

## Porovnanie metód na stanovenie etylalkoholu vo vínach

JÁN FARKAŠ, Výskumné vinárske pracovisko, Modra,

ALEXANDER PRÍBELA, Katedra chémie a technologie sacharidov a potravín, Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Bratislava

663.253.1

Jedným z významných objektívnych kritérií hodnotenia kvality vína je obsah a relatívne zastúpenie jednotlivých alkoholov. Vyššie alkoholy, najmä butyl- a amylalkoholy označované ako pribudliny sú vo vyšších koncentráciach zložkami, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú organoleptické vlastnosti vína. Na proti tomu metylalkohol má nežiaduce toxicke vlastnosti. V praxi však nás najviac zaujíma obsah etylalkoholu, ktorý je ukazovateľom na jednej strane cukornatosti hrozien, resp. muštu, na druhej strane trvanlivosti vína.

Pri analytickom stanovení alkoholu vo víne sa vychádza najčastejšie z destilačnej metódy, pri ktorej sa z hustoty destilátu vína vypočíta obsah alkoholu porovnaním so zmesou etylalkoholu a vody. Táto metóda je predpísaná ČSN 56 0216 [1]. K približnému stanoveniu obsahu alkoholu sa používa ebulioskopická metóda, založená na bode varu vína, ktorá napriek určitým výhradám je obľubená pre svoju jednoduchosť a časovú nenáročnosť [2, 3]. Pre malé množstvá alkoholu doporučujú niektorí autori oxidometrické stanovenie alkoholu dvojchromatom draselným v prítomnosti  $H_2SO_4$  [4, 5]. Zriedkavejšie sa stanovuje obsah alkoholu vo víne refraktometricky [6]. V poslednej dobe sa k stanoveniu alkoholu vo víne využíva plynová chromatografia [7].

Metódy na stanovenie alkoholu vo víne sú zafarené určitými chybami, ktoré okrem náhodných odchyiek závisia i od menšej či väčšej špecifickosti použitej metódy. V predloženej práci sa zaobéram porovnaním a štatistickým zhodnotením troch metod pyknometrickej, ebulioskopickej a chromatografickej na stanovenie alkoholu v niektorých bežných druholoch vína.

### Experimentálna časť

#### Materiál

K rozboru sme použili 14 druhov vína, ktoré sme vybrali tak, aby sortiment obsahoval vína mladé i staršie, suché i nasladlé. Jednotlivé druhy mali nasledovnú charakteristiku:

1. Veltlínske zelené 1965. Plné extraktívne víno s výrazným odrodovým charakterom.
2. Sylvánske zelené 1965. Číre, harmonicky zladené, sviežejšie.
3. Pezinské zámocké 1965. Typové víno malokarpatskej oblasti, harmonicky zladené s výraznou starinkou.
4. Stolové biele 1962. Číre prázdnnejšie víno s výraznou kyslosťou.
5. Tramín červený 1965. Odrodove výrazné, plné s jemnou korenistou príchuťou.
6. Burgundské biele 1962. Zdravé, harmonicky

zladené, extraktívne, s výrazným odrodovým charakterom.

7. Muškát Ottonel 1963. Zdravé prázdnnejšie, s výrazným odrodovým bukétom.

8. Čabianska perla 1963. Menej výrazné, suché, s miernou starinou.

9. Zmes Sylván - Veltlín 1964. Harmonicky zladené, svieže, s jemným bukétom.

10. Dievčie hrozno 1964. Číre, plné, harmonicky zladené, s miernou starinou a výrazným odrodovým charakterom. Flašová zrelosť.

11. Dievčie hrozno 1966. Nasládle, svieže, harmonicky zladené.

12. Dievčie hrozno 1963. Nasládle, harmonicky zladené, s veľmi jemným a charakteristickým bukéom.

13. Bouvier 1965. Zdravé, nasládle s jemnou muškátovou príchuťou. Harmonicky zladené.

14. Bouvier 1964. Nasladlé, s výrazným odrodovým charakterom a bukétom.

#### Metódy

Alkohol sme stanovovali *pyknometricky* podľa ČSN 56 0216 [1], *ebulioskopicky* Malligandovým ebulioskopom [2]. Nulový bod sme kontrolovali po 2 až 3 stanoveniach.

