

Prchavé aromatické látky vhodné na autentifikáciu bielych odrodových vín

JÁN PETKA - PAVEL FARKAŠ - JANA SÁDECKÁ - MILAN KOVÁČ

SÚHRN. V odrodových vínach Rizling vlašský, Veltlínske zelené a Müller Thurgau boli identifikované vybrané prchavé aromatické látky vhodné na autentifikáciu týchto vín. Na ich izoláciu sme zvolili metódu mikroextrakcie freónom 113. Získané extrakty sú analyzované plynovou chromatografiou na obsah vybraných prchavých látok. Analýzou väčšieho súboru vzoriek a aplikáciou multivariačných štatistických metód budú získané údaje umožňujúce autentifikáciu bielych odrodových vín.

Kľúčové slová: víno, autentifikácia, aromatické látky, terpeny, plynová chromatografia

Organoleptické vlastnosti vína sú vo veľkej miere ovplyvňované prchavými aromatickými látkami. Medzi ne patria najmä estery, organické kyseliny, alkoholy, terpeny a iné. Tieto zlúčeniny vytvárajú tzv. buket vína, ktorý určuje jeho charakter. Pre každé víno existujú určité látky, ktorých výskyt, obsah alebo vzájomný pomer sú charakteristické pre dané víno. Vzhľadom na to, niektoré z týchto prchavých látok môžu slúžiť ako premenné veličiny, umožňujúce zatriedenie vín do určitých kategórií, resp. na určenie odrodovej pravosti vína [1]. Obsah väčšiny prchavých látok vo víne môže byť ovplyvnený rozličnými faktormi, najmä však spôsobom spracovania hroznových bobúľ a hroznového muštu. Na charakterizáciu vína sú preto vhodné najmä látky, ktoré sú len v malej miere ovplyvnené technologickým postupom výroby vína [2,3]. Z prchavých látok sú za takéto považované najmä terpeny, ktoré sa primárne nachádzajú v hroznovej šupke, kde je ich obsah a pomerné zastúpenie dané geneticky. Pri výrobe vína do neho prechádzajú terpeny prakticky nezmenené [2]. Vzhľadom na to je pomocou ich kvantifikácie a po štatistickom spracovaní získaných dát možná identifikácia alebo zatriedenie vína s ohľadom na odrodovosť [4].

Ing. Ján PETKA, RNDr. Pavel FARKAŠ, CSc., Ing. Jana SÁDECKÁ, Ing. Milan KOVÁČ, CSc.,
Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava. E-mail: petka@vup.sk.

V súčasnosti sú podľa zákona NR SR č. 332/1996 Z.z. definované ako tzv. odrodové vína tie, ktoré sú vyrobené z hrozna jednej odrody s maximálnou prímесou 15 % hrozna inej odrody [5]. Zároveň je v zákone konštatovaný zákaz falšovania vín. Medzi falšovanie vína možno zaradiť aj väčší prídavok hrozna inej odrody v technologickom procese výroby odrodového vína, než je povolené, a tým nepravdivé deklarovanie predávaného produktu.

Na základe týchto poznatkov sa na Výskumnom ústave potravinárskom v Bratislave začala riešiť výskumná úloha autentifikácie bielych odrodových vín s prívlastkom. Jej zámerom je vypracovanie metódy na určovanie pravosti slovenských a importovaných odrodových vín pomocou analýzy vybraných prchavých aromatických látok.

Cieľom tejto práce bolo identifikovať vybrané prchavé aromatické látky v niektorých bielych odrodových vínach.

Materiál a metódy

Odrodové vína:

Rizling vlašský, Veltlínske zelené a Müller Thurgau

Producenti odrodových vín:

Malokarpatský vinársky podnik a.s., Pezinok; Poľnohospodárske družstvo Dvory nad Žitavou; Víno Nitra spol. s r.o.; Školský majetok Modra a Movino spol. s r.o., Veľký Krtíš. Vzorky boli odoberané inšpektorom Slovenskej poľnohospodárskej a potravinárskej inšpekcie.

