
Výskyt ftalátů v ovocných destilátech pěstitelského pálení

Bc. Michal Jurečka, DiS.

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav biochemie a analýzy potravin

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal JUREČKA, DiS.**

Osobní číslo: **T080482**

Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**

Téma práce: **Výskyt ftalátů v ovocných destilátech pěstelského pálení**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

- Výroba a historie ovocných destilátů formou pěstelského pálení.
- Popis technologie výroby ovocných destilátů se zaměřením na místa potenciální kontaminace ftaláty.
- Popis ftalátů z chemického a toxikologického hlediska.
- Zhodnotit současný stav řešené problematiky z hlediska technologického i legislativního.

II. Praktická část

- Provést analýzu jednotlivých vzorků z různých fází technologického procesu se zaměřením na výskyt ftalátů.
- Provést srovnání výsledků různých řad vzorků podle druhu a původu destilátů.
- Statisticky vyhodnotit dosažené výsledky a provést jejich diskuzi.
- Formulovat závěry a doporučení na základě získaných poznatků.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] DYR, J. – DYR, J. E., Výroba slivovice a jiných pálenek., 4. dopl. vyd. Maxdorf. Praha: 1997., 219s., ISBN 80-85800-80-2

[2] PELIKÁN, Miloš., Technologie kvasného průmyslu, 2. nezměněné vydání, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno: 2002., 129s., ISBN: 80-7157-578-X.

[3] GRÉGR, Vratislav., UHER, J., Výroba lihovin. , 2. přeprac. a dopl. vyd , SNTL Praha, 1974., 416s,

[4] PISCHL, J., Vyrábíme ušlechtilé destiláty. 1.vyd IvoŽelezný, Praha:1997. 177 s ISBN: 80-237-3441-5.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Valášek, CSc.

Ústav biochemie a analýzy potravin

Datum zadání diplomové práce:

4. ledna 2010

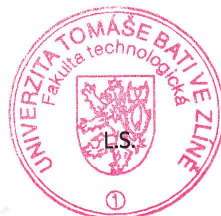
Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 8. dubna 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 19.05.2010

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výtisky, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem práce bylo zmapování možné kontaminace ovocných destilátů v prostředí pěstitelské pálenice estery kyseliny ftalové v přímé linii výrobního procesu tj. od založení kvasu až po transport destilátu z pěstitelské pálenice.

Teoretická část uvádí současný stav řešené problematiky v návaznosti na legislativu a možnou intoxikaci lidského organismu. Dále se zabývá výrobním procesem pěstitelského pálení a analýzou ftalátů metodami plynové chromatografie.

V praktické části jsou podrobovány jednotlivé vzorky z různých fází technologického procesu analýze na možný výskyt ftalátů. Statisticky jsou vyhodnoceny hypotézy, které se zaměřují na faktory možného zvýšeného přenosu ftalátů v průběhu technologických operací do konečného produktu – ovocného destilátu. Závěr práce obsahuje doporučení k zamezení popř. omezení přenosu ftalátů do ovocných destilátů

Klíčová slova: ftaláty, ovocný destilát, výrobní proces, ovocné kvasy, plastové nádoby, plynová chromatografie

ABSTRACT

The main goal of the final thesis was to map the possible contamination of fruit spirits in the environment of growers distillery with phthalic acid esters in a straight line production process, ie. from the ferment foundation to the spirit transport from the growers distillery.

The theoretical part presents the current situation of the matter in relation to the legislation and possible intoxication of the human organism. It also deals with the production burning process of cultivation and analysis of the phthalates using gas chromatography.

Main object of the practical part is the analysis of possible presence of phthalates in each sample taken from the different stages of the technological process. Hypothesis are statistically evaluated. These hypothesis focus on the potential factors which cause the increased transmission of the phthalates to the final product (fruit spirit) during technological process. In conclusion there are several recommendations for obstruction or prevention of phthalates transfer to the fruit spirits.

Keywords: phthalates, fruit spirit, the production process, fruit ferments, plastic jars, gas chromatography,

Děkuji tímto vedoucímu diplomové práce Ing.Pavlu Valáškoví, CSc. za odborné vedení, cenné připomínky a trvalý zájem, který věnoval mé práci. Současně děkuji mé ženě Ing.Mgr.Radce Jurečkové za vytvoření rodinného zázemí bez kterého by tato dlouhá cesta nebyla úspěšná.

Motto: Chceš-li něco dokázat, tak to dokážeš

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně 19.05.2010

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	10
TEORETICKÁ ČÁST	12
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	13
1.1 Možné zdroje kontaminace lidského organismu estery kyseliny ftalové a účinky těchto esterů...	13
1.2 Výskyt ftalátů v lihu a lihovinách a současná legislativa	14
2 VLASTNOSTI ESTERŮ KYSELINY FTALOVÉ A JEJICH STANOVENÍ.....	18
2.1 Struktura sledovaných esterů kyseliny ftalové	18
2.2 Vlastnosti derivátů kyseliny ftalové	18
2.3 Stanovení esterů kyseliny ftalové.....	20
3 VÝROBA OVOCNÝCH DESTILÁTŮ	21
3.1 Historie.....	21
3.2 Jednotlivé složky destilátu.....	24
3.2.1 Methanol	25
3.2.2 Vyšší alkoholy	25
3.2.3 Organické kyseliny	25
3.2.4 Vyšší mastné kyseliny.....	26
3.2.5 Estery	26
3.2.6 Aldehydy.....	26
3.2.7 Acetaly	26
3.2.8 Furfural	27
3.2.9 Benzaldehyd.....	27
3.2.10 Kyanovodík.....	27
3.2.11 Ethylkarbamát	27
3.2.12 Ftaláty, estery kyseliny ftalové	27
3.3 Příprava kvasu z ovoce.....	28
3.3.1 Příprava suroviny	28
3.3.2 Druhy kvasných nádob.....	30
3.3.3 Čištění kvasných nádob	30
3.3.4 Plnění , průběh kvašení a vyprazdňování kvasných nádob	31
3.4 Výroba destilátů	34
3.4.1 Destilace.....	34
3.4.2 Destilační zařízení.....	35
3.4.3 Praktické vedení destilace	40
3.4.4 Rektifikace a rafinace.....	41
3.4.5 Praktické vedení rektifikace a rafinace	42
3.4.6 Úkapy, dokapy	44
3.4.7 Měření, ředění a zrání destilátu	44
3.4.8 Místa potenciální kontaminace ftaláty	45
4 ANALÝZA FTALÁTŮ METODAMI PLYNOVÉ CHROMATOGRRAFIE.....	47
4.1 Teorie a principy plynové chromatografie	47
4.2 Plamenoionizační detektor (FID)	47
4.3 Hmotnostní detektor.....	48
4.4 Kolony používané v plynové chromatografii	48