Stanovenie alkoholu *plynovou chromatografiou*. K analýze sme používali čs. plynový chromatograf Chrom II. Chromatografická kolóna 170 cm dlhá, Ø 4 mm bola plnená Chromosortom P so zakotvenou fázou 15% polypropylénglykolu a 0,5% kapronu sodného. Teplota kolóny bola 77 °C. Prietok nosného plynu 35 ml/min, prietok vodíka 50 ml/min. Pri delení alkylnitritov bola teplota kolóny 50 °C. Vzorky vína boli riedené 1 : 20 destilovanou vodou. Inak vzorky neboli upravené. Nastrekovali sme 20 µl zriedenej vzorky priamo do kolóny plynového chromatografa minimálne v 2,5minutových intervaloch.

Okrem toho sme alkoholy stanovili po esterifikácii kyselinou dusitou ako alkylnitryty podľa postupu publikovaného prv [8].

*Kalibračnú krivku* pre chromatografické stanovenie alkoholu sme volili tak, aby odpovedala úzkemu rozmedziu najčastejšie sa vyskytujúcich koncentrácií v bežných druholoch vína.

Štandardné roztoky sme zhotovili pomocou 96% čistého alkoholu — jemná rafináda, ktoré sme riedili destilovanou vodou približne na 10, 11, 12 a 13 obj.% pričom presný obsah sme stanovili z hustoty — pyknometricky. Skutočné hodnoty štandardných roztokov boli 10,20; 11,05; 12,21; 12,90 obj.%. Takto zhotovené roztoky boli rovnakým spôsobom riedené a dávkované do plynového chromatografu ako vzorky vína.

**Matematicko-štatistické metódy**

K hodnoteniu reprodukovanosti študovaných metód sme použili mieru presnosti metódy [9] podľa vzťahu

$$M' = \pm \frac{3s}{x} \cdot 100\%$$

kde  $M'$  je miera presnosti metódy;

$s$  — odhad smerodajnej odchylyky;

$x$  — aritmetický priemer nájdených hodnôt;

$s$  — hodnota z normálneho rozdelenia pre

$P = 0,99$ .

K porovnaniu výsledkov, dosiahnutých rôznymi metódami sme použili  $t$ -test pre párové hodnoty [10] podľa vzťahu

$$t_d = \frac{|\bar{d}|}{s} \sqrt{n}$$

kde  $\bar{d}$  je  $\frac{1}{n} \sum d_i$

$d_i = x_{i1} - x_{i2}$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$

$t_d$  — Studentovo kritérium, vypočítané z nameraných hodnôt;

$d_i$  — diferencia medzi párovými hodnotami dvoch výberov;

$\bar{d}$  — priemerná diferencia medzi párovými hodnotami;

$s$  — odhad smerodajnej odchylyky;

$$\sqrt{\sum (d_i - \bar{d})^2} = S(d_i^2) - \frac{1}{n} S^2(d_i);$$

$n$  — počet členov náhodného výberu;

$x_{i1}$  — hodnoty namerané destilačne;

$x_{i2}$  — hodnoty namerané ebulioskopicky;

$x_{i3}$  — hodnoty namerané chromatograficky.

Hodnotu  $t_d$  sme porovnali s tabelovanou kritickou hodnotou  $t_p$  pre  $(n-1)$  stupňov voľnosti na 5% hladine významnosti.

Linearizáciu kalibračnej krivky sme robili pomocou vzťahu

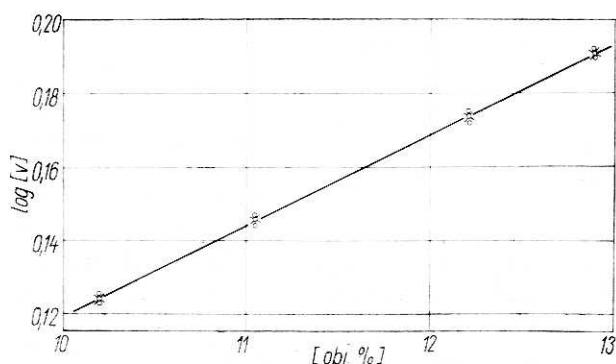
$$\log y = a + bx$$

kde  $y$  je výška chromatografickej vlny v mm;

$x$  — obsah alkoholu v obj.%;

$a, b$  — konštanty priamky.

