

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

УДК 543.08+511.33

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТАБЛИЦЫ СОПРЯЖЕННОСТИ И АНАЛИЗА СООТВЕТСТВИЙ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВИН В НОМИНАЛЬНОЙ ШКАЛЕ¹

© А. А. Халафян², Ю. Ф. Якуба³, З. А. Темердашев²

Статья поступила 22 сентября 2015 г.

Рассмотрены различные подходы к оценке качества вин в номинальной шкале (высокое, среднее, низкое, фальсификат): по содержанию в них летучих веществ и результатам дегустационных испытаний вин. При помощи двумерного частотного анализа — таблиц сопряженности (кресстабуляции) — показана сильная взаимосвязь между двумя способами разделения вин на группы — по значению дегустационных оценок и концентрации летучих веществ, исследована структура взаимосвязи. Посредством метода анализа соответствий наибольшее сходство выявлено между классификациями образцов вин высокого качества, фальсификатов; несколько меньшее — для вин низкого качества и незначительное — для вин среднего качества.

Ключевые слова: оценка качества вин; номинальная шкала; двумерный частотный анализ; таблицы сопряженности; крестstabуляция.

Сложность установления взаимосвязи компонентного состава вин с качеством продукции обуславливает трудности при определении интегральной характеристики вин, сравнимой с оценкой дегустатора. С другой стороны, органолептические свойства вин формируются за счет взаимодействия ароматических и вкусовых характеристик, причем ароматические создают по большей части летучие соединения, а вкусовые компоненты оказывают влияние на содержание летучих веществ в паровой фазе, их распределение и соотношение, что свидетельствует о неразрывности процесса дегустации [1 – 3].

В предыдущей нашей работе [4] методами математической статистики было установлено наличие взаимосвязей между дегустационной оценкой и содержанием летучих компонентов, построено адекватное линейное статистически значимое уравнение регрессии, при помощи которого можно предсказать дегустационные оценки для вин высокого, среднего и низкого качества. Предложены два способа классификации вин — по значению дегустационной оценки и содержанию летучих веществ.

Цель настоящей работы — изучение взаимосвязи между вышеуказанными видами классификации и исследование ее структуры при помощи двумерного частотного анализа — таблиц сопряженности (кресстабуляции), выявление соответствия между одноименными группами вин, полученными при классификации указанными способами.

Объектами исследования были образцы натуральных сухих красных и белых виноградных вин российского производства, полученных из европейских (Каберне, Мерло, Алиготе, Рислинг, Саперави и т.д.) и гибридных сортов винограда (Бианка, Виорика, Молдова, Первениц Магарача и т.д.). Анализировали натуральные красные и белые вина промышленных производителей «Мысхако», «Номерной резерв» Фанагории, «Кубаньвино», «ЮВК», «Вилла Виктория», «Шато Тамань», «Шато ля гранд Восток», произведенные в 2010 – 2013 гг. (содержание спирта — 9 – 13 % об., кислотность — 4 – 7 г/дм³), купажные, изготовленные в экспериментальных условиях вина, а также фальсификаты.

В качестве веществ, формирующих органолептические свойства вин, рассматривали летучие компоненты — ацетальдегид, этилацетат, метанол, высшие спирты (суммарное содержание), уксусную кислоту, фурфурол, выбор которых обусловлен тем, что они преимущественно характеризуют стадии технологического процесса и уровень самого производства [5 – 9].

¹ Работа выполнена в рамках выполнения Госзадания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К от 18.07.2014 г.) на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

² Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия; e-mail: statlab@kubsu.ru, temza@kubsu.ru

³ Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства, г. Краснодар, Россия; e-mail: glob2001@mail.ru

Дегустационную оценку вин осуществляла представительная группа специалистов (с профильным образованием и многолетним опытом работы в отрасли, возраст — 30–55 лет, 75 % — мужчины) по 100-балльной системе с учетом требований ГОСТ Р 52813–2007 [10]. Содержание летучих компонентов в пробах вин определяли методом капиллярной газовой хроматографии (хроматографы — Кристалл-2000М, PE Clarus-600, пламенно-ионизационный детектор, колонка HP-FFAP длиной 50 м — 0,32 мм) [6, 10–14].

