

KLASIFIKÁCIA BRANDY SYNCHRÓNNOU FLUORESCENČNOU SPEKTROMETRIOU

Jana Tóthová, Pavel Májek, Jana Sádecká

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
E-mail: jana.sadecka@stuba.sk

Úvod

Klasifikácia brandy sa stala mimoriadne zaujímavou z dvoch hlavných dôvodov. Prvým je nutnosť rozlíšenia originálnych produktov od ostatných podobných produktov na trhu a úsilie chrániť jedinečnosť určitej značky brandy. Druhým dôvodom je hľadanie nových analytických postupov, ktoré umožňujú monitorovať zloženie brandy v priebehu procesu spracovania.

V brandy sa nachádzajú rôzne zlúčeniny, ktoré vykazujú fluorescenciu. Sú to fenolické kyseliny ako kyselina gallová, ellagová, vanilínová, syringová, sinapová, p-kumarínová a ferulová, rôzne aldehydy ako syringaldehyd, sinapaldehyd, coniferaldehyd a iné¹. Hlavným zdrojom polyfenolov v brandy je proces dozrievania v dubových sudoch. V súčasnosti sa pozoruje trend použitia viacerých zložiek (vanilín, karamel, extrakt z orechov), ktoré sa pridávajú do brandy s úmyslom skrátenia času dozrievania v drevených sudoch, z dôvodu napodobňovania rôznych originálnych produktov, alebo ide o snahu zmeniť a zlepšiť vlastnosti brandy tak, aby boli atraktívne pre spotrebiteľa.

Cieľom tejto práce bolo zistiť možnosti využitia synchronnej fluorescenčnej spektrometrie v kombinácii s multivariačnou analýzou na klasifikáciu vzoriek slovenských brandy vyrábaných klasickou a inou technológiou.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenia: Na meranie fluorescenčných spektier sa použil Perkin-Elmer LS 50 Luminescence spectrometer s Xe lampou a 1×1 cm kremenná kveta. Spectrometer LS 50 bol spojený s Epson PC AX2 počítačom. Na zber údajov a následné spracovanie spektier sa použil FL Data Manager Software (Perkin-Elmer).

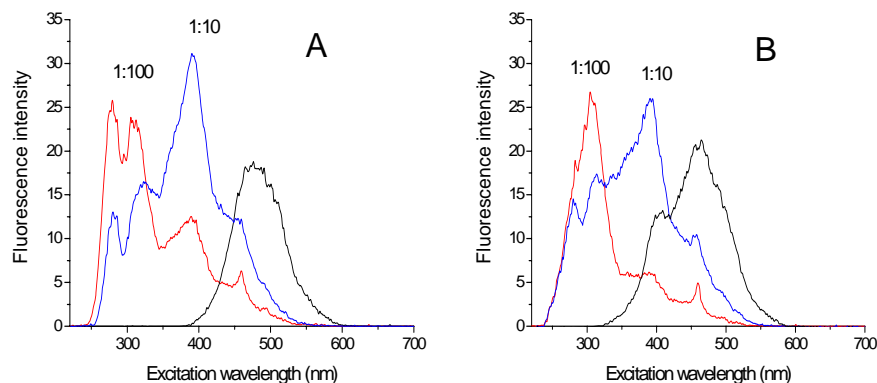
Meranie synchronných fluorescenčných spektier: Merali sa synchronne fluorescenčné spektrá neriedených, zriedených (v pomere 1:10 a 1:100) vzoriek brandy v intervale excitačných vlnových dĺžok 200-700 nm. Rozdiel $\Delta\lambda$ sa nastavoval v intervale 10-100 nm s krokom 5 nm, čím sa získalo 19 synchronných spektier pre každú vzorku.

Vzorky brandy: Použilo sa 26 vzoriek brandy, z toho 9 boli vzorky brandy vyrábaných klasickou technológiou (pravé): O1 (Frucona Košice), O2 (Old Herold), O3-O7 (Vitis Pezinok), O8 (Old Herold) a O9 (Frucona Košice) a 17 boli vzorky brandy vyrábané inou technológiou (vínne destiláty, nepravé brandy): B1 (Vitis Pezinok), B2 (St. Nicolaus), B3 (Dunajškrob Fatra), B4 (Vitis Pezinok), B5 (Vitis Pezinok), B6 (Gas Family), B7-B10 (Old Herold), B11 (Vitis Pezinok), B12 a B13 (Old Herold), B14 (Malokarpatský vinársky podnik Pezinok), B15 (Vitis Pezinok), B16 (St. Nicolaus pre Kaufland) a B17 (Vitis Pezinok).