Ako vyplýva z rovnice regresnej priamky uvedený predpoklad linearizácie bol správny a rovnica reg-



Obr. 1. Kalibračná krivka etylalkoholu pre plynovú chromatografiu

$y$  — logaritmus výšky chromatografických vín v dm;  
 $x$  — obsah alkoholu v obj. %

resnej priamky pre sledovaný koncentračný interval je

$$Y = 1,8712 + 0,0248 x$$

**Postup**

Zo šiestich vzoriek vína sme spravili 10 paralelných stanovení všetkými troma metódami a výsledky sme štatisticky vyhodnotili. Z ostatných vzoriek sme robili 2 až 5 paralelných stanovení. Aritmetické priemery obsahu alkoholu 14 druhov vína sme zoštvástili do tabuľky 1.

Okrem týchto rozborov sme plynovou chromatografiou stanovili aj obsah ostatných prchavých látok, a to priamo vo víne a v destiláte, získanom po pyknometrickom stanovení. K identifikácii samotných alkoholov sme okrem štandardných látok použili estery alkoholov a kyseliny dusitej [8].

Aby bolo možné posúdiť vplyv cukru na stanovenie alkoholu v sladkých vínach ebulioskopicky, pravili sme modelové vzorky tak, aby obsahovali presne známe množstvo etylalkoholu v praktických medziach 7 až 14 obj.% a cukor v koncentráciach 1; 3; 5; 7,5; 10 a 15 g/100 ml. Obsah alkoholu sme kontrolovali pyknometricky.

**Výsledky a diskusia****Štatistické zhodnotenie študovaných metód**

Výsledky stanovenia alkoholu v rôznych druhoch vína destilačne, ebulioskopicky a metódou plynovej chromatografie sú uvedené v tabuľke 1. Z porovnania hodnot v tabuľke 1 vidno, že výsledky mezdi obsahom alkoholu, stanoveného použitými metódami, sú vo väčšine prípadov zhodné. Iba v niektorých prípadoch sa výsledky rozchádzajú viac ako o 0,2 obj.%. Veľmi zhodné výsledky sa dosiahli chromatografickou a ebulioskopickou metódou. Destilačnou metódou sme v dvoch prípadoch zaznamenali výsledky vyššie o 0,3 a 0,5 obj.%.

Ak hodnotime reprodukovanosť stanovenia alkoholu porovnávanými metódami, z tabuľky 2 vidíme, že najpriaznivejšie výsledky sa dosahujú plyn-

Tabuľka 1

Porovnanie obsahu alkoholu vo vínach metódou destilačnou, ebulioskopickou a plynovou chromatografiou

| Čís. vzorky | Druh vína           | Destilačne | Ebulioskopicky | Chromatograficky |
|-------------|---------------------|------------|----------------|------------------|
| 1.          | Veltlín zelený      | 11,76      | 11,72          | 11,80            |
| 2.          | Sylván zelený       | 11,36      | 11,40          | 11,63            |
| 3.          | Pezinské zámocké    | 11,78      | 11,65          | 11,69            |
| 4.          | Stolové biele       | 11,76      | 11,62          | 11,72            |
| 5.          | Tramín červený      | 12,10      | 11,90          | 11,88            |
| 6.          | Burgundské biele    | 12,25      | 11,75          | 11,76            |
| 7.          | Muškát Ottonel      | 12,64      | 12,60          | 12,65            |
| 8.          | Čabianská perla     | 11,05      | 11,03          | 11,82            |
| 9.          | Sylván-Veltlín      | 11,58      | 11,54          | 11,60            |
| 10.         | Dievčie hrozno 1964 | 12,82      | 12,74          | 12,84            |
| 11.         | Dievčie hrozno 1966 | 12,90      | 12,63          | 12,86            |
| 12.         | Dievčie hrozno 1966 | 11,58      | 11,55          | 11,66            |
| 13.         | Bouvier 1965        | 11,65      | 11,59          | 11,64            |
| 14.         | Bouvier 1964        | 11,84      | 11,54          | 11,50            |