330 образцов вин были распределены на группы качества — *высокое, среднее, низкое, фальсификаты* по результатам дегустационной оценки (36, 111, 159, 24) и данным химического анализа (50, 50, 200, 30) соответственно.

Для сравнения способов классификации, а именно, установления их взаимосвязи и соответствия друг другу, использовали методы многомерного анализа — таблицы сопряженности (Crossstabulation Tables) и анализ соответствий (Correspondence Analysis) [15].

Кросstabуляция (процесс объединения таблиц частот так, что каждая ячейка (клетка) в построенной таблице представляется единственной комбинацией значений категориальных переменных) позволяет совместить частоты появления объектов при разных значениях категориальных переменных. Исследуя эти частоты, можно оценить степень (сильная — слабая) и исследовать структуру взаимосвязи между категориальными переменными.

Для оценки степени взаимосвязи между категориальными переменными исследуемого массива данных дегустационной оценки и химического анализа испытуемых образцов вин использовали табл. 1 со значениями статистик кросstabуляции. Так как критерии Пирсона χ^2 и максимум правдоподобия χ^2 принимают достаточно большие значения (568,35; 402,11), а уровни значимости p значительно меньше, чем 0,05 (0,00); статистика ϕ больше 1, а коэффициенты сопряжен-

Таблица 1. Статистики кросstabуляции

Статистика	Значение	p
Критерий Пирсона χ^2	568,35	0,00
Критерий максимум правдоподобия χ^2	402,11	0,00
ϕ	1,31	—
Коэффициент сопряженности	0,79	—
Коэффициент Крамера V	0,76	—
Коэффициент корреляции Спирмена	0,79	0,00
γ	0,97	—

ности, Крамера V , корреляции Спирмена, γ принимают значения, большие, чем 0,75, можно говорить о наличии сильной взаимосвязи между двумя способами классификации вин в номинальной шкале — по значению дегустационной оценки и по концентрации летучих веществ.

Для исследования характера взаимосвязи категориальных переменных были проанализированы частоты, представленные в таблице кросstabуляции (табл. 2) по двум категориальным переменным — «качество по дегустационной оценке» и «качество по содержанию веществ». Обе категориальные переменные принимают одноименные значения: высокое, среднее, низкое, фальсификат. Индекс «*» означает принадлежность к категориальной переменной «качество по содержанию веществ», «**» — принадлежность к категориальной переменной «качество по дегустационной оценке». Таблицу можно анализировать, исследуя относительные частоты (%) по строке и/или по столбцу. Можно построить таблицу, в которой будут отображены доли от общего числа наблюдений (%). Взаимосвязь между двумя категориальными переменными проявляется в преимущественно больших значениях на диагоналях таблицы (выделены полужирным шрифтом).

Рассмотрим динамику изменения относительных частот по строкам табл. 2, предполагая в качестве исходной классификации распределение вин на группы

Таблица 2. Двумерная таблица частот (сопряжения)

Качество по дегустационной оценке	Качество по концентрации веществ				
	Высокое*	Среднее*	Низкое*	Фальсификат*	Всего по стр.
Высокое**	36	0	0	0	36
По столбцу, %	72,00	0,00	0,00	0,00	
По строке, %	100,00	0,00	0,00	0,00	
Среднее**	14	44	53	0	111
По столбцу, %	28,00	88,00	26,50	0,00	
По строке, %	12,61	39,64	47,75	0,00	
Низкое**	0	6	147	6	159
По столбцу, %	0,00	12,00	73,50	20,00	
По строке, %	0,00	3,77	92,45	3,77	
Фальсификат**	0	0	0	24	24
По столбцу, %	0,00	0,00	0,00	80,00	
По строке, %	0,00	0,00	0,00	100,00	
Всего	50	50	200	30	330

