

# METODA CIĄGŁEJ MADERYZACJI WINA OWOCOWEGO

Barbara Maniak

*Katedra Biologicznych Podstaw Technologii Żywności i Pasz, Akademia Rolnicza w Lublinie, Lublin*

## 1 WPROWADZENIE

Winiarstwo polskie, ze względu na specyfikę surowcową, zajmuje się głównie winami owocowymi, wytwarzanymi w większości jako wina deserowe. Cechy smakowo-zapachowe win deserowych wykształcają się w czasie kilkuletniego procesu dojrzewania, a złożony charakter zachodzących wówczas przemian chemicznych sprawia, że wpływ potencjalnie efektywnych oddziaływań na wino jest bardzo złożony a ilość czynników znaczna.

Powszechne przekonanie o słabej jakości krajowych win owocowych wynika między innymi z braku opracowań technologicznych, które umożliwiłyby wytwarzanie win o specyficznych właściwościach sensorycznych. Coraz więcej konsumentów szuka w winie smaku i walorów określonego owocu oraz stałego i określonego charakteru. Należy dążyć do spełnienia tych oczekiwań.

Piśmiennictwo fachowe z zakresu przydatności odmianowej owoców, produkcji, wymagań jakościowych, metod badań dotyczących win owocowych jest bardzo skąpe w przeciwieństwie do problematyki obejmującej winiarstwo gronowe.

W technologii win gronowych istnieją technologie, w wyniku których dzięki procesowi oksydacji biologicznej lub obróbce termicznej wina uzyskują korzystne cechy organoleptyczne. Wydaje się, że znajomość tych technologii może być pomocna przy opracowywaniu nowych typów win owocowych. Jednakże bezpośrednie przeniesienie doświadczeń winiarstwa gronowego na wina owocowe nie jest możliwe z uwagi na różny skład surowca i różnice

w uzyskiwanych efektach. Należy sądzić, że w najbliższej przyszłości jabłka nadal będą podstawowym surowcem przemysłu winiarskiego. Istnieje zatem potrzeba prowadzenia badań nad opracowaniem technologii win jabłkowych z wykorzystaniem do tego celu metod przyspieszonego dojrzewania, np. maderyzacji.

Znanym od dawna sposobem przyspieszonego dojrzewania win, stosowanym w winiarstwie win gronowych jest przetrzymywanie ich w podwyższonej temperaturze przy jednoczesnym dostępie tlenu. Pozwala to uzyskać, w znacznie krótszym od tradycyjnego czasie leżakowania, wina o bardzo ciekawych właściwościach smakowo-zapachowych i o cechach zbliżonych do win typu madera. Proces ten nazwano maderyzacją [18].

Podstawową rolę we wszystkich przemianach zachodzących podczas maderyzacji odgrywają procesy utleniające, które są przyczyną głębokich zmian składników materiału wyjściowego i tworzenia się cech charakterystycznych dla win typu madera.

Spśród szeregu reakcji zachodzących podczas maderyzacji wyróżniają się reakcje tworzenia związków o właściwościach aromatów i reakcje nieenzymatycznego brązowienia.

Reakcje tworzenia się związków o charakterze aromatów prowadzą do powstawania związków kształtujących charakterystyczne cechy smakowo-zapachowe, a więc aldehydów, acetalii, estrów, wyższych alkoholi. Głównymi substratami tych reakcji są aminokwasy, garbniki, aldehydy, alkohole, kwasy organiczne oraz tlen. Obok procesów mających zasadniczy wpływ na smak i bukiet madery ma miejsce cały szereg reakcji ubocznych. Obserwuje się

np. zwiększenie ilości kwasu mrówkowego, co jest wynikiem degradacji furfuralu lub utlenienie metanolu powstałego z kolei w wyniku hydroлізу pektyn [10].

Reakcje nieenzymatycznego brązowienia nazywane reakcjami Maillarda prowadzą do powstania ciemno zabarwionych związków zwanych melanoidynami, co jest przyczyną zmiany barwy z jasnożółtej do bursztynowej, jak również przyczyną zmian w smaku i zapachu. Reakcje te polegają na kondensacji aldehydów, ketonów i cukrów z aminokwasami, peptydami i białkami z tym, że zamiast aminokwasów mogą brać udział aminy, sole amonowe a zamiast cukrów - kwasy organiczne, polifenole i inne związki posiadające grupę karbonylową lub też zdolne do tworzenia tych grup [2].

Główną rolę w procesie maderyzacji odgrywają: ilość związków azotowych, zawartość garbników, dostęp tlenu, temperatura i czas trwania procesu. Tradycyjna technologia maderyzacji wina jest możliwa jedynie w krajach południowych. W Polsce maderyzuje się wina owocowe w ogrzewanych zbiornikach w ciągu trzech do sześciu miesięcy, a stosowane w czasie dojrzwania zabiegi pielęgnacyjne wymagają nakładów czasu i energii. Jest rzeczą zrozumiałą, że w takich warunkach poszukuje się sposobów, które pozwoliłyby na intensyfikację procesu, dzięki czemu wino uzyskałoby w krótszym czasie pożądaną jakość.

Na jakość końcową wina maderyzowanego mają wpływ zastosowany winomateriał oraz parametry obróbki. Każda zmiana tych czynników wymaga zanalizowania procesu i dobrania optymalnych warunków, co wiąże się z dużym nakładem pracy i środków. Model symulacyjny procesu maderyzacji wina mógłby być krokiem do zaprogramowania tego procesu w określonych warunkach produkcji wina.

Jakość uważana jest ogólnie za jeden z najważniejszych czynników sukcesu produktu na rynku, w szczególności jego powodzenia w dłuższej perspektywie czasu. Niektóre aspekty jakości żywności, jak walory organoleptyczne czy bezpieczeństwo dla zdrowia są bardzo istotne dla konsumentów. W literaturze światowej spotyka się sformułowanie zdrowa żywność. Odnosi się ono do pożywienia, które przedłuża nam życie i oddala fakt, że wyglądamy i czujemy się starzy. Określenie to ma na celu zawarcie w nim obietnicy, że spożywanie takiego produktu zmniejsza ryzyko choroby

wieńcowej, nowotworowej i wielu innych określanych mianem schorzeń cywilizacyjnych. W żywności pochodzenia roślinnego znajdują się bioaktywne składniki, które korzystnie modulują mechanizmy metaboliczne w organizmach ludzkich, hamując rozwój chorób. Należą do nich np. kwas askorbinowy,  $\beta$ -karoten, związki polifenolowe określane też mianem naturalnych przeciwutleniaczy. Powstające w procesie termicznej obróbki żywności związki Maillarda klasyfikowane jako wtórne, naturalne przeciwutleniacze były z powodzeniem stosowane jako dodatki opóźniające jęłczenie tłuszczu. Tworzące się podczas maderyzacji win związki Maillarda dotychczas były przedmiotem badań z uwagi na ich wpływ na cechy smakowo-zapachowe win. Jednakże wzrastające zainteresowanie konsumentów problemem zdrowotności skłaniają do podjęcia badań nad właściwościami przeciwutleniającymi związków powstających z aminokwasów i cukrów podczas maderyzacji.

W ostatnich latach przeprowadzono wiele badań nad wpływem składników wina na choroby naczyń krwionośnych i serca, zwłaszcza we Francji i USA [6]. Wykazano dodatnią korelację między ilością nasyconych kwasów tłuszczowych w diecie, a śmiertelnością na choroby wieńcowe w USA. Natomiast we Francji w populacji o podobnym spożyciu tłuszczu i poziomie cholesterolu śmiertelność na te choroby była niższa. Zjawisko to określono „Paradoksem Francuskim”. Porównując pozostałe składniki diety wykazano, że tylko konsumpcja czerwonego wina była silnie negatywnie skorelowana ze śmiertelnością na zawał serca. Konsumpcja wina może zapobiegać chorobie wieńcowej na drodze licznych wzajemnie się uzupełniających mechanizmów biologicznych.