Tabuľka 2

Štatistické zhodnotenie metód na stanovenie alkoholu vo vinach

| Destilačne  | Ebulioskopicky  | Chromatograficky  |
|---|---|---|
| vzorka č. 4   | vzorka č. 4   | vzorka č. 4   |
| 11,70<br>11,78<br>11,70<br>11,90<br>11,70 $\bar{x} = 11,76$<br>11,60<br>11,85 $s = 0,0989$<br>11,78<br>11,90 $M' = \pm 2,52\%$<br>11,70 | 11,60<br>11,65<br>11,60<br>11,60<br>11,65 $\bar{x} = 11,62$<br>11,70<br>11,60 $s = 0,0584$<br>11,70<br>11,50 $M' = \pm 1,50\%$<br>11,62 | 11,69<br>11,69<br>11,80<br>11,69<br>11,80 $\bar{x} = 11,72$<br>11,69<br>11,69 $s = 0,0539$<br>11,69<br>11,80 $M' = \pm 1,38\%$<br>11,58 |
| vzorka č. 9   | vzorka č. 9   | vzorka č. 3   |
| 11,53<br>11,61<br>11,53<br>11,53<br>11,53 $\bar{x} = 11,58$<br>11,61<br>11,70 $s = 0,0711$<br>11,53<br>11,70 $M' = \pm 1,84\%$<br>11,53 | 11,60<br>11,50<br>11,60<br>11,50<br>11,55 $\bar{x} = 11,54$<br>11,60<br>11,50 $s = 0,0567$<br>11,45<br>11,50 $M' = \pm 1,47\%$<br>11,60 | 11,75<br>11,65<br>11,65<br>11,65<br>11,72 $\bar{x} = 11,69$<br>11,74<br>11,65 $s = 0,0483$<br>11,75<br>11,64 $M' = \pm 1,24\%$<br>11,72 |
| vzorka č. 10  | vzorka č. 13  | vzorka č. 5   |
| 12,80<br>12,73<br>12,69<br>12,90<br>12,80 $\bar{x} = 12,82$<br>12,99 $s = 0,1106$<br>$M' = \pm 2,59\%$                                  | 11,50<br>11,50<br>11,60<br>11,70<br>11,60 $\bar{x} = 11,59$<br>11,50<br>11,70 $s = 0,0737$<br>11,60<br>11,60 $M' = \pm 1,91\%$<br>11,60 | 11,93<br>11,86<br>11,93<br>11,78<br>11,93 $\bar{x} = 11,88$<br>11,86 $s = 0,0611$<br>11,78<br>11,86 $M' = \pm 1,54\%$<br>11,93          |

novou chromatografiou, kde miera presnosti metódy sa pohybuje v medziach  $\pm 1,2$  až  $1,5\%$  ďalej ebulioskopickou metódou s mierou presnosti  $\pm 1,5$  až  $1,9\%$  a posledná je destilačná metóda, kde miera presnosti je  $\pm 1,8$  až  $2,6\%$ . Z priemerných hodnôt mieru presnosti troch štatistických súborov je evidentné, že destilačná metóda dáva až o  $1\%$  horšie výsledky než chromatografická a o  $0,7\%$  horšie ako ebulioskopická.

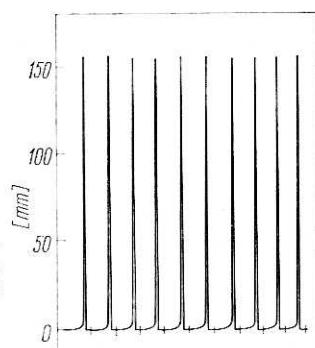
Testovaním párových hodnôt medzi dvomi metódami pomocou Studentovho kritéria sme sa presvedčili či rozdiely vo výsledkoch, získaných študovanými metódami na rovnakých vzorkách sú v medziach náhodných chýb. Z porovnania výsledkov medzi destilačnou a ebulioskopickou metodou vidno, že vo všetkých prípadoch sú hodnoty stanovené ebulioskopicky nižšie než pri destilačnom stanovení. Testovaním párových hodnôt medzi týmito metódami sa ukázalo, že rozdiely medzi ebulioskopickou a destilačnou metódou sú preukazné na  $5\%$  hladine významnosti (nájdená hodnota  $t_d = 3,4$ , teoretická tabelárna hodnota  $t_{0,05}(13) = 2,16$ ). Rozdiely medzi ebulioskopickou a chromatografickou metódou sú v medziach náhodných chýb ( $t_d = 1,4$ ). Rovnako medzi destilačnou a chromatografickou metódou nie sú rozdiely významné na  $5\%$  hladine, ako to zrejmé z porovnania  $t$ -testov v tabuľke 3.