Multivariačná analýza: Na štatistické zhodnotenie nameraných spektier sa použil štatistický balík *STATISTICA*, ver. 7.1 na osobnom počítači PC Pentium 4 s operačným systémom Windows XP 2.6 GHz a 1 GB RAM.

Výsledky a diskusia

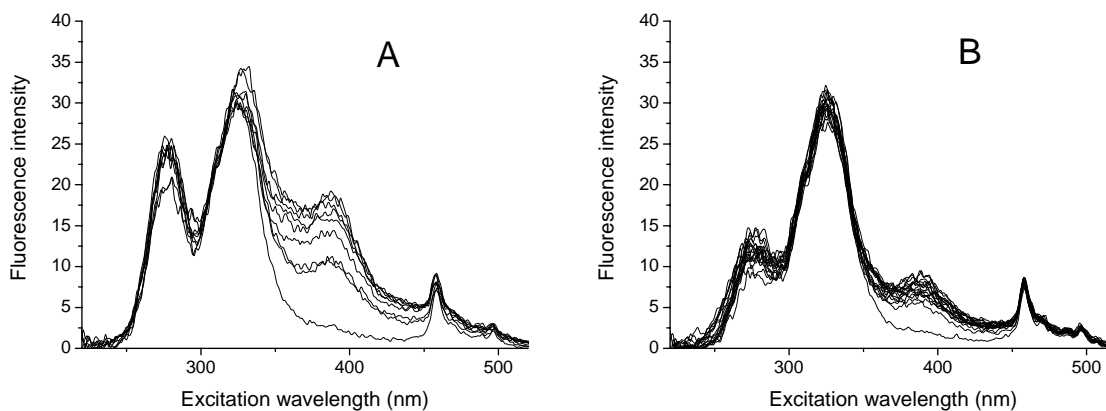
Vplyv zriedenia vzorky na tvar synchronných fluorescenčných spektier je uvedený na obr. 1. Na ďalšie vyhodnotenie sa použili výsledky namerané pre vzorky zriedené v pomere 1:100, kde bol rozdiel v spektrách pravých a nepravých brandy najväčší.



Obr. 1: Synchronne fluorescenčné spektrá nezriedenej vzorky, zriedenej vzorky v pomere 1:10 a 1:100 pravého (A) a nepravého (B) brandy namerané pri $\Delta\lambda=35$ nm

Na obr. 2 sú ako príklad uvedené synchronne fluorescenčné spektrá všetkých vzoriek pravých a všetkých nepravých brandy zriedených v pomere 1:100 namerané pri $\Delta\lambda=40$ nm.

Z obrázkov je zrejmé, že v skupine pravých aj nepravých brandy sa nachádza jedna vzorka, ktorej spektrum sa v oblasti vlnových dĺžok 375-450 nm významne odlišuje od zvyšných vzoriek. Ide o vzorky O4 a B14, ktoré sa pred štatistickým spracovaním spektier vylúčili ako odľahlé. V oblasti vlnových dĺžok 200-220 nm sa pozoroval rozptyl žiarenia, predovšetkým pri nižších hodnotách $\Delta\lambda$, preto sa pri štatistickom spracovaní spektier použili len hodnoty intenzity fluorescencie namerané v intervale 220-700 nm. Pravé brandy vykazujú vyššiu intenzitu fluorescencie hlavne v oblasti vlnových dĺžok 280 nm a 390 nm, menšie rozdiely sa pozorujú pri 320-340 nm a tiež v oblasti 500-600 nm. Vyššia intenzita fluorescencie v intervale 280-390 nm nameraná pre vzorky pravých brandy súvisí s vyššou koncentráciou fenolických zložiek. Interval vlnových dĺžok 500-600 nm nie je možné takto jednoducho interpretovať, pretože sa tu prejavuje vysoká absorbanca "hnedo sfarbených" zložiek vzorky.