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
5 KONCEPCE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	50
6 ODBĚR VZORKŮ A STANOVENÍ OBSAHU ALKOHOLU V KVASECH.....	51
6.1 Výběr kvasů, nádob a identifikace vzorků	51
6.2 Postup odběru vzorků.....	53
6.3 Stanovení lihovitosti kvasů a destilátů	54
7 ANALYTICKÉ STANOVENÍ FTALATŮ	57
7.1 Princip metody	57
7.2 Analytické podmínky a použité přístroje a roztoky.....	57
7.3 Úprava a popis měření vzorku kvasů	58
7.4 Úprava a popis měření vzorku destilátů	58
8 ANALYTICKÉ STANOVENÍ HLAVNÍCH SLOŽEK DESTILÁTŮ	59
8.1 Princip metody	59
8.2 Analytické podmínky a použité přístroje a roztoky.....	59
8.3 Výběr vzorků k analýze.....	60
9 VÝSLEDKY A DISKUSE	61
9.1 Stanovení obsahu ftalátů v kvasech.....	61
9.1.1 Výsledky analýz raných kvasů.....	63
9.1.2 Výsledky analýz klasických kvasů.....	64
9.1.3 Výsledky analýz pozdních kvasů	65
9.2 Výskyt ftalátů v destilátech z ovocných kvasů.....	67
9.2.1 Výsledky analýz destilátů z raných kvasů.....	68
9.2.2 Výsledky analýz destilátů z klasických kvasů	69
9.2.3 Výsledky analýz destilátů z pozdních kvasů	70
9.3 Stanovení jednotlivých složek destilátů	72
9.4 Stanovení ftalátů v destilátech po převozu v transportních nádobách.....	75
9.5 Statistické zpracování a hypotézy	76
9.5.1 Testy lihovitosti vzhledem k typu nádoby	77
9.5.2 Testy lihovitosti různých kvasů (bez ohledu na typ nádoby).....	81
9.5.3 Testy obsahu ftalátu vzhledem k lihovitosti kvasů	82
9.5.4 Porovnání obsahu ftalátů mezi různými typy kvasů	85
ZÁVĚRY A DOPORUČENÍ.....	87
LITERATURA	90
PŘEHLED ZKRATEK.....	93
PŘÍLOHY	94
SEZNAM TABULEK	99
SEZNAM GRAFŮ	100
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	101
SEZNAM PŘÍLOH.....	102

ÚVOD

Výskytu cizorodých látek v potravinách byla vždy věnována značná pozornost. V minulých desetiletích sice existovaly poměrně přísné limity dané hygienickou směrnicí č.50/1978, avšak chyběly přístroje, kterými by druhově velké množství cizorodých látek bylo možno rychle a spolehlivě detekovat. Postihy za porušování hygienických předpisů byly mírné a poskytování pravdivých informací o výskytu škodlivin bylo ze strany státních institucí často i nežádoucí.

Po roce 1990 dochází k rychlému rozšíření instrumentálních analytických metod jak v oblasti státní kontroly (laboratoře hygienické, veterinární, ČZPI, celní), tak u výrobních podniků. Kontrola se stává důkladnější, zaměřuje se na látky dříve nesledované, legislativa se začíná přibližovat normám EU. Začínají fungovat tržní vztahy a s nimi se vytváří konkurenční prostředí. Nezávislé sdělovací prostředky vyhledávají každou informaci, kterou by přitáhly čtenáře nebo posluchače. Pro výrobce potravin může za těchto podmínek i sebemenší zmínka nebo podezření na přítomnost cizorodých látek v jejich výrobcích znamenat výpadky v prodeji na dlouhé měsíce (např. poškození seriózních výrobců lihovin při aférách se syntetickým lihem). Nová legislativní úprava v podobě Zákona č.110/1997 o potravinách a tabákových výrobcích přenáší garance za zdravotní nezávadnost na podnikatelské subjekty a umožňuje uložení pokut až do výše 5 mil. Kč za její porušení. Z uvedených skutečností vyplývá, že dodržení zdravotní nezávadnosti potravin se stalo otázkou bytí či nebytí každého výrobce.

Jednou ze skupin cizorodých látek, která byla počátkem devadesátých let podrobně sledována a kontrolována byly estery kyseliny ftalové, souhrnně nazývané ftaláty (viz. příloha č.1). Jedná se o relativně nebezpečné chemické sloučeniny, zejména mají-li možnost působit na lidský organismus dlouhodobě. Tyto látky jsou celosvětově používány především v průmyslu výroby plastických hmot a nátěrových materiálů, ale zasahují i do mnoha dalších oborů. Do organismu člověka se dostávají především potravou, ze zdrojů o kterých bude pojednáno dále. Vzhledem k dlouholetému průmyslovému používání těchto chemikálií došlo ke globálnímu znečištění a jejich stopy jsou zjistitelné ve vodě, půdě i ovzduší prakticky na celé zeměkouli. V průběhu několika minulých let probíhal důkladný monitoring výskytu ftalátů i v naší republice [1, 2, 3, 4].

