

doi: 10.5219/164

MULTIVARIATE GEOGRAPHICAL CHARACTERISATION OF SLOVAK FRUIT DISTILLATES THROUGH MINERAL ELEMENTS PROFILE

Mária Koreňovská, Milan Suhaj

ABSTRACT

Mg, Ca, Zn, Cu, K and Na were determined in some species of Slovakian fruit distillates by atomic absorption spectrometry with the aim to differentiate the spirit drinks according to geographical origin. Potassium, sodium and copper were found as markers with the highest concentrations and variability in the distillates, namely in the apricot and grape brandy. Using the multivariate statistics of principal component and canonical discriminant analysis enabled relative effective differentiation of samples according to their regional origin. Prediction ability of the model resulted in more than 80% of correctly classified samples of the fruit distillates into the relevant Slovakian regions.

Keywords: fruit distillate, mineral element, principal component analysis, discrimination

ÚVOD

V súčasnosti sa spotrebiteľia stávajú oveľa citlivejší k niektorým aspektom kvality potravín, ktoré súvisia s pestovateľskými metódami, spôsobom technológie výroby a tiež s deklarováním geografického pôvodu. Vysledovateľnosť potravinárskych výrobkov až do miesta pôvodu základných surovín i komponentov je základným faktorom a predpokladom bezpečnosti potravín. Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 110/2008 zo dňa 15. januára 2008 o definovaní, popise, prezentácii, označovaní a ochrane zemepisných označení sa vzťahuje na liehoviny. V tomto nariadení sú stanovené pravidlá na ochranu zemepisných označení liehovín (mali by sa registrovať zemepisné označenia, ktoré označujú liehoviny ako liehoviny pochádzajúce z územia krajiny, regiónu alebo lokality na tomto území, ak možno danú kvalitu, povest' alebo inú vlastnosť liehoviny zásadne pripísať zemepisnému pôvodu). Na zavedenie systémov vysledovania potravín v zmysle zákona o potravinách (Nariadenie EC 178/2002) sú požadované kontrolné mechanizmy a metódy, ktoré by okrem iného umožňovali overiť aj také špecifikácie výrobkov, ktoré by dokazovali ich pôvod z vymedzenej zemepisnej oblasti. Jednou z takýchto metód je aj metóda elementárnej analýzy, ktorá bola za posledných desať rokov najčastejšie využívaná na geografickú autentifikáciu liehovín a niektorých potravín.

Minerálny profil vybraných prvkov (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr a Zn) bol použitý napríklad na charakterizáciu regionálnych rozdielov typickej brazílskej liehoviny z cukrovej trstiny „Caninha“ a porovnaný s inými cudzozemskými liehovinami (rum, whisky, koňak, vodka, brandy, tekila) (Mascimento et al., 1999; Fernandes et al., 2005). Porovnaním hladiny koncentrácie medi, zinku, vápnika a horčíka boli charakterizované whisky, gin, rum, brandy, víno a pivo vyrábané v Španielsku (Navarro et al., 2007). Chemometrická štúdia značkových španielskych anizových liehovín využila chemické deskriptory Zn, B, Fe, Mg, Ca, Na a Si (Jurado et al., 2005). Kokkinofta et al., (2003) stanovili 16 prvkov v alkoholických nápojoch (40 až 55 % alkoholu) z rôznych krajín a zistili, že Mg, Zn, a Cu sú najvhodnejšie markery autenticity tradičnej liehoviny vyrábanej na Cypre. Soufleros et al., (2004) publikovali poznatky o obsahu minerálnych prvkov

Fe, Ca, Cu a toxického Pb v tradičnom gréckom ovocnom destiláte „Mouro“. Pomocou štatistických metód a prvkových deskriptorov Na, K, Ca, S, Mg, Fe, Sr, Cu a Zn sa podarilo autorom Cebalos -Magana et al., (2009) rozlíšiť rôzne typy tekily (zlatá, strieborná, extra tekila a „mezcal“). Mexická tekila bola predmetom autentifikácie z hľadiska obsahu prvkov (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn, Th, a U) a vybraných organických látok s cieľom rozlíšiť originálny výrobok od nepravých druhov (Flores et al., 2009). Na dôkaz pravosti škótskej whisky bola použitá koncentrácia 8 prvkov (Zn, Fe, Ni, Mg, Ca, Na, Cu Pb) a štatistická metóda zhukovej analýzy (Adam et al., 2002). Pomocou koncentrácie medi, železa a zinku sa pokúsili Hernandez-Caraballo et al., (2008) o geografickú diferenciaciu typickej venezuelskej liehoviny „brandy z Cocuy“ vyrobenej v troch regiónoch krajiny. Širší prehľad poznatkov o minerálnych a stopových prvkoch v liehovinách (zdroje, koncentrácie, analytické metódy) bol publikovaný autormi Ibanez et al., (2008).