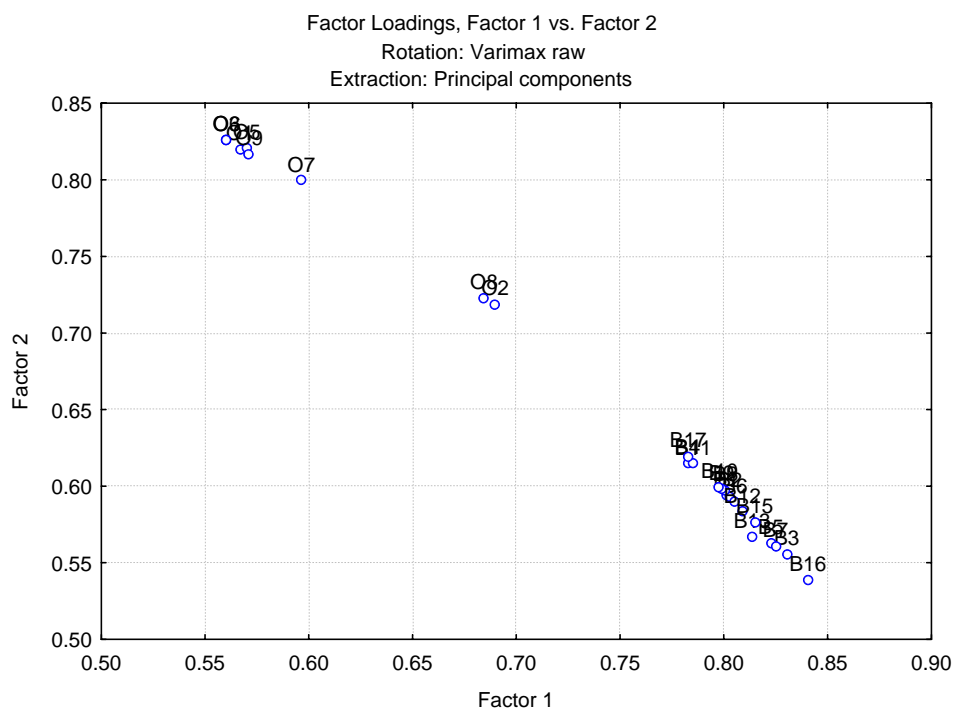


Obr. 2: Synchronne fluorescenčné spektrá vzoriek pravých (A) a nepravých (B) brandy zriedených v pomere 1:100 namerané pri $\Delta\lambda = 40$ nm

Na hodnotenie a porovnanie spektier jednotlivých vzoriek sa použili mnohorozmerné štatistické metódy: metóda hlavných komponentov (PCA) a metóda zhlukovej analýzy (CA).

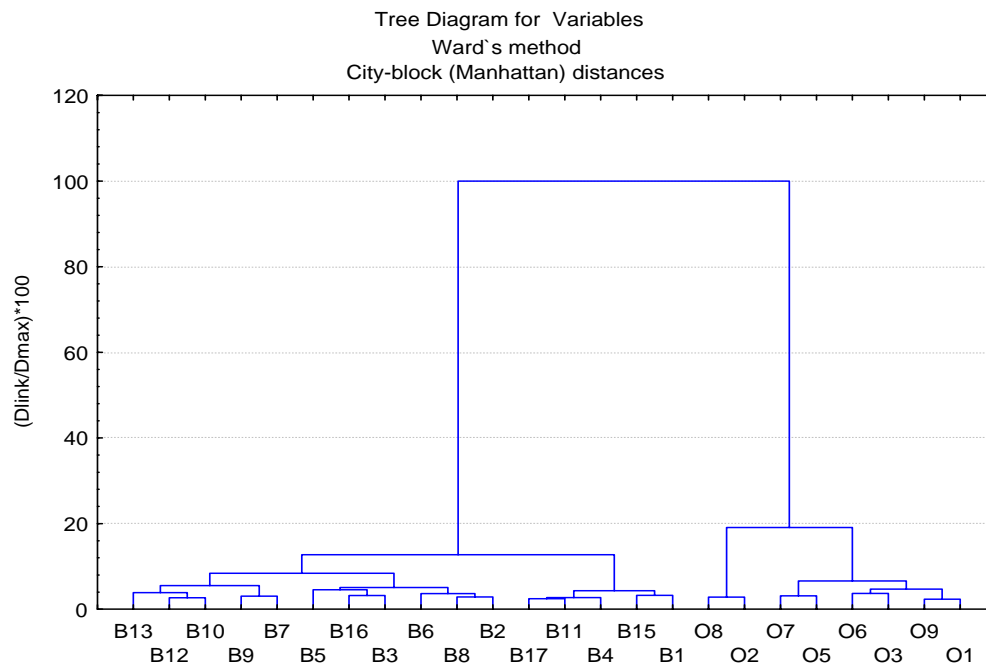
Metódou PCA sa postupne analyzovali jednotlivé vstupné matice: pre všetky $\Delta\lambda$ 10-100 nm, s cieľom nájsť určité $\Delta\lambda$, kde by sa dostatočne odlišilo pravé brandy od nepravého brandy. Z výsledkov PCA pre $\Delta\lambda=40$ nm vyplýva, že dve nové latentné premenné opíšu rozptyl nameraných dát v dátovej matici s celkovou hodnotou 99,48 % a kumulatívna vlastná hodnota je 23,87 (pre 24 premenných). Prvá latentná premenná je tvorená lineárnou kombináciou vlastností pochádzajúcich zo vzoriek nepravých brandy a druhá premenná obsahuje len lineárnu kombináciu vlastností pochádzajúcich zo vzoriek pravých brandy. Na obr. 3, ktorý je 2D

