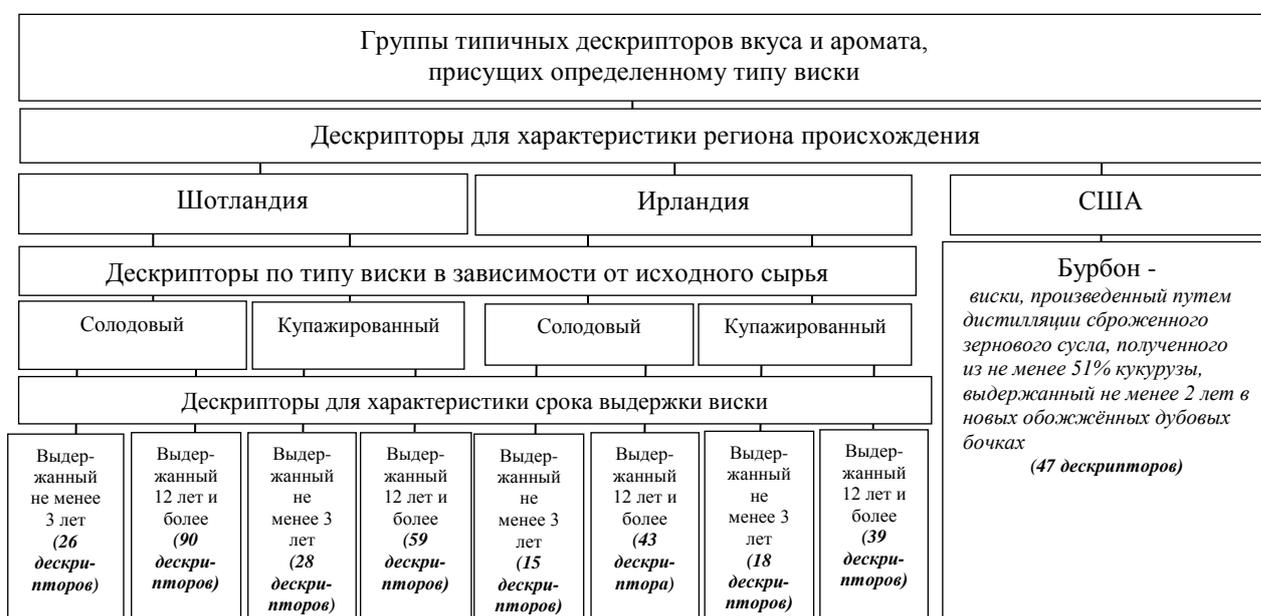


Рис. 2 Группы дескрипторов вкуса и аромата виски, предложенные для проведения органолептического анализа по основным ценообразующим ассортиментным признакам

Анализ значений удельной электропроводности и окислительно-восстановительного потенциала виски показал, что электрохимические методы достаточно эффективны для выявления грубофальсифицированных образцов. Их главными преимуществами являются отсутствие необходимости проведения пробоподготовки, простота и экспрессность определения показателей, невысокая стоимость серийных анализов, хорошая воспроизводимость результатов при повторных и параллельных испытаниях.

Разница в значениях удельной электропроводности и окислительно-восстановительного потенциала подлинных и фальсифицированных образцов виски наглядно продемонстрирована на рисунках 3 и 4 соответственно.

Так, значения удельной электропроводности для подлинных образцов виски находятся в диапазоне от 22 до 48 мкСм/см, для фальсифицированных - от 116 до 354 мкСм/см; значения ОВП для подлинных образцов виски - от 230 до 306 мВ и для фальсифицированных – от 45 до 95 мВ.

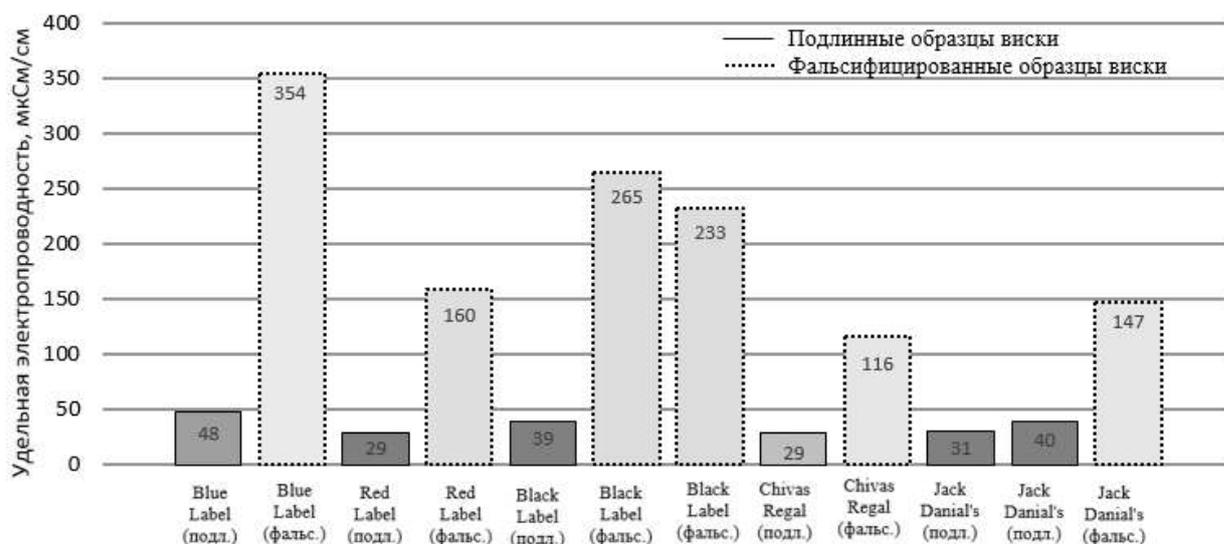


Рис. 3 Гистограмма значений удельной электропроводности для подлинных и фальсифицированных образцов виски одинаковых торговых марок