Izolácia prchavých aromatických látok

10 ml vína sme naliali do odstredovacej kónickej skúmavky so skrutkovým uzáverom, pridali sme 4,2 g síranu amónneho, 100 μ l freónu 113 (1,1,2-trichlórtrifluóretán) a 10 μ l roztoku vnútorného štandardu (geranyl butanoát, $c = 10 \text{ mg.l}^{-1}$). Skúmavku sme uzavreli a ručne trepali až do úplného rozpustenia síranu amónneho. Po jeho rozpustení sme skúmavku trepali ešte na mechanickej trepačke po dobu 1 hodiny. Vzorku sme odstredili na odstredivke pri 3000 ot.min⁻¹ počas 15 minút [6]. Oddelený freónový extrakt sme odobrali 100 μ l mikrostriekačkou a priamo analyzovali pomocou plynovej chromatografie.

Plynová chromatografia

Extrakty sme analyzovali na plynovom chromatografe Hewlett Packard HP 5890 II, vybavenom plameňovo-ionizačným detektorom. Vzorky sme

dávkovali bezdeličovou technikou na kapilárnu kolónu DB-WAX, 30 m x 0,25 mm x 0,15 μm , pri teplotnom programe 35 °C (0,5 min), 4 °C.min⁻¹, 220 °C. Teplota injektora aj detektora bola 250 °C. Ako nosný plyn slúžil vodík, $u_{\text{H}_2} = 30,0 \text{ cm.s}^{-1}$. Lineárne retenčné indexy (RI_p) sme počítali podľa vzťahu van den Doola a Kratza [7] s využitím *n*-alkánov C₁₂ - C₂₂ ako porovnávacích štandardov.

Plynová chromatografia - hmotnostná spektrometria

Predmetné zlúčeniny sme identifikovali hmotnostnou spektrometriou, využitím plynového chromatografu Hewlett Packard HP 5890 II, kombinovaného s hmotnostným spektrometrom HP 5971A. Vzorky sme dávkovali bezdeličovou technikou na kapilárnu kolónu DB-WAX, 30 m x 0,25 mm x 0,15 μm , pri teplotnom programe 35 °C (0,5 min), 4 °C.min⁻¹, 220 °C. Teplota injektora bola 250 °C. Ako nosný plyn slúžilo hélium. Ionizačná energia bola 70 eV.

Výsledky a diskusia

Pre autentifikáciu sme vybrali odrodové vína Rizling vlašský, Veltlínske zelené a Müller Thurgau, pretože tvoria najväčšiu časť produkcie slovenských odrodových vín. Z dôvodu zaručenia správnosti výsledkov sme kládli dôraz na to, aby analyzované víno bolo skutočne vyrobené z hrozna danej odrody. Preto bola dohodnutá spolupráca so Slovenskou potravinárskou a poľnohospodárskou inšpekciou o garantovanom odbere vzoriek.

Prchavé aromatické látky sme izolovali z vín metódou mikroextrakcie, ktorej výhody sú nasledovné:

- pre analýzu je postačujúce veľmi malé množstvo vína ako i extrakčného rozpúšťadla,
- nie je potrebné zahusťovanie extraktu, extrakt sa môže priamo analyzovať,
- metóda je časovo nenáročná,
- pre terpény (patria ku najvýznamnejším látkam, vhodným na rozlíšenie odrodových vín) vykazuje táto metóda veľmi dobré výťažky v porovnaní s ostatnými často používanými metódami (kontinuálna extrakcia, extrakcia na sorbente, atď.).