priemetom koeficientov nových premenných, vidno významne odlišené dve oblasti, ktoré sú tvorené vzorkami z pravých a nepravých brandy.



Obr. 3: PCA závislosť PC1 vs. PC2 pre 24 vzoriek a 961 vlnových dĺžok pre $\Delta\lambda=40$ nm

Na potvrdenie výsledkov získaných z PCA analýzy sa ako druhá metóda skúmania použila zhluková analýza. Výsledkom je dendrogram – obr. 4, ktorý ukazuje, že vzorky brandy merané pri $\Delta\lambda=40$ nm vytvárajú dva klustre. Prvý kluster obsahuje iba vzorky nepravého brandy a druhý je tvorený vzorkami pravého brandy. V klasteri pravých brandy vytvorili vzorky O2 a O8 (výrobca Old Herold) samostatný kluster, druhý kluster tvoria vzorky výrobcov Vitis Pezinok (O3, O5, O6 a O7) a Frucon Košice (O1 a O9). V klasteri nepravých brandy sa vytvorili dva klustre, pričom prvý sa ďalej rozdelil na dva menšie klustre, čím vznikla trojica klastrov. Prvý je tvorený výrobkami Old Herold (B7, B9, B10, B12 a B13), druhý je tvorený výrobkami rôznych výrobcov. V druhom klasteri sa nachádza aj jeden výrobok Old Herold (B8) a jeden produkt Vitis Pezinok (B5). Pretože ostatné výrobky Vitis Pezinok vytvorili samostatný tretí kluster (B1, B4, B11, B15 a B17), vzorka B5 je pravdepodobne produkt, ktorý sa odlišuje od výrobkov typických pre Vitis Pezinok. Podobne vzorka B8 bude pravdepodobne tiež netypický produkt Old Herold.



Obr. 4: Dendrogram hierarchickej zhlukovej analýzy pre $\Delta\lambda=40$ nm

Záver

Z porovnania výsledkov získaných pri $\Delta\lambda=40$ a $\Delta\lambda=45$ vyplýva, že takto zvolený interval $\Delta\lambda$ umožňuje rozlíšiť pravé a nepravé brandy, avšak lepšia klasifikácia skupiny nepravých brandy podľa výrobcov sa dosiahla pri $\Delta\lambda=40$ nm. V skupine pravých brandy je klasifikácia podľa výrobcov rovnaká pri $\Delta\lambda=40$ aj $\Delta\lambda=45$, kde sa síce oddelili výrobky Old Herold, ale výrobky Vitis Pezinok a Frucon Košice tvoria jeden klaster. Je zaujímavé, že správna klasifikácia pravých brandy podľa výrobcov sa dosiahla pri $\Delta\lambda=20$, kde sa získali tri klastre |O1,O8 | O3,O5,O6O7 | O1,O9| tvorené iba výrobkami od jednotlivých výrobcov. Podobne ako pri $\Delta\lambda=40$ a $\Delta\lambda=45$, aj pri $\Delta\lambda=20$ sa oddelili pravé a nepravé brandy, avšak pri $\Delta\lambda=20$ sa v skupine nepravých brandy klasifikácia podľa výrobcov nedosiahla.

PodĎakovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore projektu APVT-20-002904.

Literatúra

1. Canas S., Belchior A. P., Spranger M. I.: J. Sep. Sci. 26, 496 (2003).