
CENA MERCK

ANALÝZA MARKERŮ PRO CHARAKTERIZACI DESTILÁTŮ

MARCELA KORHOŇOVÁ*, RADKA
HEJDOVÁ, PETR BARTÁK, PETR BEDNÁŘ
a LUBOMÍR ČÁP

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Palackého v Olomouci, Třída Svobody 8,
771 46 Olomouc
korhonovam@seznam.cz*

Došlo 16.6.06, přijato 19.10.06.

Klíčová slova: destiláty, plynová chromatografie, faktorová analýza, markery, estery

Úvod

Destiláty patří mezi alkoholické nápoje obsahující nejméně 20 obj.% alkoholu, při jejichž výrobě se smí používat výhradně kvasný ethanol¹, který je tvořen během fermentace ze zkvasitelných surovin činností vhodných mikroorganismů (kvasinek) a izolován následnou destilací.

Mimo ethanolu a vody, které tvoří podstatnou část destilátů, jsou přítomny i další látky², které mají vliv na senzorické vlastnosti^{3,4} destilátu a na jeho kvalitu. Tyto látky mohou pocházet z původní suroviny^{2,5} (samotná surovina, ale i kvas), mohou vznikat při fermentačním procesu⁶ nebo při skladování a zrání⁷. Zastoupeny jsou především další nižší alifatické alkoholy² (methanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol i další alkoholy). Z aromatických a heterocyklických alkoholů vznikají při kvašení benzylalkohol, 2-fenylethanol a furfurylalkohol. Všechny se vyznačují výraznými senzorickými vlastnostmi. Z více-mocných alkoholů se v ovocných destilátech vyskytuje 2,3-butandiol a glycerol. Další skupinu, která podstatným způsobem ovlivňuje senzorické vlastnosti ovocných destilátů, tvoří aldehydy. Ty pocházejí¹ jednak ze zpracované suroviny a jednak vznikají² během kvasného procesu i během destilace a staření. Mezi hlavní zástupce této skupiny chemických látek patří acetaldehyd, benzaldehyd a furankarbaldehyd. V ovocných destilátech jsou také zastoupeny těkavé alifatické kyseliny^{2,3}, především kyselina

octová, dále kyselina mravenčí a máselná, a z vyšších pak kyseliny kapronová, kaprylová, kaprinová, laurová, myristová a další. Tyto vznikají jako vedlejší produkty kvašení⁸ a v malém množství bývají v ovocných destilátech přítomny (těkají s vodní parou) buď ve volné formě nebo jako estery.

Různorodé chemické složení jednotlivých destilátů způsobené mnoha faktory^{9,10} (druh a kvalita použité suroviny, aktivita kvasinek, fermentační podmínky, technologický postup destilace, konečná úprava destilátu) naznačuje možnost rozlišení základních typů těchto alkoholických nápojů na základě identifikace markerů specifických pro daný druh destilátu, a tak i zabránění možného falšování lihovin.

Experimentální část

K analýze byly vybrány pálenky z meruněk, švestek, jablek a hrušek. U vzorků ovocných destilátů, které zahrnovaly výrobky z domácí, palírenské i průmyslové výroby, byly vybrány dvě skupiny potenciálních markerů. Skupina nízkomolekulárních látek zahrnovala 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl-acetát a 1,1-diethoxyethan. Druhou skupinu tvořily ethylestery vyšších mastných kyselin, a to ethyl ester kyseliny kaprylové, kaprinové, laurové, myristové, palmitové a stearové. Tyto látky byly vybrány jako univerzální (i když málo specifické) markery přítomné ve všech typech ovocných destilátů.

Pro měření obsahu látek v destilátech byl použit plynový chromatograf HP 6890 s hmotnostním detektorem 5973 N (Agilent, USA), knihovnou spekter NIST 98 (USA) a kolonou HP-5MS (5%-difenyl-95%-polydimethylsiloxan) s parametry 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm. Podmínky GC separace: *i*) nízkomolekulární látky: 40 °C (2 min) – 10 °C min⁻¹ – 200 °C (5 min); nástřik: 0,2 μl, split 50:1; *ii*) ethylestery vyšších mastných kyselin: 50 °C (2 min) – 10 °C min⁻¹ – 300 °C (5 min); nástřik: 1 μl, dávkovací pulz 280 kPa, 24 s. Nosným plynem bylo helium (99,998 %; rychlost průtoku: *i*) 0,6 ml min⁻¹, *ii*) 0,9 ml min⁻¹; SIAD, Bergamo, Itálie).