Z uvedeného teda vyplýva, že proti očakávaniu relativne najväčší rozptyl výsledkov sme zistili pri

destilačnej metóde, zatiaľ čo pri ebulioskopickej a najmä chromatografickej metóde je rozptyl výsledkov menší, a to ako medzi paralelnými stanoveniami jednej vzorky, tak aj medzi rôznymi vzorkami.

#### Vplyv interferujúcich látok na stanovenie etylalkoholu sledovanými metódami

Obsah etylalkoholu, ktorý vo vzorkách vína stanovujeme, môže byť ovplyvnený množstvom interferujúcich látok. Na niektoré z nich (prchavé kyseliny a kysličník siričitý) sa pamäta pri destilačnej metóde a o ich obsah sa koriguje konečný výsledok. Ako však vidno z chromatogramov na obr. 3, okrem už spomenutých interferujúcich látok



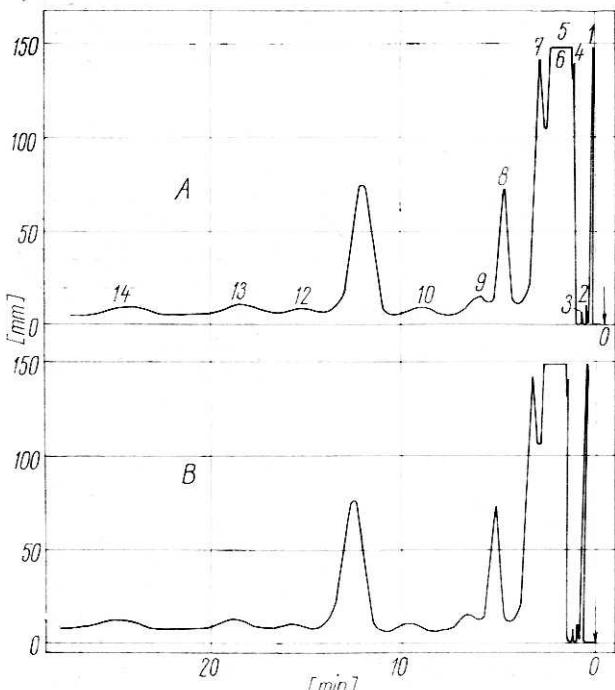
Obr. 2. Ukážka reprodukovateľnosti stanovenia alkoholu vo víne plynovou chromatografiou  
Dávkované 20 µl vína riedeneho 1 : 20 destilovanou vodou v 2,5 min intervaloch

Tabuľka 3

t-testy pre párovane hodnoty obsahu alkoholu, stanovené destilačnou, ebulioskopickou a chromatografickou metódou

| Rozdiely medzi metódami          |  |   |
|----------------------------------|--|---|
| destilačnou a<br>ebulioskopickou | ebulioskopickou a<br>chromatografickou | chromatogra-<br>fickou<br>a destilačnou |
| 0,04                             | 0,08                                   | 0,04                                    |
| -0,04                            | 0,23                                   | -0,27                                   |
| 0,13                             | 0,04                                   | 0,09                                    |
| 0,14                             | 0,10                                   | 0,04                                    |
| 0,21                             | -0,02                                  | 0,23                                    |
| 0,50                             | 0,01                                   | 0,49                                    |
| 0,04                             | 0,05                                   | 0,01                                    |
| 0,02                             | -0,21                                  | 0,23                                    |
| 0,04                             | 0,06                                   | -0,02                                   |
| 0,08                             | 0,10                                   | -0,02                                   |
| 0,27                             | 0,23                                   | 0,04                                    |
| 0,03                             | 0,11                                   | -0,08                                   |
| 0,06                             | 0,05                                   | 0,01                                    |
| 0,30                             | -0,04                                  | 0,34                                    |
| $\bar{d} = 0,1300$               | $\bar{d} = 0,0564$                     | $\bar{d} = 0,0735$                      |
| $s = 0,1452$                     | $s = 0,1095$                           | $s = 0,1918$                            |
| $t_d = 3,35$                     | $t_d = 1,94$                           | $t_d = 1,43$                            |
| $t_{0,05} (13) = 2,16$           |  |   |

