



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

AROMATICKY AKTIVNÍ LÁTKY V OVOCNÝCH DESTILÁTECH

AROMA ACTIVE COMPOUNDS IN FRUIT DISTILLATES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Oskar Kocinger

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Eva Vítová, Ph.D.

BRNO 2017



Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1104/2016
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student: **Oskar Kocinger**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie
Vedoucí práce: **Ing. Eva Vítová, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Aromaticky aktivní látky v ovocných destilátech

Zadání bakalářské práce zadání:

1. Zpracujte literární přehled dané problematiky:

- ovocné destiláty – charakteristika, složení, vlastnosti
- aromatické látky v ovocných destilátech
- plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS), princip, popis, instrumentace

2. Pomocí metody GC-MS identifikujte aromaticky aktivní látky ve vybraných vzorcích ovocných destilátů

3. Porovnejte aromatický profil jednotlivých vzorků

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Oskar Kocinger
student(ka)

Ing. Eva Vítová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá identifikáciou látok zodpovedných za chuť a arómu ovocných destilátov. S využitím metódy mikroextrakcie tuhou fázou v spojení s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektrometriou (SPME-GC-MS) boli identifikované prchavé látky v celkom šiestich vzorkách ovocných destilátov, konkrétne 3 vzorky pre slivkový destilát a 3 vzorky pre marhuľový destilát.

Výsledky jednotlivých analýz boli porovnané medzi sebou a taktiež boli určené najčastejšie sa vyskytujúce látky. Tieto látky sú pravdepodobne najviac zodpovedné za typickú arómu ovocných destilátov tohto druhu.

ABSTRACT

This work deals with the identification of substances responsible for the taste and aroma of fruit spirits. Solid phase microextraction method coupled with gas chromatography and mass spectrometry (SPME-GC-MS) was used for extracting and identifying volatile substances present in a total of six samples of fruit spirits, namely 3 samples for plum distillate and 3 samples for apricot distillate.

The results of the individual analyzes were compared and the most frequently occurring substances were identified. These compounds are most likely responsible for the typical aroma of fruit spirits of this kind.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

ovocné destiláty, aromaticky aktívne látky, GC-MS

KEYWORDS

fruit distillates, aroma active compounds, GC-MS

KOCINGER, O. *Aromaticky aktivní látky v ovocných destilátech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. s. Vedúca bakalárskej práce Ing. Eva Vítová, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť použitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Pod'akovanie

*Týmto by som sa chcel poďakovať
Ing. Eve Vítovej Ph.D. za cenné
rady, profesionálny prístup a
vedenie pri spracovaní mojej
bakalárskej práce.*

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1. OVOCNÉ DESTILÁTY	8
2.1.1. <i>Marhuľové destiláty</i>	8
2.1.2. <i>Slivkové destiláty</i>	8
2.1.3. <i>Legislatíva</i>	8
2.1.4. <i>Príprava ovocných destilátov</i>	9
2.2. CHEMICKÉ ZLOŽENIE OVOCIA.....	10
2.2.1. <i>Sacharidy</i>	10
2.2.2. <i>Ostatné bezdusíkaté látky</i>	10
2.2.3. <i>Prchavé aromatické látky v surovom ovoci</i>	10
2.3. CHEMICKÉ ZLOŽENIE OVOCNÝCH DESTILÁTOV	12
2.3.2. <i>Prchavé aromatické látky v ovocných destilátoch</i>	13
2.4. POUŽITÉ METÓDY A INŠTRUMENTÁLNE TECHNIKY.....	16
2.4.1. <i>Mikroextrakcia na tuhej fáze</i>	16
2.4.2. <i>Plynová chromatografia spojená s hmotnostnou spektrometriou</i>	16
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	18
3.1. ANALYZOVANÉ VZORKY	18
3.2. LABORATÓRNE VYBAVENIE.....	19
3.2.1. <i>Pristroje</i>	19
3.2.2. <i>Plyny</i>	19
3.2.3. <i>Pracovné pomôcky</i>	19
3.3. PODMIENKY SPME EXTRAKCIE	19
3.4. PODMIENKY GC-MS ANALÝZY	19
3.5. ŠTATISTICKÉ SPRACOVANIE VÝSLEDKOV	20
4 VÝSLEDKY	21
4.1. VÝSLEDKY STANOVENIA AROMATICKÝCH LÁTOK POMOCOU METÓDY SPME-GC-MS.....	21
4.1.1. <i>Identifikácia prchavých látok vo vzorkách ovocných destilátov</i>	21
4.2. POROVNANIE IDENTIFIKOVANÝCH ZLÚČENÍN VO VZORKÁCH DESTILÁTOV Z PÁLENICE	24
4.3. POROVNANIE IDENTIFIKOVANÝCH ZLÚČENÍN VO VZORKÁCH KOMERČNÝCH VS. Z PÁLENICE...27	
4.4. POROVNANIE IDENTIFIKOVANÝCH ZLÚČENÍN (MARHUĽA VS. SLIVKA) VO VZORKÁCH Z PÁLENICE.....	30
4.5. POROVNANIE IDENTIFIKOVANÝCH ZLÚČENÍN (MARHUĽA VS. SLIVKA) VO VZORKÁCH KOMERČNÝCH DESTILÁTOV	32
5 DISKUSIA	35
6 ZÁVER	36
7 LITERATÚRA	37
8 ZOZNAM POUŽITÝCH ZKRATIEK	39

9 PRÍLOHY40

1 ÚVOD

Výroba ovocných destilátov má v Česku, ako aj na Slovensku dlhú, viac ako tisícročnú tradíciu. V tejto práci sa budeme zaoberať najmä charakterizáciou a identifikáciou látok aromaticky aktívnych, teda látok zodpovedných za chuť a arómu ovocných destilátov. Z chemického hľadiska radíme takéto látky do rôznych skupín, najčastejšie sú to alkoholy, aldehydy, ketóny, organické kyseliny a estery.

V teoretickej časti sa pokúsime charakterizovať ovocné destiláty podľa platnej legislatívy a taktiež uviesť určité charakteristiky marhuľových a slivkových destilátov. Ďalej stručne popíšeme proces výroby ovocných destilátov, princíp etanolového kvasenia a spôsob destilácie. V ďalšej časti bude uvedené chemické zloženie ovocia používaného pri procese alkoholovej fermentácie a následne tiež chemické zloženie destilátov z takéhoto ovocia vyrobených. Keďže sa touto problematikou zaoberali mnohé štúdiá, sú v teoretickej časti uvedené aj výsledky niektorých tímov skúmajúcich zloženie aromatického profilu surových marhúľ a ovocných destilátov. Posledná časť teoretickej časti práce bude venovaná popisu metód použitých na identifikáciu aromatických látok, konkrétne metódy mikroextrakcie na tuhej fáze a plynovej chromatografii v spojení s hmotnostnou spektrometriou.

Cieľom tejto práce bude identifikovať aromaticky aktívne látky vo vzorkách komerčne zakúpeného slivkového a marhuľového destilátu a ďalších, celkom štyroch vzoriek destilátov získaných z pálenice Jelšovce na Slovensku. V časti výsledky a diskusia budú porovnané jednotlivé aromatické profily destilátov a tiež budú na základe analýz určené látky pravdepodobne najviac zodpovedné za vlastnú ovocnú arómu destilátov.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1. Ovocné destiláty

Liehoviny je možné deliť na základe mnohých kritérií, napr. podľa pôvodu etanolu, podľa obsahu senzoricke aktívnych látok, podľa spôsobu výroby, podľa použitých surovín a i. Ovocné destiláty patria do kategórie liehovín vyrábaných z destilátov získaných pri procese alkoholovej fermentácie z čerstvého jadrového ovocia, čerstvého kôstkového ovocia, prípadne štiav z takéhoto ovocia alebo zmiešaním dvoch alebo viacerých druhov takéhoto ovocia.

Ušľachtilým destilátom sa nazýva taký destilát, do ktorého neboli pridané žiadne aromatické ani chuťové látky. Etanol obsiahnutý v takomto destiláte je získaný výhradne fermentáciou cukorných zložiek ovocia a nebol k nemu pridaný žiadny priemyslovo vyrábaný alkohol. Podľa platnej legislatívy nazývame takýto destilát aj „pravý destilát“ [1, 2].

2.1.1. Marhuľové destiláty

Z marhúľ získavame marhuľovicu - charakteristický aromatický destilát. Suroviny na výrobu kvalitných destilátov musia byť tiež kvalitné, najmä ak ide o výrobu akostných páleniek. Na jej výrobu možno použiť dokonale zrelé mäkké plody, tieto by však mali byť dostatočne aromatické. Pri plnení do kvasných nádob treba plody rozpučiť a možno pridať aj malú časť rozdrvených kôstok. Podmienkou však je, aby ich jadrá boli sladké, inak z prítomného amygdalínu môže vzniknúť toxický kyanovodík [3].

2.1.2. Slivkové destiláty

Slivkové destiláty sú značne regionálne nápoje, typické pre Strednú Európu a Balkán. Na výrobu slivkových destilátov nie je vhodná každá odroda. Zásadou je, že sa skvášajú silne aromatické druhy s vysokým obsahom sacharidov. Ovocie na výrobu destilátov musí byť zrelé, nie však prezreté, stopky sa nesmú začať scvrkávať.

Destilát má mať čistú ovocnú vôňu s marcipánovými tónmi. Pokiaľ boli pri príprave rmutu odstránené kôstky, destilát má menej korenistú, avšak jemnejšiu chuť. Nežiadúca je veľmi výrazná horkomandľová, prípadne mdlá a/alebo zatuchnutá príchuť [4].

2.1.3. Legislatíva

Podmienky pre výrobu, úpravu, skladovanie a evidenciu obehu liehovín v Českej republike vymedzuje Zákon o lihu č. 61/1997 Sb., v platnom znení. Vo vykonávacej vyhláške MZe ČR č. 335/1997 Sb., v platnom znení k zákonu č. 110/1997 Sb., v platnom znení, o potravinách a tabakových výrobkoch je uvedený výklad pojmov týkajúcich sa liehovín. Táto vyhláška vysvetľuje čo sú to liehoviny, popisuje jednotlivé druhy destilátov, vymedzuje ich členenie na skupiny a podskupiny a ďalej upresňuje ich označovanie. V prílohe tejto vyhlášky sa uvádza druh a názov skupiny a podskupiny liehovín, ďalej obsah etanolu v objemových percentách a ďalšie jednotlivé označovanie konkrétnych liehovín [1].

2.1.4. Príprava ovocných destilátov

Príprava ovocných destilátov má v Česku, ako aj na Slovensku dlhú, viac ako tisícročnú tradíciu. Nejde však o jednoduchý proces a na kvalitu výsledného produktu má vplyv niekoľko faktorov. Dôležitý je zber a úprava suroviny, precízna príprava kvasných nádob, príprava kvasu, kvasenie, destilácia resp. rektifikácia a v neposlednom rade je to úprava samotného destilátu a jeho skladovanie.

Pri výrobe ovocných destilátov z jedného druhu ovocia je možné, a pri väčších objemoch aj vhodné, použiť iba jednu odrodu. Napríklad pri výrobe destilátov z dvoch rôznych odrôd jabĺk sa získajú dva sensoricky rozdielne produkty. Destiláty vyrobené zo zmesi ovocia sú obľúbené napríklad v Rakúsku, kde je typickou národnou špecialitou destilát vyrobený zo zmesi jabĺk a hrušiek v pomere 1:1. Pri použití kombinácie rôznych druhov ovocia môžu často vzniknúť sensoricky zaujímavé destiláty. Často sa však v destiláte vyrobenom z rôznych druhov ovocia stratí typický charakter jednotlivých zložiek a nesúlad sensorických vlastností destilátu už nie je možné dodatočným zásahom zlepšiť [5].

2.1.4.1. Etanolové kvasenie

Základom etanolového kvasenia je premena skvasiteľných cukrov na etanol a oxid uhličitý pomocou vlastných enzýmov kvasiniek. Na výrobu kvalitných destilátov sa používajú najmä kultúrne druhy vínnych kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae*. Dôležitý je obsah aromatických látok, ktoré v priebehu kvasenia a destilácie prechádzajú do destilátu a dodávajú mu jeho charakteristickú chuť a arómu. Každý kvalitný destilát pripomína chuťou a vôňou ovocie, z ktorého bol vyrobený.

Celkový čas kvasenia podľa druhu ovocia značne varíruje. Marhuľové kvasy kvasia zhruba dva týždne, pričom na priebeh kvasenia má veľký vplyv teplota kvasenia, pH kvasu, množstvo a zastúpenie anorganických solí podporujúcich rast a činnosť kvasiniek a hlavne koncentrácia skvasiteľných cukrov. Na aktiváciu enzýmov kvasiniek majú vplyv aj niektoré stopové prvky, akými sú mangán, kobalt, zinok a i. vo forme solí [2, 6].

2.1.4.2. Destilácia

Destilácia kvasu je proces, pri ktorom sa získava nielen čistý etanol, ale aj množstvo prchavých látok pochádzajúcich zo suroviny, alebo vytvorených počas kvasenia. Zo 100 kg marhúľ získame v priemere 7 litrov 50-percentnej marhuľovice, pričom platí že zo 100 kg cukru obsiahnutom v ovocí možno získať až 60 litrov etanolu v surovom destiláte.

Úprava destilátu spočíva najmä v korigovaní koncentrácie etanolu pridávaním čerstvej destilovanej vody. V prípade ovocných destilátov by ich stupňovitosť nemala klesnúť pod 50 % (v/v). Po destilácii nasleduje ďalšia úprava a zrenie destilátov, kedy dochádza k veľmi dôležitým chemickým a fyzikálnym zmenám, ktoré sú nevyhnutné pre akosť destilátu. Čas zrenia závisí od charakteru destilátu, pre ovocné destiláty sa za optimálny čas uskladnenia považuje obdobie dvoch až troch rokov. Pred vyskladnením sa robí filtrácia destilátu, ktorej účelom je odstránenie zákalov. Tieto je potrebné odstrániť napriek tomu, že sú často chuťovo bezchybné. Takéto destiláty totiž nevyhovujú stanoveným normám [6].

2.2. Chemické zloženie ovocia

2.2.1. Sacharidy

Z hľadiska výroby ovocných destilátov sú najdôležitejšou zložkou ovocia sacharidy. Z monosacharidov bývajú v kôstkovom ovocí najhojnejšie zastúpené hexózy, konkrétne glukóza, fruktóza, menej manóza, galaktóza a sorbóza. Monosacharidy sú zpravidla veľmi dobre skvasiteľné a v ovocí je ich obsah pomerne vysoký. Z oligosacharidov treba spomenúť najmä sacharózu, ďalej maltózu, genciobiózu, celobiózu a turanózu. Oligosacharidy kvasinky priamo neskvášajú, a preto ich musia najprv rozložiť pomocou obsiahnutých enzýmov, prípadne sú rozložené hydrolýzou kyselinami obsiahnutými v zákvase. Zástupcami polysacharidov v ovocí sú najmä celulóza a škrob [4].

2.2.2. Ostatné bezdusíkaté látky

V surovom ovocí sú hojne zastúpené ďalšie bezdusíkaté látky, ako napríklad organické kyseliny, pektínové látky, triesloviny a v jadrách tuky ako zásobné látky. Organické kyseliny sú zodpovedné hlavne za chuť ovocia, ako príklad môžeme uviesť kyselinu jablčnú, prevládajúcu v marhuliach a čerešniach, ďalej kyselinu citrónovú, vínnu, jantárovú alebo šťavelovú. Obsah organických kyselín vo veľkej miere závisí na druhu ovocia a stupni jeho zrelosti.