качества по дегустационной оценке. Все образцы вин высокого качества по дегустационной оценке классифицированы как вина высокого качества и по содержанию веществ. Из 111 образцов вин среднего качества по дегустационной оценке 14 (12,61 %) классифицированы как вина высокого качества, 44 (39,64 %) — вина среднего качества, 53 (47,75 %) — вина низкого качества, 0 — вина-фальсификаты по содержанию веществ. Из 159 образцов вин низкого качества по дегустационной оценке ни один не классифицирован как вино высокого качества, 6 (3,77 %) классифицированы как вина среднего качества, 147 (92,45 %) — вина низкого качества, 6 (3,77 %) — вина-фальсификаты по содержанию веществ. Все образцы вин-фальсификатов по дегустационной оценке классифицированы как вина-фальсификаты и по содержанию веществ. Совпадения вин по группам качества (высокое, среднее, низкое, фальсификаты) составили 100, 39,64, 92,45 и 100 % соответственно. Таким образом, наибольшее расхождение в результатах классификации вин среднего качества — 39,64 % совпадений, наименьшее — вин высокого качества и фальсификатов (100 % совпадений).

Несколько иная динамика изменения относительных частот по столбцам, предполагая в качестве исходной классификации распределение вин на группы качества по содержанию веществ. Из 50 образцов вин высокого качества по содержаниям веществ 36 (72 %) классифицированы как вина высокого качества и по дегустационной оценке, 14 (28 %) — вина среднего качества, ни один не классифицирован как вино низкого качества или фальсификат. Из 50 образцов вин среднего качества по содержанию веществ ни один не классифицирован как вино высокого качества или фальсификат по дегустационной оценке, 44 образца (88 %) классифицированы как вина среднего качества, 6 (12 %) — вина низкого качества. Из 200 образцов

вин низкого качества по содержанию веществ ни один не классифицирован как вино высокого качества или фальсификат по дегустационной оценке, 53 (26,5 %) классифицированы как вина среднего качества, 147 (73,5 %) — низкого качества. Из 30 образцов фальсификатов по содержанию веществ ни один не классифицирован как вино высокого или среднего качества по дегустационной оценке, 6 (20 %) классифицированы как вина низкого качества, 24 (80 %) — фальсификаты. Совпадение вин по группам качества (высокое, среднее, низкое, фальсификаты) составило 72, 88, 73,5 и 80 % соответственно. Как видно из представленных результатов, при рассмотрении в качестве исходной классификации вин по содержанию веществ достигнуто высокое совпадение по всем группам качества.

Отображенные ранее относительные частоты совпадений по обоим видам классификации являются предпосылкой для утверждения, что распределение вин на группы качества по содержанию веществ является более объективным способом классификации.

Одна из целей анализа соответствий — представление содержимого таблицы относительных частот (см. табл. 1) в виде расстояний между отдельными строками и/или столбцами таблицы в пространстве, возможно, более низкой размерности, в частности, размерности 2, т.е. на плоскости. По геометрическому расположению строк и столбцов таблицы в новой системе координат и можно судить о характере соответствия между строками и столбцами таблицы (табл. 3, 4). Первая — для точек-строк, другая — для точек-столбцов с координатами строк и столбцов, а также статистиками, которые позволяют оценить адекватность выбора размерности пространства. Столбец «Масса» содержит соответствующие суммы по строкам или столбцам для таблицы относительных частот от общего числа наблюдений (330). Столбец «Качество» содержит информацию о качестве представления соответствующей точки-строки или точки-столбца в координатной системе *Измерение 1* и *Измерение 2*. Качество точки определено как отношение квадрата расстояния от данной точки до начала координат в пространстве сниженной размерности (2) к квадрату расстояния от данной точки до начала координат в пространстве максимальной размерности ($3 = 4 - 1$). Качество изменяется в пределах от 0 до 1, чем ближе к 1, тем качество выше. При увеличении размерности пространства качество возрастает. Низкое качество означает, что данные строка или столбец недостаточно хорошо представлены в пространстве с заданным числом измерений — размерностью пространства. Обратите внимание, что низкое качество соответствует строке *среднее*** (0,227) и столбцу *среднее** (0,107).