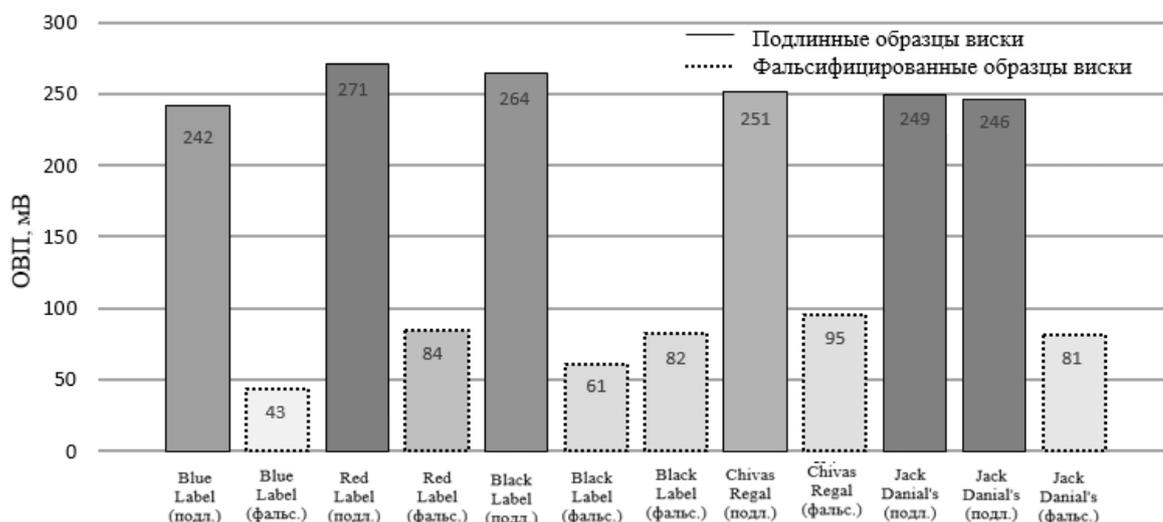


Рис. 4 Гистограмма значений ОВП для подлинных и фальсифицированных образцов виски одинаковых торговых марок

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

В образцах виски, произведенных в США, общее содержание фенольных соединений существенно выше, чем в шотландских и ирландских, и составляет от 4,06 до 10,11 г/дм³. В образцах грубофальсифицированного виски содержание фенольных соединений меньше 1 г/дм³.

Показатель Фолина-Чокальтеу позволяет также сделать предположение о реальном «возрасте» основной части висковых дистиллятов, входящих в состав виски, в то время как на этикетке указывают минимальный срок выдержки дистиллятов, т. е. «возраст» самого «молодого» компонента, который не всегда является преобладающим в составе.

Для этих целей были рассчитаны средние значения общего содержания фенольных веществ для виски одинакового срока выдержки по данным маркировки и построена зависимость, представленная на рисунке 5.

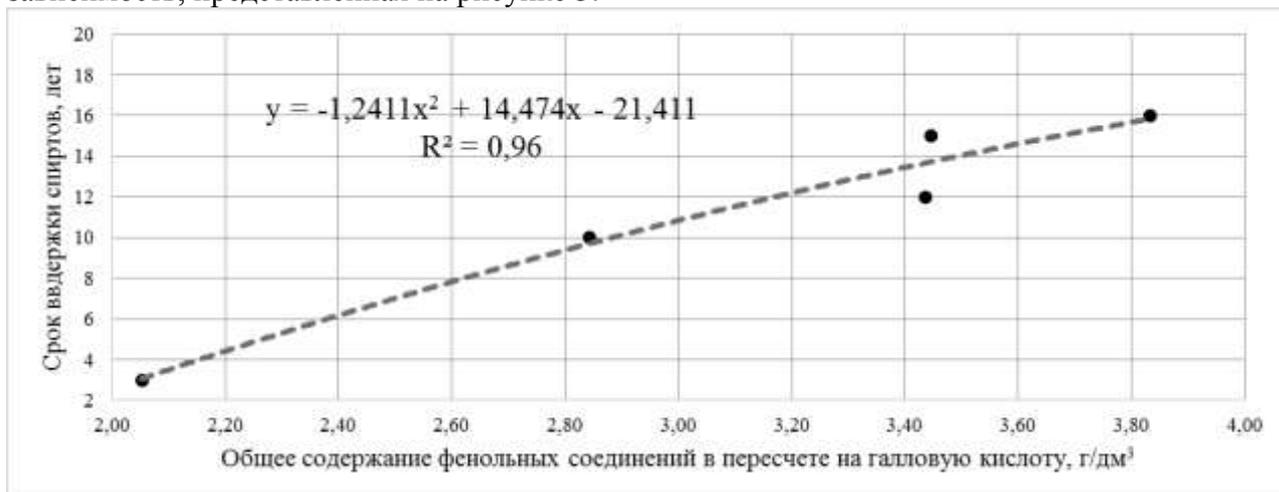


Рис. 5 Зависимость средних значений общего содержания фенольных соединений от срока выдержки висковых дистиллятов шотландского и ирландского виски

Спектральные методы исследования цветовых характеристик позволили получить показатели, имеющие взаимосвязь с отдельными ассортиментными признаками виски.

Для шотландского и ирландского виски прослеживается зависимость показателя «доминирующая длина волны» со сроком выдержки висковых дистиллятов. Так, для шотландского и ирландского виски, выдержанного от 3 до 10 лет, доминирующая длина волны находится в диапазоне от 572 до 574 нм, для выдержанного более 10 лет - от 574 до 576 нм. Виски, произведенные в США, имеют самые высокие значения доминирующей длины волны из всех исследованных образцов - от 576 до 578 нм.

Интенсивность окраски (I) находится в зависимости от региона производства виски. Так, для виски, произведенного в Ирландии, характерна самая низкая интенсивность цвета (0,33-0,70); для виски, произведённого в Шотландии, - средняя интенсивность (0,7 – 1,17); для американских виски - высокая интенсивность (0,83-1,32).

Значения цветовых характеристик шотландских и ирландских виски в равноконтрастной системе CIEL*a*b* имеют выраженную зависимость от срока выдержки. В таблице 1 представлены диапазоны варьирования значений цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b* для виски, прошедших минимальную выдержку, и виски, выдержанных 10 лет и более.

Таблица 1 Диапазоны варьирования значений цветовых характеристик в равноконтрастной системе CIEL*a*b* для шотландских и ирландских виски.

Признаки 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.

Ярче всего проявляется зависимость срока выдержки висковых дистиллятов от светлоты L^* для шотландских и ирландских виски. Показатель светлоты L^* дает возможность установить реальный возраст выдержки дистиллятов, входящих в состав виски. Для этого были рассчитаны средние значения показателя светлоты L^* для образцов виски с одинаковым сроком выдержки по данным маркировки, и построена зависимость, представленная на рисунке 6.