Pektínové látky spôsobujú rôsolovatenie produktov vyrábaných konzervačnými technológiami. Ich obsah v ovocí býva zväčša od 1 do 4 %. V priebehu kvasenia sa pektínové látky rozkladajú a sú hlavným zdrojom metanolu v destilátoch. Triesloviny sú látky obsahujúce viazanú kyselinu galovú. Vyšší obsah trieslovín môže mať negatívny vplyv na činnosť mikroorganizmov a tým aj na alkoholové kvasenie z dôvodu tvorby komplexov s bielkovinami. Z týchto komplexov sa bielkoviny nemôžu uvoľniť a mikroorganizmom potom chýba zdroj dusíka [4].

2.2.3. Prchavé aromatické látky v surovom ovocí

Aróma je jedným z najvýznamnejších a najrozhodujúcejších parametrov pri výbere ovocia ako suroviny pre výrobu destilátov. Aromatické látky sú prítomné v surovom ovocí vo voľnej prchavej forme, ale aj vo forme neprchavých prekurzorov. Ide o skupinu viac menej príbuzných zlúčenín (uhlíkovodíky, obzvlášť terpény, alkoholy, aldehydy, ketóny, fenoly, kyseliny, estery a pod.). Tieto látky sú typické ich výraznou chuťou a vôňou. Pre špecifickú arómu ovocia sú dôležité najmä estery a aldehydy, menej alkoholy. Vonnými látkami vo forme neprchavých prekurzorov sú substituované cysteínové sulfoxidy, tioglykozidy, glykozidy, karotenoidy a deriváty kyseliny škoricovej [7, 8].

Sledovaním obsahu aromatických látok v ovocí sa zaoberá rada publikácií. Možno uviesť napríklad prácu Gokbuluta a kol. [9], ktorí vo svojej práci analyzovali prchavé látky v 15 kultivaroch marhúľ zozbieraných zo sádov Výskumného ústavu Univerzity Inonu v Tureckej Malatye. Konkrétne išlo o kultivary Hasanbey (HB), Hacihaliloglu (HH), Kabaasi (KB), Soganci (SG), Hacikiz (HK), Cataloglu (CT), Cologlu (CL) a Aprikoz (AP), ktoré sa tradične pestujú v regióne Malatya, ďalej kultivary Sam Izmir (SI), Alyanak (AL), Tokaloglu Yalova (TY) and Mahmudun Erigi (ME), ktoré sú prispôbené na pestovanie v iných častiach

Turecka. Ďalšie vzorky boli cudzokrajného pôvodu, menovite Wilson's Delicious (WD) a Star Early Orange (SEO). Dilbay (DB) je hybrid medzi HB a SEO [9]. Na analýzu vzoriek bola použitá metóda mikroextrakcie tuhou fázou v spojení s hmotnostnou spektrometriou.

Látky chuťovo-aromatického komplexu kultivarov marhúľ zastúpené v najväčšej koncentrácii boli podľa štúdie Gokbuluta a kol. [9] aldehydy, alkoholy, acetáty, estery, terpény a karboxylové kyseliny. Počet pík na chromatograme bol v rozmedzí od 21 pre kultivar CT po 38 pre DB a AL. Celkom 8 látok bolo prítomných (v rôznych koncentráciách) vo všetkých kultivároch a sú uvedené v $\mu\text{g.kg}^{-1}$ čerstvej váhy v Tabuľke č. 1. Tieto boli už v predchádzajúcich prácach uvedené ako látky zodpovedné za marhúľovú arómu [9]. Sú to tieto látky: etanol, hexanal, hexyl acetát, (Z)-3-hexenyl acetát, (E)-2-hexenyl acetát, 1-hexanol, (Z)-3-hexenol a (E)-2-hexén-1-ol.

Tabuľka č. 1: Koncentrácia prchavých látok ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ čerstvej váhy) nachádzajúcich sa v 15 skúmaných kultivároch marhúľ [9]

Kultivar	Etanol	Hexanal	Hexyl acetát	(E)-2-hexenyl acetát	(Z)-3-hexenyl acetát	1-Hexanol	(Z)-3-Hexenol	(E)-2-Hexén-1-ol
RI	941	1082	1274	1335	1315	1355	1387	1404
HB	35,1	133,2	42455	42379	42466	277,7	83,9	353,5
HH	42442	66,1	42576	42425	42387	225,4	77,1	520,9
KB	42534	148	141,9	120,5	102,4	297,8	123,9	895,8
SG	42448	36,3	6	42372	42431	38,1	42630	45,8
HK	42626	33,4	106,2	42426	42641	189	66,3	262,2
CT	4	42488	307,2	124,8	200,5	126,6	105,5	189,8
CL	42413	100,9	176,9	56,3	87,1	351,5	134,7	467,3
AP	42559	125,6	114,7	41,3	33,8	206,1	42397	337,7
DB	38,3	613,1	241,1	77,4	61,6	132	41,4	329,2
SI	42427	366,8	55,9	42399	42559	397,2	42396	312,9
AL	113,2	299	590,9	79,7	47,6	131,4	42388	265,4
TY	106,3	1475,3	45,1	40,6	42380	169	42448	207,8
ME	42617	168,1	46,8	48,2	42386	225,7	55,6	643,6
WD	77,7	55,2	42379	42552	42462	42533	42585	42540
SEO	68,9	158,9	42502	42595	42508	36,3	42408	144,6

Využitím metódy mikroextrakcie tuhou fázou v spojení s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektrometriou pre stanovenie aromatických látok v šiestich kultivároch marhúľ sa vo svojej práci zaoberali Guillot a kol. [10]. Bolo stanovených vyše 200 aromatických látok, z týchto bolo 23 prítomných v rôznych koncentráciách vo všetkých použitých kultivároch a sú uvedené v Tabuľke č. 2. Stanovené kultivary marhúľ boli vybrané podľa ich organoleptických vlastností a konkrétne to boli tieto: Iranien, Orangered, Goldrich, Hargrand, Rouge du Roussillon a A4025 [10].

Tabuľka č. 2: Množstvo prchavých látok identifikovaných v šiestich kultivaroch marhúl ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)[10]

	Kultivar						
	RI	Orangered	Iranien	Goldrich	Hal-grand	R. Roussillon	A 4025
Etyl acetát	872	8,5	10,5	16,2	13,5	23,7	12,4
Butyl acetát	990	2,2	6,5	6,5	26,7	25,3	5,5
Hexanal	1022	19,1	17,1	13,7	36,1	25,0	15,4
Limonén	1178	20,2	21,5	17,5	24,5	8,5	22,8
E-hexén-2-al	1223	9,5	11,5	40,1	30,1	21,9	7,3
p-Cymén	1246	6,0	13,0	17,0	18,3	30,5	21,1
Hexyl acetát	1308	6,2	11,5	0,1	45,7	14,2	15,0
6-Metyl-5-heptén-2-ón	1336	11,0	7,1	19,2	30,2	13,8	13,7
1-Hexanol	1345	5,1	17,3	3,5	12,0	14,5	7,1
Kys. octová	1446	Stopy	1,5	3,8	5,1	3,0	1,1
1-Oktén-3-ol	1448	2,5	1,5	3,1	Stopy	1,5	1,5
Menthon	1486	1,0	0,9	1,5	1,5	1,5	Stopy
2-Etyl-1-hexanol	1492	3,0	4,2	3,0	4,3	3,8	1,8
Benzaldehyd	1500	2,1	0,9	4,4	25,1	15,3	2,2
Linalool	1540	9,4	1,9	4,0	29,8	6,1	4,0
β -Cyclocitral	1598	10,3	0,5	9,9	15,1	2,5	7,3
Pulegón	1600	2,0	1,5	2,4	2,9	2,0	1,5
Z-citral	1666	5,5	4,3	5,1	9,1	4,5	2,7
E-citral	1718	8,0	6,1	9,6	15,0	3,8	5,4
Geranyl acetón	1798	1,5	Stopy	Stopy	8,1	3,1	2,1
Benzyl alkohol	1866	0,5	1,0	Stopy	0,8	2,1	1,4
β -Ionón	1914	3,1	0,1	3,5	8,0	0,5	0,5
γ -Dekalactone	2106	2,5	3,4	2,0	3,8	1,9	4,7

RI - retenčný index na D-WAX kolóne

2.3. Chemické zloženie ovocných destilátov

Chemické zloženie ovocných destilátov je ovplyvňované celým radom faktorov. Každý krok technologického procesu od zberu ovocia, prípravy kvasu, vedenia kvasenia až po spôsob destilácie a uskladnenie produktu má vplyv na konečné zloženie pripravenej pálenky. Vedľajšie produkty etanolového kvasenia významne ovplyvňujú kvalitu destilátu a to najmä chuť a arómu. Medzi typické látky vznikajúce počas kvasenia, destilácie a dozrievania suroviny patria: metanol, etanol, vyššie alkoholy, aldehydy, acetály, terpény, karboxylové kyseliny, laktóny a i [6].

Množstvo látok vyskytujúcich sa v liehu a liehovinách je považovaných za látky toxické a ich príjem vo väčšom množstve môže spôsobiť zdravotné problémy. Obsah týchto látok je preto limitovaný príslušnými zdravotnými normami. Tieto látky môžeme z hľadiska ich pôvodu rozdeliť do dvoch skupín:

- látky, ktoré sa do liehu dostali prirodzenou cestou, pochádzajú teda zo surovín alebo vznikajú v priebehu výroby. Tieto látky sú často brané ako tzv. markery a slúžia ako dôkaz autenticity a pravosti daného výrobku. Je to napríklad metanol, etylkarbamát a kyanovodík.
- látky, ktoré sa do liehoviny dostali v dôsledku nedodržania tzv. výrobných noriem. Často ide o zlú manipuláciu alebo nevhodné skladovanie surovín. Prípadne neodborné vedenie technologického procesu alebo použitie kontaminovaných surovín. Sú to: deriváty ropy a jej frakcie, organické rozpúšťadlá, toluén, xylén, benzén, ftaláty a rôzne reziduá pesticídov [6].

2.3.1.1. Metanol

Metanol vzniká počas kvasenia pri enzymatickom štiepení pektínu obsiahnutého v ovocí. Keďže má bod varu blízky bodu varu etanolu, ich úplné rozdelenie počas destilácie je prakticky nemožné. Prípustné množstvo metanolu v ovocných destilátoch je 15 g.l^{-1} etanolu pričom pre niektoré druhy destilátov platia výnimky. Jednou z možností ako znížiť obsah metanolu v destiláte je zabrániť jeho vzniku, napríklad pasterizáciou kvasu pred kvasením [4].

2.3.1.2. Vyššie alkoholy (pribudlina)

Hlavnou zložkou pribudliny v ovocných destilátoch sú amylalkoholy, ktorých obsah v pribudline je zhruba 80%. Z aminokyseliny leucínu vzniká izoamylalkohol, ktorého zvýšený obsah v destiláte má za následok toxické opojenie po nadmernom užití takéhoto destilátu. Ďalšími zložkami pribudliny sú napríklad izopropanol, propanol a izobutanol (15%). Obsah pribudliny v priebehu destilácie plynule klesá až do cca 10% obj. etanolu. Potom sa obsah pribudliny začína zvyšovať a táto tendencia sa zachováva až do ukončenia destilácie [4].

2.3.2. Prchavé aromatické látky v ovocných destilátoch

Do destilátu prechádzajú v podstate všetky prchavé zložky kvasu. Čím je zložka prchavejšia, resp. čím je nižší jej bod varu, tým ľahšie prechádza do destilátu. V dôsledku pomerne širokej škály chuťovo - aromatického komplexu látok ovocných destilátov sa neustále mení zloženie pár a bod varu suroviny v priebehu destilačného procesu. Nakoľko je aróma a chuť destilátu rozhodujúci faktor určujúci jeho kvalitu, je potrebné sledovať aj zmeny konkrétneho zastúpenia prchavých látok počas destilácie.

Na základe týchto poznatkov delíme destilát na tri frakcie, pričom je nevyhnutné sledovať ich rozdelenie častokrát aj chuťovými skúškami. Počas rektifikácie sa destilát rozdeľuje na:

- Úkvap
- Jadro (prietok)
- Dokvap

Úkvap opúšťa rektifikačnú kolónu ako prvý. Okrem etanolu obsahuje zvýšený podiel metanolu a aldehydov. Jeho nedostatočné oddelenie spôsobuje páľčivú vôňu a zhoršuje chuť

destilátu. Jadro je chuťovo a aromaticky zladený destilát vhodný na konzumáciu alebo ďalšie spracovanie.

Neprijemná vôňa ako aj nakyslá chuť destilátu sa vyskytuje pri nedostatočnom oddelení dokvap. To je sčasti dôsledok zvýšeného obsahu kyselín, príbudlín a esterov. Úkvap a dokvap sa z pravidla likvidujú [5].

2.3.2.1. Aldehydy

Medzi významné aromatické látky v ovocných destilátoch patrí benzaldehyd s výraznou horkomandľovou arómou. Ďalším významným aldehydom je acetaldehyd vznikajúci pri kvasnom procese. Ten s alkoholmi tvorí výrazne aromatické acetály. Nenasýtený aldehyd akroleín vzniká pri destilácii z lipidických zložiek. Svojím dráždivým zápachom má na aromatický profil destilátu negatívny dopad. Vo väčšom množstve sa aldehydy vyskytujú v destilátoch z prezretého ovocia. Obsah aldehydov počas destilácie neustále klesá až do objemu 20 - 30% obj. etanolu. Potom ich obsah mierne stúpa a ku koncu destilácie opäť klesá [4].

2.3.2.2. Estery organických kyselín

Medzi hlavné zložky zodpovedné za arómu ovocných destilátov patria estery organických kyselín. Sú to najmä estery kyseliny mravčej, octovej, propiónovej, maslovej, kaprilovej a i. Medzi estery negatívne ovplyvňujúce arómu destilátu patrí napríklad octan etylnatý, ktorého vôňa pripomína rozpúšťadlo alebo lak na nechty. Estery a hlavne octan etylnatý vznikajú činnosťou kvasiniek a baktérií. Obsah esterov počas destilácie klesá asi do 30% obj. etanolu, potom pomerne rýchlo stúpa a opäť klesá pri 12 až 10% obj. etanolu [4].

2.3.2.3. Furfural

Furfural je pomerne dôležitou chuťovou zložkou páleníek. Vzniká enzymatickou dehydratáciou pentóz alebo vplyvom minerálnych kyselín z xylánov. Furfural prechádza do destilátu hlavne v strednej fáze destilácie, teda do jadra [4].

Izoláciu a charakterizáciu chuťovo aromatického komplexu ovocných destilátov za účelom nájdenia vhodnej metódy na určenie ich autenticity sa zaoberali napr. Winterová a kol. [11].

Stanovené boli prchavé aromatické látky v celkom 153 vzorkách ovocných destilátov zo šiestich rozdielnych druhov ovocia. Výsledky boli štatisticky vyhodnotené pričom pri každom druhu destilátu je uvedený počet analyzovaných vzoriek a minimálna a maximálna koncentrácia jednotlivých aromatických látok analyzovaných pomocou GC/MSD (Tabuľka č. 3) a GC/FID (Tabuľka č. 4) metódy.