V našej práci sme sa zamerali na stanovenie koncentrácie prvkov Mg, Ca, Zn, Cu, K a Na v ovocných destilátoch vyrobených v páleniciach západoslovenského, stredoslovenského a východoslovenského kraja s cieľom ich diferencovania ako potenciálnych markerov geografického pôvodu. Na stanovenie obsahu vybraných prvkov bola použitá metóda atómovej absorpčnej spektrometrie. Na geografickú charakterizáciu sledovaných destilátov bola použitá multivariačná štatistika.

MATERIÁL A METÓDY

Ovocné liehoviny od deklarovaných slovenských výrobcov (jablkovica 14 vz, hruškovica 7, marhuľovica 14, vínovica 7, slivovica 31, višňovica 3) boli poskytnuté Združením výrobcov liehu a destilátov na geografickú autentifikáciu. V týchto liehovinách sme stanovili koncentrácie prvkov Mg, Ca, Zn, Cu, K a Na v (mg.l⁻¹) metódou AAS na plameni. Na meranie bol použitý atómový absorpčný spektrometer „PERKIN ELMER 4100“ (Norwalk, CT, USA) s horákom. Prístrojové podmienky merania sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Podmienky stanovenia prvkov v liehovinách na AAS –plameň

Prvok	Vlnova dĺžka [nm]	Prúd na výbojke [mA]	plyny	Meraný signál
Ca	422,7	15	C ₂ H ₂ . air	AA
Cu	324,8	15	C ₂ H ₂ . air	AA-BG
Mg	285,2	15	C ₂ H ₂ . air	AA-BG
K	769,9	15	C ₂ H ₂ . air	AA
Na	589,0	15	C ₂ H ₂ . air	AA
Zn	213,9	25	C ₂ H ₂ . air	AA-BG

Kalibračné pracovné roztoky sa pripravili z jednorvkových štandardných roztokov (vápnik, horčík, sodík, draslík, zinok a meď) s certifikovanou koncentráciou 1 g.l⁻¹ (fy Merck, Darmstadt, Germany). Na AAS stanovenie sa použili ionizačné tlmivé roztoky CsCl 99% Serva (New York, USA) a 50,0 g.l⁻¹LaCl₃ v 2% HCl z SMÚ (Bratislava, Slovakia).

Príprava vzorky liehoviny na meranie: 1ml (alebo 2 ml) sa odpipetoval do 10 ml odmernej banky, pridal sa 1ml 1 mol.l⁻¹ kyseliny dusičnej a ionizačný tlmivý roztok (ak to bolo potrebné) a doplnil sa objem deionizovanou vodou po značku. Pri stanovovaní vápnika a horčíka sa pridal tlmivý ionizačný roztok 5 % LaCl₃ do odmerných baniek tak, aby výsledná koncentrácia bola 0,1 % LaCl₃. Pri stanovovaní sodíka a draslíka sa do odmerných baniek pridal 2 % CsCl v takom množstve, aby výsledná koncentrácia v banke bola 0,5 % CsCl. Pri stanoveniach Cu a Zn sa tlmivé roztoky nepridávali.

Správnosť metódy sme potvrdili metódou výtlačnosti meraného prvku na dvoch koncentračných hladinách (0,1 mg.l⁻¹ a 0,5 mg.l⁻¹). Analytické parametre (LD, LOQ, neistoty merania) a merané výtlačnosti metódy sú v tabuľke 2.

Tabuľka 2 Analytické parametre (LD, LOQ, neistoty merania) a merané výtlačnosti metódy (R)

prvok	DL [mg.kg ⁻¹]	LOQ [mg.kg ⁻¹]	U _A [%]	U _B [%]	U _C [%]	R [%]
Ca	0,030	0,100	3,34	5,95	6,82	96-105
Cu	0,004	0,010	0,8	6,9	6,95	99-106
Mg	0,030	0,090	1,22	3,26	3,48	95-104
K	0,020	0,060	0,54	10,3	10,3	98-99
Na	0,003	0,009	2,93	5,64	6,36	85-107
Zn	0,400	0,740	2,00	7,20	7,47	88-100

Analytické parametre: DL - detekčný limit, LOQ - medza stanovenia, U_A- neistota merania typu A, U_B -neistota merania typu B. U_C - kombinovaná neistota merania.