Jejich výskyt byl co se potravin týká zaznamenán v jisté míře především v lihovinách a vínech, neboť jde o látky rozpustné v alkoholu (obecně obvykle v nepolárních

rozpouštědlech). U průmyslových výrobců lihovin a vín byl výskyt ftalátů podrobně monitorován, zdroje kontaminace odstraněny a namátkové rozbory se staly běžnou součástí kontroly kvality lihovin.

Jiná situace je však u pěstitelských pálenic, produkujících ovocné destiláty z kvasů dovezených jednotlivými pěstiteli. Vzhledem k tomu, že kvasy jsou většinou uloženy v plastových sudech, které byly shledány jako jeden z možných zdrojů ftalátů, vytyčila si tato práce zjistit obsah ftalátů v ovocných kvasech a jejich případný přenos do destilátu během pálení resp. možnou kontaminaci ftaláty v průběhu přepravy ovocných destilátů v nevhodných transportních nádobách.

Všechny vzorky pochází z pěstitelské pálenice firmy Juvex v.o.s. ve Šternberku u Olomouce. Celkově má firma k dispozici 2 kompletní dvousekční měděné garnitury. Provozování pěstitelského pálení je vždy sezónní záležitost a toto se týká i fy. Juvex v.o.s., kde sezóna začíná v průběhu srpna pálením raných kvasů (třešně, meruňky, višně, mirabelky, raná jablka a hrušky ...) a končí pálením kvasů z pozdních jablek v březnu popř. dubnu.

TEORETICKÁ ČÁST

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Možné zdroje kontaminace lidského organismu estery kyseliny ftalové a účinky těchto esterů

Ftaláty nacházejí uplatnění zejména jako plastifikátory polymerních materiálů, především PVC, nitrocelulóзовých laků, plastických hmot, umělých pryskyřic, pryží a podobně. Používá se zejména bis (2-ethylhexyl) ftalát (BEHF) a dibutylftalát (DBF). Jejich množství v plastických materiálech může dosahovat až 40% [5, 6]. Protože se jedná o monomerní sloučeniny, které nejsou v plastech chemicky vázány, nestávají se součástí polymerní matrice a mohou být poměrně snadno uvolňovány do prostředí. Vedle tohoto hlavního upotřebení se ftaláty používají ve větší míře také jako nosiče barviv, které jsou smíchány s barvivem v průběhu barvicího procesu [7].

V této souvislosti je však třeba mít na paměti i negativní stránku daného problému. Ftaláty totiž mají schopnost se naprosto nekontrolovatelně uvolňovat a způsobovat kontaminaci okolních materiálů, ovzduší, potravin, ale i živých organismů.

Ftaláty působí nejen na nižší organismy, ale i na člověka. Bylo prokázáno, že v organismu podléhají hydrolyze za vzniku nepříliš toxické kyseliny ftalové a různých mnohdy poměrně značně toxických alkoholů. Mezi toxicitou a molekulovou hmotností existuje nepřímá úměra [8].

O toxicitě hovoříme, konkrétně v případech DBF a BEHF, při koncentracích 2,1mg/l až 30mg/l v souvislosti s charakterem ftalátu. Obecně platí, že ftaláty mají vliv na centrální nervový systém, přičemž většinou působí jako depresanty. Působí také na sliznici dýchacích cest a na zažívací trakt [9]. Nejvíce toxikologických studií bylo publikováno o BEHF. Ftaláty z hlediska akutní toxicity nepředstavují vážnější problém, akutní otravy nebyly zaznamenány [10, 11]. Daleko závažnější jsou chronické účinky ftalátů a zejména jejich mutagenita. Například bylo prokázáno, že koncentrace ftalátů 3ppb může zabránit reprodukci nižších organismů [7, 9]. Bylo prokázáno, že BEHF má karcinogenní účinky na lidský organismus, konkrétně jako teratogen a hepatokarcinogen. Odhadnuté hodnoty tolerovaného denního příjmu (TDI) se pohybují kolem 1mg/kg tělesné hmotnosti pro hepatokarcinogenitu a 0,04mg/kg tělesné hmotnosti pro tetragenitu [12]. Tyto estery se akumulují převážně v tukových složkách orgánů a tkání živých organismů. Účinkem enzymů se v těle postupně metabolizují na toxické metabolity, které reagují s biologicky aktivními látkami v těle a mohou tak negativně ovlivnit životně důležité funkce [13].

Z experimentálních výsledků o distribuci DBF a DEHF v orgánech a tkáních prasat a kuřecích brojlerů je patrné, že se tyto kumulují v orgánech a tkáních v závislosti na obsahu tuku. Při koncentraci DBF a DEHF 1,0mg/kg svaloviny byly hladiny obou ftalátů v tukových tkáních (hřbetní sádlo, ledvinový tuk, kůže brojlerů atd.) 4,0mg/kg, což je výrazně přes hygienický limit [13, 14].

Zdrojem kontaminace lidského organismu se může stát ovzduší, pitná voda, ale jako hlavní riziko kontaminace jsou uváděny potraviny, respektive obalové materiály, případně nádoby v nichž je prováděno skladování a transport [12].