На рис. 1 строки и столбцы табл. 1 изображены в виде точек на плоскости в соответствии с координатами, представленными в табл. 3 и 4 в столбцах *Измерение 1* и *Измерение 2*. Точка с координатами

Таблица 3. Координаты и вклад в инерцию строки

Строка	Номер строки	Координаты		Масса	Качество
		Измерение 1	Измерение 2		
Высокое**	1	-1,085	2,073	0,109	0,978
Среднее**	2	-0,315	-0,137	0,336	0,228
Низкое**	3	0,018	-0,538	0,482	0,666
Фальсификат**	4	2,965	1,092	0,073	0,998

Таблица 4. Координаты и вклад в инерцию столбца

Столбец	Номер столбца	Координаты		Масса	Качество
		Измерение 1	Измерение 2		
Высокое*	1	-0,971	1,736	0,152	0,993
Среднее*	2	-0,307	-0,222	0,152	0,108
Низкое*	3	-0,079	-0,516	0,606	0,825
Фальсификат*	4	2,654	0,915	0,091	0,999

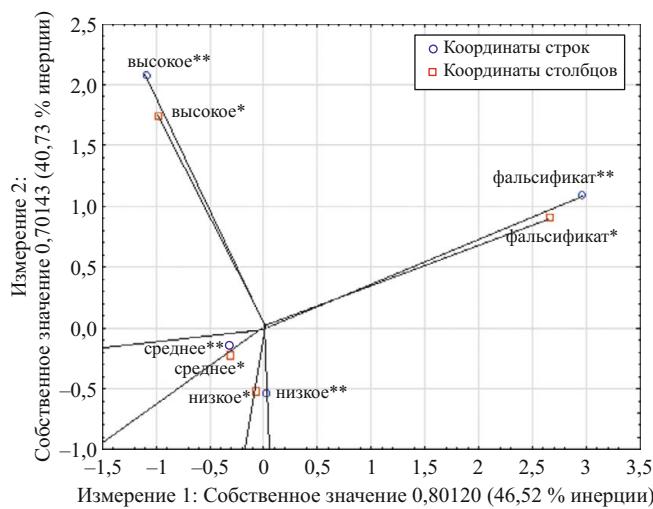


Рис. 1. Двумерный график координат строк и столбцов таблицы частот

(0, 0) называется центром тяжести системы координат. Для оценки соответствия строк и столбцов таблицы частот, а значит, и соответствия между способами классификации, следует соединить интересующие нас точки на плоскости прямыми линиями с центром тяжести (0, 0). При этом, если образованный угол острый, то строка и столбец положительно коррелированы друг с другом, что означает наличие соответствия между ними, в противном случае соответствие отсутствует. Чем угол острее, тем соответствие между строками и столбцами выше.

Из рис. 1 видно, что наименьший угол, близкий к 0, образует прямые, соединяющие с центром тяжести точки *высокое*** и *высокое**, *фальсификат*** и *фальсификат**. Это означает, что для вин высокого качества и фальсификатов оба способа классификации имеют наибольшее соответствие. Несколько больший угол для точек *низкое*** и *низкое**, а значит, для вин низкого качества оба способа классификации имеют несколько меньшее соответствие. Значительно больший угол для точек *среднее*** и *среднее**, следовательно, для вин среднего качества оба способа классификации имеют наименьшее, незначительное соответствие. Следует обратить внимание на тот факт, что результаты анализа соответствий не противоречат частотам в табл. 1, вычисленным методом таблиц сопряженности.