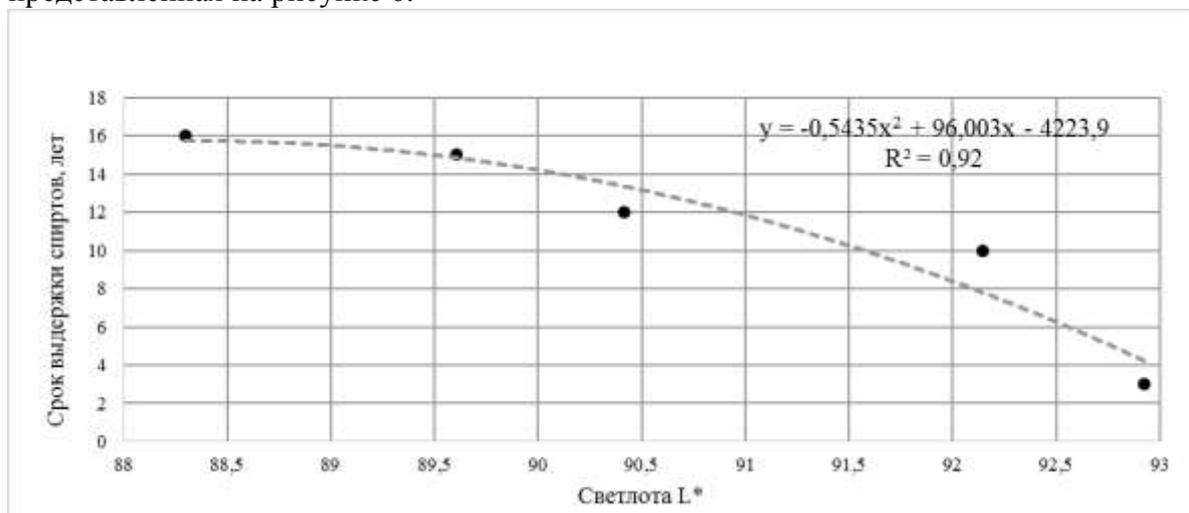


Рис. 6 Зависимость средних значений показателя светлоты L^* от срока выдержки шотландских и ирландских виски

Фальсифицированные образцы виски не были выявлены методом определения цветовых характеристик. В этой связи для предупреждения ошибочных результатов идентификации на первом этапе необходимо использовать методы определения удельной электропроводности, ОВП, общего содержания фенольных соединений, позволяющие исключить из исследования виски, имеющие признаки грубой подделки.

Анализ УФ-спектров виски показал, что прослеживается ряд функциональных особенностей, присущих подлинным образцам. Характерная форма УФ-спектров виски представлена на рисунке 7. 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] нм. Самым информативным для виски является абсолютный максимум в точке 200 нм. Для целей идентификации были проанализированы значения оптической плотности на данной длине волны.

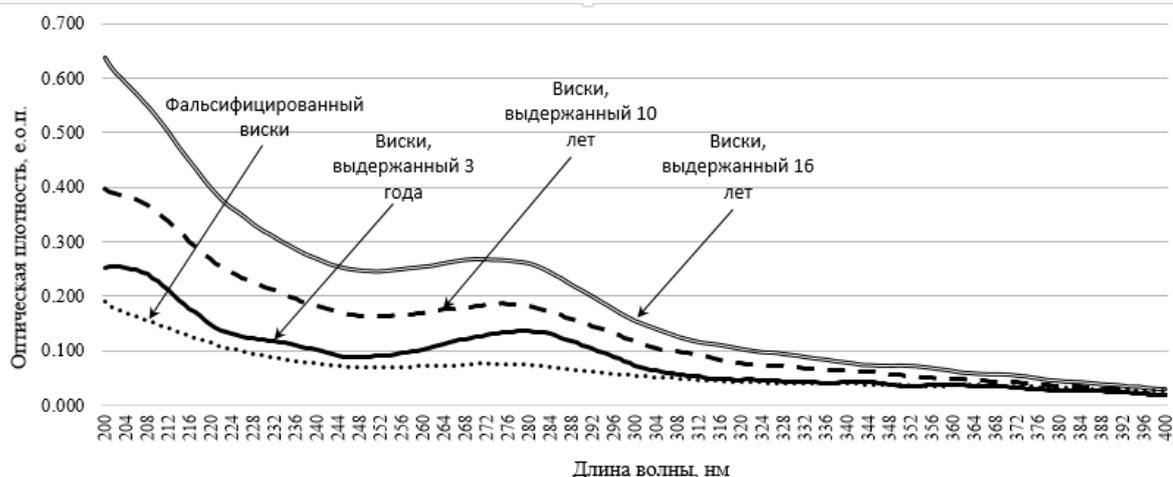


Рис. 7 Типичный вид УФ-спектров для виски с различными сроками выдержки висковых дистиллятов и фальсифицированных образцов.

Для виски, прошедших выдержку до 12 лет (за исключением виски, произведенного в США), значение абсолютного максимума лежит в диапазоне 0,205-0,442 е.о.п., для виски, выдержанных более 12 лет и/или произведенных в США, – 0,453-0,768 е.о.п. Полученные результаты могут быть использованы для целей идентификации виски по сроку выдержки висковых дистиллятов, а также для идентификации виски, произведенных в США. Кроме того, метод УФ-спектрометрии позволил обнаружить фальсифицированные образцы виски. Абсолютный максимум большинства из них имеет значение менее 0,180 е.о.п.

В четвертой главе «Идентификация виски на основе хроматографических методов анализа» представлены результаты исследования виски методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Методом ВЭЖХ получены хроматографические профили фенольных соединений для исследуемых образцов виски и рассчитаны площади пиков, обнаруженных на хроматограммах большинства образцов. В качестве метода пробоподготовки выбрана жидкость-жидкостная экстракция диэтиловым эфиром. Хроматографическое разделение проводили с использованием колонки HPLC EC 150/46 Nukleozil 100-5 C18, в градиенте концентрации ацетонитрила от 8 до 40% и скоростью элюирования 1 мл/мин.

Типичный хроматографический профиль фенольных соединений виски при указанных режимах разделения представлен на рисунке 8.