Z multivariačných techník bola na štatistickú diferenciáciu vzoriek podľa obsahu minerálnych prvkov použitá technika hlavných komponentov a kanonickej diskriminačnej a klasifikačnej analýzy. Pre tieto účely bol využitý štatistický program Unistat v. 6.0 (Unistat, Londýn, Veľká Británia).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky stanovenia vybraných minerálnych prvkov v 6 druhoch ovocných destilátov pochádzajúcich z troch slovenských krajov sú uvedené v tabuľke 3. Tieto prvky ako markery pôvodu boli vybrané na základe vyššie

uvedených literárnych poznatkov. Hlavným zdrojom minerálnych látok v destilátoch je samotná ovocná fermentovaná matrica, riediaci voda a použité technologické zariadenie. Z uvedených výsledkov stanovenia vyplýva, že nájdené hladiny koncentrácie prvkov sú porovnateľné s údajmi v odbornej literatúre (Cebalos -Magana et al., 2009), pričom najvyšší obsah a jeho variabilita bola zistená v prípade minerálnych prvkov draslíka, sodíka a medi.

Hlbšie informácie o geografických rozdieloch medzi jednotlivými druhmi ovocných destilátov nám poskytli metódy multivariačnej štatistiky. V príspevku graficky prezentujeme výsledky týkajúce sa vzoriek slivovice, ktoré predstavovali najpočetnejší súbor destilátov. Analýza obsahu minerálnych prvkov metódou hlavných komponentov vizualizuje vzorky slivovice na obrázku 1.

Pomocou dvoch hlavných komponentov, ktoré spolu vysvetľujú 56 % celkovej variability minerálnych prvkov sa pomerne dobre odlišili vzorky slivovice západoslovenského kraja (horná polovica grafu hlavných komponentov) od ostatných destilátov. Najväčší vplyv na túto diferenciáciu vzoriek mali prvky K a Na v prvej komponente a v druhej komponente Mg a Zn. Signifikantný bol aj vplyv Cu a Ca v tretej a štvrtej komponente.

Významnejšie krajové rozdiely, boli zistené kanonicou diskriminačnou analýzou, ktorá s 81 % úspešnosťou klasifikovala vzorky slivovice do predmetných slovenských oblastí pomocou dvoch diskriminačných funkcií, obrázok 2. Táto diferenciácia bola ovplyvnená najmä diskriminačným účinkom Mg a K v prvej diskriminačnej funkcii ako aj Ca a Cu v druhej funkcii. Pri testovaní predikčnej schopnosti kanonickej diskriminácie sme mali za cieľ rozlíšiť vzorky slivovice podľa krajov spôsobom, že časť vzoriek v danom modeli sme označili ako neznáme. V tomto prípade sa zistila 80 % správnosť klasifikácie vzoriek podobne ako pri testovaní rekognoskačnej schopnosti modelu.

V prípade ostatných ovocných destilátov kanonicou diskriminačnou analýzou klasifikovala vzorky podľa jednotlivých oblastí Slovenska s úspešnosťou 92,3 % v prípade marhuľovice a 85,7 % pri vzorkách jablkovice. Meď sa v oboch prípadoch prejavila ako veľmi účinný diskriminujúci marker. Vzhľadom na malý počet vzoriek v ostatných druhoch ovocných destilátov diskriminačnú analýzu nebolo možné uskutočniť.