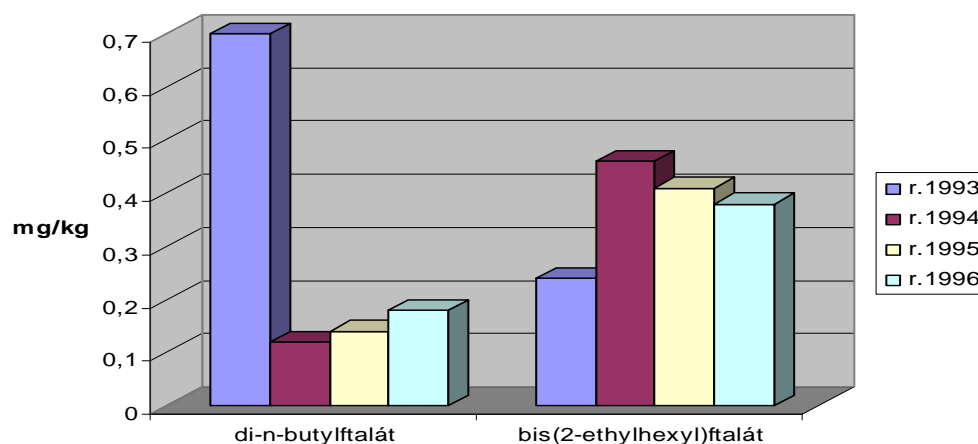
Někteří autoři se proto zaměřili na stanovení ftalátů v potravinářských obalech. V České republice byly odebrány vzorky ze spotřebitelské sítě a analyzovány jednotlivé druhy obalů (plastové folie, papír, papírový karton, hliníková folie s potiskem z malospotřebitelských balení jednotlivých komodit jako byly cukrovinky, oplatky, masné a mléčné výrobky, mražené výrobky, zelenina a smažené brambůrky). Ve všech 42 odebraných vzorcích obalů byl prokázán BEHF a DBF. Obsah ftalátů se pohyboval u BEHF v rozmezí 57 - 3 027 μg u DBF v rozmezí 6 - 2 349 μg na 1g obalu. Z běžně vyráběných plastických hmot byl nejmenší obsah ftalátů zjištěn u polyethylentereftalátu (PET), který se používá na výrobu lahví pro nealkoholické nápoje (0,7 μg /g). Bylo konstatováno, že ftaláty z výše uvedených obalů mohou migrovat do potravin a kontaminovat je [15, 16].

1.2 Výskyt ftalátů v lihu a lihovinách a současná legislativa

V průběhu roku 1992 se začaly významně množit stížnosti spotřebitelů na jakost lihovin zejména vodek. ČZPI se tímto problémem začala zabývat a její senzorické testy potvrdily nestandardnost mnohých vodek, avšak příčina zůstávala utajena. Všechny ostatní významné parametry jako koncentrace methanolu, aldehydů, esterů, vyšších alkoholů a cukru odpovídaly normovaným hodnotám.

ČZPI proto provedla ve spolupráci s VŠCHT Praha řadu tehdy ne zcela běžných analýz a v některých vzorcích byl identifikován di-n-butyl ftalát v koncentraci 0,1-0,8 mg/l (Graf č.1).

průměrné hodnoty ftalátů v letech 1993-1996

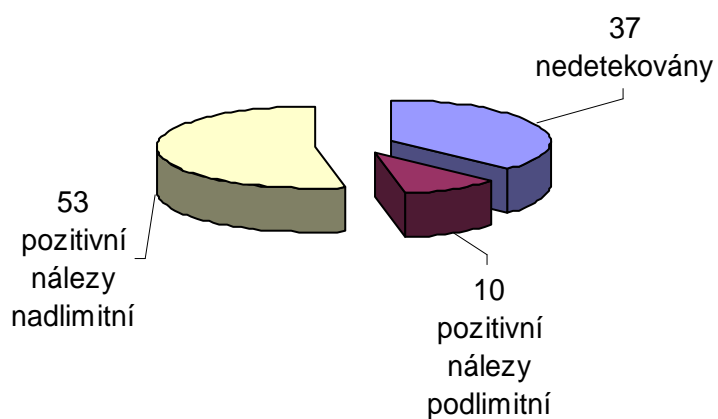
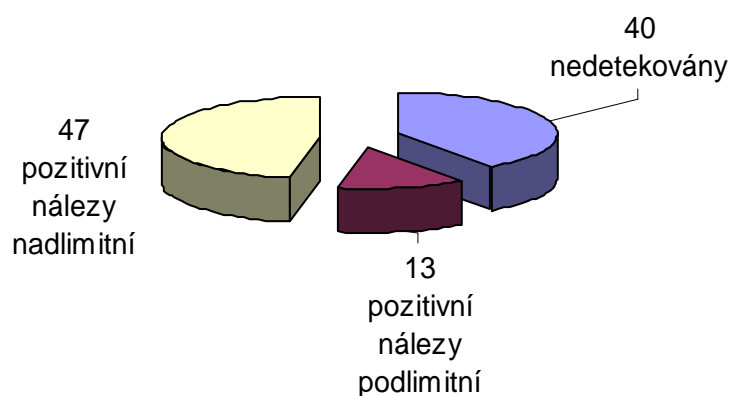


Graf č.1: Průměrné hodnoty ftalátů v letech 1993-1996

ČZPI pak rychle potvrdila, že ačkoli tento ftalát není odpovědný za nepříjemnou chuť, je jeho výskyt průvodním znakem nekvalitních produktů. Při dalších analýzách byl pak prokázán původce nepříjemné chuti a to přítomnost těkavých aromatických uhlovodíků (benzenu, toluenu a xylenu). Sensoricky pak bylo potvrzeno, že již koncentrace v hladinách okolo 0,1mg/l se může projevit nežádoucím způsobem v chuti [17]. Po tomto vyšetření byly zahájeny analýzy vzorků tuzemských výrobců (Graf č2). Zde se ukázalo, že tento problém vystupuje také u nás a bylo nezbytné ho řešit. Jako zdroj kontaminace DBF byl s odstupem času v ČR identifikován vnitřní nátěr skladovacích tanků tak zvaný „úpon“ a později jako zdroj BEHF některé plastové hadice a barely [18].

V roce 1993 byly Hlavním hygienikem ČR stanoveny limity obsahu ftalátů v lihovinách (HEM - 359-23.7.93), kde jako nejvyšší přípustná hodnota byl povolen 1,0mg/l (vyjádřeno jako suma BEHF a DBF). Později byl tento limit určen i pro ostatní alkoholické nápoje (víno, pivo...).