Таким образом, справедливым будет утверждение, что, несмотря на наличие сильной взаимосвязи между способами классификации, для вин высокого качества и фальсификатов присутствует наибольшее соответствие между результатами классификации, для вин низкого качества есть определенные, а для вин среднего качества — существенные несоответствия. Попытки добиться более высокого сходства посредством варьирования диапазонов балльной шкалы дегустационной оценки не увенчались успехом.

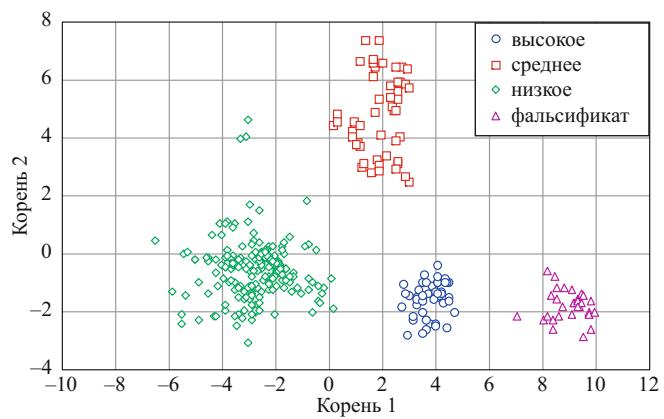


Рис. 2. Диаграмма рассеяния канонических корней для переменной «качество по содержанию веществ»

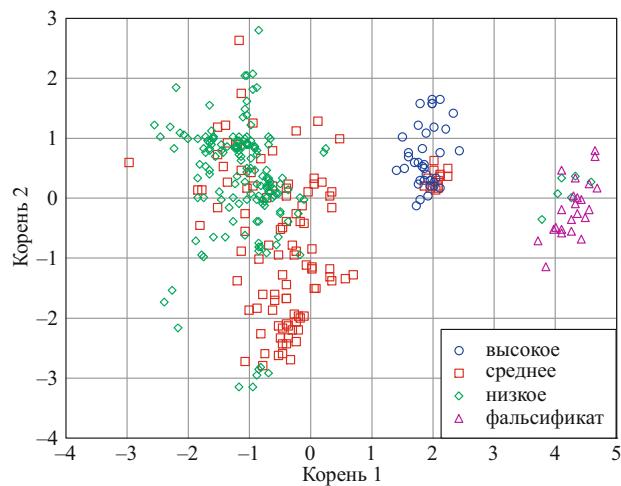


Рис. 3. Диаграмма рассеяния канонических корней для переменной «качество по дегустационной оценке»

Естественно, представляет определенный интерес, какой из способов классификации является причиной разделения их по группам качества. Для ответа на данный вопрос обратимся к диаграмме рассеяния канонических корней, построенной методом дискриминантного анализа при категориальной переменной «качество по содержанию веществ» и независимых переменных «ацетальдегид», «этил-ацетат», «метанол», «высшие спирты» (суммарное содержание), «уксусная кислота», «фурфурол» (рис. 2). Диаграмма рассеяния канонических корней позволяет объекты многомерного пространства (в нашем случае — образцы вин) представить в виде точек на плоскости в новой системе координат (корень 1, корень 2), сохранив порядок расстояний (сходства) между ними. При этом, чем меньше расстояние между объектами (образцами вин), тем выше сходство между ними. Из графика видно, что образцы вин, принадлежащие к различным группам качества, имеют четкую локализацию на плоскости, образуя группы однородности — кластеры.

При построении диаграммы рассеяния канонических корней при категориальной переменной «качество по дегустационной оценке» образцы вин, принадлежащие к различным группам качества, уже не имеют четкой локализации на плоскости (рис. 3).