ZÁVER

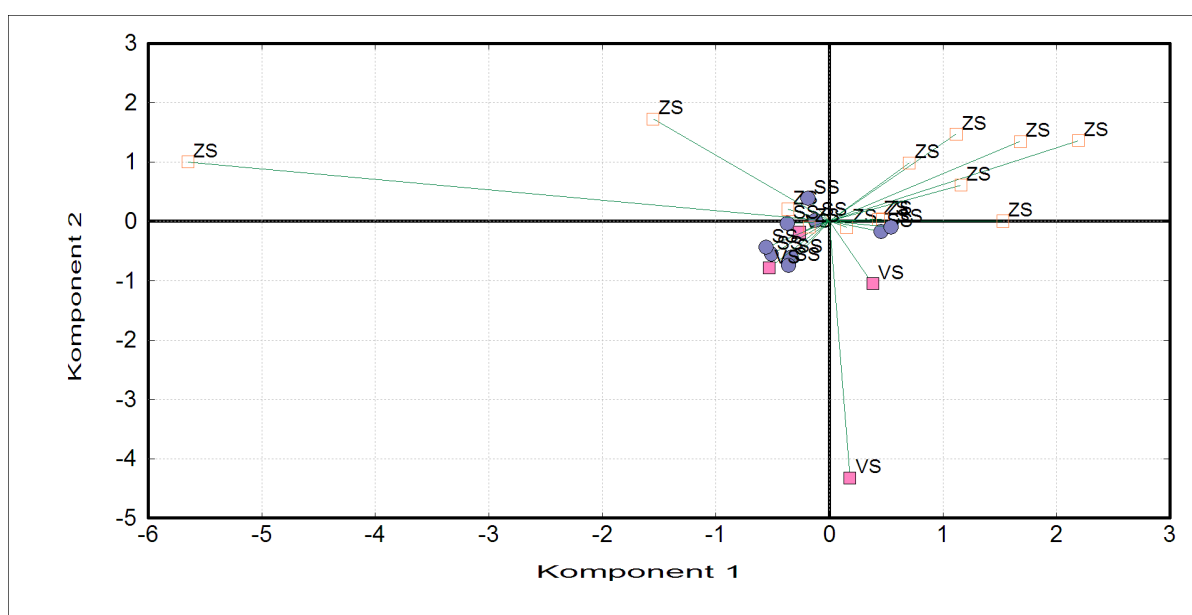
Na základe multivariačnej analýzy obsahu minerálnych prvkov v ovocných destilátoch sa potvrdilo, že Ca, Cu, K, Na, Mg a Zn sú pomerne účinné diskriminujúce markery diferencujúce vzorky podľa geografického pôvodu ako sa to uvádza v odborných publikáciách. V prípade slovenských destilátov sa dosiahla efektívna klasifikácia destilátov, ktorá v rámci validácie modelu v predikčnej procedúre dosiahla 80%. V ďalšej fáze riešenia tejto problematiky bude potrebné rozšíriť referenčné dáta destilátov aj o ďalšie druhy s jasne definovaným pôvodom.

potravinárstvo

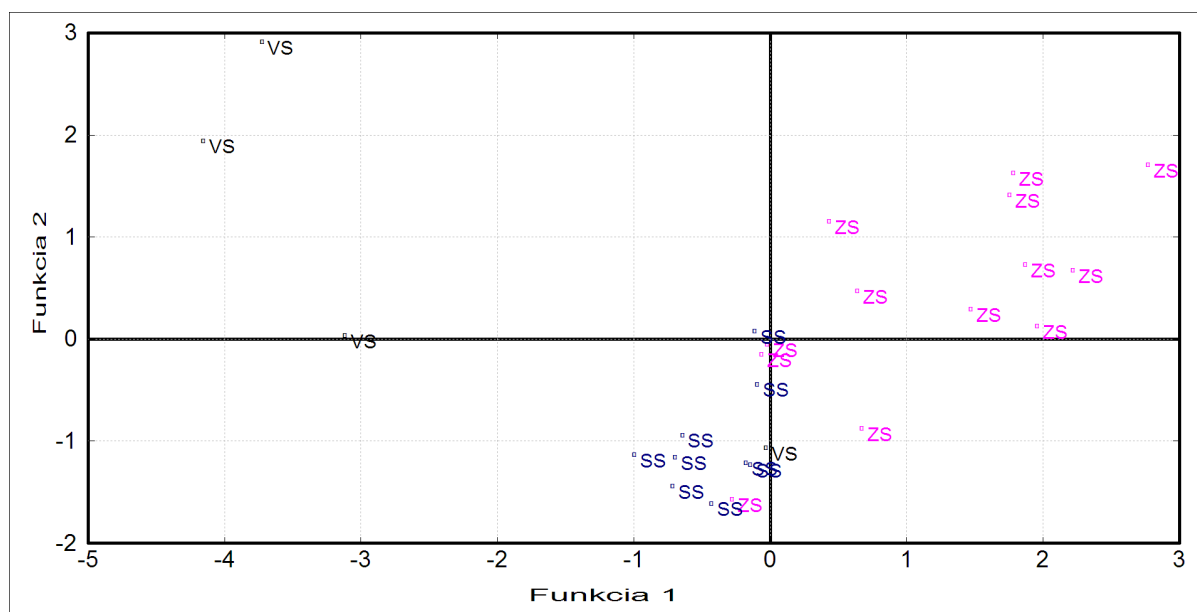
Tabuľka 3 Porovnanie koncentrácie prvkov v ovocných liehovinách z páleníc západoslovenského (ZS), stredoslovenského (SS) a východoslovenského kraja (VS)