U vín rizlingového typu, ku ktorým patria všetky tri skúmané slovenské odrodové vína, sa ukázala možnosť ich rozlíšenia pomocou vybraných prchavých látok [8]. Tieto sme identifikovali v analyzovaných vínach pomocou hmotnostnej spektrometrie, štandardných materiálov a publikovaných

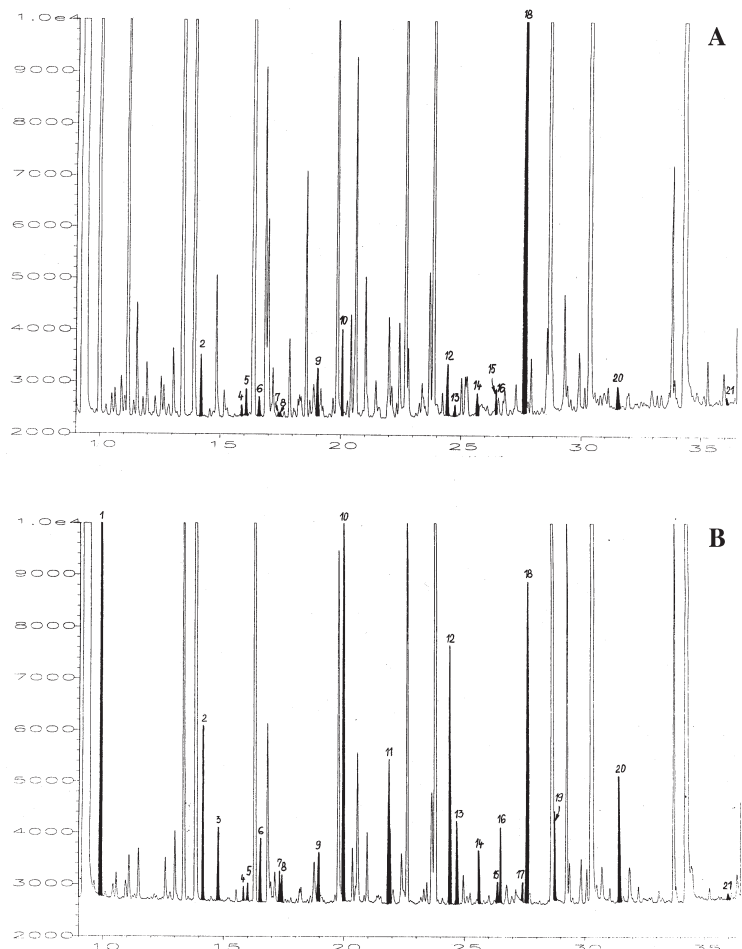
údajov [8]. Pre účely rutínnej identifikácie týchto látok v analyzovaných vzorkách vína boli namerané ich lineárne retenčné indexy na kapilárnej kolóne s polárnou stacionárnou fázou typu polyetylén glykolu (DB-WAX). Zoznam sledovaných látok, ako aj príslušné lineárne retenčné indexy sú v tabuľke 1. Väčšinu týchto látok tvoria monoterpény (6 - 8, 10 - 17, 19 - 21), ďalej sú to etylestery organických kyselín (1, 5, 9), nenasýtené 6-uhlíkaté alkoholy (2 - 4) a 2-fenyletylacetát (18). Tieto zlúčeniny sú vyznačené aj na obr. 1., na ktorom sú porovnané chromatogramy extraktov odrodových vín Rizling vlašský (A) a Müller Thurgau (B).

TABUĽKA 1. Prchavé aromatické látky určené na rozlíšenie odrodových vín a ich lineárne retenčné indexy (RI_p) na kolóne DB-WAX.

TABLE 1. Volatile aroma compounds selected for discrimination of varietal wines and their linear retention indices (RI_p) on a DB-WAX column.

č. ¹	Názov zlúčeniny ²	$RI_{pDB-WAX}$
1	etylhexanoát	1241,2
2	<i>trans</i> -3-hexén-1-ol	1369,2
3	<i>cis</i> -3-hexén-1-ol	1397,8
4	<i>trans</i> -2-hexén-1-ol	1421,7
5	etyl-2-hydroxy-3-metylbutanoát	1427,3
6	<i>trans</i> -linaloolfuránoxid	1443,5
7	neroloxid	1468,5
8	<i>cis</i> -linaloolfuránoxid	1471,8
9	etyl-3-hydroxybutanoát	1521,0
10	linalool	1553,8
11	hotrienol	1614,7
12	α -terpineol	1700,0
13	3,7-dimetyl-1,5-oktadién-7-etoxy-3-ol	1710,5
14	<i>trans</i> -linaloolpyránoxid	1742,3
15	<i>cis</i> -linaloolpyránoxid	1768,8
16	citronelol	1773,6
17	nerol	1805,8
18	2-fenyletylacetát	1812,8
19	geraniol	1854,6
20	3,7-dimetyl-1,5-oktadién-3,7-diol	1956,9
21	3,7-dimetyl-1,7-oktadién-3,6-diol	2137,5

1 - number, 2 - name of compound.