Tabuľka č. 3: Koncentrácie (minimálne a maximálne) chuťovo - aromatických komponentov ovocných destilátov analyzovaných pomocou GC / MSD (mg.l^{-1} čistého etanolu, $n =$ počet vzoriek)[11]

	Hruškový destilát ($n = 44$)	Jablkový destilát ($n = 12$)	Čerešňový destilát ($n = 31$)	Višňový destilát ($n = 21$)	Slivkový destilát ($n = 29$)	Marhuľový destilát ($n = 16$)
Etyl kaprilát	0,3–39,1	14,2–106,7	1,1–46,6	1,4–52,7	2,9–107,6	0,6–49,1
Benzaldehyd	< 0,1–5,9	0,8–73,8	1,3–47,0	0,7–195,0	0,3–31,2	0,3–46,7
β -Linalool	< 0,9	< 0,9	< 0,9–2,8	< 0,9–1,7	< 0,9–1,8	< 0,9–85,5
Metyl kaprinát	< 0,3–1,6	< 0,3–5,1	< 0,3–2,4	< 0,3–1,8	< 0,3–3,3	< 0,3–1,3
Etyl kaprinát	0,8–167,1	13,4–360,0	1,3–136,2	3,1–176,8	6,0–306,0	2,1–144,2
α -Terpinol	< 0,5–0,8	< 0,5–2,3	< 0,5–1,4	< 0,5–3,1	< 0,5–1,2	0,7–63,2
β -Citronellol	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3–3,2	< 0,3	< 0,3–3,5
Etyl laurínát	< 0,1– 134,9	< 0,1– 254,2	1,4–157,5	1,1–186,6	3,6–226,1	2,4–206,0
Etyl myristát	0,9–43,1	4,2–72,7	0,4–55,8	< 0,4–69,5	< 0,4–47,1	2,2–54,6
Eugenol	< 0,7–2,7	< 0,7–1,9	< 0,7–2,3	< 0,7–15,3	< 0,7–9,4	< 0,7–13,2
Metyl palmitát	< 0,2–8,0	< 0,2–4,1	< 0,2–4,0	< 0,2–10,8	< 0,2–9,8	0,4–13,2
Etyl palmitát	1,0–192,8	22,1–156,4	1,0–179,3	0,4–229,1	< 0,2–490,7	13,2–289,7
Fenyletyl oktanoát	< 0,4–93,3	< 0,4– 147,0	< 0,4–5,1	0,6–269,2	< 0,4–11,8	< 0,4–10,4

Tabuľka č. 4: Koncentrácie (minimálne a maximálne) chuťovo - aromatických komponentov ovocných destilátov analyzovaných pomocou GC / FID (mg.l^{-1} čistého etanolu, $n =$ počet vzoriek) [11]

	Hruškový destilát ($n = 44$)	Jablkový destilát ($n = 12$)	Čerešňový destilát ($n = 31$)	Višňový destilát ($n = 21$)	Slivkový destilát ($n = 29$)	Marhuľový destilát ($n = 16$)
Acetaldehyd	13–562	30–260	16–355	26–385	13–597	25–320
Etyl acetát	76–2937	125–2334	270–6921	563–2359	199–6565	279–3394
Dietyl acetál	20–375	63–778	17–254	18–321	19–361	42–203
Metanol	932–10 809	1794– 9168	4520–10 695	2877–11 414	4376– 8784	6723–12 053
2-Butanol	6–733	8–323	15–1531	13–195	5–176	7–1715
1-Propanol	141–7068	121–2290	244–3758	356–3084	129–1562	292–2869
2-Methyl-1-propanol	341–1116	392–968	178–1366	222–1361	113–1955	511–1776
1-Butanol	16–228	80–205	5–31	21–126	7–31	27–516
2-Methyl-1-butanol	201–753	333–705	110–618	149–735	128–726	254–818
3-Methyl-1-butanol	900–3998	1705– 4225	589–3017	591–2649	674–3120	799–2878

2.4. Použité metódy a inštrumentálne techniky

Pre stanovenie prchavých aromatických látok vo vzorkách ovocných destilátov bola v tejto práci použitá plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou, v spojení s extrakciou na SPME vlákno.

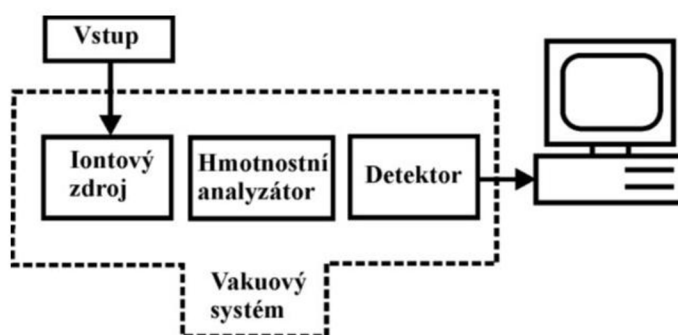
2.4.1. Mikroextrakcia na tuhej fáze

Mikroextrakcia na tuhej fáze (SPME - Solid Phase Microextraction) predstavuje jednoduchú, rýchlu a presnú metódu na izoláciu a koncentráciu prchavých látok z roztoku, prípadne z priestoru nad roztokom, tzv. „head space“ na povrch vlákna, ktorý je pokrytý vrstvou polymérnej stacionárnej fázy. Na absorpciu prchavých látok sa podľa druhu analytu používajú viaceré stacionárne fázy s rôznou hrúbkou polymérnej vrstvy. Najčastejšie používané sú nepolárne polydimetylsiloxánové (PDMS) vlákna s hrúbkou polymérnej vrstvy 7, 15, 30, 95 a 100 μm a polárne - polyakrylátové (PA) vlákna s hrúbkou 85, 95 μm . Ďalej sa používa Carboxen/divinilbenzén (CAR/DVB) s hrúbkou polymérnej vrstvy 65 μm , prípadne kombinácie všetkých uvedených.

Nasorbované vlákno je v ďalšom kroku zavedené do vyhriateho injektora plynového chromatografu (GC) alebo plynového chromatografu v spojení s hmotnostným spektrometrom (GC-MS), kde sú analyty termicky desorbované, sfokusované a analyzované. Mikroextrakcia na tuhej fáze je pomerne mladá metóda, je však veľmi účinná a výhodná aj z dôvodu, že na jej použitie nepotrebujeme žiadne rozpúšťadlá [9, 10].

2.4.2. Plynová chromatografia spojená s hmotnostnou spektrometriou

Plynová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou (GC - MS - Gass Chromatography - Mass Spectrometry) (viz schema na Obrázku 1) je analytická metóda využívaná najmä na stanovenie prchavých látok. Podstata chromatografických metód tkvie v rozdeľovaní zložiek zmesi medzi dvoma fázami: stacionárnou (nepohyblivou) a mobilnou (pohyblivou), pričom sa fázy sa od seba odlišujú niektorou základnou fyzikálno-chemickou vlastnosťou (napr. polaritou). Na základe rozdielnej afinity zložiek zmesi k stacionárnej fáze sú jednotlivé zložky v kolóne spomaľované a z kolóny vychádzajú v rozdielnych časoch. Čas, kedy zložka zmesi opustila kolónu je zaznamenávaný a označuje sa ako retenčný čas [8].



Obrázok 1: Schéma hmotnostného spektrometra [12]

Na detekciu zložiek opúšťajúcich kolónu sa používa celá škála detektorov, ktorých funkciou je previesť určitú fyzikálno-chemickú vlastnosť na merateľný, spravidla elektrický signál. Najflexibilnejším a najúčinnnejším detektorom používaným na detekciu látok separovateľných plynovou chromatografiou sa v dnešnej dobe stal hmotnostne spektrometrický detektor (MSD - Mass Spectrometry Detector). Výhodou MSD oproti iným používaným detektorom je to, že navyše k selektívnej detekcii analytu eluovaného v určitom retenčnom čase získavame aj štrukturálnu informáciu, ktorá nám umožňuje potvrdiť separované zložky a identifikovať neznámu látku. Látky eluujúce z kolóny vstupujú do iónového zdroja, kde sú ionizované, v hmotnostnom analyzátore sú následne separované a elektrónovým násobičom sú detegované [8].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1. Analyzované vzorky

Na analýzu bolo vybraných celkom šesť vzoriek. Štyri vzorky boli dodané zo Slovenskej pálenice v Jelšovciach. Konkrétne to boli 2 vzorky marhuľovice a 2 vzorky slivovice, každá vypálená v inom roku. Vzorky marhuľovice boli z rokov 2014 a 2016 a vzorky slivovice boli vypálené v rokoch 2008 a 2011. Tieto destiláty boli upravené na 52 % obj. alkoholu a pri výrobe nebol k destilátu pridaný žiadny syntetický lieh, iba destilovaná voda.

Dve vzorky boli zakúpené v supermarkete. Prehľad všetkých analyzovaných vzoriek s uvedením pôvodu vzorky, zloženia výrobku, roku výroby, objemu alkoholu a objemu fľaše, v ktorej sa komerčne daný výrobok predáva uvádza tabuľka č. 5.

Pre analýzu boli vzorky napipetované do vialiek o objeme 3 ml a umiestnené do autosampleru plynového chromatografu.

Tabuľka č. 5: Prehľad všetkých analyzovaných vzoriek

	ovocný destilát / liehovina	alkohol [% objemových]	pôvod	zloženie	rok výroby	predáva sa vo fľaši o objeme [L]
Vzorka 1	Moravská Meruňka	35	komerčne zakúpená	lieh, marhuľový destilát, invertný cukor, aróma	výrobca neuvádza	0,5
Vzorka 2	Marhuľovica 52%	52	Pálenica Jelšovce	marhuľový destilát	2014	0,35
Vzorka 3	Marhuľovica 52%	52	Pálenica Jelšovce	marhuľový destilát	2016	0,35
Vzorka 4	Moravská Švestka	40	komerčne zakúpená	lieh, slivkový destilát	výrobca neuvádza	0,5
Vzorka 5	Slivovica 52 %	52	Pálenica Jelšovce	slivkový destilát	2008	0,35
Vzorka 6	Slivovica 52 %	52	Pálenica Jelšovce	slivkový destilát	2011	0,35

3.2. Laboratórne vybavenie

3.2.1. Prístroje

- Plynový chromatograf TraceTM 1310 so split/splitless injektorom (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)
- Hmotnostný detektor ISQTM LT Single Quadrupole (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)
- Knižnica spektier NIST/EPA/NIH, Verzia 2.0 (Gaithersburg, Maryland, USA)
- Analytické digitálne váhy HELAGO, GR-202-EC, Taliansko

3.2.2. Plyny

- Hélium, čistota 4.8, v tlakovej fľaši s redukčným ventilom (SIAD, Česká republika)

3.2.3. Pracovné pomôcky

- SPME vlákna DVB/CAR/PDMS 50/30 μm , Supelco, Bellefonte, Pennsylvania, USA
- Mikropipety BiohitProline (100–1000 μm), špičky
- Vialky o objeme 10 ml so šróbovacím magnetickým uzáverom
- Běžné laboratórne sklo a pomôcky

3.3. Podmienky SPME extrakcie

- Doba inkubácie (temperovanie) 10 min.
- Doba extrakcie 20 min.
- Teplota extrakcie a inkubácie (teplota agitátoru) 40 °C
- Agitátor zapnutý 5 s, vypnutý 60 s
- Množstvo vzorky 3 ml
- Hĺbka ponorenia vlákna do vialky 20 mm

3.4. Podmienky GC–MS analýzy

- Kapilárna kolóna TG–WaxMS (30 m x 0,25 mm x 0,5 μm)
- Teplota injektoru (desorpcia) 240 °C
- Doba desorpcie 20 min.
- Dávkovanie splitless, ventil uzavretý 10 min.
- Hĺbka ponorenia vlákna do injektoru 40 mm
- Nosný plyn hélium, prietok 1 ml·min⁻¹
- Teplotný program: 40 °C s výdržou 1 min., vzostupný gradient 1 °C/min. do 50 °C s výdržou 1 min., vzostupný gradient 5 °C/min. do 200 °C s výdržou 5 min., celková doba analýzy 47 min.

- Hmotnostní detektor v móde EI, energia ionizačných elektrónov 70 eV, teplota iónového zdroja 200 °C, skenovací rozsah m/z 30–370 amu, rýchlosť skenovania 0,2 s

3.5. Štatistické spracovanie výsledkov

Dáta boli vyhodnotené a spracované pomocou programu Microsoft Office Excel 2007. Každá vzorka bola analyzovaná dva krát ($n = 2$).

4 VÝSLEDKY

4.1. Výsledky stanovenia aromatických látok pomocou metódy SPME-GC-MS

Pre stanovenie aromatických látok vo vzorkách ovocných destilátov bola v rámci tejto práce zvolená mikroextrakcia tuhou fázou v kombinácii s plynovou chromatografiou a hmotnostnou detekciou (SPME-GC-MS). Táto metóda je zavedená na ÚČHPBT a je používaná na analýzu rôznych typov vzoriek v rámci diplomových a bakalárskych prác. Podmienky analýzy sú uvedené v kapitolách 3.3 a 3.4.

4.1.1. Identifikácia prchavých látok vo vzorkách ovocných destilátov

Identifikácia prchavých látok bola prevedená na základe porovnania hmotnostných spektier s dostupnou knižnicou spektier.

Na základe analýz chromatogramov bolo vo všetkých vzorkách identifikovaných 109 rôznych prchavých látok. Tieto sú uvedené v tabuľke č. 6. Tri zlúčeniny boli na základe analýz prítomné vo všetkých šiestich vzorkách, 5 látok bolo prítomných v piatich zo šiestich vzoriek, ďalej 4 látky v štyroch zo šiestich vzoriek, 15 látok v troch vzorkách, 12 v dvoch a 70 látok bolo identifikovaných iba jedenkrát a nachádzali sa teda vždy iba v jednej vzorke zo šiestich.

Získané chromatogramy sú uvedené v Prílohe 1-6.