По сути, на рис. 3 представлены 3 кластера: первый состоит из вин среднего и низкого качества, второй — из вин высокого и среднего качества, третий — из вин высокого качества и фальсификатов. Из представленных диаграмм можно сделать предположение, что при дегустации вин появляются определенные сложности при оценке качества вин смежных категорий качества: *высокое — среднее, среднее — низкое, низкое — фальсификат*. При этом из табл. 2 следует, что оценка дегустаторами вин невысокого качества более лояльна, чем оценка по концентрации веществ. Так, винами среднего качества по результатам дегустационной оценки признаны 111 образцов, а низкого — 159, в то время как винами среднего качества по содержанию веществ признаны всего 50 образцов, а низкого — 200. Причина этого явления, возможно заключается в ограниченности, точнее, слабости порядковой шкалы. Дегустатор, выставляя баллы тому или иному образцу вина, выражает в числовой форме степень своего предпочтения одного вина другому, что весьма субъективно и условно. Если проводить дегустацию одного и того же образца вина в различных, отличающихся группах вин, то и дегустационные оценки будут различными, и объясняется это свойством относительности самой порядковой шкалы. В субъективности балльной шкалы также находит отражение влияние различных неуправляемых факторов на состояние дегустаторов. Это влияние нивелируют суммированием баллов различных дегустаторов, хотя в балльной шкале операция суммирования в принципе не определена [16]. В то же время интервальная шкала, в которой определяют концентрацию летучих веществ, постоянна, неизменна, а значит и абсолютно объективна. Можно говорить лишь об ошибках округления при проведении измерений.

Таким образом, при помощи таблиц кросstabуляции показано наличие сильной взаимосвязи между двумя способами разделения вин на группы — по значению дегустационных оценок и концентрации летучих веществ. Посредством анализа частот исследована структура этой взаимосвязи. Методом анализа соответствий наибольшее сходство выявлено между классификациями образцов вин высокого качества, фальсификатами; несколько меньшее — между винами низкого качества и незначительное — между винами среднего качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вина и алкогольные напитки. Директивы и регламенты Европейского Союза. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. — 616 с.
2. Martin G. J. The chemistry of chaptalization / Endowour. New Series. 1990. Vol. 14. N 3. P. 137 — 143.

3. Ribereau-Gayon P., Dubourdieu D., Doneche B., et al. Handbook of Enology. Vol. 2. West Sussex. England. — John Wiley & Sons Ltd., 2006. — 438 p.
4. Якуба Ю. Ф., Темердашев З. А., Халафян А. А. Органолептическая оценка качества виноградных вин с использованием методов статистического моделирования / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 385 — 391.
5. Якуба Ю. Ф., Каунова А. А., Темердашев З. А. и др. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 345 — 372.
6. The Aroma of Rojal Red Wines from La Mancha Region — Determination of Key Odorants / Edited by Dr. Bekir Salih. InTech Europe, Rijeka, Croatia. P. 147 — 170.
7. Валуйко Г. Г., Шольц-Куликов Е. П. Теория и практика дегустации вина. — Симферополь: Таврида, 2005. — 232 с.
8. Holmberg L. Wine fraud / Int. J. Wine Res. 2010. Vol. 2. P. 105 — 113.
9. Тоцилина Р. П. Качество винодельческой продукции и проблемы ее идентификации / Виноград и вино России. 2001. № 3. С. 8 — 9.
10. ГОСТ Р 52813—2007. Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа. — М.: Стандартинформ, 2008. — 13 с.
11. Jackson R. S. Wine science. Principles and application. — A. P., 2008. — 789 р.
12. Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я. Газовая хроматография. — М.: Транслит, 2009. — 528 с.
13. ГОСТ Р 51654—2000. Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации летучих кислот. — М.: Стандартинформ, 2009. — 7 с.
14. Бодорев М. М., Субботин Б. С. Хроматографический анализ ароматических кислот и альдегидов винах / Виноделие и виноградарство. 2001. № 1. С. 19 — 21.
15. Халафян А. А. STATISTICA 6. Математическая статистика с элементами теории вероятностей. — М.: Бином, 2010. — 491 с.
16. Родопуло А. К. Основы биохимии виноделия. — М.: Легк. и пищ. пром-сть, 1983. — 240 с.