Hmotnostní obsah jednotlivých markerů ve vzorcích byl určen metodou kalibrační přímky. Byly připraveny dva základní zásobní roztoky standardních látek: *i*) roztok nízkomolekulárních látek a *ii*) roztok ethylesterů vyšších mastných kyselin. Ethanolické zásobní roztoky byly následně ředěny 10×, 50× a 250× 50% ethanollem (v případě ethylesterů vyšších mastných kyselin 96% ethanollem).

* Marcela Korhoňová se s touto prací úspěšně zúčastnila soutěže O cenu firmy Merck 2006 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.

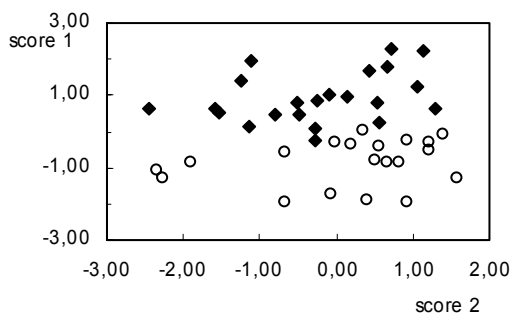
Výsledky a diskuse

Ve sledovaných destilátech byla metodou kalibrační přímky stanovena koncentrace 1-propanolu, 2-propanolu, 2-methyl-1-propanolu, 2-methyl-1-butanolu, 3-methyl-1-butanolu, ethyl-acetátu, 1,1-diethoxyethanu a ethylesteru kyseliny kaprylové, kaprinové, laurové, myristové, palmi- tové a stearové. Přímá interpretace takto obsáhlých výsledků analýzy ovocných destilátů je poměrně komplikovaná právě pro velký počet naměřených dat, jejich vzájemnou provázanost a vysokou variabilitu u jednotlivých pálenek. Pro rychlé statistické zpracování takových rozsáhlých souborů dat a pro vyhledání a přehledně znázornění jejich vnitřní struktury se často využívá faktorová analýza („Factor Analysis“ – FA). Tato vícerozměrná statistická metoda¹¹ umožňuje určit rozbor struktury vzájemných závislostí proměnných, popis struktury dat a vyhledat významné faktory (jevy) a souvislosti, které je těžké určit analýzou jednotlivých ukazatelů či jejich dvojic.

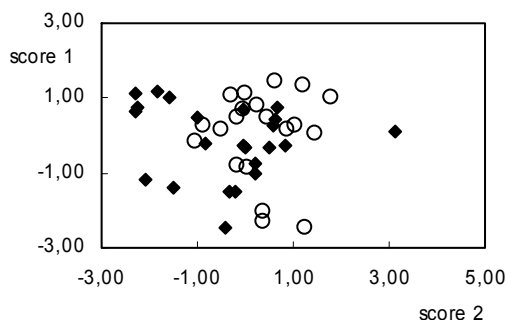
Pro analýzu byly dále vybrány dva soubory dat, vzorky meruňkovic a slivovic. Výsledek FA (obr. 1) ukázal, že došlo k rozdělení vzorků meruňkovic a vzorků slivovice na dvě skupiny. Tento výsledek naznačuje možnost rozlišení daného druhu destilátu na základě analýzy obsa-

hu uvedených analytů. Po vyloučení skupiny ethylesterů vyšších mastných kyselin a zúžení souboru vstupních dat na skupinu nízkomolekulárních látek, došlo k mírnému překrytí obou souborů, avšak bylo dosaženo rovněž uspokojivého rozlišení (obr. 2). Samotná analýza ethylesterů vyšších mastných kyselin již neposkytla dobré rozlišení (obr. 3). U sledovaných destilátů tedy koncentrace běžných nízkomolekulárních látek obsahují překvapivě více specifickou informaci a uvedené látky jsou tedy lepšími kvalitativními markery než ethylestery vyšších mastných kyselin. Následující analýza vzorků jablekovic a hruškovice, což jsou pálenky z jádrového ovoce, přinesla obdobné výsledky jako analýza meruňkovic a slivovic. I v tomto případě bylo možné odlišit pálenky z jednotlivých surovin na základě analýzy sledovaných markerů (obr. 4).