Tabuľka č. 6: Prchavé látky identifikované vo vzorkách ovocných destilátov

látka	vzorka 1	vzorka 2	vzorka 3	vzorka 4	vzorka 5	vzorka 6
(Z)-3,7-dimetyl-1,3,6-oktatrién	x					
hexanol		x				
2-dodecen-1-yl(-)sukcinyl anhydrid	x					
benzaldehyd	x					
(1-methyldecyl)-benzén	x					
1-etenyl-4-metoxibenzen						x
dodekametyl-cyklohexasiloxan		x				
etyldekanóat		x				
etyloktanoát	x	x			x	
i-propyl-12-metyl-tridekanoát		x				
izopropanol	x					
linalyl acetát					x	
6-metyl-oktadekán	x					
1,1-dietoxyoktán	x					
2-hydroxyetyl ester kyseliny propánovej						x
β -myrcen	x					
(1,4-dimethylpent-2-enyl)benzén			x		x	
(1R)-2,6,6-trimetyl bicyklo[3.1.1]hept-2-én	x					
(R)-lavandulyl acetát			x			
α -izometyl jonón			x			
farnezen					x	
5-(1-metyletylidén)-1,3-cyklopentadién			x			
1,4-diacetyl-3-acetoxymetyl-2,5-metylén-1-				x		

rhamnitol						
3-etyl-4,5-dimetyl-1,4-hexadién	x					
3-metyl-1-butanol acetát		x	x	x		
dodekanol		x				
hexanol					x	
2,3-dihydro-1,1,5,6-tetrametyl-1-Inden			x			
nonanol				x		
non-1-én-3-ol					x	
okt-1-én-3-ol	x					
2,6,10,10-tetrametyl-1-oxaspiro[4.5]dec-6-én			x			
2-metylpropán-1-ol	x	x	x	x	x	x
5-heptyldihydro-2(3H)-furanón	x					
2,4-Di-terc-butylfenol		x				
2,6-dihydroxybenzoová kyselina			x			
3,7-dimetyl-2,6-oktadién-1-ol acetát	x					
2-butanol			x			
2-dodecen-1-yl(-)sukcinylny anhydrid	x					
2-hexadekanol			x			
2-myristynoyl pantethein		x				
3,7-dimetyl-2-oktén-1-ol				x		
2-oktylbenzoát		x				
2-propén-1-ol			x			
3-fenylmetyléster kyseliny propénovej				x		
2-tridekanón	x	x	x			
α,4-dimetyl-3-cyklohexén-1-acetaldehyd			x			
(Z)-3-hexén-1-ol			x			
3-metylbutanol	x	x	x	x	x	x
hexylester kyseliny octovej	x					
nonylester kyseliny octovej				x		
1-etenyl-4-metoxibenzen				x	x	
2-hydroxypentylester kyseliny benzoovej		x				
etyléster kyseliny benzoovej		x	x	x	x	x
benzylalkohol						
butanol		x	x		x	
1,1-dietoxy-3-metylbután					x	
citronellol				x		
dodekametyl-cyklohexasiloxan	x		x			
1-metyl-4-(1-metyletylidén)-cyklohex-1-én			x		x	
dekametyl-cyklopentasiloxan			x			
dekanal	x					
metyléster kyseliny dekanovej				x	x	x
D-limonén	x	x	x	x	x	
3-hydroxydodekánová kyselina	x	x				
etyléster kyseliny dodekánovej	x	x	x	x	x	x
metyléster kyseliny dodekánovej						x
Etoxy(metoxi)metylsilán		x				
etyldekanoát	x		x	x		x
etyloktanoát			x	x		x
eugenol				x		
furfural		x	x	x	x	x
geraniol				x		
geranyl etyléter 1	x					
geranyl vinyléter			x			

kyselina heptánová				x		
etyléster kyseliny hexadekánovej	x	x		x	x	x
(Z)-3-hexenylester kyseliny hexánovej	x					
etyléster kyseliny hexánovej		x	x	x	x	x
hexanol	x		x	x		
1-(5-hexenyl)-1-metylhydrazín	x					
etyléster kyseliny hydrazínkarboxylovej		x				
i-propyl-12-metyl-tridekanoát		x				
izopropylmyristát	x	x		x		
L- α -terpineol		x			x	
linalool	x		x	x		x
1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetylnaftalén			x		x	
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén		x	x	x	x	
nonanal				x	x	x
1,1-dietoxynonán					x	x
kyselina nonánová	x	x				
etyléster kyseliny nonánovej				x	x	x
2-(fenylmetylén)-oktanal		x				
3-metylbutylester kyseliny oktánovej		x			x	x
metylester kyseliny oktánovej			x	x	x	
o-cymen	x		x			
3-metylbutylester kyseliny pentadekánovej					x	x
1,1-dietoxypentán	x	x	x			
2-metoxy-4-(1-propenyl)-fenol				x		
3,5-bis(1,1-dimetyletyl)-fenol		x				
fenyletylalkohol			x		x	x
1,1,3-triethoxypropán			x			
2-hydroxyetyléster kyseliny propánovej		x	x	x	x	
3-hydroxyhydrazid kyseliny propánovej			x			
propanol		x			x	x
styrén				x		
etyléster kyseliny tetradekánovej					x	x
toluén			x			
trans- β -ocimen	x					
10-metyl-metylester kyseliny undekánovej					x	

V tabuľke č. 7 je uvedené prehľadné zhrnutie počtu identifikovaných zlúčenín v jednotlivých vzorkách.

V nasledujúcich kapitolách (v tabuľkách č. 8-13) sú porovnané identifikované zlúčeniny v jednotlivých vzorkách. Porovnávané boli profily vzoriek zakúpených v obchodnom reťazci medzi sebou, vzorky dodané z pálenice medzi sebou a sledované boli aj rozdiely medzi obsahovými látkami destilátov dodaných z pálenice a komerčne zakúpených. Hodnoty v tabuľkách uvádzajú retenčný čas, bod varu a pravdepodobnosť zhody danej zlúčeniny s knižnicou spektier v %. Chromatogramy porovnávaných vzoriek sú uvedené vedľa seba v Prílohe 7-12.

Tabuľka č. 7: Porovnanie celkového počtu identifikovaných zlúčenín v jednotlivých vzorkách

porovnávané vzorky	počet identifikovaných látok spolu	počet spoločných látok
1 vs 2	69	10
1 vs 4	64	8
2 vs 3	63	16
2 vs 5	57	15
4 vs 5	49	16
5 vs 6	36	19

4.2. Porovnanie identifikovaných zlúčenín vo vzorkách destilátov z pálenice

V tabuľke č. 8 je uvedené porovnanie vzoriek marhuľovice, v tabuľke č. 9 porovnanie vzoriek slivovice získaných od súkromného pestovateľa. Keďže sa pálenica pýši štandardnou kvalitou, vzorky destilátov vypálených z rovnakého druhu ovocia by sa obsahovo nemali výrazne líšiť, aj keď boli vypálené v rôznych rokoch.

Z tabuliek je zjavné, že tento predpoklad sa nepotvrdil, a zvlášť v prípade marhuľovice boli medzi oboma analyzovanými vzorkami pomerne výrazné rozdiely. V prípade marhuľovice bolo iba 16, v prípade slivovice 19 z identifikovaných zlúčenín totožných.

Tabuľka č. 8: Porovnanie vzoriek ovocných destilátov č. 2 a 3

látka	retenčný čas [min]	pravdepodobnosť [%]	bod varu [°C]	vzorka 2	vzorka 3
3-hydroxyhydrazid kyseliny propánovej	7,48	19,2	382		x
2-butanol	8,03	37,1	98-100		x
toluén	8,62	19,9	110,6		x
propanol	8,8	84,3	97	x	
1,1-dietoxypentán	10,05; 9,99	65,5; 72	169	x	x
etylexer kyseliny hydrazinkarboxylovej	10,27	33,8	109,2	x	
2-metylpropán-1-ol	11,83; 11,68	93,3; 94,6	108	x	x
2-propén-1-ol	13,01	89,8	97	x	
3-metyl-1-butanol acetát	13,28; 13,23	47,7; 78,9	137-142	x	x
1,1-dietoxypentán	13,93	28,1	169	x	
5-(1-metyletylidén)-1,3-cyklopentadién	14,08	24,4	76-77	x	
dekametyl-cyklopentasiloxan	14,31	21,6	210	x	
butanol	14,69; 14,59	41,5; 63,1	117,7	x	x
(R)-lavandulyl acetát	15,31	20,8	61-63	x	
D-limonén	16,76; 16,8	47,8; 54,8	176	x	x
3-metylbutanol	17,62; 17,59	45,6; 41,1	131,1	x	x
etylexer kyseliny hexánovej	18,57; 18,55	58,1; 13,2	162-168,2	x	x
o-cymen	19,88	21	100	x	
Etoxy(metoxy)metylsilán	20,32	11,3	7,4		x

dodekametyl-cyklohexasiloxan	21,05; 21,02	29,6; 34,9	245	x	x
1,1,3-triethoxypropán	21,13	87,3	185	x	
geranyl vinyléter	21,66	10,7	–	x	
2,3-dihydro-1,1,5,6-tetrametyl-1-Inden	22,33	28,8	–	x	
2-hydroxyetylexer kyseliny propánovej	22,6; 22,56	39; 67,3	154	x	x
hexanol	22,82; 22,78	39,3; 42,8	157	x	x
2-tridekanón	23,51	62,9	262		x
(Z)-3-hexén-1-ol	23,79	22,9	156,5	x	
metylester kyseliny oktánovej	23,93	22,8	193	x	
(1,4-dimetylpent-2-enyl)benzén	24,92	19,6	253,8	x	
etyloktanoát	25,27; 25,24	77,6; 77	207	x	x
1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetylnaftalén	25,59	19,3	–	x	
furfural	26,38; 26,35	76,5; 55,1	161,7	x	x
2,6,10,10-tetrametyl-1-oxaspiro[4.5]dec-6-én	27,14	71	68-72	x	
linalool	28,32	36,7	198,5	x	
1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetylnaftalén	28,62	35,4	–	x	
2-hexadekanol	28,96	24,9	313-315	x	
2,6-dihydroxybenzoová kyselina	29,55	27,5	–	x	
α ,4-dimetyl-3-cyklohexén-1-acetaldehyd	30,24	57,1	227,11	x	
etyldekanoát	30,61; 30,58	53,9; 44,5	245	x	x
3-metylbutylester kyseliny oktánovej	31,08	46,8	267-268		x
2-tridekanón	31,24	53,7	262	x	
etylexer kyseliny benzoovej	31,55; 31,52	44,3; 17	211-213	x	x
L- α -terpineol	32,13	16,2	214-217		x
α -izometyl jonón	32,61	13,7	231,5	x	
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén	33,39; 33,35	44,2; 47	241-242	x	x
i-propyl-12-metyl-tridekanoát	35,13	65,3	323		x
etylexer kyseliny dodekánovej	35,29; 35,26	55,4; 39	245	x	x
dodekanol	36,75	16,4	–		x
fenyletylalkohol	36,98	39,7	219-221	x	
i-propyl-12-metyl-tridekanoát	37,49	37,6	323		x
izopropylmyristát	38,42	70,1	167		x
2-hydroxypentylester kyseliny benzoovej	39,27	25	–		x
neocurdion	39,43	17,8	347,6		x
2-oktylbenzoát	39,89	23,1	320,7		x
kyselina nonánová	40,39	83,3	254		x
3-hydroxydodekánová kyselina	40,52	34,5	348		x
2-oktylbenzoát	41,11	21,3	320,7		x
kyselina nonánová	41,28	79,8	254		x
2-myristynoyl pantethein	42,72	28,5	–		x

Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	43,23	15,8	–		x
etylster kyseliny hexadekanovej	43,52	77,7	377,5		x
3,5-bis(1,1-dimetyletyl)-fenol	44,11	11,9	253		x
2,4-Di-terc-butyľfenol	44,58	22,3	265		x
2-(fenylmetylén)-oktanal	45,19	73	175,2		x

Tabuľka č. 9: Porovnanie vzoriek ovocných destilátov č. 5 a 6

látka	retenčný čas [min]	pravdepodobnosť [%]	bod varu [°C]	vzorka 5	vzorka 6
propanol	8,67; 8,71	55; 66,5	97	x	x
1,1-dietoxy-3-metylbután	10,16	82,7	152,5	x	
2-metylpropán-1-ol	11,52; 11,57	92; 90,9	108	x	x
butanol	14,54	68,8	117,7	x	
D-limonén	16,8	44,8	176	x	
3-metylbutanol	17,5; 17,53	48,9; 49,9	131,1	x	x
etylster kyseliny hexánovej	18,52; 18,56	53,8; 60	162-168,5	x	x
1-metyl-4-(1-metyletylidén)-cyklohex-1-én	20,26	12,5	185	x	
non-1-én-3-ol	22,21	26,8	195	x	
2-hydroxyetylster kyseliny propánovej	22,53; 22,56	37,5; 61	154	x	x
hexanol	22,76	40,4	157	x	
metylster kyseliny oktánovej	23,91	71,9	193	x	
nonanal	24,06; 24,09	48; 49,3	195	x	x
(1,4-dimetylpent-2-enyl)benzén	24,9	29,6	253,8	x	
etyloktanoát	25,24; 25,26	77,7; 76,2	207	x	x
1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetylnaftalén	25,58	14,2	–	x	
furfural	26,32; 26,35	70,3; 77,6	161,7	x	x
1,1-dioxynonán	27,61; 27,63	87,3; 74,2	268,24	x	x
etylster kyseliny nonánovej	27,99; 28,02	81,2; 87,2	227	x	x
linalool	28,33	58,2	198-199		x
linalyl acetát	28,55	10,2	220	x	
metylster kyseliny dekanovej	29,54; 29,56	50,6; 64	224	x	x
etyldekanóat	30,63	64,1	245		x
3-metylbutylster kyseliny oktánovej	31,04; 31,05	70,3; 76	267-269	x	x
etylster kyseliny benzoovej	31,51; 31,23	77,9; 72,4	211-216	x	x
1-etenyl-4-metoxybenzén	31,78; 31,8	68,5; 67,3	204-206	x	x
L- α -terpineol	32,09	27,8	214-217	x	
farnezén	33,19	67,3	125	x	
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén	33,34	30	241-245	x	
10-metyl-metylster kyseliny undekánovej	34,37	31,5	245	x	
metylster kyseliny dodekánovej	34,4	38,6	267		x

etylster kyseliny dodekánovej	35,26; 35,27	74,2; 69,6	245	x	x
3-metylbutylster kyseliny pentadekánovej	35,64; 35,65	71,9; 71,1	354	x	x
benzylalkohol	36,23	39,6	205	x	
fenyletylalkohol	36,96; 36,98	11,7; 28,7	219-222	x	x
etylster kyseliny tetradekánovej	39,48; 39,5	55,9; 54,4	178-180	x	x
etylster kyseliny hexadekánovej	43,47; 43,49	69,8; 64,1	377,5	x	x

4.3. Porovnanie identifikovaných zlúčenín vo vzorkách komerčných vs. z pálenice

Pokiaľ porovnáme zlúčeniny identifikované v destilátoch vyrobených z rovnakého druhu ovocia (tabuľka č. 10 marhuľovica; tabuľka č. 11 slivovica) komerčných vs. získaných od súkromného pestovateľa, opäť sa dá predpokladať, že počet a typ identifikovaných zlúčenín by mal byť podobný.

Tento predpoklad sa opäť nepotvrdil keďže medzi vzorkami sú výrazné rozdiely. Vo vzorkách komerčne zakúpených destilátov bolo identifikovaných 40 zlúčenín pre vzorku č. 1 a 31 zlúčenín pre vzorku č. 4. Vo vzorkách od súkromného pestovateľa bolo identifikovaných 38 zlúčenín pre vzorku č. 2 a 33 zlúčenín vo vzorke č. 5.

Porovnaním profilu vzoriek marhuľových destilátov 1 a 2 sme zistili, že 10 látok sa nachádzalo v oboch vzorkách. V prípade porovnania slivkových destilátov, konkrétne vzoriek 4 a 5 bolo spoločných látok až 16.