V současné legislativě je problematika kontaminujících látek ošetřena zákonem č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a v navazujících prováděcích vyhláškách, konkrétně ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví ČR č. 298/1997 Sb., kterou se stanoví chemické požadavky na zdravotní nezávadnost jednotlivých druhů potravin a potravinových surovin. V této části je stanoveno přípustné množství esterů kyseliny ftalové, vyjádřené jako suma DBF a BEHF jejichž hodnota v lihovinách je 1,0 mg/l [19].

Lihoviny-ftaláty 1995 v (%)**Lihoviny-ftaláty 1996 v (%)**

Graf č.2: Přehled nálezů ftalátů v lihovinách v letech 1995,1996

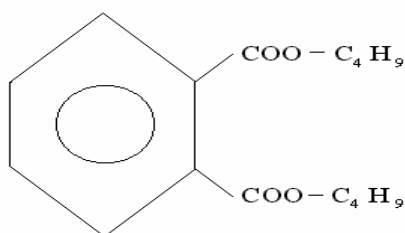
Při kontrole zdravotní nezávadnosti v roce 1997 zjistila ČZPI 10,7% nevyhovujících vzorků z hlediska zjištění obsahu cizorodých látek a to zejména pro nadlimitní hodnoty obsahu esterů kyseliny ftalové. Z výsledků vyplývá, že tento problém přetrvává, neboť se objevují nové zdroje v místech, kde byl problém ftalátů v minulosti vyřešen [20].

Estery kyseliny ftalové se do lihu a alkoholických nápojů dostávají jednak z použitých surovin (voda, ovoce, hrozny, líh...), které mohou být jimi kontaminovány a při kontaktu lihových roztoků s plastickými hmotami. Rychlost extrakce ftalátů z plastů je silně závislá na koncentraci etanolu a se vzrůstem koncentrace etanolu v nápoji se zvyšuje. Z tohoto důvodu je nejrizikovější skupinou líh (cca 96% ethanolu) a dále pak lihoviny, které mají obsah ethanolu vyšší jak 20 %. Právě u této skupiny výrobků je nutné zachovávat maximální kázeň při výrobě a manipulaci s nimi a omezit možnost kontaktu s plastickými hmotami, pryžovými materiály jako jsou hadice, těsnění, skladování v umělohmotných nádržích, těsnění uzávěrů lahví apod. [21]. Z tohoto důvodu ne každá plastická hmota, která má certifikaci (Příloha č.I.) a potravinářský atest, tj. , že může přijít do přímého kontaktu s potravinami , je vhodná a bezpečná při styku s lihovými roztoky o vyšší koncentraci ethanolu. Tato skutečnost byla také zohledněna ve výnosu Hlavního hygienika ČR z roku 1989, který povoluje použití plastů za podmínek : Změkčovadla na bázi ftalátů je možné použít pouze jen u výrobků , které nepříjdu do přímého styku s tuky nebo poživatinami obsahujícími více než 5 % tuku nebo obsah ethylalkoholu je vyšší než 10 %. Toto omezení se nevztahuje na uzávěry pro vína a likéry. Právě tato těsnění jsou také častým zdrojem kontaminace lihoviny ftaláty. Jako těsnění se používaly měkčené plasty nebo pěnové materiály, které se do uzávěrů vkládaly, nebo se hmota do uzávěru vstříkovala, aby zde polymerovala. Těsnění se tak dostává do dlouhodobého kontaktu buď přímo s alkoholickým nápojem nebo s parami ethanolu a dochází k postupnému vyluhování ftalátů do lihoviny [12, 15]. Přísný limit 1 mg ftalátů /l není snadné i při pečlivé manipulaci s lihem a lihovinami pro výrobce dodržet. Z tohoto pohledu jsou na tom nejhůře noví výrobci, kteří nakoupili a používají nová zařízení (zejména hadice, těsnění potrubí, otvorů, nádob, čerpadel, přestupníků ap.), ze kterých se ftaláty ještě nestačily vyloužit.

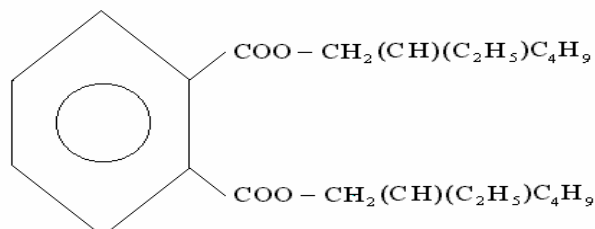
2 VLASTNOSTI ESTERŮ KYSELINY FTALOVÉ A JEJICH STANOVENÍ

2.1 Struktura sledovaných esterů kyseliny ftalové

di-n butylftalát (DnBF)



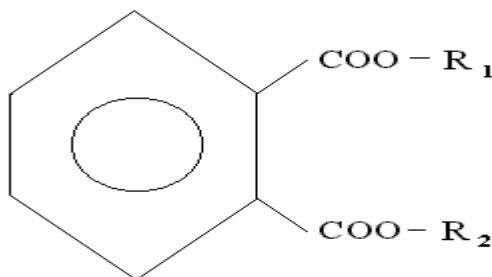
bis(2-ethylhexyl) ftalát (BEHF)



2.2 Vlastnosti derivátů kyseliny ftalové

Jedná se o látky, které jsou poměrně málo rozpustné ve vodě a mají silně lipofilní charakter. Proto jsou dobře rozpustné v tucích a nepolárních rozpouštědlech. Se stoupající koncentrací ethanolu stoupá i jejich rozpustnost v lihových roztocích. Přestože jsou ftaláty o větší molekulové hmotnosti netěkavé (bod varu DBF je 340°C, viz Tabulka č.1), není možné zbavit líh nebo destilát ftalátů jednoduchou destilací. Při destilaci jsou totiž ftaláty strhávány spolu s parami destilovaných složek a proto se objevují i v destilátu [12, 22].