REFERENCES

1. Wines and spirits. Directives and regulations of European Union. — Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2000. — 616 p. [Russian translation].
2. Martin G. J. The chemistry of chaptalization / Endowour. New Series. 1990. Vol. 14. N 3. P. 137 — 143.
3. Ribereau-Gayon P., Dubourdieu D., Doneche B., et al. Handbook of Enology. Vol. 2. West Sussex. England. — John Wiley & Sons Ltd., 2006. — 438 p.
4. Yakuba Yu. F., Temerdashev Z. A., Khalafyan A. A. Organolepticheskaya otsenka kachestva vinogradnykh vin s ispol'zovaniem metodov statisticheskogo modelirovaniya [Organoleptic estimation of grape wines quality with the use of statistical modeling methods] / Analit. Kontrol'. 2014. Vol. 18. N 4. P. 385 — 392. [in Russian].
5. Yakuba Yu. F., Kaunova A. A., Temerdashev Z. A. i dr. Vinogradnye vina, problemy otsenki ikh kachestva i regional'noi primadlezhnosti [Grape wines, problems of their quality and regional origin evaluation] / Analit. Kontrol'. 2014. Vol. 18. N 4. P. 344 — 373. [in Russian].
6. The Aroma of Rojal Red Wines from La Mancha Region — Determination of Key Odorants / Edited by Dr. Bekir Salih. InTech Europe, Rijeka, Croatia. P. 147 — 170.
7. Valuiko G. G., Shol'ts-Kulikov E. P. Teoriya i praktika degustatsii vina [The theory and practice of wine's degustation]. — Simferopol: Tavrida, 2005. — 232 p. [in Russian].
8. Holmberg L. Wine fraud / Int. J. Wine Res. 2010. Vol. 2. P. 105 — 113.
9. Tochilina R. P. Kachestvo vinodel'cheskoi produktsii i problemy ee identifikatsii [Wine production quality and the problem of its identification] / Vinogr. Vino Rossii. 2001. N 3. P. 8 — 9. [in Russian].
10. State Standard GOST R 52813—2007. Produktsiya vinodel'cheskaya. Metody organolepticheskogo analiza [Wine-making production. Methods of Organoleptic analysis]. — Moscow: Standartinform, 2008. — 13 p. [in Russian].
11. Jackson R. S. Wine science. Principles and application. — A. P., 2008. — 789 p.
12. Yashin Ya. I., Yashin E. Ya., Yashin A. Ya. Gazovaya khromatografiya [Gas chromatography]. — Moscow: Translit, 2009. — 528 p. [in Russian].
13. State Standard GOST 32001 — 2012. Alkogol'naya produktsiya i syr'e dlya ee proizvodstva. Metod opredeleniya massovoi kontsentratsii letuchikh kislot [Alcoholic and raw materials for its production. Method for

- determination of the mass concentration of volatile acids]. — Moscow: Standartinform, 2014. — 6 p. [in Russian].
14. **Bodorev M. M., Subbotin B. S.** Khromatograficheskii analiz aromatičeskikh kislot i al'degidov v vinakh [Chromatographic analysis of aromatic acids and aldehydes in wines] / Vinodelie i vinogradarstvo. 2001. N 1. P. 19 – 21. [in Russian].
15. **Khalafyan A. A.** STATISTICA 6. Matematicheskaya statistika s elementami teorii veroyatnosti [Mathematical statistics with elements of probability theory]. — Moscow: Binom, 2010. — 491 p. [in Russian].
16. **Rodopulo A. K.** Osnovy biokhimii vinodeliya [Fundamentals of wine-making biochemistry]. — Moscow: Legkaya i pishchevaya promyshlennost', 1983. — 240 p. [in Russian].