Tabuľka č. 10: Porovnanie vzoriek ovocných destilátov č. 1 a 2

látka	retenčný čas [min]	pravdepodobnosť [%]	bod varu [°C]	vzorka 1	vzorka 2
propán-2-ol	7,98	48,7	82,3	x	
1-(5-hexenyl)-1-metylhydrazín	8,65	40,2	–	x	
propanol	8,8	84,3	97		x
1,1-dietoxypentán	10,18; 10,05	23,7; 65,5	169	x	x
etylster kyseliny hydrazinkarboxylovej	10,27	33,8	109,2		x
2-metylpropán-1-ol	11,64; 11,83	78,7; 93,3	108	x	x
3-metyl-1-butanol acetát	13,28	47,7	137-142		x
(1R)-2,6,6-trimetylbicyklo[3.1.1]hept-2-én	14,1	66,9	155	x	
butanol	14,69	41,5	117,7		x
β-myrcen	15,28	61,6	167	x	
D-limonén	16,72; 16,76	48,5; 47,8	176	x	x
3-metylbutanol	17,49; 17,62	34,9; 45,6	131,1	x	x
trans-β-ocimen	18,53	16,8	100	x	
etylster kyseliny hexánovej	18,57	58,1	162-168,2		x
(Z)-3,7-dimetyl-1,3,6-oktatrién	19,18	19,4	100	x	
o-cymen	19,85	29,1	100	x	
hexylster kyseliny octovej	20,03	31,8	170	x	
1-metyl-4-(1-metyletylidén)-cyklohex-1-én	20,27	21,5	184,8	x	

Etoxy(metoxy)metylsilán	20,32	11,3	7,4		x
dodekametyl-cyklohexasiloxan	21,02; 21,05	32,7; 29,6	245	x	x
linalool	21,65	18,9	198,5	x	
(L)-2-hydroxyetylester kyseliny propánovej	22,6	39	154		x
hexanol	22,77; 22,82	20,5; 39,3	157	x	
2-tridekanón	23,51	62,9	262		x
1,1-dietoxyoktán	24,91	23,8	233	x	
etyloktanoát	25,22; 25,27	67,2; 77,6	207	x	x
okt-1-én-3-ol	25,69	40,8	174	x	
furfural	26,38	76,5	161,7		x
dekanal	27,09	18,7	208	x	
geranyl etyléter 1	27,31	25,2	218	x	
desulfosinigrin	27,56	17,7	–	x	
3-etyl-4,5-dimetyl-1,4-hexadién	27,67	23,3	133	x	
benzaldehyd	27,95	54,8	178,1	x	
linalool	28,31	53,7	198,5	x	
6-metyl-oktadekán	30,29	11	324	x	
etyldekanooát	30,57; 30,61	67,6; 53,9	245	x	x
2-tridekanón	30,94	43,5	262	x	
(Z)-3-hexenylester kyseliny hexánovej	31,04	35	115	x	
3-metylbutylester kyseliny oktánovej	31,08	46,8	267-268		x
etylester kyseliny benzoovej	31,55	44,3	211-213		x
L- α -terpineol	32,13	16,2	214-217		x
(1-butylheptyl)-benzén	32,19	16,1	–	x	
etylester kyseliny hexadekánovej	32,42	26,4	377,5	x	
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén	33,39	44,2	241-242		x
3,7-dimetyl-2,6-oktadién-1-ol acetát	33,41	28,8	224,5	x	
(1-methyldecyl)-benzén	33,48	27	339	x	
(1-ethylnonyl)-benzén	33,75	53,2	341	x	
(1-propylnonyl)-benzén	34,13	60,8	363,8	x	
i-propyl-12-metyl-tridekanoát	35,13	65,3	323		x
etylester kyseliny dodekánovej	35,25; 35,29	54,3; 55,4	245	x	x
dodekanol	36,75	16,4	–		x
i-propyl-12-metyl-tridekanoát	37,49	37,6	323		x
kyselina nonánová	37,68	89	254	x	
izopropylmyristát	38,25; 38,42	17; 70,1	167	x	x
2-hydroxypentylester kyseliny benzoovej	39,27	25	–		x
neocurdion	39,43	17,8	347,6		x
2-oktylbenzoát	39,89	23,1	320,7		x
kyselina nonánová	40,39	83,3	254		x
3-hydroxydodekánová kyselina	40,52	34,5	348		x
2-oktylbenzoát	41,11	21,3	320,7		x
2-dodecen-1-yl(-)sukcinylny anhydrid	41,26	18,5	181	x	
kyselina nonánová	41,28	79,8	254		x
2-myristynoyl pantethein	42,72	28,5	–		x

Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	43,23	15,8	–		x
etylexer kyseliny hexadekanovej	43,52	77,7	377,5		x
3-hydroxydodekanová kyselina	43,56	23,4	348	x	
5-heptyldihydro-2(3H)-furanón	44,04	75,3	286	x	
3,5-bis(1,1-dimetyletyl)-fenol	44,11	11,9	253		x
2,4-Di-terc-butylfenol	44,58	22,3	265		x
2-(fenylmetylén)-oktanal	45,19	73	175,2		x

Tabuľka č. 11: Porovnanie vzoriek ovocných destilátov č. 4 a 5

látka	retenčný čas [min]	pravdepodobnosť [%]	bod varu [°C]	vzorka 4	vzorka 5
propanol	8,67	55	97		x
1,1-dietoxy-3-metylbután	10,16	82,7	152,5		x
2-metylpropán-1-ol	11,84; 11,52	90,8; 92	108	x	x
3-metyl-1-butanol acetát	13,28	41,7	137-144	x	
butanol	14,54	68,8	117,7		x
D-limonén	16,79; 16,8	30,5; 44,8	176	x	x
3-metylbutanol	17,58; 17,5	44,3; 48,9	131,1	x	x
etylexer kyseliny hexánovej	18,58; 18,52	71,5; 53,8	162-168,4	x	x
styren	19,58	35	145	x	
1-metyl-4-(1-metyletylidén)-cyklohex-1-én	20,26	12,5	185		x
non-1-én-3-ol	22,21	26,8	195		x
2-hydroxyetylexer kyseliny propánovej	22,62; 22,53	57,2; 37,5	154	x	x
hexanol	22,84; 22,76	40; 40,4	157	x	x
metylester kyseliny oktánovej	23,99; 23,91	71,2; 71,9	193	x	x
nonanal	24,15; 24,06	40,2; 48	195	x	x
(1,4-dimetylpent-2-enyl)benzén	24,9	29,6	253,8		x
etyloktanoát	25,3; 25,24	77,1; 77,7	207	x	x
1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetylnaftalén	25,58	14,2	–		x
3,7-dimetyl-2-oktén-1-ol	26,19	25,3	215	x	
furfural	26,4; 26,32	52,5; 70,3	161,7	x	x
1,1-dioxynonán	27,61	87,3	268,24		x
etylexer kyseliny nonánovej	28,06; 27,99	77,4; 81,2	227	x	x
linalool	28,38	31,6	198,5	x	
linalyl acetát	28,55	10,2	220		x
nonylester kyseliny octovej	29,15	32,6	208-212	x	
metylester kyseliny dekanovej	29,61; 29,54	48,4; 50,6	224	x	x

etyldekanoát	30,66	58,9	245	x	
3-metylbutylester kyseliny oktánovej	31,04	70,3	267-269		x
nonanol	31,16	30,6	214	x	
etylexer kyseliny benzoovej	31,58; 31,51	74,1; 77,9	211-215	x	x
1-etenyl-4-metoxibenzen	31,87; 31,78	38,3; 68,5	204-205	x	x
L- α -terpineol	32,09	27,8	214-217		x
farnezen	33,19	67,3	125		x
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalen	33,42; 33,34	44,9; 30	241-244	x	
citronellol	33,65	35,5	225	x	
10-metyl-metylexer kyseliny undekánovej	34,37	31,5	245		x
etylexer kyseliny dodekánovej	35,33; 35,26	70,3; 74,2	245	x	x
geraniol	35,47	35,9	230	x	
3-metylbutylester kyseliny pentadekánovej	35,64	71,9	354		x
benzylalkohol	36,23	39,6	205		x
kyselina heptánová	36,25	84,3	223	x	
fenyletylalkohol	36,96	11,7	219-222		x
izopropylmyristát	38,23	66,4	167	x	
3-fenylmetylexer kyseliny propénovej	39,28	28,8	260	x	
etylexer kyseliny tetradekánovej	39,48	55,9	178-180		x
etylexer kyseliny hexadekánovej	39,56	46,6	377,5	x	
1,4-diacetyl-3-acetoxymetyl-2,5-metylen-1-ramnitol	40,18	29,8	-	x	
eugenol	41,55	27,4	254	x	
etylexer kyseliny hexadekánovej	43,47	69,8	377,5		x
2-metoxi-4-(1-propenyl)-fenol	45,99	18,6	266	x	

4.4. Porovnanie identifikovaných zlúčenín (marhuľa vs. slivka) vo vzorkách z pálenice

V tabuľke č. 12 je uvedené porovnanie zlúčenín identifikovaných v rôznych druhoch destilátov, teda marhuľovica vs. slivovica. Tu možno naopak predpokladať, že by mali byť medzi vzorkami rozdiely v počte a type identifikovaných zlúčenín.

Vo vzorke marhuľovice (vzorka č. 2) bolo identifikovaných 38 zlúčenín zatiaľ čo vo vzorke slivovice (vzorka č. 5) bolo identifikovaných 33 zlúčenín.

Tabuľka č. 12: Porovnanie vzoriek ovocných destilátov č. 2 a 5

látka	retenčný čas [min]	pravdepodobnosť [%]	bod varu [°C]	vzorka 2	vzorka 5
propanol	8,8; 8,67	84,3; 55	97	x	x
1,1-dietoxypentán	10,05	65,5	169	x	
1,1-dietoxy-3-metylbután	10,16	82,7	152,5		x
etylexer kyseliny hydrazinkarboxylovej	10,27	33,8	109,2	x	
2-metylpropán-1-ol	11,83; 11,52	93,3; 92	108	x	x
3-metyl-1-butanol acetát	13,28	47,7	137-142	x	
butanol	14,69; 14,54	41,5; 68,8	117,7	x	x
D-limonén	16,76; 16,8	47,8; 44,8	176	x	x
3-metylbutanol	17,62; 17,5	45,6; 48,9	131,1	x	x
etylexer kyseliny hexánovej	18,57; 18,52	58,1; 53,8	162-168	x	x
1-metyl-4-(1-metyletylidén)-cyklohex-1-én	20,26	12,5	185		x
Etoxy(metoxymetylsilán	20,32	11,3	7,4	x	
dodekametyl-cyklohexasiloxan	21,05	29,6	245	x	
non-1-én-3-ol	22,21	26,8	195		x
2-hydroxyetylexer kyseliny propánovej	22,6; 22,53	39; 37,5	154	x	x
hexanol	22,82; 22,76	39,3; 40,4	157	x	x
2-tridekanón	23,51	62,9	262	x	
metylexer kyseliny oktánovej	23,91	71,9	193		x
nonanal	24,06	48	195		x
(1,4-dimetylpent-2-enyl)benzén	24,9	29,6	253,8		x
etyloktanoát	25,27; 25,24	77,6; 77,7	207	x	x
1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetylnaftalén	25,58	14,2	-		x
furfural	26,38; 26,32	76,5; 70,3	161,7	x	x
1,1-dietoxynonán	27,61	87,3	268,24		x
etylexer kyseliny nonánovej	27,99	81,2	227		x
linalyl acetát	28,55	10,2	220		x
metylexer kyseliny dekánovej	29,54	50,6	224		x
etyldekanóat	30,61	53,9	245	x	
3-metylbutylester kyseliny oktánovej	31,04	70,3	267-269		x
3-metylbutylester kyseliny oktánovej	31,08	46,8	267-268	x	
etylexer kyseliny benzoovej	31,55; 31,51	44,3; 77,9	211-213	x	x
1-etenyl-4-metoxybenzén	31,78	68,5	204-206		x
L- α -terpineol	32,13; 32,09	16,2; 27,8	214-217	x	x
farnezen	33,19	67,3	125		x
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén	33,39; 33,34	44,2; 30	241-242	x	x
10-metyl-metylexer kyseliny undekánovej	34,37	31,5	245		x
i-propyl-12-metyl-tridekanoát	35,13	65,3	323	x	
etylexer kyseliny dodekánovej	35,29; 35,26	55,4; 74,2	245	x	x

3-metylbutylester kyseliny pentadekánovej	35,64	71,9	354		x
benzylalkohol	36,23	39,6	205		x
dodekanol	36,75	16,4	–	x	
fenyletylalkohol	36,96	11,7	219-222		x
i-propyl-12-metyl-tridekanoát	37,49	37,6	323	x	
izopropylmyristát	38,42	70,1	167	x	
2-hydroxypentylester kyseliny benzoovej	39,27	25	–	x	
neocurdion	39,43	17,8	347,6	x	
etylexer kyseliny tetradekánovej	39,48	55,9	178-180		x
2-oktylbenzoát	39,89	23,1	320,7	x	
kyselina nonánová	40,39	83,3	254	x	
3-hydroxydodekánová kyselina	40,52	34,5	348	x	
2-oktylbenzoát	41,11	21,3	320,7	x	
kyselina nonánová	41,28	79,8	254	x	
2-myristynoyl pantethein	42,72	28,5	–	x	
Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	43,23	15,8	–	x	
etylexer kyseliny hexadekánovej	43,52; 43,47	77,7; 69,8	377,5	x	x
3,5-bis(1,1-dimetyletyl)-fenol	44,11	11,9	253	x	
2,4-Di-terc-butylfenol	44,58	22,3	265	x	
2-(fenylmetylén)-oktanal	45,19	73	175,2	x	

4.5. Porovnanie identifikovaných zlúčenín (marhuľa vs. slivka) vo vzorkách komerčných destilátov

V tabuľke č. 13 je uvedené tiež porovnanie zlúčenín identifikovaných v rôznych druhoch destilátov, teda marhuľovica vs. slivovica, ale u komerčných vzoriek. Opäť je možné predpokladať rozdiely medzi vzorkami v počte a type identifikovaných zlúčenín.

Vo vzorke marhuľového destilátu (vzorka č. 1) bolo identifikovaných 40 zlúčenín a vo vzorke slivkového destilátu (vzorka č. 4) 31 zlúčenín.

Tabuľka č. 13: Porovnanie vzoriek ovocných destilátov č. 1 a 4

látka	retenčný čas [min]	pravdepodobnosť [%]	bod varu [°C]	vzorka 1	vzorka 4
propán-2-ol	7,98	48,7	82,3	x	
1-(5-hexenyl)-1-metylhydrazín	8,65	40,2	–	x	
1,1-dietoxypentán	10,18	23,7	169	x	
2-metylpropán-1-ol	11,64; 11,84	78,7; 90,8	108	x	x
3-metyl-1-butanol acetát	13,28	41,7	137-144		x
(1R)-2,6,6-trimetylbicyklo[3.1.1]hept-2-én	14,1	66,9	155	x	
β-myrcen	15,28	61,6	167	x	
D-limonén	16,72; 16,79	48,5; 30,5	176	x	x
3-metylbutanol	17,49; 17,58	34,9; 44,3	131,1	x	x
trans-β-ocimen	18,53	16,8	100	x	

etyléster kyseliny hexánovej	18,58	71,5	162-168,4		x
(Z)-3,7-dimetyl-1,3,6-oktatrién	19,18	19,4	100	x	
styrén	19,58	35	145		x
o-cymen	19,85	29,1	100	x	
hexylester kyseliny octovej	20,03	31,8	170	x	
1-metyl-4-(1-metyletylidén)-cyklohex-1-én	20,27	21,5	184,8	x	
dodekametyl-cyklohexasiloxan	21,02	32,7	245	x	
linalool	21,65	18,9	198,5	x	
2-hydroxyetyléster kyseliny propánovej	22,62	57,2	154		x
hexanol	22,77; 22,84	20,5; 40	157	x	x
metylester kyseliny oktánovej	23,99	71,2	193		x
nonanal	24,15	40,2	195		x
1,1-dietoxyoktán	24,91	23,8	233	x	
etyloktanoát	25,22; 25,3	67,2; 77,1	207	x	x
okt-1-én-3-ol	25,69	40,8	174	x	
3,7-dimetyl-2-oktén-1-ol	26,19	25,3	215		x
furfural	26,4	52,5	161,7		x
dekanal	27,09	18,7	208	x	
geranyl etyléter 1	27,31	25,2	218	x	
desulfosinigrin	27,56	17,7	–	x	
3-etyl-4,5-dimetyl-1,4-hexadién	27,67	23,3	133	x	
benzaldehyd	27,95	54,8	178,1	x	
etyléster kyseliny nonánovej	28,06	77,4	227		x
linalool	28,31; 28,38	53,7; 31,6	198,5	x	x
nonyléster kyseliny octovej	29,15	32,6	208-212		x
metylester kyseliny dekanovej	29,61	48,4	224		x
6-metyl-oktadekán	30,29	11	324	x	
etyldekanoát	30,57	67,6	245	x	
etyldekanoát	30,66	58,9	245		x
2-tridekanón	30,94	43,5	262	x	
(Z)-3-hexenylester kyseliny hexánovej	31,04	35	115	x	
nonanol	31,16	30,6	214		x
etyléster kyseliny benzoovej	31,58	74,1	211-215		x
1-etenyl-4-metoxybenzén	31,87	38,3	204-205		x
(1-butylheptyl)-benzén	32,19	16,1	–	x	
etyléster kyseliny hexadekánovej	32,42	26,4	377,5	x	
3,7-dimetyl-2,6-oktadién-1-ol acetát	33,41	28,8	224,5	x	
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén	33,42	44,9	241-244		x
(1-methyldecyl)-benzén	33,48	27	339	x	
citronellol	33,65	35,5	225		x
(1-ethylnonyl)-benzén	33,75	53,2	341	x	
(1-propylnonyl)-benzén	34,13	60,8	363,8	x	
etyléster kyseliny dodekánovej	35,25; 35,33	54,3; 70,3	245	x	x
geraniol	35,47	35,9	230		x
kyselina heptánová	36,25	84,3	223		x
kyselina nonánová	37,68	89	254	x	
izopropylmyristát	38,25; 38,23	17; 66,4	167	x	x

3-fenylmetylester kyseliny propénovej	39,28	28,8	260		x
etylexer kyseliny hexadekánovej	39,56	46,6	377,5		x
1,4-diacetyl-3-acetoxymetyl-2,5-metylén-l-rhamnitol	40,18	29,8	–		x
2-dodecen-1-yl(-)sukcinyl anhydrid	41,26	18,5	181	x	
eugenol	41,55	27,4	254		x
3-hydroxydodekánová kyselina	43,56	23,4	348	x	
5-heptyldihydro-2(3H)-furanón	44,04	75,3	286	x	
2-metoxi-4-(1-propenyl)-fenol	45,99	18,6	266		x

Vo vzorkách č. 1, 2, 3, 4, 5, 6 bolo identifikovaných 40, 38, 40, 31, 33 a 21 prchavých látok v uvedenom poradí. Dvanásť najčastejšie sa vyskytujúcich látok, ktoré boli prítomné aspoň v štyroch zo šiestich vzoriek sú uvedené v tabuľke č. 14. Z týchto boli 4 látky prítomné práve v štyroch vzorkách, 5 látok v piatich vzorkách a 3 zlúčeniny, konkrétne 2-metylpropán-1-ol, triviálne izobutanol, 3-metylbután-1-ol, triviálne tiež izoamylalkohol a etylester kyseliny dodekánovej alebo tiež etyl dodekanoát boli prítomné vo všetkých šiestich vzorkách ovocných destilátov.