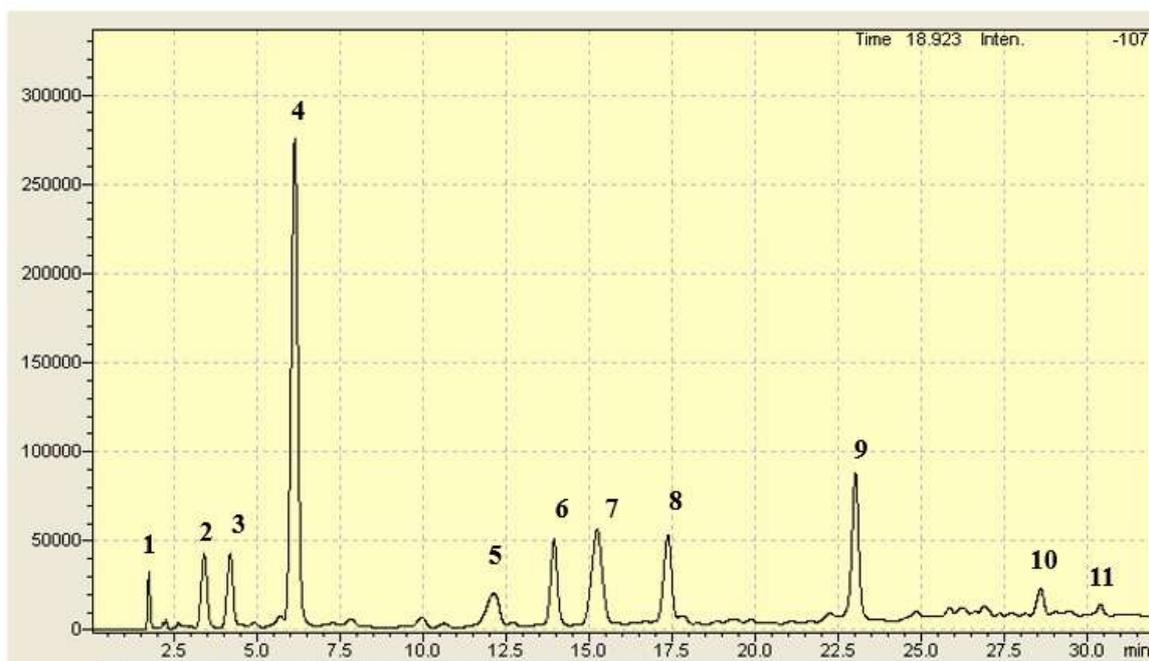


Рис. 8 Типичный хроматографический профиль фенольных соединений виски, полученный методом ВЭЖХ

Обработка и обобщение результатов хроматографического анализа позволили установить, что соотношение площадей и высот пиков №3 и №4 со временами удержания 4,1 и 6,1 мин, соответственно, наглядно демонстрируют различия между «солодовым» и «купажированным» виски (рисунок 9).

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 типа виски по сырьевому происхождению висковых дистиллятов - важному ценообразующему фактору.

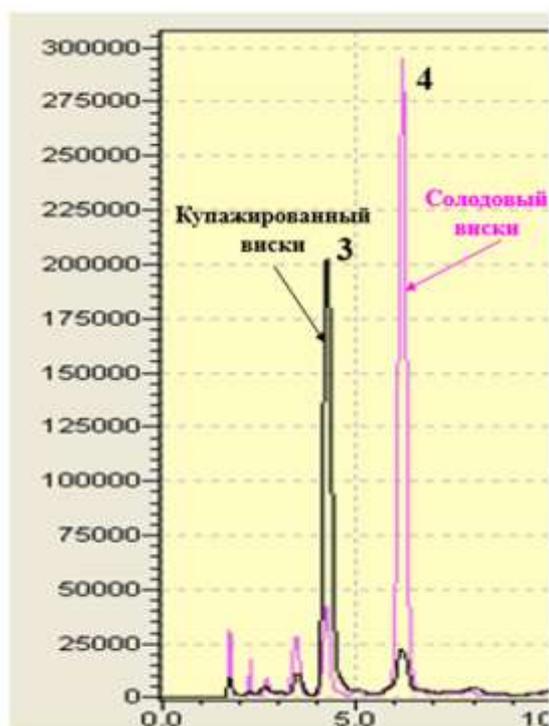


Рис. 9 Типичные фрагменты хроматографических профилей фенольных соединений солодового и купажированного виски до 10 минуты анализа

Для целей идентификации применим и другой участок хроматограммы – от 13 до 18 минуты анализа. Три пика, разделяющиеся на данном участке, №6, №7 и №8 имеют хорошо прослеживаемую зависимость интенсивности площади от продолжительности выдержки висковых дистиллятов (рис. 10).

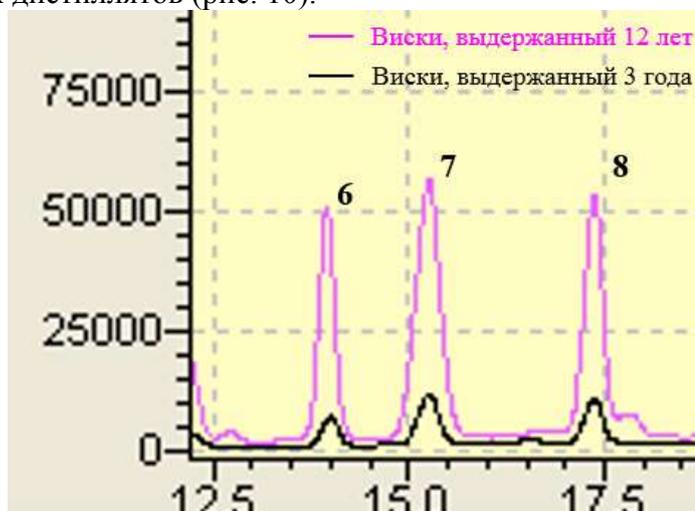


Рис. 10 Типичные фрагменты хроматографических профилей виски с минимально установленным сроком выдержки (3 года) и виски, выдержанного 12 лет, от 13 до 18 мин анализа

Обобщение данных по шотландскому виски позволило установить диапазоны варьирования суммы площадей пиков №6, №7, №8 в зависимости от срока выдержки висковых дистиллятов:

- от 200 до 1000 мВ*с – у виски с выдержкой от 3 до 10 лет;
- от 1000 до 7000 мВ*с – у виски с выдержкой более 12 лет.