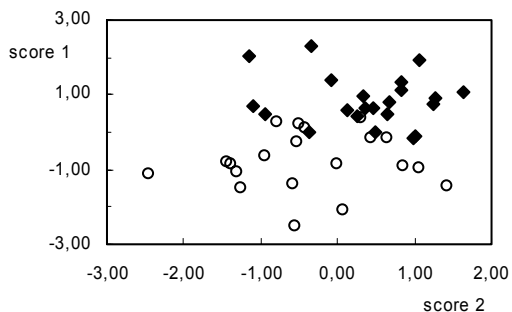
Při analýze pálenek ze stejného typu ovoce (peckovice resp. jádrové ovoce) dochází k dobrému rozlišení jak při FA analýze, jejíž matice zahrnuje všechny studované analyty, tak při analýze, kde vstupní matici tvoří pouze nízkomolekulární látky. U sledovaných vzorků tedy ethylestery vyšších mastných kyselin nemají podstatný vliv na výsledek FA analýzy. Lze předpokládat, že pro jiný druh ovoce resp. pro jinou výchozí surovinu, která nebyla zahrnuta do této studie, může být právě obsah ethylesterů



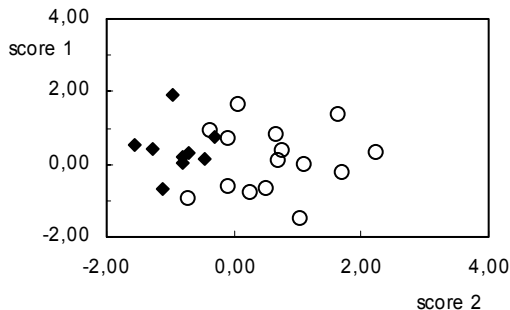
Obr. 1. FA vzorků meruňkovic a slivovic; ◆ vzorky slivovice, ○ vzorky meruňkovic



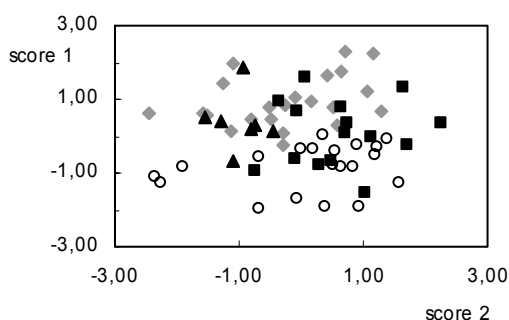
Obr. 3. FA ethylesterů vyšších mastných kyselin vzorků meruňkovic a slivovic; ◆ vzorky slivovice, ○ vzorky meruňkovic



Obr. 2. FA nízkomolekulárních látek vzorků meruňkovic a slivovic; ◆ vzorky slivovice, ○ vzorky meruňkovic



Obr. 4. FA vzorků jablekovic a hruškovice; ○ vzorky jablekovic, ◆ vzorky hruškovice



Obr. 5. FA vzorků meruňkovice, slivovice, jablek a hruškovice; ◆ vzorky slivovice, ○ vzorky meruňkovice, ■ vzorky jablek, ▲ vzorky hruškovice

vyšších mastných kyselin charakteristickým ukazatelem.