sú vedla etylalkoholu vo víne zastúpené ďalšie prchavé látky, a to ako z radu alkoholov tak esterov a karbonylových zlúčenín. Obsah jednotlivých prchavých zložiek vo víne Tramín je uvedený v tabuľke 4. Aj keď obsah týchto látok je vzhľadom k etylalkoholu malý, predstavuje pri vzorke prie-mernej kvality vína 0,05 až 0,1 obj.%, čo odpovedá



Obr. 3. Chromatogram prchavých látok vína Tramín červený. Čísla chromatografických vln sú shodné s tab. 4. A — vzorka vína; B — destilát vína; dávkované 5 µl vzorky priamo

Tabuľka 4

Obsah prchavých látok vo víne Tramín červený

| Zložka                | mg/l | Zložka              | mg/l |
|-----------------------|------|---------------------|------|
| 1. acetaldehyd        | 15,1 | 8. i-butylalkohol   | 52,0 |
| 2. octan metylnatý    | 3,5  | 9. octan i-amylnatý | 4,1  |
| 3. octan etylnatý     | 2,5  | 10. 2-metylbutanol  | 6,3  |
| 4. methylalkohol      | 62,0 | 11. 3-metyl-butanol | 97,2 |
| 5. etylalkohol obj. % | 11,9 | 12. n-amylalkohol   | 2,5  |
| 6. i-propylalkohol    | 71,2 | 13. octan hexylnatý | 4,4  |
| 7. n-propylalkohol    | 48,6 | 14. n-hexylalkohol  | 5,2  |

chybe 0,4 až 0,8 % pri obsahu 12 obj.% alkoholu a vo výnimcočných prípadoch i viac. Dalo by sa očakávať, že pri destilačnom stanovení časť vyšších alkoholov nepredestiluje a ostane v destilačnom zvyšku. Chromatografickou analýzou vína a destilátu, získaného z tej istej vzorky — doplneného na pôvodný objem destilovanou vodou, ukazuje, že všetky prchavé látky a prakticky kvantitatívne prechádzajú do destilátu, ako je to patrné z obr. 3.

Domnievame sa, že pre exaktné stanovenie etylalkoholu destilačne, by sa ku korekciám uvádzaným v ČSN, mala priradiť i korekcia o obsah týchto prchavých látok, o ktoré by sa výsledná hodnota mala znížiť. Pri stanovení alkoholu v mladých vínoch destilačne môže prichádzat do úvahy ako interferujúca zložka kysličník uhličitý, ktorý by bolo treba odstrániť podobne ako je to pri stanovení alkoholu v pive [11].

Vplyv prchavých látok na ebulioskopické stanovenie alkoholu je zanedbateľný, pretože časť prchavých látok má nižší a časť vyšší bod varu ako etylalkohol a teda dochádza ku kompenzácií interferujúcich látok. Pri ebulioskopickom stanovení sa môžu ako rušivé látky uplatňovať cukry, organické kyseliny a iné látky, označované ako extrakt. Výsledky, získané na modelových pokusoch ukazujú, že obsah cukru do 2 g/100 ml neovplyvňuje stanovenie alkoholu viac ako je miera presnosti metódy. Nad touto hranicou sa zvyšujúcim obsahom cukru stúpa obsah alkoholu lineárne ako vidno z tabuľky 5. Z tabuľky 5 možno ďalej vyčítať, že pri nižšom obsahu alkoholu je vplyv rovnakej koncentrácie cukru nižší než pri alkoholickejších roztokoch. Avšak so stúpajúcou koncentráciou alkoholu nad 13 obj.% alkoholu sa opäť vplyv cukru znížuje. Najvyšší vplyv sme zistili medzi 10 až 12 obj.%,