Также обнаружено, что у фальсифицированных образцов виски отсутствуют пики на исследуемом отрезке хроматограммы.

В качестве методического подхода, обеспечивающего надежность и экономичность идентификации целевых компонентов, был предложен анализ спектральных отношений. Для этих целей были выбраны наиболее информативные по интенсивности поглощения длины волн: 210 и 280 нм. Спектральное отношение $S_{210/280}$ является устойчивой характеристикой, независящей от концентрации вещества в растворе, что позволяет ее использовать в качестве критерия идентификации конкретного компонента.

Наглядно разница в спектрах на указанных длинах волн для пиков целевых компонентов представлена на рисунке 11.

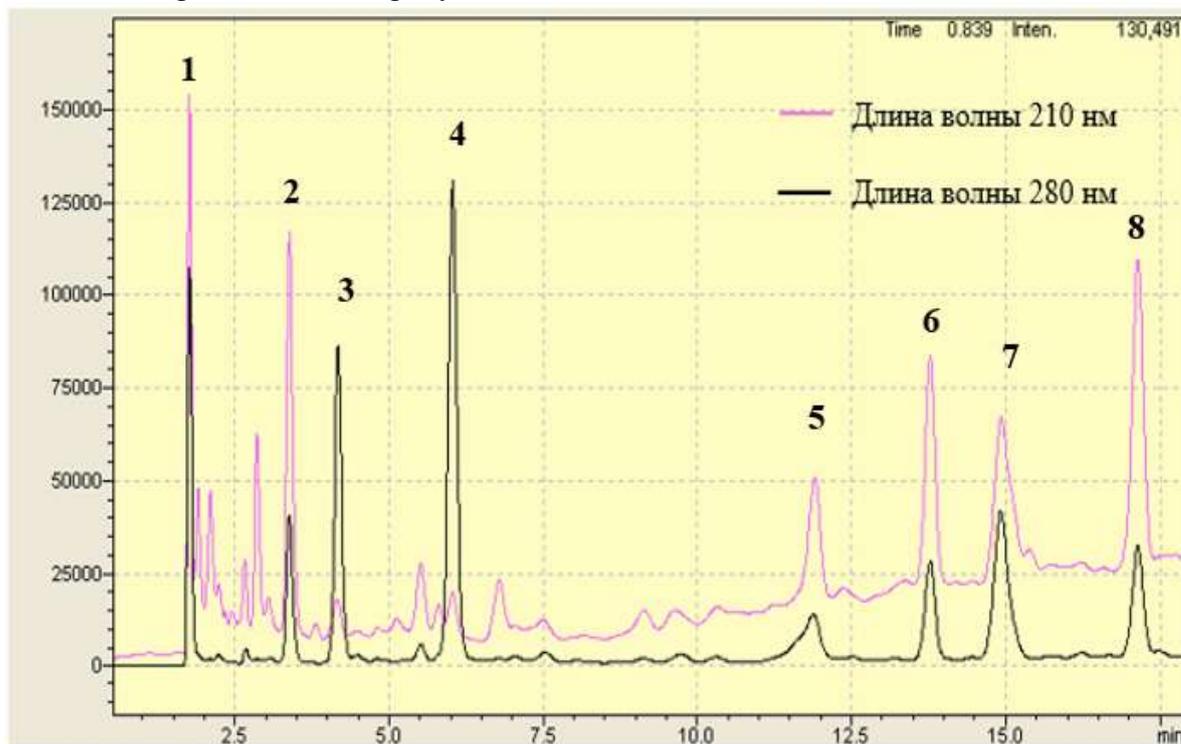


Рис. 11 Хроматограммы виски, полученные на длинах волн 210 и 280 нм

Спектральные отношения площадей пиков на длинах волн 210 и 280 нм представлены в таблице 2.

Таблица 2 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

Методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) исследован вклад отдельных летучих компонентов в решение задач ассортиментной идентификации виски. Получены типичные хроматографические профили летучих компонентов для образцов виски, отличающихся регионом происхождения, продолжительностью выдержки и составом дистиллятов по сырьевому признаку.

Для проведения исследования использовали: хроматограф «Кристалл -2000М», ПИД, капиллярную колонку ZEBRON ZB-FFAP (l 30 м, d 0,32 мм, h 0,25 мкм). Экспериментальным путем были подобраны оптимальные режимы для разделения компонентов: t испарителя 230°C ; t детектора 250°C ; деление потока 1:32; t колонки от 45 до 230°C (увеличение t с 5- ой минуты анализа на $8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$); давление газа-носителя (азота) от 70 до 100кПа (увеличение давления с 20 минуты на 20кПа/мин). Образцы виски вводили с помощью автосемплера в нативном виде. Объем пробы 1 мкл.

Хроматографические профили виски всех образцов на 1-8 минутах анализа содержат одинаковое количество пиков. 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, связанные, прежде всего, с подготовкой сырья, количеством перегонок, типом бочек, используемых для выдержки висковых дистиллятов.

В изученных образцах было обнаружено 63 индивидуальных вещества, характерных для виски. Наличие в составе виски дистиллята, полученного на основе солода, хорошо обнаруживается по содержанию фенилэтилового спирта: в солодовых виски его концентрация в 2,5 раза выше, чем в купажируемых. Для ирландских виски характерно пониженное содержание фенилэтилового спирта, чем для шотландских. В таблице 3 представлены диапазоны варьирования площади пика (в мВ*с) фенилэтилового спирта в различных образцах шотландского и ирландского виски.

Таблица 3 Сравнительная количественная характеристика содержания фенилэтилового спирта в различных образцах виски

Страна происхождения виски	Диапазоны 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

При увеличении продолжительности выдержки висковых дистиллятов в шотландских и ирландских виски повышается концентрация этилацетата, 1,2-метилбутанола, изоамилового спирта, этилового эфира каприновой кислоты и уксусной кислоты (таблица 4).

Таблица 4 Диапазоны варьирования количественных характеристик 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 с выдержкой 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

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

Состав летучих компонентов виски зависит также от региональных особенностей технологии. Так, концентрации ацетальдегида, этилацетата, метанола и изоамилового спирта в американских образцах виски гораздо выше, чем в шотландских. Самым низким содержанием указанных компонентов отличаются ирландские виски. В американских виски не обнаружены этиллактат, каприловая и каприновая кислоты

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

Таким образом, метод ГХ-МС позволяет идентифицировать виски сразу по нескольким ассортиментным признакам - составу дистиллятов, сроку выдержки, региону производства, а также выявить грубофальсифицированную продукцию.