Informacja ogólna.

Praca w oryginale obejmuje 148 stron. Zawiera 18 rysunków, 48 wykresów, 18 tabel oraz 116 pozycji literatury.

## 2 CEL PRACY

Podjęcie badań nad maderyzacją win owocowych miało na celu:

- 1 Ustalenie optymalnych parametrów procesu oraz konstrukcję urządzenia laboratoryjnego dającego możliwość ciągłej obróbki termicznej.

- 2 Wykazanie właściwości przeciwutleniających produktów reakcji Maillarda powstających w procesie maderyzacji win.
- 3 Opracowanie wstępnego modelu symulacyjnego procesu maderyzacji wina owocowego.

### 3 METODY BADAŃ

Badaniom poddano wina owocowe, jabłkowe wyprodukowane w Zakładach Przemysłu Owocowo-Warzywnego w Milejowie i odpowiadające wymaganiom PN-90/A-79120 [13].

Maderyzowano wina jabłkowe o składzie podanym w tab.1. Do wzbogacenia wina użyto taniny winiarskiej f-my Chevallier Appert oraz

osadu drożdżowego, który stanowił gęstwę drożdży pozostałą po ściągnięciu wina.

Badania wykonano w trzech etapach.

I etap miał na celu określenie optymalnych parametrów maderyzacji win jabłkowych. Badano wpływ temperatury, czasu trwania procesu, dodatku osadu drożdżowego oraz dodatku garbników na efekty maderyzacji win jabłkowych.

Doświadczenie prowadzono w butelkach winiarskich o pojemności 750 cm<sup>3</sup>. Butelki napełniano winem do połowy objętości i ogrzewano w temperaturze 45°C, 55°C, 65°C przez okres trzech, sześciu, dziewięciu i dwunastu tygodni w cieplarkach laboratoryjnych typu CWE-2a.

Tabela 1. Skład chemiczny win jabłkowych przed maderyzacją.

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Wino jabłkowe			
		1	2	3	4
1.	Alkohol [% obj.]	12,8	11,5	12,5	13,1
2.	Ekstrakt ogółem [g/dm <sup>3</sup> ]	31,0	32,5	36,2	33,6
3.	Cukry ogółem [g/dm <sup>3</sup> ]	10,0	7,5	10,5	9,2
4.	Ogólna zawartość kwasów, jako kwas jabłkowy [g/dm <sup>3</sup> ]	6,5	6,0	5,4	5,1
5.	Zawartość lotnych kwasów, jako kwas octowy [g/dm <sup>3</sup> ]	0,44	0,51	0,40	0,38
6.	Zawartość azotu ogółem [mg/dm <sup>3</sup> ]	73,4	65,3	63,5	69,5
6a.	Zawartość azotu ogółem w winach z osadem drożdżowym [mg/dm <sup>3</sup> ]	194,0	196,0	197,0	194,0
7.	Azot $\alpha$ – aminokwasowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	17,3	15,2	14,1	16,0
7 a	Azot $\alpha$ – aminokwasowy w winach z osadem drożdżowym [mg/dm <sup>3</sup> ]	47,0	48,0	50,0	47,0
8.	Polifenole ogółem [mg/dm <sup>3</sup> ]	105,0	120,0	103,0	89,0
8 a.	Polifenole ogółem w winach z taniną winiarską [mg/dm <sup>3</sup> ]	420,0	426,0	419,0	406,0
9.	Aldehydy wolne jako aldehyd octowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	23,1	29,4	25,5	28,2
10.	Acetale jako acetal octowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	16,4	13,0	12,5	14,2
11.	Estry lotne jako octan etylu [mg/dm <sup>3</sup> ]	82,4	98,5	97,0	101,0
12.	Furfurale [mg/dm <sup>3</sup> ]	9,0	7,0	8,0	6,5
13.	Barwa wina T [%]	89,0	93,0	93,0	92,0
14.	Ocena organoleptyczna ogólna [punkty]	3,0	3,0	3,0	3,0

Przeprowadzono następujące kombinacje doświadczeń:

- wino ogrzewane bez dodatków - próby wina nr 1
- wino ogrzewane z dodatkiem osadu drożdżowego w ilości 2% - próby wina nr 2
- wino ogrzewane z dodatkiem taniny winiarskiej w ilości 0,4g/dm<sup>3</sup> - próby wina nr 3
- wino ogrzewane z dodatkiem osadu drożdżowego w ilości 2% oraz taniny winiarskiej w ilości 0,4g/dm<sup>3</sup> - próby wina nr 4.

Próby z winem poddawano codziennemu mieszaniu w ciągu 1 minuty celem zwiększenia

kontaktu wina z tlenem oraz przyśpieszenia reakcji. Ilość dodawanego osadu drożdżowego i taniny winiarskiej, wysokość temperatury oraz czas trwania procesu maderyzacji wina przyjęto zgodnie z badaniami Wzorka [16], [17], [18] i Łukawskiej-Pietrzak [11].

Przed rozpoczęciem procesu maderyzacji oraz po jego zakończeniu wykonywano analizy chemiczne, określające skład wina. Podstawowe oznaczenia analityczne jak zawartość ekstraktu, zawartość alkoholu, ogólną zawartość kwasów, zawartość kwasów lotnych, zawartość cukrów ogółem oraz ocenę organoleptyczną wykonywano zgodnie z PN-90/A-79120 [13]. Pozostałe

oznaczenia składu chemicznego wykonywano według metod stosowanych w analityce winiarskiej [1], [3], [5], [15].

W II etapie badano właściwości antyoksydacyjne win, a w szczególności powstające w procesie maderyzacji win związki Maillarda. Doświadczenie prowadzono w układach modelowych aminokwas-cukier lub aminokwas-kwas galakturonowy uwzględniając aminokwasy i cukry oraz produkt rozkładu pektyn występujące w winie jabłkowym. [12], [14]. W badaniach produktów reakcji Maillarda analizowano przebieg reakcji nieenzymatycznego brązowienia oraz właściwości przeciwutleniające jej produktów [4], [8], [9].

W III etapie badań zaprojektowano i wykonano urządzenie do maderyzacji win owocowych. Przeprowadzono w nim maderyzację win jabłkowych metodą okresową i ciągłą.

#### 4 OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań nad maderyzacją win owocowych.

Określono optymalne parametry maderyzacji win jabłkowych. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę do opracowania modelu symulacyjnego procesu maderyzacji oraz zaprojektowania urządzenia do ciągłej maderyzacji wina.

W literaturze spotyka się wiele prac na temat maderyzacji win, ale do tej pory nie podjęto prób matematycznego opracowania tego procesu, a przecież każda zmiana surowca i parametrów technologicznych wiąże się z dużymi nakładami pracy, środków i energii. Badano także właściwości powstających w czasie obróbki termicznej win związków Maillarda, a szczególnie ich zdolności przeciwutleniające. Dotychczas związki te były przedmiotem badań jedynie w zakresie wyjaśnienia ich wpływu na kształtowanie cech smakowo-zapachowych win.