Tabuľka 5

Vplyv cukru na stanovenie alkoholu ebulioskopom

| g cukru<br>v 100 ml<br>vína | obj. % alkoholu, stanové<br>ebulioskopom |
|-----------------------------|--|
| 0                           | 7,1                                      |
| 1                           | 7,1                                      |
| 3                           | 7,2                                      |
| 5                           | 7,2                                      |
| 7,5                         | 7,3                                      |
| 10,0                        | 7,4                                      |
| 15,0                        | 7,5                                      |
|                             | 9,0                                      |
|                             | 10,1                                     |
|                             | 12,1                                     |
|                             | 13,8                                     |
|                             | —  |
|                             | 101,                                     |
|                             | 12,3                                     |
|                             | 13,9                                     |
|                             | 10,2                                     |
|                             | 12,5                                     |
|                             | 14,0                                     |
|                             | —  |
|                             | 10,4                                     |
|                             | 11,1                                     |
|                             | 13,2                                     |
|                             | 14,1                                     |
|                             | —  |
|                             | 11,1                                     |
|                             | 13,2                                     |
|                             | 14,2                                     |

kde 1 g cukru na 100 ml alkoholického roztoku zvyšoval obsah alkoholu o 0,07 obj.%, zatiaľ čo pri 7 a 14 obj.% iba o 0,027 obj.%. Zdá sa, že na základe týchto predbežných výsledkov bude možné vypracovať postup, ktorý umožní sledovať obsah alkoholu ebulioskopicky i vo vínach s vyšším obsahom extraktu. Táto otázka však vyžaduje hlbšie štúdium prírodených systémov.

Ak hodnotíme použité metódy z hľadiska správnosti dosiahnutých výsledkov, t. j. do akej miery sa zistené výsledky zhodujú so skutočnou hodnotou, ukazuje sa, že priaživejšie výsledky poskytuje metóda plynovej chromatografie, pretože jednotlivé látky sa rozdelia na chromatografickej kolóne a nepôsobia rušivo na chromatografickú vlnu, odpovedajúcu etylalkoholu. Okrem toho možno z chromatogramu stanoviť aj ostatné prchavé alkoholy, estery, aldehydy a ketóny.

#### Časové nároky na jedno stanovenie pri sledovaných metodach

Z časového hľadiska je najvhodnejšia plynová chromatografia, kde jedno stanovenie etylalkoholu trvá 2,5 min. Ak sa nastavia vhodné parametre pri stanovení, možno hned odčítať obsah etylalkoholu priamo z výšky chromatografickej vlny. Ak predokladáme nutnosť najmenej dvoch paralelných stanovení, potom výsledok aj s výpočtom netrvá viac ako 4 min vrátane riedenia vzorky. Za jednu smenu možno analyzovať 50 až 60 vzoriek. Stanovenie alkoholu destilačne trvá asi hodinu, spolu s výpočtom stanovenia vodnej hodnoty pyknometra asi 2 h. Za jednu smenu jeden pracovník analyzuje asi 5 vzoriek s dvomi paralelnými stanoveniami za predokladu, že vodná hodnota pyknometra sa robí raz za čas.

Časovo výhodné je stanovenie alkoholu ebulioskopicky, ktoré trvá asi 15 až 20 min, stanovenie nulového bodu asi rovnaký čas. Za jednu smenu môže jeden pracovník vykonať asi 20 rozborov, t. j. asi 10 vzoriek s kontrolou nulového bodu za každými dvomi vzorkami.

Záverom možno na základe experimentálnych výsledkov konštatovať, že pri porovnávaní metód na stanovenie alkoholu vo vínach destilačnou, ebulioskopickou metódou a pomocou plynovej chromatografie sa ukázalo, že časovo najvhodnejšie je stanovenie alkoholu pomocou plynovej chromatografie.

#### СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ МЕТОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ВИНЕ

Подобное сравнение трех аналитических методов, т. е. дистилляционного, эбулиоскопического и хроматографического, показало, что для определения содержания этилового спирта в вине лучшим методом является газовая хроматография. Этот метод не требует никаких сложных приборов и дает достаточно точные результаты с минимальной затратой времени. Его можно, поэтому, рекомендовать для контроля содержания в вине этилового спирта в разных фазах технологических процессов.