Tabulka č.1: Obecná struktura ftalátů a jejich chemické a fyzikální vlastnosti .


 $R_1R_2 = -CH_3$
 $R_1R_2 = -C_2H_5$
 $R_1R_2 = -C_4H_9$
 $R_1 = -C_6H_5 \quad R_2 = -C_4H_9$
 $R_1R_2 = -CH_2(CH)(C_2H_5)C_4H_9$
 $R_1R_2 = -C_8H_{17}$

DMF – dimethyl ftalát

DEF – diethyl ftalát

DnBF – di-n-butyl ftalát

BBF – benzylbutylftalát

BEHF – bis(2-ethylhexyl)ftalát

DnOF – di-n-oktylftalát

	DMF	DEF	DnBF	BBF	BEHF	DnOF
CA	131-11-3	84-66-2	84-74-2	85-68-7	117-81-7	117-84-0
Molek. vzorec	$C_{10}H_{10}O_4$	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{16}H_{22}O_4$	$C_{19}H_{20}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$
MR	194,19	222,24	278,36	312,39	390,56	390,56
Bod varu	283,7	294	340	370	384	220 (5Torr)
Bod tání (°C)	2 až 5,5	-40,5 až -3	-35	-35	-50	-25
Rozp. ve vodě (°C) /mg/l/	4000-4290 (25°C)	896-1080 (25°C)	9,4-11,2 (25°C)	2,69 (25°C)	0,04-0,36 (25°C)	0-3 (20°)
Tenze par při 25°C (mm Hg)	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	

2.3 Stanovení esterů kyseliny ftalové

Hlavním rizikem při stanovení ftalátů je možná sekundární kontaminace vzorku ftaláty. V našem životním prostředí jsou ftaláty všudypřítomné, lze je nalézt i v čistých rozpouštědlech a chemikáliích, laboratorním materiálu a sklu. Proto se může říct, že čím je metoda přípravy vzorku jednodušší, tím se riziko sekundární kontaminace výrazně snižuje. Z důvodu mnohdy velmi nízké koncentrace ftalátů, obsahu cukru a různých rostlinných extraktů, je v lihovinách ve většině případů nutná předchozí izolace ftalátů. Nejčastěji používanou metodou je extrakce kapalinou, kde se nejlépe osvědčila rozpouštědla : chloroform, isooktan, hexan a dichlormetan [23]. Dále se používají moderní analytické metody mikroextrakce na tuhou fázi a superkritická fluidní extrakce. Další metody jsou pracnější a výrazně zvyšují možnosti sekundární kontaminace [24].

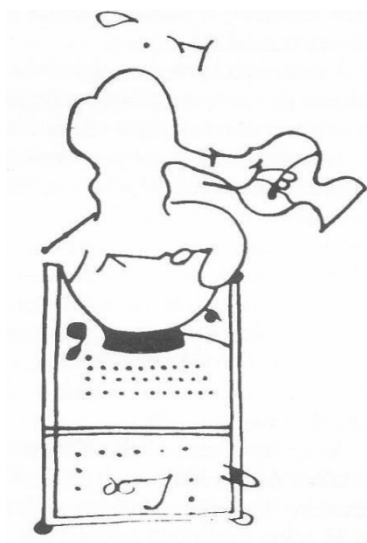
Analytickou koncovkou bývá nejčastěji stanovení plynovou chromatografií. Pro detekci látek je používán hmotnostní detektor, který umožňuje dokonalou identifikaci látek pomocí hmotnostních spekter. Postačuje však i detektor elektronového záchytu a případně i plameno-ionizační detektor, který má však pro ftaláty nižší odezvu a u kterého se může projevit i interference s jinými látkami obsaženými ve vzorku. Další využívanou analytickou metodou pro stanovení ftalátů je kapalinová chromatografie s použitím UV detekce při 224 nm [15, 20].

3 VÝROBA OVOCNÝCH DESTILÁTŮ

3.1 Historie

Zpracování ovoce a jiných surovin, které obsahují sacharidické a polysacharidické složky na ušlechtilé destiláty, likéry a ostatní lihoviny, tvoří významnou část lihovarského průmyslu. Více než v kterémkoli jiném odvětví závisí jakost konečných výrobků, lihovin, na použitých surovinách. Protože zpracovávané suroviny velmi rychle podléhají zkáze nebo snadno ztrácejí charakteristické buketové a aromatické látky, pokládala se výroba lihovin více za umění než za řemeslo. Také při pozdější přeměně řemeslné výroby na výrobu průmyslovou zůstaly více méně postupy, zejména v cizině, výrobním tajemstvím, zatímco jiné výrobní postupy bývají vzhledem k místním nebo specifickým podmínkám jen těžko realizovatelné jinde.

Z počátku byl proto kvasný proces nazýván vinným kvašením. V Egyptě se velmi rozšířily jak způsoby přípravy vína, tak i nápoje podobného pivu. V Palestině se připravoval z ovoce a obilí kvašený nápoj nazývaný suchar. V Řecku se kromě révového vína připravovala i vína ječná, medovina a ovocné mošty. Mnohem později jsou záznamy o zesilování lihových tekutin za účelem zvýšení obsahu hlavní složky, a to alkoholu. Je dokázáno, že princip destilace zkvašených tekutin nebyl znám ani starým Řekům a Římanům [25].



Obr.č.1: Destilační aparatura
alembik ze syrského rukopisu

Zevrubný popis destilace i používaných přístrojů (Obr.č.1) se objevuje ve spisu alchymisty Synesia, z 2 až 3 st.n.l.. Teprve arabští lékaři zavedli v Evropě znalost destilace. Předpokládá se, že tuto znalost ovládaly určité mysticko náboženské kruhy již dávno a tyto znalosti se předávaly z učitele na žáka. Arabský lékař Geber pojednává velmi podrobně ve spisu Summa perfectionis magisterii o způsobech, jak se destilace provádí. Je pravděpodobné, že pojmenování alkohol je odvozeno od arabského al'khol, což značí jemnou látku. Podobně alchymistické pojmenování destilačního přístroje alambík bylo převzato z arabštiny al ambík, což je destilační nádoba. V neposlední řadě slovo destilace vzniklo pravděpodobně spojením slov „dis“ – oddělování a „stillo“ – překapování [26].