Przedstawione w części eksperymentalnej wyniki wskazują, że w procesie maderyzacji jakość win jabłkowych uległa poprawie i wytworzyły się korzystne cechy smakowo-zapachowe, charakterystyczne dla madery. We wszystkich próbach win po maderyzacji obserwowano obniżenie zawartości alkoholu etylowego, ogólnej zawartości kwasów i polifenoli oraz wzrost zawartości aldehydów, acetalu, estrów i furfurali. Barwa win po obróbce termicznej zmieniła się korzystnie z jasnożółtej na

ciemnobursztynową. O wartościach smakowo-zapachowych wina decyduje między innymi ilość nagromadzonych aldehydów, acetalu, estrów i furfurali, a także zawartość związków Maillarda. Ilość tych związków wzrastała wraz ze wzrostem temperatury i czasu obróbki i była także zależna od składu winomateriału. Dodatki wzbogacające wino, tj. osad drożdżowy i tanina winiarska miały znaczący wpływ na zawartość omawianych substancji a tym samym na jakość wina. Podczas prób prowadzonych w warunkach maderyzacji statycznej zawartość aldehydów w winie maderyzowanym w 65°C w ciągu 12 tygodni wzrosła od 23,1 mg/dm<sup>3</sup> do 85,1 mg/dm<sup>3</sup>, zawartość acetalu od 16,4 mg/dm<sup>3</sup> do 144,7 mg/dm<sup>3</sup>, estrów z 82,4 mg/dm<sup>3</sup> do 298 mg/dm<sup>3</sup>, furfurali z 9,0 mg/dm<sup>3</sup> do 42,5 mg/dm<sup>3</sup>. Ilość polifenoli zmniejszyła się w winach bez dodatku taniny winiarskiej od 105 g/dm<sup>3</sup> do 87 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w winach z dodatkiem taniny winiarskiej od 420 mg/dm<sup>3</sup> do 281 mg/dm<sup>3</sup>. Głównym źródłem aldehydów tworzących się podczas maderyzacji wina są aminokwasy podlegające oksydatywnej dezaminacji oraz cukry, które ulegają odwodnieniu tworząc furfural, 5-oksymetylofurfural i hydroksymetylofurfural. Skład chemiczny winomateriału decyduje więc m.in. o końcowej ilości tych związków. Dlatego też ilość aldehydów w winach wzbogaconych w osad drożdżowy była wyższa w odniesieniu do prób bez niego od 5,5 mg/dm<sup>3</sup> do 19,0 mg/dm<sup>3</sup>. Podczas maderyzacji niezależnie od reakcji utlenienia zachodzą procesy wtórne, w czasie których tworzą się składniki smakowo-zapachowe wina. Są to reakcje powodujące m.in. zmiany zawartości acetalu. W maderyzowanych winach zawartość acetalu wzrosła, co świadczy o właściwym kierunku przemian. Acetale tworzą się w wyniku reakcji aldehydów z alkoholami [18], a zatem ilość aldehydów jako substratów tych reakcji wpłynęła na ilość tworzących się acetalu. Obecność furfurali w winie maderyzowanym, a zwłaszcza 5-oksymetylofurfuralu świadczy o głębokich przemianach w winie i o stopniu nagromadzenia całego kompleksu lotnych substancji aromatycznych [18]. We wszystkich próbach win w przeprowadzonym eksperymencie zaobserwowano zmniejszenie zawartości związków polifenolowych.

W literaturze naukowej panuje opinia, że zmniejszenie zawartości garbników w winach zachodzi na skutek utleniania, polimeryzacji

i tworzenia osadów. Utlenianie garbników jest wstępnym etapem oksydatywnej dezaminacji, będącej głównym źródłem aldehydów [16]. Garbniki wchodzą w reakcje z aldehydami, a w wyniku tych reakcji powstają związki wpływające na bukiet wina. Związki garbnikowe reagują również z aminokwasami tworząc kompleksy melanoidynowe charakterystyczne dla win typu madera [18]. Barwa win jabłkowych zależy głównie od obecności produktów nieenzymatycznego brązowienia. Podczas maderyzacji zachodzi w winie wiele przemian prowadzących do nagromadzenia się brunatno zabarwionych melanin powstających w wyniku utleniania garbników oraz w reakcjach aminocukrowych. Na ciemnienie barwy ma też wpływ tworzący się furfural i hydroksymetylofurfural [18]. Wyniki oceny organoleptycznej potwierdzają wzrost jakości otrzymanych mader i informują o jej zależności od składu win surowych oraz od parametrów obróbki termicznej. Najwyższą notę, tj. 4 punkty uzyskały wina maderyzowane z dodatkiem taniny winiarskiej i osadu drożdżowego w temperaturze 55°C przez 12 tygodni. Porównanie wyników oceny organoleptycznej i wyników analiz chemicznych pokazuje, że są one związane z ilością aldehydów, acetalii, estrów, furfurali, zawartością związków polifenolowych i barwnych. Zawartość poszczególnych badanych składników chemicznych wina zmieniała się korzystnie wraz ze wzrostem temperatury i czasu obróbki wina. Obserwacja wyników oceny organoleptycznej uwidacznia, że noty win zwiększały się wraz z czasem obróbki dla win maderyzowanych w temperaturze 45°C i 55°C. Natomiast już w temperaturze 65°C i po czasie 6 tygodni zauważono spadek wysokości not. Było to spowodowane prawdopodobnie zbyt daleko posuniętymi zmianami chemicznymi. Można przypuszczać, że w warunkach wysokiej temperatury procesy wtórne nie nadążają za intensywnymi zmianami chemicznymi przebiegającymi w tym czasie. Wysokie na gromadzenie aldehydów w stosunku do pozostałych składników bukietu wina, tj. acetalii i estrów może też być przyczyną pojawienia się tonów surowości. Na receptory smakowo-zapachowe duży wpływ mają związki polifenolowe, nadając winom swoistą cierpkość, wpływają na ich smakowitość. Jednocześnie ich wysoka reaktywność powoduje, że biorą one udział nie tylko w formowaniu cech smakowo-zapachowych

wina, ale również barwy, osadów i zmętnień wina [18]. Dowodzą tego również badania Lea [7], który w badaniach niektórych frakcji fenolowych angielskich cydrów ustalił, że gorzki i cierpki smak powodują głównie dimerowe i trimerowe procyjanidyny.

W kolejnej części pracy przeprowadzono maderyzację wina jabłkowego w urządzeniu do maderyzacji win własnej konstrukcji. Wina maderyzowano metodą okresową i ciągłą. Otrzymane wyniki wskazują, że kierunek zmian chemicznych badanych związków był podobny jak w czasie maderyzacji prowadzonej metodą statyczną. Wyniki uzyskane w tej części doświadczenia pozwalają stwierdzić, że w urządzeniu do maderyzacji win otrzymano maderę dobrej jakości w znacznie krótszym czasie niż podczas maderyzacji statycznej. Zastosowanie ciągłej metody maderyzacji umożliwiło zwiększenie wydajności przy zachowaniu jakości win.

Aktywność przeciwutleniająca związków Maillarda występujących w winie nie była na tyle wysoka, by mogła efektywnie przeciwdziałać procesom autooksydacji wywoływanym przez wolne rodniki. Nasuwa się więc sugestia o prowadzeniu prac optymalizacyjnych w celu zwiększenia tych aktywności. Mogłoby to nastąpić np. poprzez dodatek niektórych aminokwasów lub hydrolizatów białkowych bądź poprzez kupażowanie win. Związki należące do grupy polifenoli, obecne w maderyzowanych winach jabłkowych pochodzą z surowca a także z dodawanych w procesie produkcyjnym środków wzbogacających. Mogą one nie tylko redukować krytyczną reakcję inicjacji rodników hydroksylowych i nadtlenkowych w tłuszczach, ale również mogą działać synergistycznie z innymi antyoksydantami np. związkami Maillarda.

#### 4.1 Korelacje prowadzące do macierzy maderyzacji wina

##### 4.1.1 Zależności podstawowe

W celu opisu matematycznego procesu maderyzacji wina opracowano wstępny model matematyczny. Model procesu maderyzacji wina mógłby umożliwić rozwiązywanie zagadnień przewidywania i symulowania efektów realizowanej operacji na przykładzie danych warunków jej realizacji.



i obliczonych ( $c_1, c_2, \dots, c_{12}$ ), wariację (final loss), współczynników korelacji między nimi ( $R$ ), współczynniki dopasowania (variance explained) oraz wartości współczynników ( $B_0, B_1, \dots, B_5$ ) zależności kwadratowej.