Tabuľka č. 14: Tabuľka najčastejšie sa vyskytujúcich zlúčenín v sledovaných vzorkách

látka	vzorka 1	vzorka 2	vzorka 3	vzorka 4	vzorka 5	vzorka 6
2-metylpropán-1-ol	x	x	x	x	x	x
3-metylbutanol	x	x	x	x	x	x
etylexer kyseliny benzoovej		x	x	x	x	x
D-limonén	x	x	x	x	x	
etylexer kyseliny dodekánovej	x	x	x	x	x	x
etyldekanoát	x		x	x		x
furfural		x	x	x	x	x
etylexer kyseliny hexadekánovej	x	x		x	x	x
etylexer kyseliny hexánovej		x	x	x	x	x
linalool	x		x	x		x
1,2-dihydro-1,1,6-trimetyl-naftalén		x	x	x	x	
2-hydroxyetylexer kyseliny propánovej		x	x	x	x	

5 DISKUSIA

Aróma ovocia, ako aj aróma produktov z ovocia vyrobených je v podstate súbor vzájomného kumulatívneho pôsobenia viacerých aromatických látok. Niektoré zlúčeniny, v našom prípade napríklad terpén limonén alebo ketón linalool sú prítomné v rôznych druhoch ovocia, záleží však aj na koncentrácii danej látky, keďže mnohé aromatické zlúčeniny sa pri rôznych koncentráciách môžu čo do arómy výrazne líšiť. Limonén, konkrétne jeho častejšie sa vyskytujúci D-izomér sa vyznačuje citrusovou až pomarančovou arómou. Linalool je príznačný kvetovou alebo slivkovou arómou [13].

Až päť z dvanástich látok v tabuľke č. 14 sú etylestery mastných kyselín. Tieto látky vznikajú počas procesu alkoholovej fermentácie ovocia a sú nositeľmi kvetovej a ovocnej arómy. Ich obsah sa ďalej zvyšuje počas procesu dozrievania destilátu [14].

Pri porovnávaní jednotlivých vzoriek destilátov sme dospeli k nasledujúcim zisteniam. Počet identifikovaných zlúčenín bol 40, 38 a 40 pre vzorky marhuľových destilátov č. 1, 2 a 3, zatiaľ čo počet zlúčenín vo vzorkách slivkových destilátov bol 31, 33 a 21 pre vzorky č. 4, 5 a 6. Je teda zjavné, že počet identifikovaných zlúčenín v prípade slivkových destilátov bol výrazne nižší a preto môžeme usudzovať, že sa na tvorbe chuťovo-aromatického profilu slivkových destilátov podieľa celkovo menší počet zlúčenín ako v prípade marhuľových destilátov. Najnižšia zhoda v kvalitatívnom zložení, iba 8 látok identifikovaných súčasne pre obe vzorky pri celkovom počte 64 identifikovaných látok vznikla pri porovnávaní vzoriek komerčne zakúpených páleniek. Dôvodom môže byť rozdielnosť vo výrobnom procese a taktiež skutočnosť, že do marhuľového destilátu boli pri procese výroby pridané iné aromatické látky. Druhá najnižšia zhoda, teda 10 spoločných látok pri celkovom počte 69 identifikovaných látok vznikla pri porovnaní vzoriek č. 1 a 2, teda vzoriek komerčne predávanej marhuľovice a marhuľového destilátu zo súkromnej pálenice.

Porovnaním dvoch vzoriek marhuľových destilátov dodaných z pálenice sme identifikovali celkom 63 zlúčenín, z ktorých sa 16 nachádzalo v oboch destilátoch. Počet spoločných látok je o niečo vyšší ako v prípade porovnania destilátu z pálenice a komerčne zakúpeného, no keďže sa technologický proces výroby u súkromných páleníc v priebehu rokov zásadne nemení a kvalita je zvyčajne štandardná, mohli by sme očakávať aj väčšiu zhodu v kvalitatívnom zložení. V prípade porovnania slivkových destilátov dodaných z pálenice (vzorky 5 a 6) je zhoda najväčšia - 19 zlúčenín pri celkovom počte 36 identifikovaných látok. Aspoň v tomto prípade možno potvrdiť predpoklad o podobnosti destilátov toho istého druhu dodaných z pálenice.

Porovnanie marhuľového a slivkového destilátu z pálenice, teda vzoriek 2 a 5 ukázalo, že počet látok identifikovaných v oboch vzorkách je 15 z celkového počtu 57. Prinajmenšom je možné vidieť, že zhoda destilátov rôznych druhov ovocia zo súkromnej pálenice je zhruba 2x väčšia ako pri porovnávaní destilátov komerčne zakúpených. Porovnanie komerčne zakúpenej slivovice a slivovice dodanej z pálenice (vzoriek 4 a 5) ukázalo, že z celkových 49 látok bolo 16 látok identifikovaných v oboch vzorkách. V porovnaní so vzorkami marhuľových destilátov je tento počet o niečo vyšší.

6 ZÁVER

Metóda mikroextrakcie tuhou fázou v spojení s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektrometriou sa v posledných rokoch ukázala ako metóda veľmi vhodná na určenie kvalitatívneho aj kvantitatívneho zloženia ovocných destilátov. V tejto práci sme sa zamerali na identifikáciu látok zodpovedných za chuť a arómu vo vzorkách slivkových a marhuľových destilátov, pričom štyri vzorky boli dodané zo súkromnej pálenice na Slovensku a ostatné dve vzorky boli zakúpené v obchodnom reťazci v Českej republike. Okrem nájdenia vhodnej metódy na určenie zloženia ovocných destilátov a jej následnej optimalizácie sme porovnávali jednotlivé zloženia destilátov medzi sebou.

Celkom bolo vo vzorkách identifikovaných 109 rôznych prchavých látok. Medzi látky identifikované hmotnostným spektrometrom patria mnohé alkoholy, estery, mastné kyseliny, aldehydy, ketóny, laktóny, terpény, acetály a i.

Kvalita a aróma ovocných destilátov závisí na štyroch hlavných produkčných štádiách. Prvé zahŕňa výber vhodnej suroviny a jej formu. Druhé zahŕňa výber vhodných parametrov fermentačného procesu. Ďalším štádiom je veľmi dôležitý proces vedenia destilácie a správne oddelenie jednotlivých frakcií destilátu. Posledné štádium zahŕňa proces zretia destilátu za určitých vhodných podmienok po určitú dobu. Počas každého z týchto produkčných štádií sa vytvárajú charakteristické aromatické látky. Z tohto dôvodu je štúdium aromatického profilu ovocných destilátov predmetom záujmu tak páleníčiarov, ako aj vedcov. Vysokoúčinná kvapalinová chromatografia sa používa na monitorovanie fermentačného procesu, zatiaľ čo plynová chromatografia spojená s hmotnostnou spektrometriou sa používa na analýzu prchavej frakcie. Stále používanou a nenahraditeľnou je tiež senzorická analýza používaná na posúdenie organoleptických vlastností ovocných destilátov.

Keďže na posúdenie autenticity ovocných destilátov nestačí informácia o obsahu jedinej zlúčeniny, používajú sa moderné extrakčné a analytické techniky aj pre tento účel. Analýzy tohto typu sú potrebné aj z dôvodu ochrany vlastnej značky producenta a kontroly svojho produktu. Na určenie autenticity produktu často slúžia aj zlúčeniny, ktorých vyšší obsah v destiláte je nežiadúci. Každopádne aj prítomnosť a obsah takýchto látok je nutné kontrolovať za účelom garancie nezávadnosti produktu.

7 LITERATÚRA

- [1] Česko. Vyhláška č. 335/1997 Sb., kterou se provádí § 18 písm. a), d), h), i), j) a k) zákona č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů, pro nealkoholické nápoje a koncentráty k přípravě nealkoholických nápojů, ovocná vína, ostatní vína a medovinu, pivo, konzumní líh, lihoviny a ostatní alkoholické nápoje, kvasný ocet a droždí. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1997, 111/1997 Sb. Dostupný také z WWW: <<http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1007482&docType=ART&nid=11307%3e>>.
- [2] HÁLKOVÁ, Jana, Marie RUMÍŠKOVÁ a Jana RIEGLOVÁ. *Analýza potravin*. Újezd u Brna: Ivan Straka, 2000. ISBN 809027754-3.
- [3] KAŠČÁK, J, KOŽDOŇ P. *Príprava ovocných destilátov v pestovateľských páleniciach*. Bratislava: MINOR, 1996. ISBN 80-901407-6-9.
- [4] UHROVÁ, Helena. *Domáci výroba slivovice a ostatných destilátů, ovocných šťáv, sirupů a vín*. I. vydání. Líbeznice: Víkend, 2009. ISBN 978-80-7433-014-8.
- [5] UHROVÁ, Helena. *Děláme si sami: slivovici, meruňkovici, hruškovici, jablkovici a jiné ovocné destiláty, vína, šťávy a sirupy*. Líbeznice: Víkend, 2001. ISBN 80-7222-180-9.
- [6] DYR, Josef, Mojmir RYCHTERA, Jan E. DYR a Karel MELZUCH. *Výroba slivovice a jiných pálenek*. 3. přeprac. vyd. Praha: Maxdorf, 1997. Zemědělská knihnice. ISBN 80-858-0053-5.
- [7] SOLISSOLIS, H, M CALDERONSANTOYO, S SCHORRGALINDO, G LUNASOLANO a J RAGAZZOSANCHEZ. Characterization of aroma potential of apricot varieties using different extraction techniques. *Food Chemistry* [online]. 2007, 105(2), 829-837 [cit. 2017-04-14]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.01.061. ISSN 03088146. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814607001495>.
- [8] FODRAN, Peter a kol. *Chémia potravín*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, Nakladateľstvo STU, 2011. ISBN 978-80-227-3569-8.
- [9] GOKBULUT, Incilay a Ihsan KARABULUT. SPME–GC–MS detection of volatile compounds in apricot varieties. *Food Chemistry* [online]. 2012, 132(2), 1098-1102 [cit. 2017-04-14]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.11.080. ISSN 03088146. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814611016621>.
- [10] GUILLOT, S, L PEYTAVI, S BUREAU, R BOULANGER, J LEPOUTRE, J CROUZET a S SCHORRGALINDO. Aroma characterization of various apricot varieties using headspace–solid phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–olfactometry. *Food Chemistry* [online]. 2006, 96(1), 147-155 [cit. 2017-04-14]. DOI:

10.1016/j.foodchem.2005.04.016. ISSN 03088146. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814605002943>.

- [11] WINTEROVÁ, R, a kol. Assessment of the authenticity of fruit spirits by gas chromatography and stable isotope ratio analyses. 26. vyd. *Czech Journal of Food Sciences*, 2008.
- [12] ŠTULÍK, Karel, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Analytické separační metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 263 s. ISBN 80-246-0852-9.
- [13] ŚLIWIŃSKA, Magdalena, Paulina WIŚNIEWSKA, Tomasz DYMERSKI, Waldemar WARDENCKI a Jacek NAMIEŚNIK. The flavour of fruit spirits and fruit liqueurs: a review. *Flavour and Fragrance Journal* [online]. 2015, **30**(3), 197-207 [cit. 2017-05-26]. DOI: 10.1002/ffj.3237. ISSN 08825734. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ffj.3237>.
- [14] Tešević, V., Nikićević, N., Jovanović, A., Djoković, D., Vujisić, Lj., Vučković, I., Bonić, M. "Volatile components from old plum brandies", *Food Technology and Biotechnology*, 2005, 43, pp. 367-372.