Экспериментальные данные, полученные в работе, позволяют оценить преимущества и недостатки отдельных физико-химических методов, а также эффективность их использования для решения задач идентификации виски. Сравнительная характеристика методов, использованных для идентификации виски в 3 и 4 главах, представлена в таблице 5.

Обобщение результатов экспериментального исследования позволило сформулировать рекомендации по совершенствованию национальных технических требований к виски с целью предупреждения его фальсификации. В качестве показателей идентификации, определение которых необходимо при подозрении грубой фальсификации виски, целесообразно использовать:

- удельную 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 эффективно и достаточно точно выявлять грубофальсифицированную продукцию.

В пятой главе «Разработка комплексного подхода к идентификации виски с использованием инструментальных и статистических методов анализа» с целью обоснования комплекса физико-химических показателей, совместное использование которых позволяет повысить надежность результатов определения идентификационных признаков виски, применен метод дискриминантного анализа. Схема проведения исследования на данном этапе работы представлена на рисунке 12. На основе совокупности исследованных показателей была построена матрица парных коэффициентов корреляции и выбраны показатели, имеющие существенную корреляционную связь с основными ассортиментными признаками виски. Выбранные показатели легли в основу дискриминантного анализа.

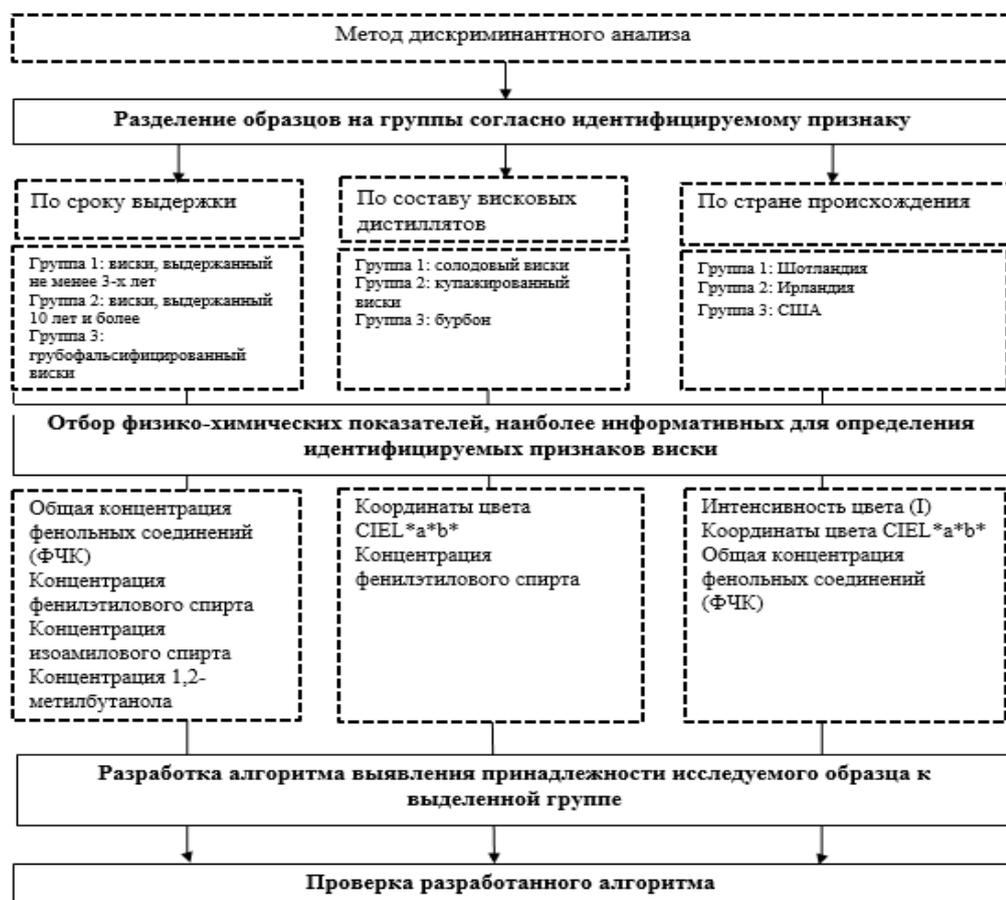


Рис. 12 Схема исследования виски с применением метода дискриминантного анализа

Таблица 5 Сравнительная характеристика эффективности использованных физико-химических методов для целей идентификации 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.	Спектрофотометрический метод определения общего содержания фенольных соединений	Общее содержание фенольных соединений в пересчете на галловую кислоту (показатель Фолина-Чокальтеу)	Грубая фальсификация	100	1) не требует дорогостоящего оборудования 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 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
			Регион производства	71		
		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);	Срок выдержки	79		
Желтизна (G).	Срок выдержки	71				
5.	УФ-спектрометрия	Спектры поглощения, 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 в качестве метода «отпечатков пальцев»	необходимость накопления статистической базы данных для повышения надежности критериев идентификации
			Грубая фальсификация	100		

1	2	3	4	5	6	7
6	Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)	Площадь пика: Соотношение пиков на 4 и 6 минутах	Тип виски по сырьевому признаку	98	возможность разделить сложную смесь на индивидуальные компоненты и оценить вклад каждого компонента в результаты идентификации	1) необходимость пробоподготовки 2) высокая стоимость анализа 3) большая продолжительность анализа 4) особые требования к квалификации персонала
		Сумма трех пиков (13,15, 17 мин)	Срок выдержки	76		
7	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 и оценить вклад каждого компонента в результаты идентификации 2) отсутствие пробоподготовки	1) высокая стоимость анализа 2) большая продолжительность анализа 3) особые требования к квалификации персонала
		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		

Дискриминантный анализ для целей идентификации виски по сроку выдержки висковых дистиллятов проводили по показателям:

- общая концентрация фенольных соединений (FCK);
- концентрация фенолэтилового спирта (F);
- концентрация изоамилового спирта (IZ);
- концентрация 1,2-метилбутанола.

Наглядно распределение образцов виски по сроку выдержки висковых дистиллятов на три группы в пространстве двух дискриминантных осей представлено на рисунке 13.

Общая оценка качества классификации образцов виски по сроку выдержки дистиллятов на основе выбранных показателей равна 87,5%.