Z porovnání koncentrací navržených markerů v jednotlivých typech destilátů je zřejmé, že tyto markery jsou obsaženy prakticky ve všech destilátech ve srovnatelných koncentracích. Přes nízkou specifčnost je možné pomocí těchto markerů poměrně dobře odlišit určité typy destilátů. Z obr. 5 je ovšem vidět, že spojením všech uvedených ovocných pálenek do vstupní matice již nedochází k dobrému rozlišení. Z uvedených výsledků je zřejmé, že pro komplexnější charakterizaci bude nutné vyhledat další, specifčtější markery destilátů. Nadějnou skupinu představují např. terpeny, mezi nimiž lze najít látky, které jsou do značné míry specifické pro jednotlivé druhy ovoce.

Závěr

Různé druhy ovocných destilátů byly matematicky analyzovány vícerozměrnou statistickou metodou, faktorovou analýzou, která dokázala rozlišit podobné druhy ovoce, pálenky pocházející z peckovin a pálenky pocházející z jádrového ovoce. Společnou analýzou všech ovocných destilátů však nebylo možné dosáhnout dostatečného rozlišení jednotlivých druhů ovoce. Výrazné zlepšení lze předpokládat při použití specifčtějších markerů (např. terpenů). Jejich vyhledání je důležitým úkolem budoucího výzkumu. Vybrané nízkomolekulární látky představují překvapivou a perspektivní skupinu univerzálních markerů destilátů.

Autoři děkují Ministerstvu školství mládeže a tělovýchovy za finanční podporu (Grant č. MSM 6198959216).

LITERATURA

1. Merzoch K.: *Lihoviny jako "zdravotně nezávadné" potraviny?* V: Sborník Otevřená věda, Praha 2005, <http://www.otevrena-veda.cz>, staženo 19.10.2006.
2. Dyr J., Dyr J. E.: *Výroba slivovice a jiných pálenek*. Maxdorf, Praha 1997.
3. Demyttenaere J. C. R., Sánchez Martínez J. I., Verhé R., Sandra P., De Kimpe N.: *J. Chromatogr.*, A 985, 221 (2003).
4. Lehtonen P. J., Keller L. A., Ali-Mattila E. T.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, A 208, 413 (1999).
5. Grégr V., Uher J.: *Výroba lihovin*. SNTL, Praha 1974.
6. Uhrová H.: *Děláme si sami slivovici, meruňkovici, hruškovici, jablek a jiné ovocné destiláty, vína, šťávy a sirupy*. Vikend, Vimperk 2001.
7. Reid K. J. G., Swan J. S.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 25, 49 (1993).
8. Lukić I., Banović M., Petrusović D., Radeka S., Sladonja B.: *J. Chromatogr.*, A 1101, 238 (2006).
9. Mangas J., Rodríguez R., Moreno J., Blanco D.: *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* 29, 357 (1996).
10. Fitzgerald G., James K. J., MacNamara K., Stack M. A.: *J. Chromatogr.*, A 896, 351 (2000).
11. Meloun M., Militký J., Hill M.: *Počítačová analýza vícerozměrných dat v příkladech*. Academia, Praha 2005.

M. Korhoňová, R. Hejdová, P. Barták, P. Bednář, and L. Čáp (Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc): **Analysis of Markers for Characterization of Distillates**

Fruit distillates, such as apricot-brandy, plum vodka "Slivovitz", cider-brandy and pear-brandy, originating from domestic production, small distilleries and manufacturing production, were analysed by gas chromatography with mass spectrometry. Less specific, but universal markers present in all types of distillates were selected for first experiments: propan-1-ol, propan-2-ol, ethyl acetate, 2-methylpropan-1-ol, 3-methylbutan-1-ol, 2-methylbutan-1-ol, 1,1-diethoxyethane, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate, ethyl tetradecanoate, ethyl palmitate and ethyl stearate. Quantitative data were statistically evaluated by factor analysis. Regarding the minute specificity of selected markers, unexpectedly good resolution was observed in this case. The results of factor analysis indicate a possibility of differentiation of products from different fruits. Samples of apricot-brandy and plum vodka (drupes) can be differentiated. In the same way, distillates from apples and pears (pomes) can be easily differentiated. Although, the full resolution of all samples requires discovery of other specific markers, the proposed set of low-molecular-weight compounds is a promising group of universal markers for characterisation of distillates.