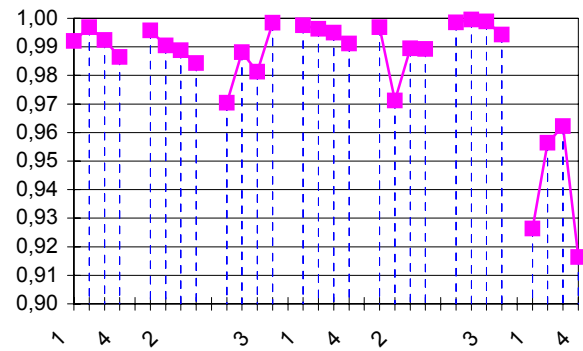
W pracy przedstawiono przykładowo na rys. 1 wymienione wyżej zależności dla aldehydów w próbce wina nr 1.

### 1 Zmiany współczynników $\bar{\Delta}$ , $K$ , $S^2$

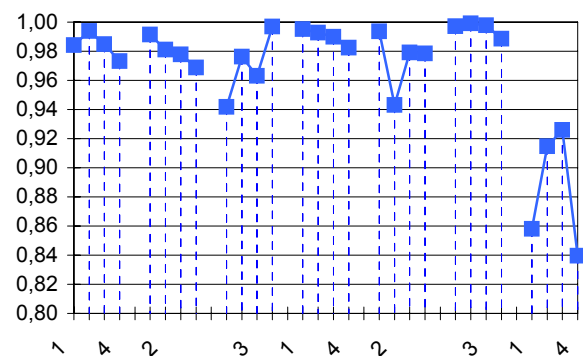
Dla wszystkich badanych prób win maderyzowanych znaleziono wariację różnic między danymi eksperymentalnymi a obliczonymi, a także współczynnik korelacji między nimi i współczynnik dopasowania. Na rysunkach 2-4 przedstawiono zmienność współczynników  $\bar{\Delta}$  - dopasowania,  $K$  - korelacji,  $S^2$  - wariacji.

Wszystkie badane parametry chemiczne  $C_1, C_2, \dots, C_7$  dały bardzo dobrą korelację między wynikami doświadczalnymi i powierzchniami opisanymi wspomnianą formą kwadratową. Uwaga ta odnosi się również do wszystkich prób wina. Także współczynnik dopasowania należy uznać za bardzo dobry. Natomiast zmiany wariacji  $S^2$  wykazały już pewne zróżnicowania. W próbach nr 1 wariacja była bliska zeru. W próbach nr 2, 3 i 4, w których obecne były dodatki wzbogacające wino, wzrasta. Zauważa się też wzrost wariacji w wyżej wymienionych próbach dla acetalu, polifenoli i estrów. Nieznaczne wartości mówią o stabilności procesu względem danego czynnika. Wysokie wartości wariacji w przypadku acetalu, polifenoli i estrów w próbach wina wzbogaconego w osad drożdżowy lub taninę winiarską bądź w oba te składniki, świadczą o braku stabilności procesu maderyzacji wina wobec tych czynników. Dodatek substancji zawierających azot aminowy oraz związki polifenolowe wpłynął na zdynamizowanie procesu. Można przypuszczać, że w wyniku przemian chemicznych zachodzących w procesie maderyzacji wina dodatkowe czynniki w postaci powstających związków chemicznych, których nie analizowano w niniejszej pracy, miały wpływ na brak stabilności procesu wobec acetalu, polifenoli i estrów. Być może też, po dalszym leżakowaniu wina, stosowanego w technologii winiarskiej w celu zharmonizowania cech smakowo-zapachowych, nastąpiłaby taka stabilność procesu.

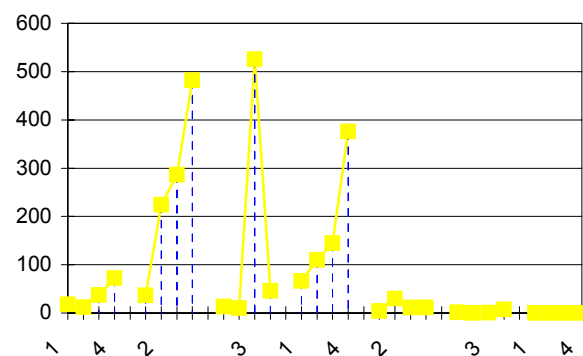
Na podstawie powyższych wyników można powiedzieć, że sam eksperyment przebiegał prawidłowo.



Rys. 2. Zmiany wartości współczynnika korelacji  $K$  dla badanych składników wina maderyzowanego.



Rys. 3. Zmiany wartości współczynnika dopasowania  $\bar{\Delta}$  dla badanych składników wina maderyzowanego.



Rys. 4. Zmiany wariacji  $S^2$  dla badanych składników wina maderyzowanego.

### 2 Zmiany współczynników wielomianów opisujących powierzchnie

Analizowane powierzchnie miały kształty znacznie różniące się między sobą, co wskazywało na konieczność dość szczegółowego porównywania np. współczynników formy kwadratowej.

W tab. 2 przedstawiono wartości współczynników wielomianu aproksymacyjnego w zależności od prób wina i czynników chemicznych. Zmiany współczynników:  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$ ,  $B_5$  analizowano względem prób oraz składowych chemicznych (tab.3). Dla furfurali –  $C_5$ , barwy –  $C_6$  i oceny organoleptycznej –  $C_7$  wartości współczynników posiadają wartości w całości nieznaczącej wielkości i z tego powodu nie zostały ujęte w dalszych rozważaniach. Zakreślone próby w tabeli 4 wykazują relatywnie duże wartości w obrębie danego współczynnika.

Analiza wyników zamieszczonych w tabelach 2, 3 i 4 uwidacznia, że zmienność współczynników  $B_0$ ,  $B_1, \dots, B_5$  była bardzo zróżnicowana. W konsekwencji przeprowadzonych porównań można powiedzieć, że występowały następujące wpływy:

- liniowy wpływ temperatury wyrażony współczynnikiem ( $B_1$ ) był najintensywniejszy na zmiany zawartości estrów,
- liniowy wpływ czasu ( $B_2$ ) - na zmiany zawartości acetalu i polifenoli,

- interakcji czasu i temperatury ( $B_3$ ) - na zmiany zawartości aldehydów, acetalu, polifenoli i estrów,
- nieliniowy wpływ temperatury ( $B_4$ ) - na zawartość polifenoli i estrów,
- nieliniowy wpływ czasu ( $B_5$ ) - na zawartość acetalu i polifenoli.

Zmiany wartości współczynników  $B_i$  omawianej formy kwadratowej wykazywały znaczne regularności w funkcji czynników chemicznych i prób. W próbie nr 1 (bez żadnych dodatków) wahania badanych związków chemicznych były najmniejsze. Obserwacja zależności między czynnikami chemicznymi a wielkościami współczynników pozwoliła wyróżnić najaktywniejsze; są to:  $C_2$ -acetale,  $C_3$ -polifenole,  $C_6$ -barwa,  $C_1$ -aldehydy.

Analiza wpływu temperatury lub czasu wyrażanego przez współczynniki wskazuje, że nie jest on jednakowy dla badanych czynników chemicznych. Nie ma jednak w piśmiennictwie w obecnej chwili wyjaśnienia dlaczego takie zależności występują.

Tabela 2. Wartości współczynników wielomianu aproksymacyjnego i objętości powierzchni w zależności od prób i badanych czynników.