Druh liehoviny	Kraj	n*	Ca [mg.l ⁻¹] X±s _x min-max.	Cu [mg.l ⁻¹] X±s _x min-max	K [mg.l ⁻¹] X±s _x min-max	Mg [mg.l ⁻¹] X±s _x min-max	Na [mg.l ⁻¹] X±s _x min-max	Zn [mg.l ⁻¹] X±s _x min-max
Jablkovica	ZS	7	11,5±3,21 7,59-17,1	11,1±7,98 1,48-21,1	5,36±9,0 0,94-26,1	7,09±0,97 5,71-8,28	3,65±2,01 1,49-7,03	3,82±1,07 2,97-5,74
	SS	1	15,3	0,18	3,04	10,8	1,73	1,94
	VS	6	10,5±2,29 7,17-13,0	7,88±3,27 3,26-12,7	1,51±0,57 0,84-2,26	3,64±3,03 0,1-7,14	6,36±7,89 0,1-19,1	4,99±3,95 1,27-11,8
Hruškovica	ZS	5	12,5±4,97 7,92-18,8	12,4±7,65 6,2-25,7	5,71±9,17 1,31-22,1	9,16±5,38 5,06-17,5	6,41±7,18 2,1-19,1	3,14±0,43 2,72-3,78
	SS	1	8,28	0,87	1,62	5,58	2,34	2,58
	VS	1	8,12	7,34	2,67	6	3,21	1,81
Marhuľovica	ZS	9	14,6±6,05 7,14-25,6	10,9±11,7 0,20-25,5	15,9±39,0 2,16-120	9,38±4,06 5,19-15,7	9,57±11,7 2,61-38	3,13±1,25 1,28-4,76
	SS	1	17,9	3,86	3,27	6,4	6,31	4,89
	VS	4	11,8±1,56 10,1-13,2	24,2±20,9 0,1-37,2	0,87±0,16 0,77-1,05	0,10 0,10-0,10	0,31±0,37 0,10-0,74	7,36±5,03 1,9-11,8
Vínovica	ZS	2	11,2±0,90 10,3-12,1	9,33±1,68 7,65-11,0	4,21±1,85 2,36-6,05	9,77±0,63 9,14-10,4	7,55±1,21 6,34-8,76	3,75±0,35 3,4-4,1
	SS	2	8,18±1,18 7,0-9,35	0,48±0,1 0,39-0,56	3,12±0,05 3,07-3,17	4,67±0,46 4,21-5,11	3,41±0,28 3,13-3,68	3,54±0,20 3,34-3,73
	VS	3	7,76±3,40 3,93-10,4	12,9±10,8 5,41-25,3	63,4±56,8 3,13-116	7,71±6,98 0,10-13,8	5,78±2,31 3,66-8,25	3,40±1,64 2,15-5,26
Slivovica	ZS	15	12,6±5,06 5,34-21,8	10,2±17,1 0,10-69,6	4,44±8,88 0,37-36,4	6,73±4,15 0,10-13,0	7,96±11,5 0,10-37,5	3,11±1,01 1,61-5,06
	SS	10	8,32±2,22 5,78-12,9	7,16±4,71 0,36-14,1	1,56±0,35 1,03-2,06	5,39±1,24 4,08-8,03	3,94±2,63 0,87-9,47	3,37±0,96 1,84-4,58
	VS	6	13,3±4,68 9,10-18,3	9,03±8,44 0,31-18,6	1,55±1,28 0,62-3,44	1,47±2,74 0,10-5,57	0,7±1,2 0,10-2,50	5,36±4,39 2,45-11,9
Višňovica	ZS	2	16,4±9,8 6,69-26,2	0,24±0,12 0,12-0,35	2,96±0,34 2,62-3,29	8,79±4,02 4,77-12,8	21,9±14,9 7,06-36,9	1,80±0,39 1,40-2,19
	VS	1	11,2	32,4	1,43	0,10	0,10	0,10

*n – počet vzoriek



Obrázok 1 Geografické porovnanie slovenských slivovíc podľa koncentrácie makroelementov metódou hlavných komponentov (Kraje: ZS- západoslovenský, SS- stredoslovenský a VS- východoslovenský)



Obrázok 2 Geografické porovnanie slovenských slivovic podľa koncentrácie makroelementov metódou kanonickej diskriminačnej analýzy (Kraje: ZS- západoslovenský, SS- stredoslovenský a VS- východoslovenský)

LITERATÚRA

ADAM, T., DUTHIE, E., FELDMANN, J. 2002. Investigations into the use of copper and other metals as indicators for the authenticity of Scotch Whiskies. In *Journal of the Institute of Brewing*, vol.108, 2002, no.4, pp. 459-464.