Ve 13 století byly znalosti o přípravě destilátu přeneseny do Čech studenty, lékaři, lékárníky a alchymisty, kteří přicházeli do našich krajů. Destilátu ze zkvašených surovin se přisuzovala zázračná moc a získání vody života patřilo spolu s nalezením kamene mudrců k velkému umění. Ve středověkých cestopisech ze stejné doby jsou zmínky o umění přípravy alkoholických nápojů destilací u různých východních národů, hlavně Číňanů, Mongolů a Tatarů např. destilát ze zkvašeného kobyliho mléka, karakumysu.

Lihových tekutin se používalo také k léčení, takže většina receptů a popisy způsobů destilace pocházejí od lékařů a lékárníků. V herbáři Petra Mathiola, přeloženého v roce 1562 slavným českým lékařem Tadeášem Hájkem z Hájku, je již velmi podrobně popisováno nejen kvašení, ale i způsoby destilování a pálení, ale i vlastnosti získaných destilátů.

Výroba destilátů z vína se u nás velmi rozšířila ve 14. století, protože všechny destiláty ať již samotné, nebo i slazené a kořeněné za použití extraktů a macerátů léčivých bylin, byly pokládány za velice důležité léky. Proto se jejich výrobou zabývali nejen lékaři a alchymisté, ale i později vzniklé samostatné cechy lékárníků a vinopalníků. V 15. století byla řemeslná výroba pálenek již běžně rozšířena, a to nejen z vín, piva, vinných a pivních kalů, ovoce, z ječného sladu, z pšeničného sladu, ale i z jiných obilovin. V knize Jana Černého Jevíčského - Liber de arte distillandi z roku 1556 je uveden výčet surovin používaných k výrobě pálenek: jsou to víno, pivo, vinné droždí, z ovoce pak slívy, plané trnky, hrušky, jablka, mišpule, jahody, obilí a dále pak jalovec, bezinky, šípky. Podle zápisů z vizovického archívu se odváděly na Valašsku poplatky z pálení švestek již v 15.století.

V Prostějově bylo právo pálení přiznáno domu U zeleného stromu v roce 1518. Název kořalka, vzácněji též hořalka, pochází ze staročeského názvu goralka, odvozeného od slova gorzeti=hořeti.

Velký rozvoj výroby destilátů nastal v 18. a 19. století spolu s rozvojem příbuzného odvětví lihovarství díky rychlému rozvoji technických věd. Nově zřizované závody, pálenice i produkční lihovary měly již průmyslový charakter, zatímco výroba ostatních lihovin a zvláště likérů zůstala na řemeslném stupni výroby. Po první světové válce byla veškerá výroba lihovin v rukou velkých společností, družstevních podniků nebo malovýrobců. Pokud jde o sortiment lihovin, byly z destilátů vyráběny především slivovice, třešňovice, borovička, starorežná, vinné brandy, z likérů zejména ovocné likéry – Morela, hořké likéry – Becherovka, Praděd, z neslazených lihovin gin a vodka [25, 26].

3.2 Jednotlivé složky destilátu

Kromě ethanolu a vody obsahují pravé destiláty další látky, které významně ovlivňují kvalitu destilátů a zejména jejich organoleptické vlastnosti. Chemické složení destilátu je ovlivněno celým technologickým procesem a to jakostí zpracovávané suroviny, přípravou kvasu, vedením kvašení, způsobem destilace a uskladněním destilátu. Typickými doprovodnými látkami jsou např. methanol, vyšší alkoholy (1-propylalkohol, 1-butylalkohol, isobutylalkohol, isoamylalkohol) glycerol, aldehydy (acetaldehyd a jeho polymery benzaldehyd a furfural), nižší mastné kyseliny (jako kyselina mravenčí, octová, máselná, isomáselná), z vyšších kyselin kapronová, kaprilová, kaprinová a laurinová. Estery jako sloučeniny organických kyselin a alkoholů (typickým zástupcem je octan ethylatý), kyanovodík, aminy (trimethylamin), terpeny (kafr, eugenol). Složky éterických olejů, vanilin, trísloviny (konylfenylaldehyd) atd. (Tabulka č.2) [28, 30, 33]

Tabulka č.2: Chemické hodnoty vybraných destilátů [31]

Druh stanovení	Měrná jednotka	Druh ovocného destilátu				
		švestkový	třešňový	jablečný	meruňkový	hruškový
etanol	% obj.	50-65	45-60	45-60	45-60	50-60
aldehydy acetaldehyd	mg ve 100 ml	40-150	30-80	30-90	40-100	40-90
přiboudlina v alkoholu	mg ve 100ml aa	300-800	300-450	200-600	200-500	300-600
kyseliny (octová)	mg ve 100 ml	150-300	100-400	100-400	150-300	100-250
estery	mg ve 100 ml	400-900	300-850	200-600	300-900	300-800
metylalkohol	% obj.	1,5-2,5	0,8-1,1	1,2-2,6	0,5-1,2	0,1-2,1

Řada sloučenin, které se vyskytují v destilátech jsou ze zdravotního hlediska považována za látky toxické (kontaminující) a jejich obsah je limitován zdravotními předpisy.

Z technologického pohledu je možné tyto látky rozdělit do dvou skupin.