Czynnik/Próba	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$V$
$C_{1/1}$	-161,40	1,11	6,41	0,023667	-0,060185	-0,05125	8718,79
$C_{1/2}$	-36,25	-4,06	2,31	0,1055	-0,012037	-0,015625	9950,99
$C_{1/3}$	-155,43	-3,91	6,75	0,1185	-0,039815	-0,056375	10845,00
$C_{1/4}$	-200,97	-3,13	8,36	0,1015	-0,027778	-0,069125	11537,24
$C_{2/1}$	-477,98	-3,29	18,33	0,102833	-0,019444	-0,156375	12307,52
$C_{2/2}$	-609,71	-5,65	22,71	0,210167	-0,122222	-0,192125	15870,83
$C_{2/3}$	-666,56	-5,44	24,79	0,203167	-0,090741	-0,209625	16766,36
$C_{2/4}$	-702,21	-6,89	26,12	0,205667	0,035185	-0,21925	17817,10
$C_{3/1}$	163,84	-1,39	-1,91	0,008333	0	0,01375	16867,46
$C_{3/2}$	143,10	-0,39	-1,23	-0,016667	0,009259	0,0075	16102,48
$C_{3/3}$	957,22	-4,18	-18,36	-0,181667	0,611111	0,14875	60202,46
$C_{3/4}$	1137,22	-5,98	-24,76	0,005	0,166667	0,18875	57652,55
$C_{4/1}$	111,43	11,20	-2,11	-0,105	0,222222	0,04375	33067,50
$C_{4/2}$	98,53	13,23	-1,36	-0,108333	0,148148	0,03625	35692,52
$C_{4/3}$	21,34	17,18	0,96	-0,195	0,194444	0,01875	34604,99
$C_{4/4}$	-159,64	13,05	8,26	-0,031667	-0,046296	-0,04875	40965,05
$C_{5/1}$	-86,59	2,67	3,02	-0,012	-0,048148	-0,0205	5190,00
$C_{5/2}$	-77,60	-0,35	3,31	0,027857	-0,004233	-0,026869	5564,07
$C_{5/3}$	-84,15	2,53	3,06	-0,016333	-0,028704	-0,021	5445,78
$C_{5/4}$	-106,42	1,80	4,11	-0,01	-0,002778	-0,03125	5939,20
$C_{6/1}$	87,56	0,20	0,55	-0,013333	-0,055556	-0,0125	12975,02
$C_{6/2}$	70,01	-2,10	1,40	0,02	0	-0,0205	13827,00
$C_{6/3}$	57,10	-0,71	1,84	0,003333	-0,069444	-0,026375	12452,98
$C_{6/4}$	99,77	-1,72	0,48	0,006667	-0,027778	-0,01575	11853,02
$C_{7/1}$	-1,06	0,02	0,14	-0,000167	0,000926	-0,001125	586,48
$C_{7/2}$	-2,85	0,00	0,22	-0,000167	0,001852	-0,001875	603,73
$C_{7/3}$	-6,50	0,01	0,35	0,0005	-0,000926	-0,003125	630,00
$C_{7/4}$	-7,51	0,09	0,38	-0,0005	-0,001852	-0,003375	651,75

Tabela 3. Zmiany współczynników wielomianu aproksymacyjnego względem prób oraz składowych chemicznych.

Składowe chemiczne	Współczynniki wielomianu					
	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$
$C_1$	$m < 0$	$m < 0$	$m > 0$	$\bar{M} > 0$ 1 < 2 < 3 > 4	$m < 0$	$m < 0$
$C_2$	$M \leq 0$ 1 > 2 < 3 < 4	$m < 0$	$M > 0$ 1 < 2 < 3 < 4	$M > 0$ 1 < 2 ≈ 3 ≈ 4	$m \leq 0$	$M < 0$ 1 < 2 < 3 < 4
$C_3$	$M > 0$ 1 > 2 < 3 < 4	$m < 0$	$M < 0$ 1 > 2 < 3 < 4	$M \leq 0$ 1 > 2 < 3 > 4	$M > 0$ 1 < 2 < 3 > 4	$M > 0$ 1 > 2 < 3 < 4
$C_4$	$m \leq 0$	$M > 0$ 1 < 2 < 3 > 4	$m \leq 0$	$M > 0$ 1 < 2 < 3 > 4	$M \leq 0$ 1 > 2 < 3 > 4	$m \leq 0$
$C_5$	$m < 0$	$m > 0$	$m > 0$	$m \leq 0$	$m < 0$	$m < 0$
$C_6$	$m > 0$	$m < 0$	$m > 0$	$m \leq 0$	$m < 0$	$m < 0$
$C_7$	~ 0	0	~ 0	0	0	~ 0

gdzie: (wszystkie wartości są traktowane jako bezwzględne)  
 $m$  – wartości współczynników w całości nieznaczej wielkości,  
 $M$  – wartości współczynników w całości bądź w części znacznej wielkości,  
 $0, \sim 0$  – wartości współczynników w całości bliskie zeru,  
 $\bar{M}$  – wartości średniej wielkości,  
 $M \leq 0$  – wartości współczynników większe lub mniejsze od zera,  
 wyróżnione – wartości bezwzględne współczynników znacznej i średniej wielkości,  
 $>, <$  – oznakowanie nierówności,  
 $\approx$  – oznakowanie prawie równości współczynników,  
 1, 2, 3, 4 – numery prób wina.

Tabela 4. Schemat rozkładu współczynników wielomianu aproksymacyjnego o relatywnie dużych wartościach względem prób oraz składowych chemicznych.

Składowe chemiczne	Współczynniki wielomianu																								
	$B_0$			$B_1$			$B_2$			$B_3$			$B_4$			$B_5$									
$C_1$										2	3	4													
$C_2$	1	2	3	4				1	2	3	4	1	2	3	4				1	2	3	4			
$C_3$				3	4							3	4	1	3				3	4					
$C_4$				1	2	3	4				1	2	3	1	2	3									
	Const			$T$			$t$			$Tt$			$T^2$			$t^2$									

### 4.1.3 Analiza różnic między próbami

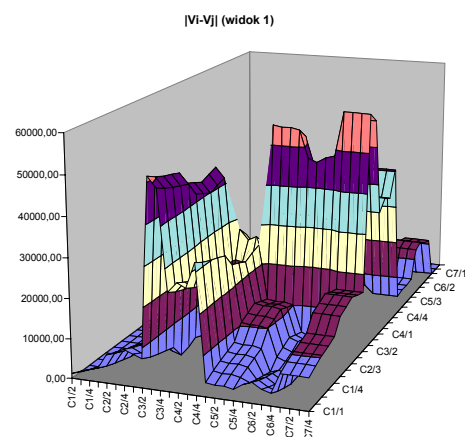
Policzono także objętości  $V = \int \int U(T, t) dT dt$  pod

powierzchnią  $U$ . Uzyskane wyniki (tab. 2) wskazują na znaczne różnice zależności między  $V$  a czynnikami chemicznymi i próbami wina.

Wielkości  $V$  ułożone w kolejności od największej reprezentują próby w następujący sposób:

- $C_{3/3}, C_{3/4}, C_{4/4}, C_{4/2}, C_{4/3}, C_{4/1}, C_{2/4}, C_{3/1}, C_{2/3}, C_{3/2}, C_{2/2}, C_{6/2}, C_{6/1}, C_{6/3}, C_{2/1}, C_{6/4}, C_{1/4}, C_{1/3}, C_{1/2}, C_{1/1}, C_{5/4}, C_{5/2}, C_{5/3}, C_{5/1}, C_{7/4}, C_{7/3}, C_{7/2}, C_{7/1}$

Polifenole ( $C_3$ ), estry ( $C_4$ ) i barwa ( $C_6$ ) wyraźnie wpływają na wielkość globalnej wartości  $V$ , co mówi o intensywności oddziaływania tych parametrów.



Rys. 5. Różnice objętości  $|V_i - V_j|$  pomiędzy poszczególnymi próbami.

Tabela 5. Różnice objętości V pomiędzy poszczególnymi próbami.