CEBALOS-MAGANA, S. G., JURADO, J. M., MARTIN, M. J., PABLOS, F. 2009. Quantitation of Twelve Metals in Tequila and Mezcal Spirits as Authenticity Parameters. In *Journal Agriculture and Food Chemistry*, vol. 57, 2009, no.4, pp. 1372-1376.

FERNANDES, A. P., SANTOS, M. C., LEMOS, S. G., FERREIRA, M. C., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A. 2005. Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits. In *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, 2005, pp. 717-724.

FLORES, C. R., FIQUEROA, J. A. L., WROBEL, K., WROBEL, K. 2009. ICP-MS multi-element profiles and HPLC determination of furanic compounds in commercial tequila. In *European Food Research and Technology*, vol. 228, 2009, no.6, pp. 951-958.

HERNANDEZ-CARABALLO, E. A., MÁVILA DE HERNÁNDEZ, R., RIVAS-ECHEVERRIA, F., CAPOTELUNA, T. 2008. Discrimination of Venezuelan spirituous beverages by a trace element-radial basis neural network approach. In *Talanta*, vol.74, 2008, no.4, pp. 871-878.

IBANEZ, J. G., CARREON-ALVAREZ, A., BARCENASOTO, M., CASILLAS, N. 2008. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation and analysis. In *Journal of Food Composition and Analysis*, vol.21, 2008, pp. 672-683.

JURADO, J. M., ALCÁZAR, A., PABLOS, F., MARTIN, M. J., AND. GONZÁLEZ, A. G. 2005. In Classification of aniseed drinks by means of cluster, linear discriminant analysis and soft independent modelling of class analogy based on their Zn, B, Fe, Mg, Ca, Na and Si content. In *Talanta*, vol. 66, 2005, no. 5, pp. 1350-1354.

JURADO, J. M., MARTIN, M. J., PABLOS, F., MOREDA-PIÑEIRO, A., BERMEJO-BARRERA, P. 2007. Direct determination of copper, lead and cadmium in aniseed spirits by electrothermal atomic absorption spectrometry. In *Food Chemistry*, vol.101, 2007, pp. 1296-1304.

KOKKINOFTA, R., PETRAKIS, P. V., MAVROMOUSTAKOS, T., THEOCHARIS, CH. R. 2003. Authenticity of the traditional Cypriot spirit zivania on the basis of metal content using a combination of coupled plasma spectroscopy and statistical analysis. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 51, 2003, no. 21 pp. 6233-6239.

NASCIMENTO, R. F., BEZERRA, C. W. B., FURUAYA, S. M. B., SCHULTZ, LISANIAS M. S., POLASTRO, R., LIMA NETO, B. S., FRANCO, D.W. 1999. Mineral profile of Brazilian Cachacas and other International spirits. In *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 12, 1999, p. 17-25.

NAVARRO-ALERCON, M., VELASCO, C., JODRAL, A., TERRÉS, C., OLALLA, M., LOPEZ, H., LOPEZ, M. C. 2007. Copper, zinc, calcium and magnesium content of alcoholic content of alcoholic beverages and by products from Spain: Nutrition supply. In *Food Additives and Contaminants*, vol. 24, 2007, no. 7, pp.685-694.

SOUFLEROS, E. H., MYGDALIA, A. S., NATSKOULIS, P. 2004. Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate „Mauro“ by flavor compounds and mineral analysis. In *Food Chemistry*, vol.86, 2004, pp. 625-636.

Acknowledgments:

This work is a part of national research project No. 2/PVV supported by the Ministry of Agriculture and Rural Development of the Slovak Republic. Association of the Slovak Producers of Spirits and Distillates is gratefully acknowledged for some free samples provision.

Contact address:

Mária Koreňovská, Department of Chemistry and Food Analysis, Food Research Institute, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava, Slovakia, E-mail: maria.korenovska@vup.sk

Milan Suhaj, Department of Chemistry and Food Analysis, Food Research Institute, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava, Slovakia, E-mail: suhaj@vup.sk