8 ZOZNAM POUŽITÝCH ZKRATIEK

GC	plynová chromatografia
SPME	mikroextrakcia na tuhej fáze
HS SPME	mikroextrakcia na tuhej fáze s využitím „head space“ metódy
GC/MS	plynová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou
GC/FID	plynová chromatografia v spojení s plameňovo ionizačným detektorom
MSD	hmotnostne selektívny detektor
PDMS	polydimetylsiloxánové vlákno
PDMS/DVB	polydimetylsiloxán/divinylbenzénové vlákno
CAR/PDMS	carboxen/polydimetylsiloxánové vlákno
SPME-GC-MS	mikroextrakcia tuhou fázou v spojení s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektrometriou

9 PRÍLOHY

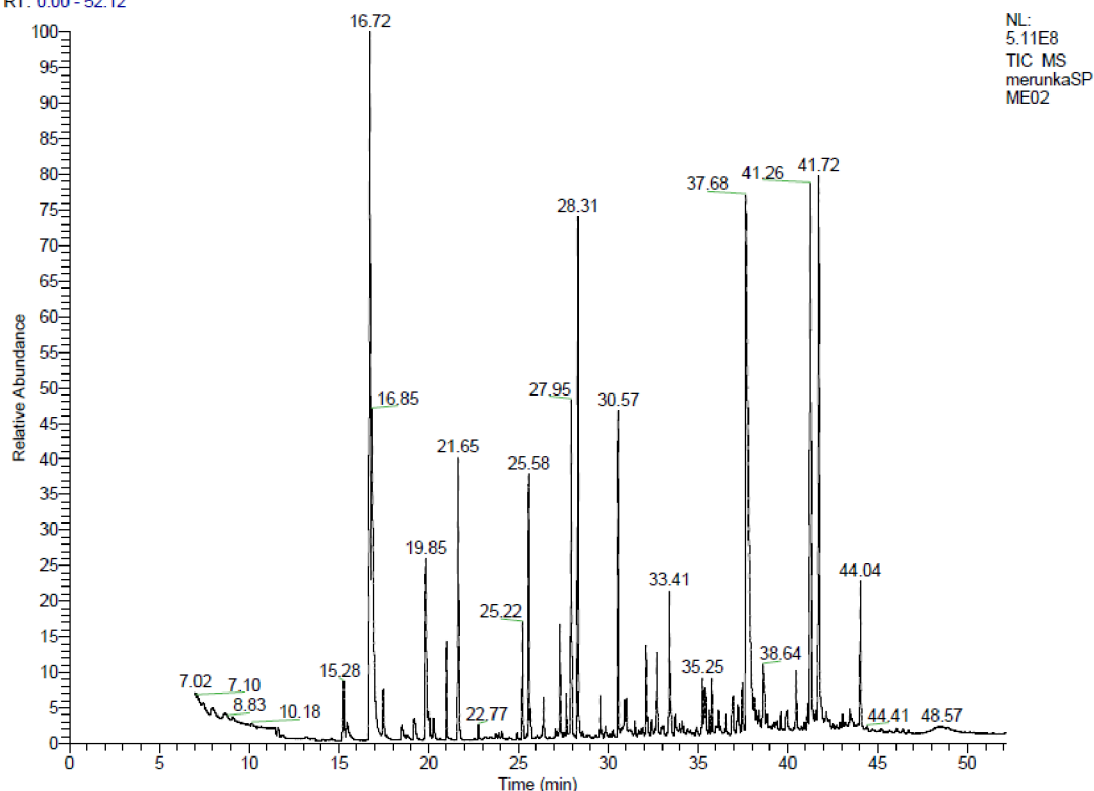
- Príloha 1 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 1
- Príloha 2 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 2
- Príloha 3 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 3
- Príloha 4 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 4
- Príloha 5 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 5
- Príloha 6 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 6
- Príloha 7 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 1 a 2
- Príloha 8 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 1 a 4
- Príloha 9 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 2 a 3
- Príloha 10 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 2 a 5
- Príloha 11 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 4 a 5
- Príloha 12 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 5 a 6