DV																
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Czynnik	Próba		8718,79	9950,99	10845,00	11537,24	12307,52	15870,83	16766,36	17817,10	16867,46	16102,48	60202,46	57652,55	33067,50	35692,52
C <sub>1</sub>	/1	8718,79	0,00	1232,20	2126,21	2818,45	3588,73	7152,04	8047,57	9098,31	8148,67	7383,69	51483,67	48933,76	24348,71	26973,73
C <sub>1</sub>	/2	9950,99	1232,20	0,00	894,01	1586,25	2356,53	5919,84	6815,37	7866,11	6916,47	6151,49	50251,47	47701,56	23116,51	25741,53
C <sub>1</sub>	/3	10845,00	2126,21	894,01	0,00	692,24	1462,52	5025,82	5921,35	6972,10	6022,46	5257,48	49357,46	46807,55	22222,50	24847,52
C <sub>1</sub>	/4	11537,24	2818,45	1586,25	692,24	0,00	770,28	4333,58	5229,11	6279,86	5330,22	4565,24	48665,22	46115,31	21530,25	24155,28
C <sub>2</sub>	/1	12307,52	3588,73	2356,53	1462,52	770,28	0,00	3563,31	4458,84	5509,58	4559,94	3794,96	47894,94	45345,03	20759,98	23385,00
C <sub>2</sub>	/2	15870,83	7152,04	5919,84	5025,82	4333,58	3563,31	0,00	895,53	1946,27	996,63	231,65	44331,64	41781,72	17196,67	19821,70
C <sub>2</sub>	/3	16766,36	8047,57	6815,37	5921,35	5229,11	4458,84	895,53	0,00	1050,74	101,10	663,88	43436,11	40886,19	16301,14	18926,17
C <sub>2</sub>	/4	17817,10	9098,31	7866,11	6972,10	6279,86	5509,58	1946,27	1050,74	0,00	949,64	1714,62	42385,37	39835,45	15250,40	17875,42
C <sub>3</sub>	/1	16867,46	8148,67	6916,47	6022,46	5330,22	4559,94	996,63	101,10	949,64	0,00	764,98	43335,00	40785,09	16200,04	18825,06
C <sub>3</sub>	/2	16102,48	7383,69	6151,49	5257,48	4565,24	3794,96	231,65	663,88	1714,62	764,98	0,00	44099,99	41550,07	16965,02	19590,04
C <sub>3</sub>	/3	60202,46	51483,67	50251,47	49357,46	48665,22	47894,94	44331,64	43436,11	42385,37	43335,00	44099,99	0,00	2549,92	27134,97	24509,94
C <sub>3</sub>	/4	57652,55	48933,76	47701,56	46807,55	46115,31	45345,03	41781,72	40886,19	39835,45	40785,09	41550,07	2549,92	0,00	24585,05	21960,03
C <sub>4</sub>	/1	33067,50	24348,71	23116,51	22222,50	21530,25	20759,98	17196,67	16301,14	15250,40	16200,04	16965,02	27134,97	24585,05	0,00	2625,03
C <sub>4</sub>	/2	35692,52	26973,73	25741,53	24847,52	24155,28	23385,00	19821,70	18926,17	17875,42	18825,06	19590,04	24509,94	21960,03	2625,03	0,00
C <sub>4</sub>	/3	34604,99	25886,20	24654,00	23759,99	23067,75	22297,47	18734,17	17838,64	16787,90	17737,53	18502,52	25597,47	23047,55	1537,50	1087,53
C <sub>4</sub>	/4	40965,05	32246,26	31014,06	30120,05	29427,81	28657,53	25094,22	24198,69	23147,95	24097,59	24862,57	19237,41	16687,50	7897,55	5272,53
C <sub>5</sub>	/1	5190,00	3528,79	4760,99	5655,00	6347,24	7117,52	10680,82	11576,36	12627,10	11677,46	10912,48	55012,46	52462,55	27877,50	30502,52
C <sub>5</sub>	/2	5564,07	3154,73	4386,93	5280,94	5973,18	6743,45	10306,76	11202,29	12253,03	11303,40	10538,41	54638,40	52088,48	27503,43	30128,46
C <sub>5</sub>	/3	5445,78	3273,01	4505,21	5399,23	6091,47	6861,74	10425,05	11320,58	12371,32	11421,68	10656,70	54756,69	52206,77	27621,72	30246,75
C <sub>5</sub>	/4	5939,20	2779,59	4011,79	4905,80	5598,04	6368,32	9931,62	10827,15	11877,90	10928,26	10163,28	54263,26	51713,35	27128,29	29753,32
C <sub>6</sub>	/1	12975,02	4256,23	3024,03	2130,02	1437,78	667,50	2895,81	3791,34	4842,08	3892,44	3127,46	47227,45	44677,53	20092,48	22717,50
C <sub>6</sub>	/2	13827,00	5108,21	3876,01	2982,00	2289,76	1519,48	2043,83	2939,36	3990,10	3040,46	2275,48	46375,46	43825,55	19240,50	21865,52
C <sub>6</sub>	/3	12452,98	3734,19	2501,99	1607,98	915,74	145,46	3417,85	4313,38	5364,12	4414,48	3649,50	47749,49	45199,57	20614,52	23239,54
C <sub>6</sub>	/4	11853,02	3134,23	1902,03	1008,02	315,77	454,50	4017,81	4913,34	5964,08	5014,44	4249,46	48349,45	45799,53	21214,48	23839,51
C <sub>7</sub>	/1	586,48	8132,32	9364,52	10258,53	10950,77	11721,05	15284,35	16179,88	17230,62	16280,99	15516,00	59615,99	57066,07	32481,02	35106,05
C <sub>7</sub>	/2	603,73	8115,07	9347,26	10241,28	10933,52	11703,79	15267,10	16162,63	17213,37	16263,74	15498,75	59598,74	57048,82	32463,77	35088,80
C <sub>7</sub>	/3	630,00	8088,79	9320,99	10215,00	10907,24	11677,52	15240,83	16136,36	17187,10	16237,46	15472,48	59572,47	57022,55	32437,50	35062,52
C <sub>7</sub>	/4	651,75	8067,04	9299,24	10193,25	10885,50	11655,77	15219,08	16114,61	17165,35	16215,71	15450,73	59550,72	57000,80	32415,75	35040,78

Tabela 5. Różnice objętości  $V$  pomiędzy poszczególnymi próbami (c.d.).