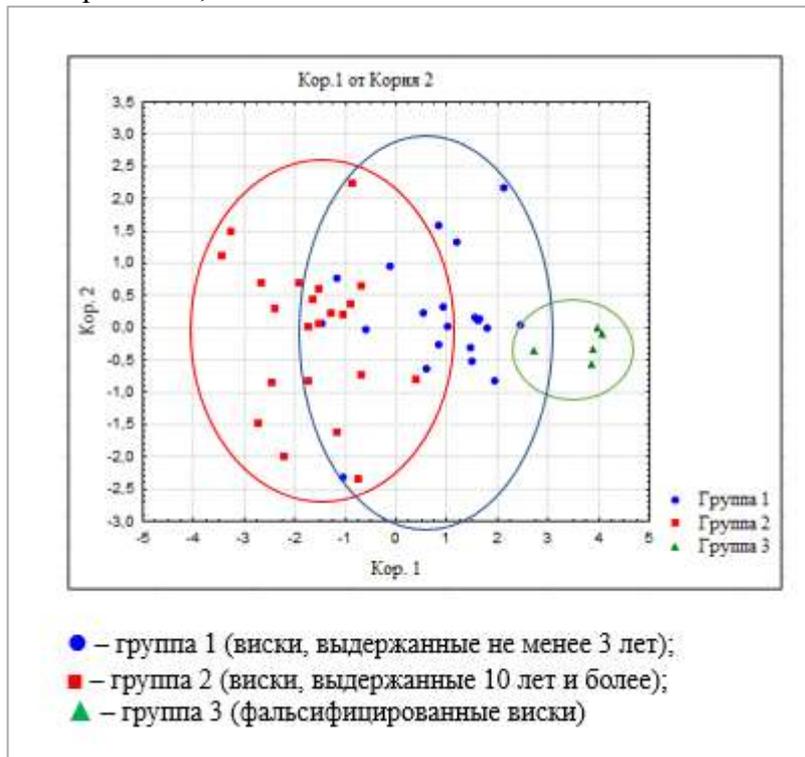


Рис. 13 Расположение точек, соответствующих образцам виски разных групп по продолжительности выдержки и фальсифицированных, в координатах двух дискриминантных функций

Для принятия экспертного решения о принадлежности конкретного образца виски к одной из выбранных групп проводился расчет коэффициентов принадлежности на основе классификационной функции:

$$h_k = b_{k0} + b_{k1} * FCK + b_{k2} * M + b_{k3} * IZ + b_{k4} * F, \quad (1)$$

где 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.

Для определения, к какой из групп по сроку выдержки висковых дистиллятов относится образец виски, использовали уравнения, в которых коэффициенты дискриминантной функции выбирали таким образом, чтобы центры (средние значения) различных групп как можно больше отличались друг от друга:

группа 1 (виски, выдержанные не менее 3 лет):

$$h_1 = -5,76563 + 5,43684 * FCK + 0,0237 * M - 0,01007 * IZ + 0,00282 * F; \quad (2)$$

группа 2 (виски, выдержанные 10 лет и более):

$$h_2 = -16,4609 + 9,8669 * FCK + 0,0551 * M - 0,0248 * IZ + 0,0218 * F; \quad (3)$$

группа 3 (грубофальсифицированные виски):

$$h_3 = -2,36224 + 0,2314 * FCK + 0,00384 * M - 0,00009 * IZ - 0,00245 * F. \quad (4)$$

Для определения принадлежности нового образца к одной из групп необходимо подставить значения физико-химических показателей в уравнения (2-4). После решения уравнений, функция группы (h_1, h_2, h_3), имеющая наибольшее значение, определяет группу, к которой принадлежит образец.

Дискриминантный анализ для идентификации типа виски в зависимости от состава сырья проводили по показателям:

- концентрация фенилэтилового спирта (F);
- светлота L^* ;
- координата цветности a^* ;
- координата цветности b^* .

Распределение образцов виски по составу сырья в пространстве двух дискриминантных осей представлено на рисунке 14.

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

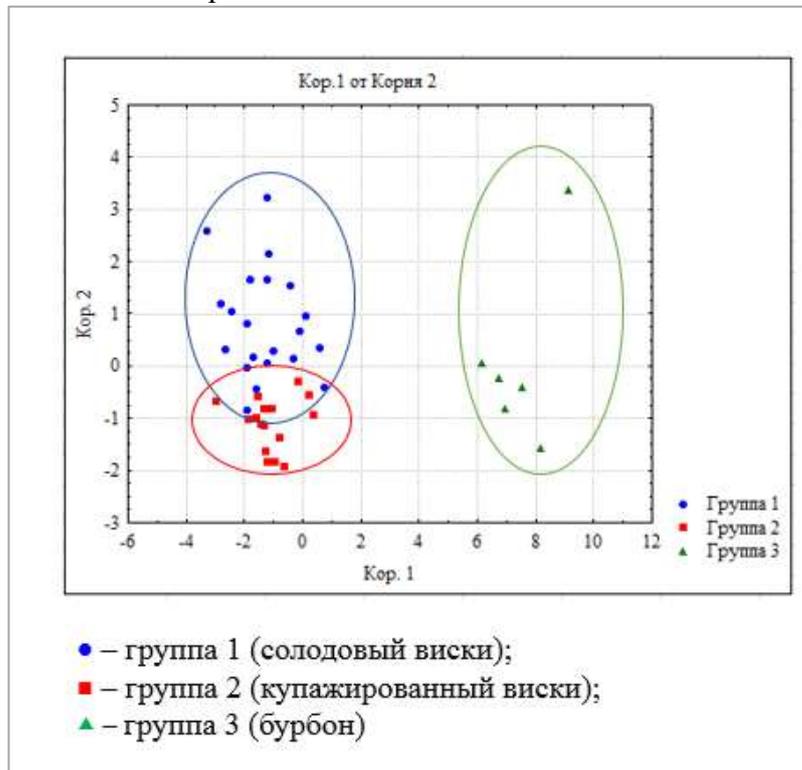


Рис. 14 Расположение точек, соответствующих образцам виски разных групп по составу сырья, в координатах двух дискриминантных функций

Для определения к какой из групп по составу дистиллятов относится образец виски были получены следующие уравнения:

группа 1 (солодовый виски):

$$h_1 = -11228,071 + 235,565434*(L^*) + 199,096766*(a^*) + 41,3099976*(b^*) - 0,5144333*F \quad (5)$$

группа 2 (купажированный виски):

$$h_2 = -11315,859 + 236,421258*(L^*) + 198,804743*(a^*) + 41,5882982*(b^*) - 0,5540871*F \quad (6)$$

группа 3 (бурбон):

$$h_3 = -12498,832 + 248,761156*(L^*) + 214,870526*(a^*) + 43,2904661*(b^*) - 0,5532145*F \quad (7),$$

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

Дискриминантный анализ для целей идентификации региона происхождения виски проводили по показателям:

- интенсивность цвета (I);
- светлота L^* ;
- координата цветности a^* ;
- координата цветности b^* ;
- общая концентрация фенольных соединений (FCK).