Priloha 1 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 1

C:\Vitova\...\Oskar\merunkaSPME02

11/15/16 15:35:36

RT: 0.00 - 52.12

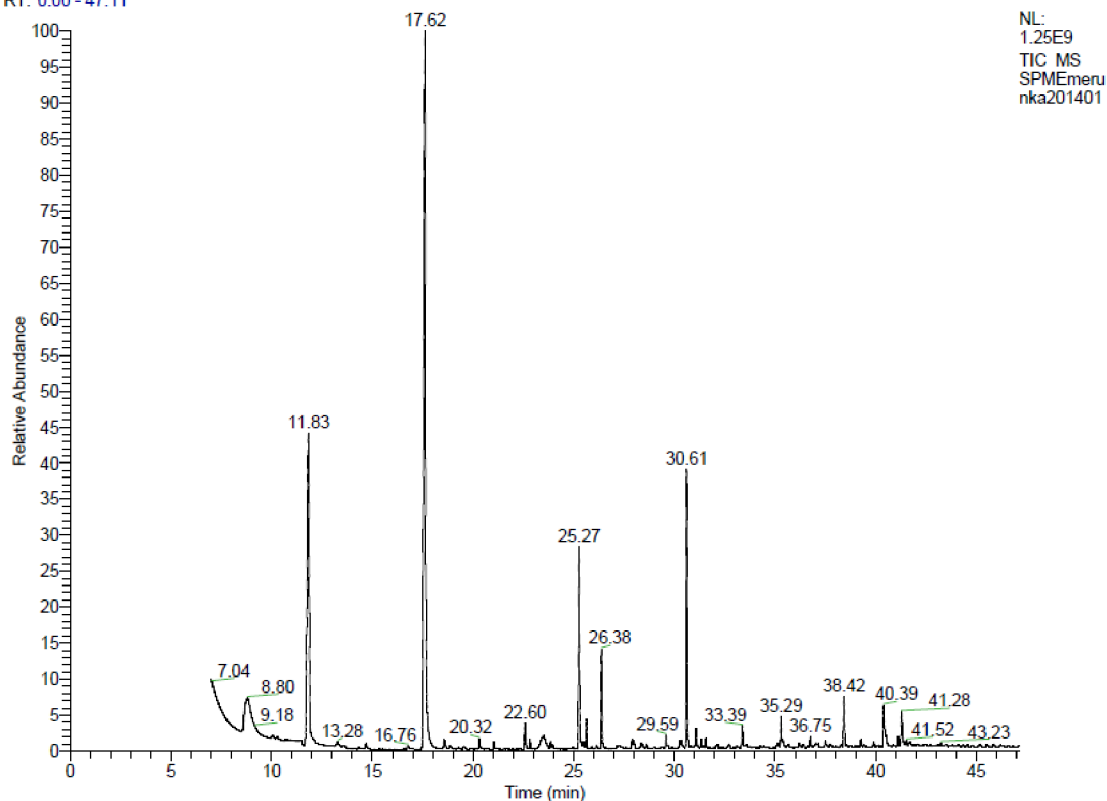


Priloha 2 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 2

C:\Vitova\...\Oskar\SPMEmerunka201401

12/01/16 15:31:11

RT: 0.00 - 47.11

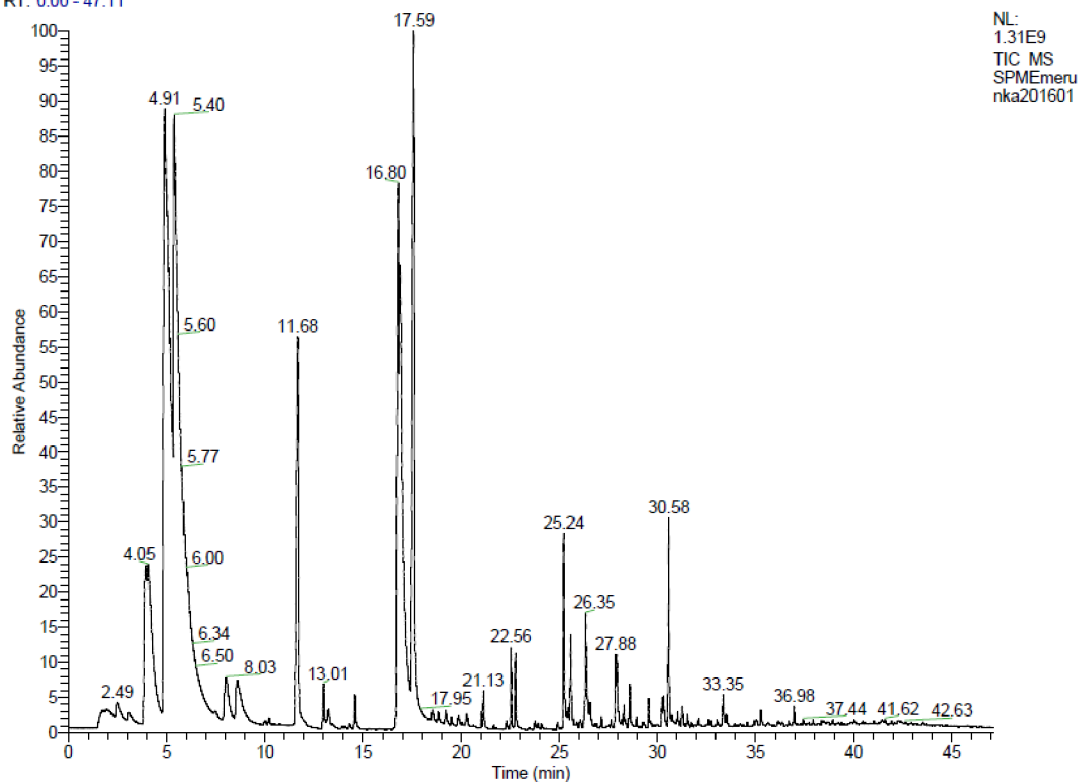


Priloha 3 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 3

C:\Vitova\...\Oskar\SPMEmerunka201601

12/13/16 15:33:29

RT: 0.00 - 47.11

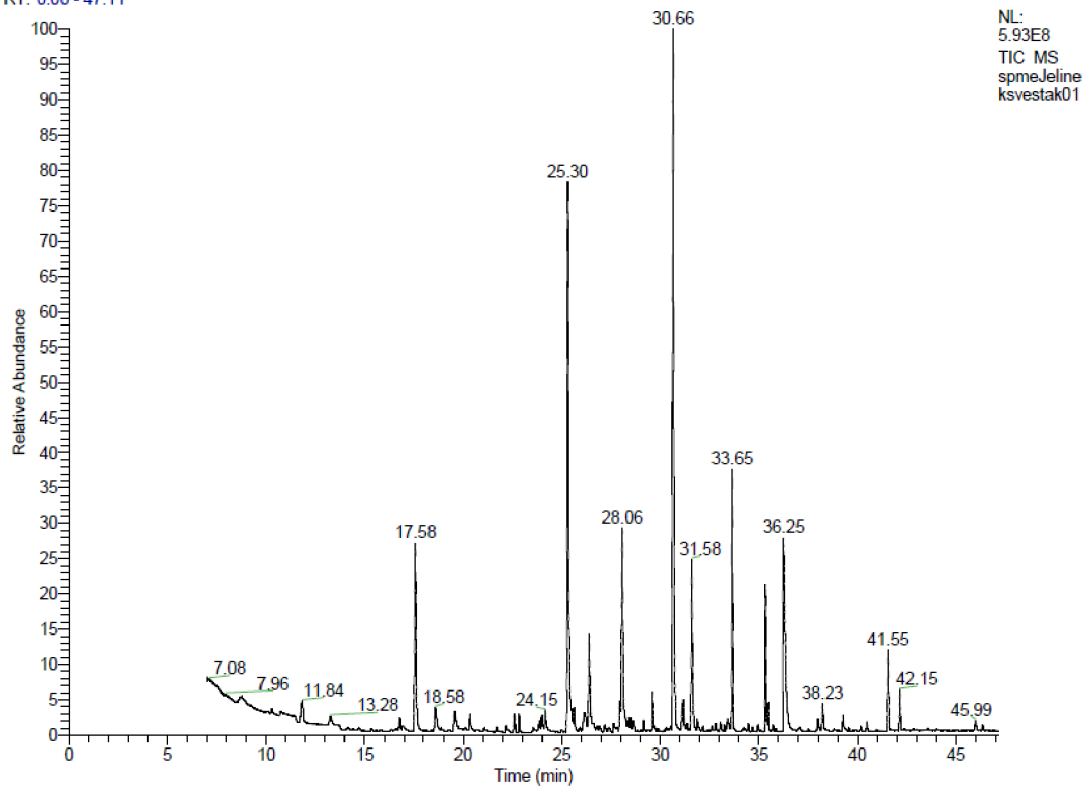


Priloha 4 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 4

C:\Vitova\...\Oskar\spmeJelinek\svestak01

03/07/17 11:02:49

RT: 0.00 - 47.11

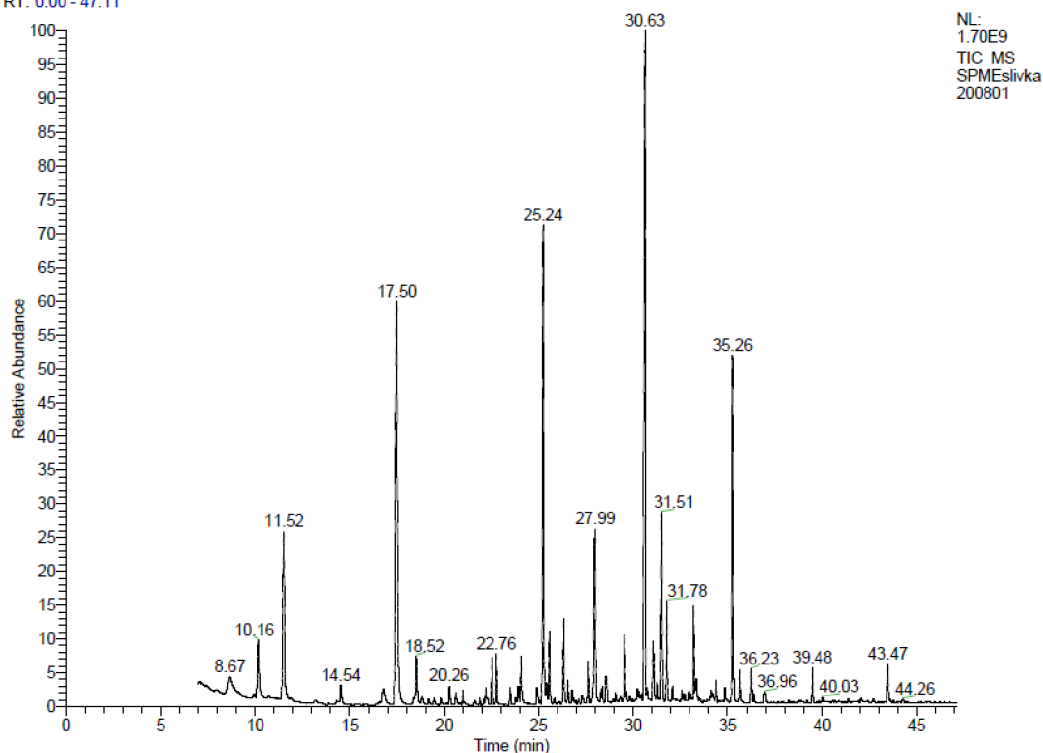


Priloha 5 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 5

C:\Vitova\...Oskar\SPMEslivka200801

11/29/16 13:20:05

RT: 0.00 - 47.11

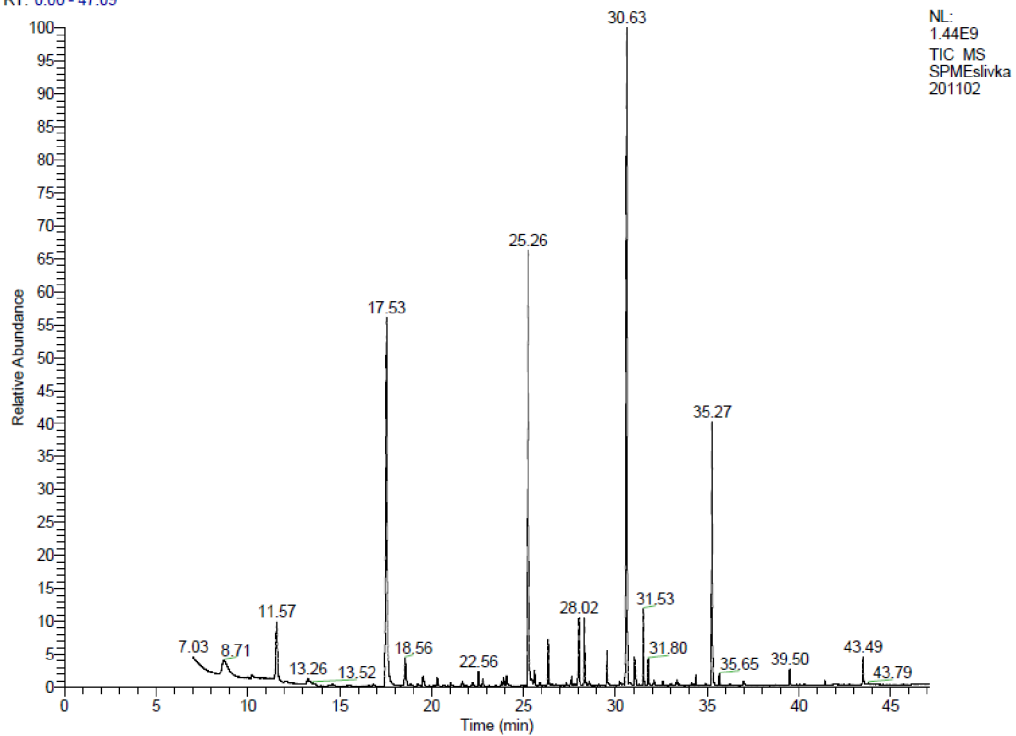


Priloha 6 Chromatogram prchavých látok identifikovaných vo vzorke č. 6

C:\Vitova\...Oskar\SPMEslivka201102

11/30/16 19:07:39

RT: 0.00 - 47.09

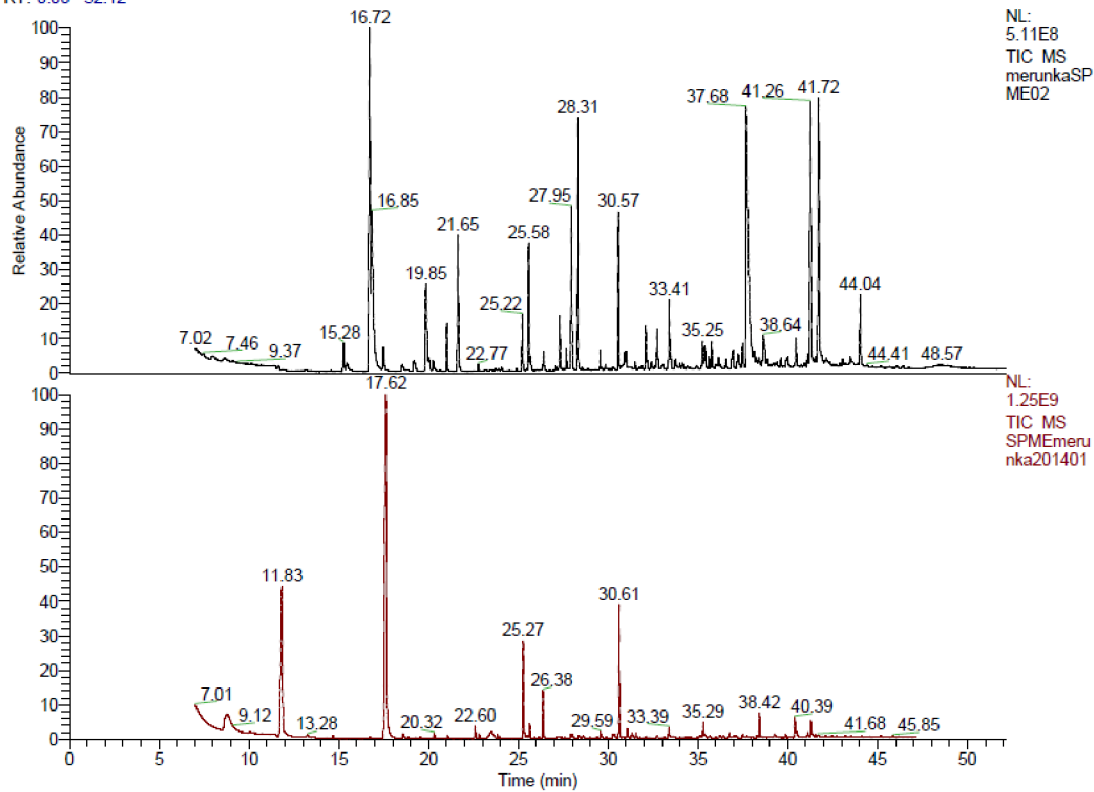


Priloha 7 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 1 a 2

C:\Vitova\...Oskar\merunkaSPME02

11/15/16 15:35:36

RT: 0.00 - 52.12

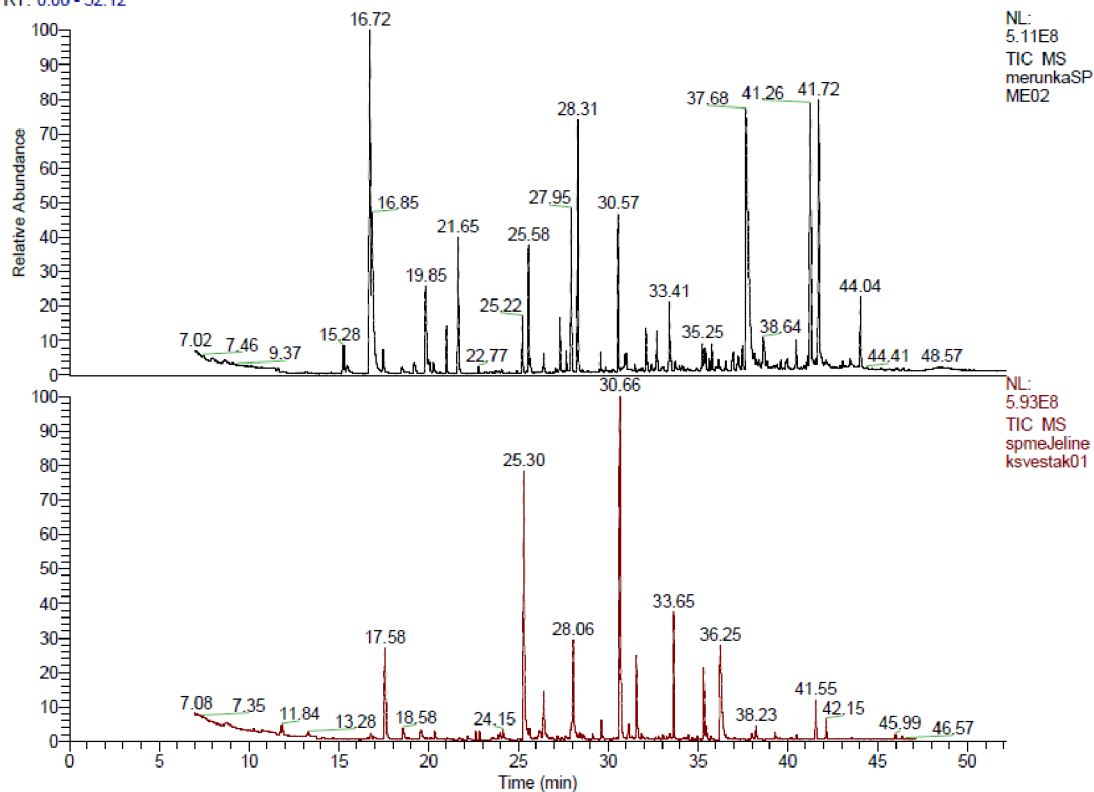


Priloha 8 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 1 a 4

C:\Vitova\...Oskar\merunkaSPME02

11/15/16 15:35:36

RT: 0.00 - 52.12

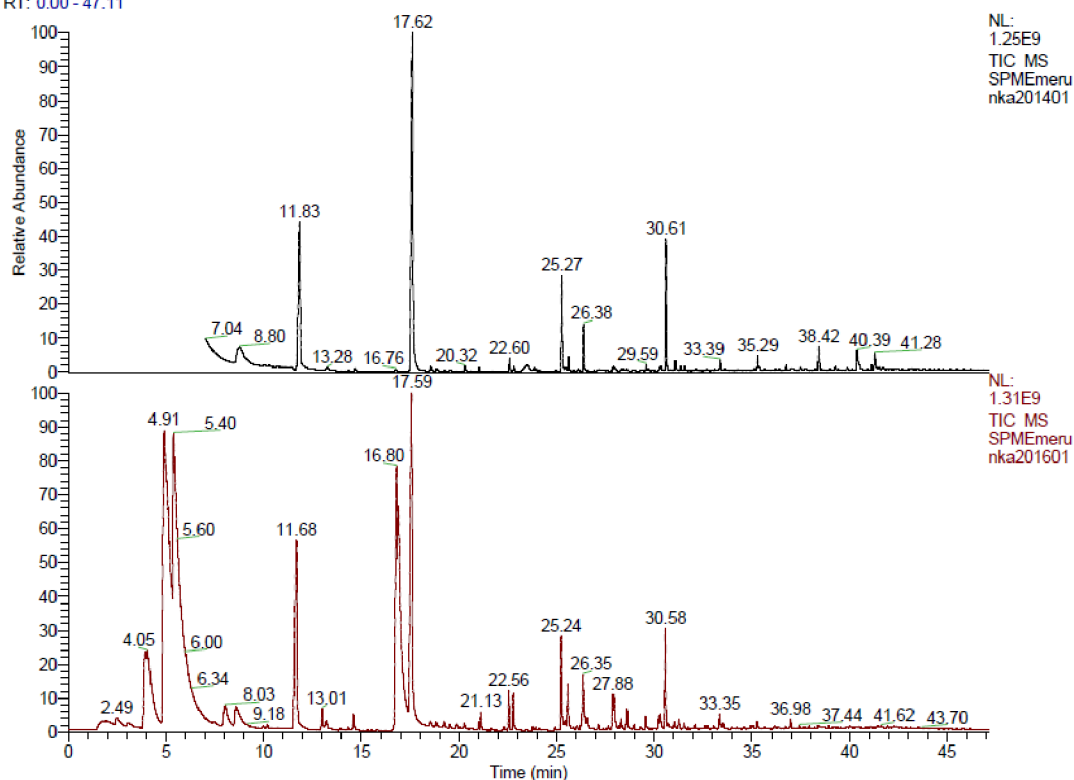


Priloha 9 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 2 a 3

C:\Vitova\...Oskar\SPMEmerunka201401

12/01/16 15:31:11

RT: 0.00 - 47.11

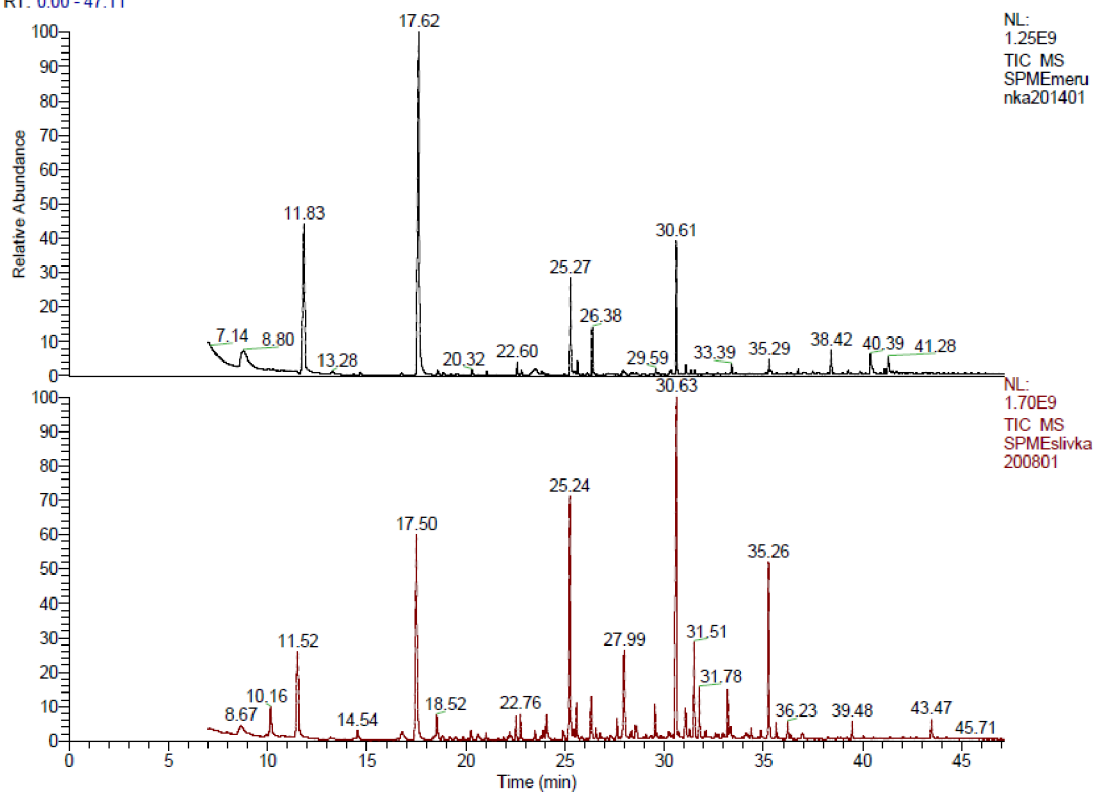


Priloha 10 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 2 a 5

C:\Vitova\...Oskar\SPMEmerunka201401

12/01/16 15:31:11

RT: 0.00 - 47.11

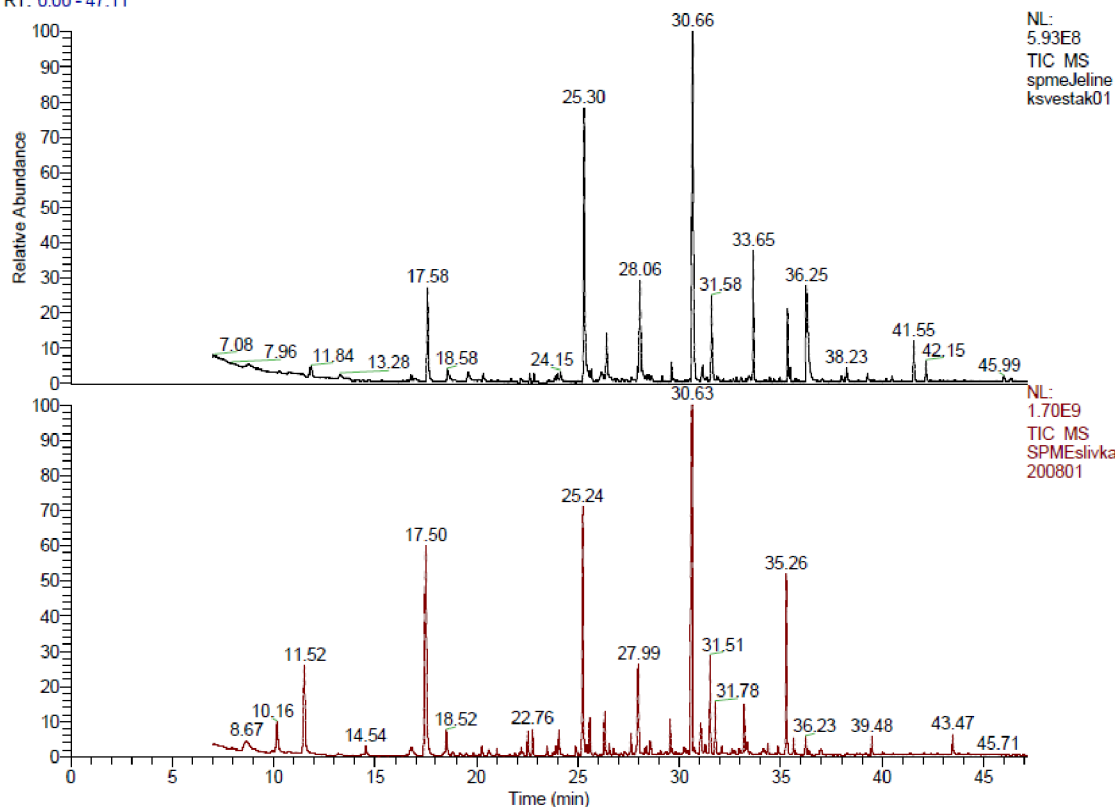


Priloha 11 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 4 a 5

C:\Vitova\...Oskar\spmeJelinek\svestak01

03/07/17 11:02:49

RT: 0.00 - 47.11



Priloha 12 Chromatogramy prchavých látok identifikovaných vo vzorkách č. 5 a 6

C:\Vitova\...Oskar\SPMEslivka200801

11/29/16 13:20:05

RT: 0.00 - 47.11