		DV													
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Czynnik	Próba	34604,99	40965,05	5190,00	5564,07	5445,78	5939,20	12975,02	13827,00	12452,98	11853,02	586,48	603,73	630,00	651,75
C <sub>1</sub>	/1	25886,20	32246,26	3528,79	3154,73	3273,01	2779,59	4256,23	5108,21	3734,19	3134,23	8132,32	8115,07	8088,79	8067,04
C <sub>1</sub>	/2	24654,00	31014,06	4760,99	4386,93	4505,21	4011,79	3024,03	3876,01	2501,99	1902,03	9364,52	9347,26	9320,99	9299,24
C <sub>1</sub>	/3	23759,99	30120,05	5655,00	5280,94	5399,23	4905,80	2130,02	2982,00	1607,98	1008,02	10258,53	10241,28	10215,00	10193,25
C <sub>1</sub>	/4	23067,75	29427,81	6347,24	5973,18	6091,47	5598,04	1437,78	2289,76	915,74	315,77	10950,77	10933,52	10907,24	10885,50
C <sub>2</sub>	/1	22297,47	28657,53	7117,52	6743,45	6861,74	6368,32	667,50	1519,48	145,46	454,50	11721,05	11703,79	11677,52	11655,77
C <sub>2</sub>	/2	18734,17	25094,22	10680,82	10306,76	10425,05	9931,62	2895,81	2043,83	3417,85	4017,81	15284,35	15267,10	15240,83	15219,08
C <sub>2</sub>	/3	17838,64	24198,69	11576,36	11202,29	11320,58	10827,15	3791,34	2939,36	4313,38	4913,34	16179,88	16162,63	16136,36	16114,61
C <sub>2</sub>	/4	16787,90	23147,95	12627,10	12253,03	12371,32	11877,90	4842,08	3990,10	5364,12	5964,08	17230,62	17213,37	17187,10	17165,35
C <sub>3</sub>	/1	17737,53	24097,59	11677,46	11303,40	11421,68	10928,26	3892,44	3040,46	4414,48	5014,44	16280,99	16263,74	16237,46	16215,71
C <sub>3</sub>	/2	18502,52	24862,57	10912,48	10538,41	10656,70	10163,28	3127,46	2275,48	3649,50	4249,46	15516,00	15498,75	15472,48	15450,73
C <sub>3</sub>	/3	25597,47	19237,41	55012,46	54638,40	54756,69	54263,26	47227,45	46375,46	47749,49	48349,45	59615,99	59598,74	59572,47	59550,72
C <sub>3</sub>	/4	23047,55	16687,50	52462,55	52088,48	52206,77	51713,35	44677,53	43825,55	45199,57	45799,53	57066,07	57048,82	57022,55	57000,80
C <sub>4</sub>	/1	1537,50	7897,55	27877,50	27503,43	27621,72	27128,29	20092,48	19240,50	20614,52	21214,48	32481,02	32463,77	32437,50	32415,75
C <sub>4</sub>	/2	1087,53	5272,53	30502,52	30128,46	30246,75	29753,32	22717,50	21865,52	23239,54	23839,51	35106,05	35088,80	35062,52	35040,78
C <sub>4</sub>	/3	0,00	6360,06	29414,99	29040,93	29159,22	28665,79	21629,98	20777,99	22152,02	22751,98	34018,52	34001,27	33975,00	33953,25
C <sub>4</sub>	/4	6360,06	0,00	35775,05	35400,98	35519,27	35025,85	27990,03	27138,05	28512,07	29112,03	40378,57	40361,32	40335,05	40313,30
C <sub>5</sub>	/1	29414,99	35775,05	0,00	374,06	255,77	749,20	7785,02	8637,00	7262,98	6663,02	4603,53	4586,28	4560,00	4538,25
C <sub>5</sub>	/2	29040,93	35400,98	374,06	0,00	118,29	375,14	7410,95	8262,93	6888,91	6288,95	4977,59	4960,34	4934,07	4912,32
C <sub>5</sub>	/3	29159,22	35519,27	255,77	118,29	0,00	493,43	7529,24	8381,22	7007,20	6407,24	4859,30	4842,05	4815,78	4794,03
C <sub>5</sub>	/4	28665,79	35025,85	749,20	375,14	493,43	0,00	7035,82	7887,80	6513,78	5913,81	5352,73	5335,48	5309,20	5287,46
C <sub>6</sub>	/1	21629,98	27990,03	7785,02	7410,95	7529,24	7035,82	0,00	851,98	522,04	1122,00	12388,54	12371,29	12345,02	12323,27
C <sub>6</sub>	/2	20777,99	27138,05	8637,00	8262,93	8381,22	7887,80	851,98	0,00	1374,02	1973,98	13240,52	13223,27	13197,00	13175,25
C <sub>6</sub>	/3	22152,02	28512,07	7262,98	6888,91	7007,20	6513,78	522,04	1374,02	0,00	599,96	11866,50	11849,25	11822,98	11801,23
C <sub>6</sub>	/4	22751,98	29112,03	6663,02	6288,95	6407,24	5913,81	1122,00	1973,98	599,96	0,00	11266,54	11249,29	11223,02	11201,27
C <sub>7</sub>	/1	34018,52	40378,57	4603,53	4977,59	4859,30	5352,73	12388,54	13240,52	11866,50	11266,54	0,00	17,25	43,52	65,27
C <sub>7</sub>	/2	34001,27	40361,32	4586,28	4960,34	4842,05	5335,48	12371,29	13223,27	11849,25	11249,29	17,25	0,00	26,27	48,02
C <sub>7</sub>	/3	33975,00	40335,05	4560,00	4934,07	4815,78	5309,20	12345,02	13197,00	11822,98	11223,02	43,52	26,27	0,00	21,75
C <sub>7</sub>	/4	33953,25	40313,30	4538,25	4912,32	4794,03	5287,46	12323,27	13175,25	11801,23	11201,27	65,27	48,02	21,75	0,00





Na rys. 5 przedstawiono różnice  $|V_i - V_j|$ , zaznaczone jako bezwzględne objętości  $V \doteq \int \int U(T, t) dT dt$ . Występują tutaj wyraźne obszary o bardzo znacznych oraz stosunkowo niewielkich różnicowaniach. Brak różnic względnie ich niewielka wartość świadczyć będzie o podobieństwie procesów natomiast gdy pojawią się znacznie większe różnice, wówczas będzie to sytuacja zupełnej ich odmienności. Obserwuje się tu wyraźną interakcję między parametrami

$(C_{2/3}, C_{3/3}, C_{3/4}, C_{4/1}, C_{4/2}, C_{4/3}, C_{4/4})$   
 a  $(C_{1/1}, C_{1/2}, C_{1/3}, C_{1/4}, C_{2/1}, C_{2/2}, C_{2/3}, C_{2/2}, C_{2/4}, C_{3/1})$   
 oraz  $(C_{4/2} \div C_{7/4})$  a  $(C_{5/1} \div C_{7/3})$

Wartości funkcji  $V \doteq \int \int U(T, t) dT dt$  oraz ich różnice zebrano w tabeli 5. Różnice powstały według następującego schematu:

-8718,79 + 9950,99 1232,00	-8718,79 + 10845,00  2126,21	-9950,99 + 11537,24  1586,25
-9950,99 + 10845,00  894,01	-10845,00 + 11537,24 629,24	

Natomiast tabela 6 jest uproszczonym zapisem macierzy przedstawionej w poprzedniej tabeli. Jest to macierz symetryczna i można ją określić jako prototyp macierzy procesu maderyzacji wina. Każdy wyraz jest określoną różnicą, a więc wykazuje powiązania pomiędzy wartościami całek  $V_i$  i  $V_j$ . Są one z kolei funkcjami  $U_i(T, t)$  oraz  $U_j(T, t)$  wyrażonymi we współrzędnych  $\xi_k$ , którymi są czynniki chemiczne, barwa i ocena organoleptyczna.

Przedstawiona w pracy metoda różnic może prowadzić do macierzy procesu maderyzacji wina, gdyż ukazuje wzajemne zależności między wpływami parametrów.

Zaprezentowany w pracy uproszczony zapis macierzy jest macierzą symetryczną i można ją określić jako prototyp macierzy procesu maderyzacji wina. Każdy wyraz jest określoną różnicą, a więc wykazuje powiązania pomiędzy wartościami całek  $V_i$  i  $V_j$ . Całki te z kolei są funkcjami  $U_i(T, t)$  oraz  $U_j(T, t)$  wyrażone we

współrzędnych  $\xi_k$ , którymi są składowe chemiczne, barwa i ocena organoleptyczna. Tak więc omawiana macierz jest obiektem geometrycznym. Pozostaje jednak sprawą otwartą czy jest to tensor siódmej walencji (siódmej, gdyż tyle jest współrzędnych  $\xi_k$ ). Najogólniej można powiedzieć, że będzie to tensor, gdy jego transformacja spełni pewną właściwość. Chodzi tu o to, że przy przechodzeniu od układu współrzędnych  $\xi_k$  do układu  $\xi'_k$  obiekt geometryczny - macierz musi być tzw. niezmiennikiem tj. nie zmieniać swych właściwości geometrycznych. Aby na to pytanie odpowiedzieć należałoby przeprowadzić podobne doświadczenie ale już we współrzędnych  $\xi'_k$ . Przedstawiona uwaga ma zasadnicze znaczenie dla opisu procesów.