OBR. 1. Chromatogramy prchavých aromatických látok
odrodových vín Rizling vlašský (A) a Müller Thurgau (B).
FIG. 1. Chromatograms of volatile aroma compounds
of varietal wines Rizling vlašský (A) and Müller Thurgau (B).

Využitím získaných poznatkov sa analyzujú vzorky odrodových vín definovaného pôvodu. Vybrané prchavé aromatické látky sa stanovujú metódou vnútorného štandardu. Získané údaje sa spracujú multivariačnými štatistickými metódami (analýza rozptylu, analýza hlavných komponentov, diskriminačná analýza a pod.). Ich výsledkom budú štatistické údaje, pomocou ktorých bude možné rozlíšiť analyzované odrodové vína, prípadne rozpoznať falšované vína.

Podakovanie

Autori ďakujú Ing. Vodovi zo Slovenskej poľnohospodárskej a potravinárskej inšpekcie, Bratislava za pomoc pri odbere vzoriek.

Literatúra

1. MÉDINA, B.: Wine authenticity. In: Food Authentication. Ed. Ashurst, P. R., Dennis, M. J. London, Chapman & Hall 1996, s. 61.
2. RAPP, A.: Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. In: Proceedings of the 4th Wartburg Aroma Symposium. Postdam-Rhbrücke, Deutsches Institut für Ernährungsforschung 1994, s. 339-368.
3. SEDLÁČKOVÁ, B.: Zmeny arómových látok vín počas skladovania. Bulletin potravinárskeho výskumu, 33, 1994, č. 1-2, s. 133-141.
4. FERREIRA, V. - FERNÁNDEZ, P. - CACHO, J. F.: A study of factors affecting wine volatile composition and its application in discriminant analysis. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 29, 1996, č. 3, s. 251-259.
5. Zákon Národnej rady Slovenskej republiky č. 332/1996 o vinohradníctve, vinárstve a o zmene zákona č. 61/1964 Zb. o rozvoji rastlinnej výroby v znení zákona č. 132/1989 Zb. Zbierka zákonov Slovenskej republiky, čiastka 118, 23.11.1996.
6. FERREIRA, V. - RAPP, A. - CACHO, J. F. - HASTRICH, H. - YAVAS, I.: Fast and quantitative determination of wine flavor compounds using microextraction with freon 113. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41, 1993, č. 9, s. 1413-1420.
7. VAN DEN DOOL, H. - KRATZ, P. D.: A generalisation of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. Journal of Chromatography, 11, 1963, s. 463-471.
8. RAPP, A. - SUCKRAU, I. - VERSINI, G.: Untersuchung des Trauben- und Weinaromas. Beitrag zur Sortencharakterisierung neutraler Rebsorten (Silvaner, Weißburgunder, Ruländer). Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 197, 1993, č. 3, s. 249-254.

Do redakcie došlo 13.1.1998.

Volatile aroma compounds suitable for authentication of white varietal wines

PEŤKA, J. - FARKAŠ, P. - SÁDECKÁ, J. - KOVÁČ, M.: Bull. potrav. Výsk., 37, 1998, p. 41-46.

SUMMARY. Selected volatile aroma compounds, discriminating for varietal wines Rizling vlašský, Veltlínske zelené and Müller Thurgau, were identified. Isolation of the volatile compounds was carried out by microextraction with Freon 113. The contents of the selected volatile compounds in the obtained extracts are determined by gas chromatography. Authentication of the selected white varietal wines will be enabled after analysing a more extensive set of samples and the application of multivariate statistical methods.

KEYWORDS: wine, authentication, aroma compounds, terpenes, gas chromatography