Распределение образцов виски по региону производства в пространстве двух дискриминантных осей представлено на рисунке 15. Общая оценка качества классификации образцов виски по этому признаку равна 87,5%.

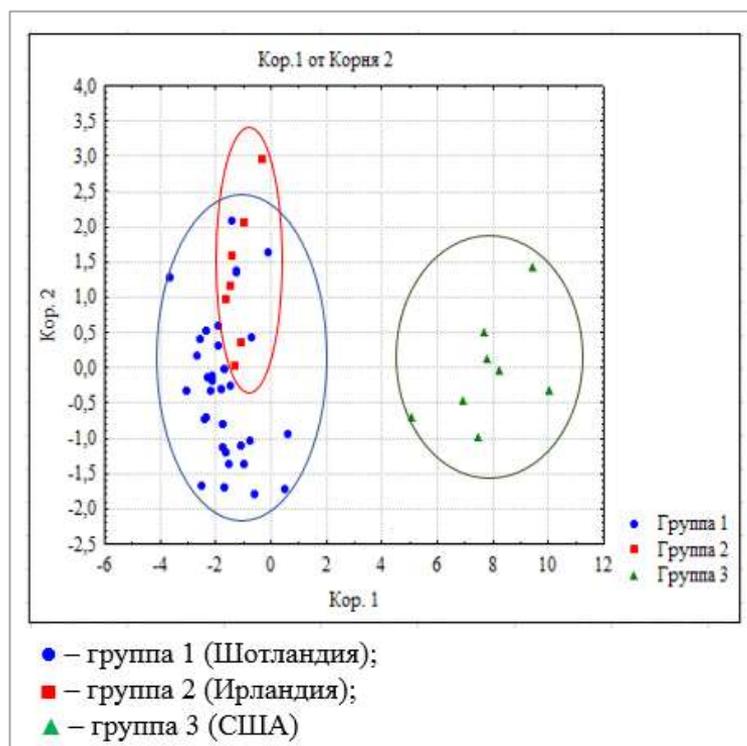


Рис. 15 Расположение точек, соответствующих образцам виски разных регионов производства, в координатах двух дискриминантных функций

Для определения к какой из групп по региону производства относится образец виски были получены следующие уравнения:

группа 1 (Шотландия):

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

группа 2 (Ирландия):

$$h_2 = -10890,6 - 10,4209 * I + 221,9219 * (L^*) + 126,6727 * (a^*) + 39,31506 * (b^*) + 104,3227 * FCK \quad (11),$$

группа 3 (США):

$$h_3 = -12059,7 - 9,54231 * I + 233,5977 * (L^*) + 137,5929 * (a^*) + 41,13114 * (b^*) + 111,9233 * FCK \quad (12),$$

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

Метод дискриминантного анализа позволил определить комплексы физико-химических показателей для обеспечения надежности результатов идентификационной экспертизы по отдельным ассортиментным признакам виски. Построенные классификационные функции для определения этих признаков закладывают основы экспертной системы, позволяющей эффективно решать задачи установления подлинности напитка и выявления его фальсификации.

Рассчитанные функции позволили перейти к заключительному этапу разработки комплексного подхода к идентификации виски, предусматривающего определенный алгоритм действий. Его схема представлена на рисунке 16 (а, б).



Рис 16а Алгоритм идентификации виски



Рис 166 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 фальсифицированной 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.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Гарькуша М.В, Положишникова М.А. Идентификационная характеристика крымских сухих натуральных вин на основе винограда Каберне Совиньон // М.: «Панорама», «Товаровед продовольственных товаров», №6, 2011.
2. Гарькуша М.В, Положишникова М.А. Обзор современных методов идентификации виски // М.: «Панорама», «Товаровед продовольственных товаров» № 10, 2013.
3. Гарькуша М.В, Положишникова М.А. Роль ароматических компонентов виски в решении задач идентификационной экспертизы // М.: «Панорама», «Товаровед продовольственных товаров», №1, 2015.

Публикации в других изданиях и материалах конференций:

1. Гарькуша М.В. Комплексный подход к идентификации и объективной оценке качества крымских сухих натуральных вин на основе винограда Каберне Совиньон // «Шаг в науку-2011: материалы третьей межвузовской научно-практической конференции студентов» - Москва, ФГБОУ ВПО «РЭУ им. Г. В. Плеханова», 2011, 72 с.
2. Гарькуша М.В, Положишникова М.А. Поиск показателей для идентификации крымских сухих натуральных вин на основе винограда Каберне-Совиньон // М.: Издательский комплекс МГУПП, Сп докл. IV международной межведомственной научно-практической конференции «Товаровед 2011», с. 191-196.
3. Гарькуша М.В, Положишникова М.А. Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации виски на основе определения качественного и количественного состава фенольных соединений // М.: «Франтера», Сборник докладов V межведомственной научно-практической конференции «Товароведение и вопросы длительного хранения продовольственных товаров», 2013,-174 с.
4. Гарькуша М.В, Положишникова М.А. Актуальные задачи ассортиментной идентификации шотландского виски // Сборник докладов Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы товароведения и безопасности товаров», г. Коломна, ГАОУ ВПО «Московский государственный областной социально-гуманитарный институт», 2013, - 220 с.
5. Гарькуша М.В. Использование современных инструментальных методов анализа для выявления контрафактного виски // Труды XIV Ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика», Москва, РУДН, 2014, 295 с.
6. Гарькуша М.В. Актуальные задачи ассортиментной идентификации американского виски // Сборник материалов IV всероссийской научно-практической конференции «Повышение качества и безопасности пищевых продуктов», г. Махачкала, Изд-во ДГТУ, 2014, 223 с.