## 5 WNIOSKI

Na podstawie wyników badań zaprezentowanych w niniejszej pracy można wyciągnąć następujące wnioski:

- ◆ Maderyzacja win jabłkowych wpłynęła korzystnie, w warunkach doświadczenia, na zmianę ich składu chemicznego, barwę oraz wytworzenie się specyficznych cech smakowo-zapachowych.
- ◆ Efekt maderyzacji zależny był w znacznym stopniu od rodzaju użytego winomateriału. Dodatek taniny winiarskiej oraz osadu drożdżowego wpłynął dodatnio na jakość win, natomiast dodatek samego osadu drożdżowego okazał się niecelowy. Wina z osadem drożdżowym miały jaśniejszą barwę oraz odmienne „landrynkowe” cechy. Na podstawie badań nad wpływem temperatury na maderyzację wina wybrano temperaturę 55°C jako najkorzystniejszą do maderyzacji win jabłkowych.
- ◆ Zmiany chemiczne zachodzące w winach przy zastosowaniu maderyzacji w urządzeniu do maderyzacji win owocowych są zgodne z kierunkami analogicznych przemian w czasie maderyzacji statycznej prowadzonej w butelkach.
- ◆ Wywoływanie intensywnego ruchu wina z równoczesnym ogrzewaniem (maderyzacja cyrkulacyjna) oraz stosowanie natleniania zwiększyło tempo dojrzewania wina w porównaniu z maderyzacją statyczną.

- ◆ Maderyzacja wina jabłkowego metodą okresową w urządzeniu do maderyzacji win owocowych pozwoliła otrzymać wino o cechach „madery” po 12 dniach maderyzacji i o składzie zbliżonym do madery uzyskanej w ciągu 6 tygodni w metodzie maderyzacji statycznej.
- ◆ Maderyzacja win jabłkowych metodą ciągłą w urządzeniu do maderyzacji win owocowych pozwoliła skrócić czas ich dojrzewania. 16-dniowa maderyzacja ciągła w temperaturze 55°C powodowała zmiany chemiczne równoważne tym, jakie zachodziły podczas 9-tygodniowej maderyzacji wina metodą statyczną.
- ◆ Wino jabłkowe jest dobrym materiałem do maderyzacji, a ze względu na niską cenę i dostępność jabłek w warunkach krajowych maderyzacja tego wina stanowi sposób na otrzymanie produktu dobrej jakości.
- ◆ Związki Maillarda, otrzymane w układach modelowych cukier-aminokwas, miały właściwości przeciwutleniające. Produkty reakcji Maillarda sporządzone z histydyny (1M/l) i glukozy (2M/l) w ilości 5 µl/ml kwasu linolowego wykazywały podobny efekt przeciwutleniający jak BHA (butylohydroksyanizol) w dawce 0,7 µg/ml kwasu linolowego (odpowiednio wartości 0,92 i 0,98).
- ◆ Związki Maillarda powstające w układach modelowych odwzorowujących skład wina owocowego wykazywały właściwości przeciwutleniające. Istniała wprost proporcjonalna zależność między właściwościami antyoksydacyjnymi a intensywnością brązowienia roztworów. Obecność SO<sub>2</sub> opóźniało reakcje Maillarda i obniżało aktywność przeciwutleniającą tak otrzymanych roztworów.
- ◆ Wpływ temperatury lub czasu maderyzacji wina, wyrażony przez współczynniki wielomianu aproksymacyjnego, nie był jednakowy na związki chemiczne tworzone podczas maderyzacji.
- ◆ Objętości „V” pod powierzchnią „U” opisane wzorem  $V = \int \int_T U(T,t) dT dt$  można potraktować jako miarę „aktywności” związków chemicznych tworzących się podczas maderyzacji wina, co z kolei stwarza możliwość uszeregowania ich w określonej kolejności. Będzie ono wtedy ilustracją owej miary. Objętości „V” reprezentują próby

względem związków chemicznych następująco: 1,2) – polifenole, estry, 3) – acetale, 4) – barwa, 5) – aldehydy, 6) – furfurale.

- ◆ Różnice objętości  $|V_i - V_j|$  wskazywały na wyraźną interakcję między parametrami procesu maderyzacji wina. Przedstawiona metoda różnic może prowadzić do macierzy procesu maderyzacji wina, gdyż ukazuje wzajemne zależności pomiędzy wpływami badanych związków chemicznych. Parametry sprawcze C<sub>j</sub> (skład wina surowego, czas i temperatura maderyzacji) i wynikowe C<sub>k</sub> (skład wina po maderyzacji) były powiązane bowiem poprzez wyrazy a<sub>jk</sub> macierzy maderyzacji.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Agabalianc G.G., Begunova R.D., Dżanpoladjan L.M. 1969. Chemiczskij kontrol winodielija, Moskwa, Piszczewaja Promyszlennost.
- 2) Ames J.M. 1990. Control of the Maillard reaction in food systems. Trends Food Sci. Techn. 12, 150-154.
- 3) European Brewery Convention. Analytica EBC-3. Ausgabe Schweizer. Brauerei Rundschau. 1975. Zurich, 61.
- 4) Friedman M., Molnar-Perl I. 1990. Inhibition of browning by sulfur amino acid-glucose systems. J. Agric. Food Chem. 38, 1642-1647.
- 5) Keeney M., Bassette R. 1959. Detection of intermediate compounds in the early stages of browning reaction in milk products. J. Dairy Sci. 42, 945-960.
- 6) Kinsella J.E., Frankel E., German B., Kanner J. 1993. Possible mechanisms for the protective role of antioxidants in wine and plant foods. Food Techn. 47, 4, 85-89.
- 7) Lea A.G.H., Timberlake C.F. 1974. The phenolics of ciders. J. Sci. Food Agric. 25, 1537-1545.
- 8) Lericci C.R., Barbanti D., Manzano M., Cherubin S. 1990. Early indicators of chemical changes in foods due to enzymic or non enzymic browning reactions. 1. Study of heat treated model systems. Lebensm. Wiss. u. -Technol. 23, 289-294.
- 9) Lingnert H., Vallentin K., Eriksson C.E. 1979. Measurement of antioxidative effect in model system. J. Food Process. Preserv. 3, 87-103.
- 10) Łukawska-Pietrzak Z., Czyżycki A. 1985. Zawartość metanolu w moszczach i winach owocowych otrzymanych z miazgi depektynizowanej. Przem. Ferm. Owoc. Warz. 3, 16-19.
- 11) Łukawska-Pietrzak Z., Czyżycki A., Pogorzelski E. 1990. Wykorzystanie jarzębiny do uszlachetniania mader i portweinów jabłkowych. Przem. Ferm. Owoc. Warz. 8-9, 13-15.
- 12) Pilnik W., Voragen A.G.J. 1996. Effect of enzyme treatment on the quality of processed fruit and vegetables. Agric. Univ. Department of Food Science. P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, The Netherlands, p. 7-19.
- 13) PN-90/A-79120 - Wina i Miody Pitne - Metody Badań.
- 14) Pogorzelski E., Czyżycki A. 1994. Aminokwasy w krajowych surowcach winiarskich jako prekursorzy histaminy i tyraminy w winach. Przem. Ferm. Owoc. Warz. 4, 14-16.

- 15) Swain T., Hillis W.E. 1959. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. In the quantitative analysis of phenolic constituents. *J. Sci. Food Agric.* 10, 63-68.
- 16) Wzorek W., Konieczna E., Ajewski D. 1990. Wpływ różnych substancji jako źródła garbników na efekty maderyzacji win owocowych. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.* 2, 19-21.
- 17) Wzorek W., Konieczna E., Gniewosz M. 1990. Próby zróżnicowania parametrów obróbki termicznej win owocowych w metodzie szeryzacyjno-maderyzacyjnej. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.* 10, 8-11.
- 18) Wzorek W., Pogorzelski E. 1995. *Technologia winiarstwa owocowego i gronowego*. Warszawa. Sigma NOT.