Zo štatistického rozboru ďalej vyplýva, že požiadavka ČSN 56 0216, kde dovolený rozdiel dvoch paralelných stanovení je 0,1 obj.%, nie je reálna, keďže samotná chyba metódy je v priemere vyššia ako  $\pm 2\%$ , čo pri obsahu 12 % alkoholu odperezenie vyše 0,2 obj.%.

#### Súhrn

Preskúšali sme destilačnú, ebulioskopickú a chromatografickú metódu na stanovenie alkoholu v bežných druhoch vín malokarpatskej oblasti. Štatistikom zhodnotením výsledkov sa ukázalo, že najlepšiu reprodukovateľnosť poskytuje stanovenie plynovou chromatografiou, kde miera presnosti metódy nepresahuje  $\pm 1,2$  až  $1,5\%$ , ďalej ebulioskopická metóda s mierou presnosti  $\pm 1,5$  až  $1,9\%$  a nakońec destilačná metóda, kde miera presnosti je  $\pm 1,8$  až  $2,3\%$ .

Plynovou chromatografiou sa zistilo, že pri destilačnom stanovení alkoholu prechádzajú skoro všetky prchavé zložky vína, ktoré môžu obsah alkoholu zvýšiť o 0,05 až 0,1 obj.%.

Vplyv cukru na stanovenie alkoholu ebulioskopicky je zanedbateľný do koncentrácie 2 g/100 ml. Nad touto hranicou zvýšenie obsahu cukru o 1 g/100 ml ovplyvní obsah alkoholu približne o 0,07 obj.%. Vplyv cukru je najvýraznejší pri 10 až 12 obj.% alkoholu.

Časové nároky na jedno stanovenie sú najmenšie pri plynovej chromatografii (2,5 min), ebulioskopickej (20 min) a pri destilačnej metóde najväčšie (asi 1 h).

#### Literatúra

- [1] ČSN 56 0216 — Metody zkoušení révových vín, tokajských vín a vín sladových.
- [2] Farkaš, J.: Vinárstvo I., SVTL, Bratislava 1960.
- [3] Parfentjeva, T. L.: „Vinodelije i vinogradstvo“, **21**, 1951: 7—11.
- [4] Grew, Mc. C. - Vanetten, C. H.: „J. Ass. off. agric. Chem.“, **43**, 1950: 772—773.
- [5] Zimmermann, H. W.: „Amer. Enol. Viticult.“, **15**, 1934: 205—213.
- [6] Fomenko, N. K. - Baranov, A. I.: „Vinodel. i vinogr.“, **21**, 1951: 12—17.
- [7] Bouthilet, R. J. - Caputi jr. A. - Ueda, M.: „J. Ass. off. agric. Chem.“, **44**, 1951: 410—415.
- [8] Príbeľa, A.: „Kvasný průmysl“, **10**, 1934: 31—35.
- [9] Líkař, O.: Statistické metody v laboratorní práci, SVTL, Praha 1957.
- [10] Zitko, V.: Matematické metody v potravinárstve, SVTL, Bratislava 1933.
- [11] Vančura, M. a kol.: Pivovařsko-sladařská analytika, SNTL, Praha 1953.

Lektoroval Ing. J. Janiga.

Došlo do redakce 17. 7. 1967

#### VERGLEICH ANALYTISCHER METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON ÄTHYLALKOHOL IN WEINEN

Es wurden drei analytische Methoden zur Äthylalkoholbestimmung in Wein verglichen, und zwar die Destillationsmethode, die ebulioskopische und die chromatographische Methode. Die komparativen Ergebnisse bewiesen eindeutig, dass die Methode der Gaschromatographie optimal ist. Sie ist einfach, schnell und deshalb sehr gut für die Vergleichung des Äthylalkohols in Weinen während der technologischen Phasen geeignet.

#### COMPARISON OF VARIOUS METHODS USED FOR THE DETERMINATION OF ETHYL ALCOHOL IN WINE

Comparison of three analytic methods which are used for the determination of ethyl alcohol in wine, viz.: distillation, ebullioscopy and chromatography confirms, that gas chromatography is the best of them being simple, reliable and time-saving. It should be therefore recommended for routine analyses at wine making plants, where it is necessary to determine the ethyl alcohol contents in various stages of the processing technology.