- látky, které se do lihu dostávají přirozeným způsobem, pocházejí ze surovin nebo vznikají v průběhu výroby (methanol, kyanovodík, ethylkarbamát a některé další z výše uvedených látek). V řadě případů jsou tyto látky brány jako markery, ukazující pravost a autentičnost některých výrobků (např. obsah methanolu u ovocných destilátů apod.).
- látky, které se dostaly do lihoviny v důsledku nedodržení tzv. dobré výrobní praxe. Přítomnost této skupiny kontaminantů v lihovinách je většinou způsobena použitím nevhodných či kontaminovaných surovin, neodborným vedením technologického procesu, nevhodnou manipulací a špatným skladováním jednotlivých surovin, meziproductů a výrobků (deriváty ropy a jejich frakce - benzen, toluen, xylen, organická rozpouštědla, rezidua pesticidů, ftaláty apod) [39, 40, 48].

3.2.1 Methanol

Není vedlejším produktem metabolismu kvasinek, vzniká převážně hydrolýzou pektinových látek obsažených v ovoci (především jablka, hrušky). U pravých destilátů je udáván jako přípustný limit methanolu do 15 000 mg na 1 litr alkoholu.

3.2.2 Vyšší alkoholy

Tvoří podstatnou složku dokapů a přiboudliny. Jsou vedlejšími produkty lihového kvašení. Jejich výskyt souvisí s metabolismem kvasinek a bakterií. U ušlechtilých destilátů vyšší alkoholy přispívají k charakteristickým organoleptickým vlastnostem destilátu. Proto nesmí být z destilátu úplně odstraněny, ale jejich množství se má účelně regulovat vhodným režimem pálení. Destiláty s vysokým obsahem přiboudliny (vyšších alkoholů) jsou podřadné kvality.

3.2.3 Organické kyseliny

Dostávají se do kvasu již se surovinami a dále vznikají při kvašení činností kvasinek a bakterií. Kyselina octová patří mezi těkavé kyseliny. Vzniká již při kvašení dále při destilaci a při uskladnění destilátu. Velmi snadno se esterifikuje (její ethylester je přítomen v každém destilátu).

3.2.4 Vyšší mastné kyseliny

Rovněž se vyskytují v malém množství skoro v každém destilátu. Jsou méně rozpustné ve vodě a ve zředěném alkoholu a při destilaci těkají s vodními parami buď jako volné kyseliny a to zejména z kvasů silně kyselých nebo ve formě esterů. Protože ve všech destilátech převládá kyselina octová, vyjadřuje se obsah kyselin přepočtem právě na kyselinu octovou. Ostatní netěkavé kyseliny mléčná, jablečná, vinná, citrónová, se při správně vedené destilaci do destilátu nedostávají. V destilátu mohou být přítomny ve formě esterů.

3.2.5 Estery

Jsou přítomny ve všech druzích ovoce. Jsou to látky, které udělují ovoci typické aroma, které doprovází zrání ovoce. Z tohoto důvodu je nutné zpracovávat plody v optimálním stupni zralosti. Aroma se z části přenáší do kvasu a poté do destilátu. Dále se estery tvoří reakcí organických kyselin a alkoholů, v průběhu kvašení, při destilaci a při zrání destilátu především v dřevěných nádobách. Celkové množství esterů je jedním ze základních kritérií pro sensorické hodnocení destilátů. Dominantním esterem ve většině pravých destilátů je většinou octan ethylnatý. Sensoricky velice zajímavé jsou estery vyšších mastných kyselin (kyseliny mléčné atd.) s ethanolem a vyššími alkoholy, které významně přispívají k typickému sensorickému charakteru destilátu [39, 40, 48].

3.2.6 Aldehydy

Jsou sloučeniny, které přecházejí do destilátu jednak z ovoce (zvláště z plodů přezrálých, v nichž se prosazují vůně) a dále vznikají při kvašení a zrání destilátu. Jedná se o sloučeniny, které jsou poměrně reaktivní (snadno podléhají oxidaci) nebo se zapojují do řady chemických reakcí. Acetaldehyd v kvasu vzniká jako vedlejší produkt lihového kvašení, ale i působením plísní a bakterií (zvláště octových bakterií). Tvoří se také při destilaci a zrání lihoviny působením oxidačních látek na ethanol. Jsou-li v destilátu přítomny ve větším množství, dodávají mu ostrou, štiplavou až palčivou vůni a chuť.

3.2.7 Acetaly

Vyznačují se velmi příjemnou vůní a přispívají ke zjemnění destilátu. Acetaly jsou těkavé a v průběhu destilace stálé. Varem s kyselinami se štěpí na původní složky aldehyd a alkohol.

3.2.8 Furfural

Vzniká rozkladem cukrů (pentóz) zejména při destilaci kyselých kvasů. Přestože má vysoký bod varu (162°C) při destilaci přechází do jádra. Furfural je látkou, jejíž přítomnost v destilátech slouží jako jeden z důkazů pravosti destilátu.

3.2.9 Benzaldehyd

Vzniká odštěpením z glykosidu amygdalinů obsažených v některých druzích ovoce. Vyskytuje se v jádrech peckového ovoce, proto je přirozenou složkou destilátu z peckovin. Jeho obsah kolísá podle množství uvolněných glykosidů. Výrazně vyšší je u destilátu, kde došlo v průběhu výroby k poškození pecek resp. při kvašení tzv. na peckách. Benzaldehyd dodává pálenice hořkomandlové aroma.

3.2.10 Kyanovodík

Stejně jako benzaldehyd vzniká rozštěpením heteroglykosidu amygdalinu. Je typickou složkou destilátu z peckovin. Vyskytuje se v rektifikovaném destilátu jednak jako volný, jednak jako vázaný. Spolu s benzaldehydem se podílí na vzniku typického aroma destilátu (po peckách) [36, 39, 40, 48].

3.2.11 Ethylkarbamát

Jako přirozený toxin je přítomen ve většině fermentovaných potravin a nápojů. Vzniká reakcí ethylalkoholu s kyselinou kyanovodíkovou. Nejexponovanější skupinou z pohledu koncentrace EK jsou destiláty a to zejména destiláty z peckového ovoce (švestky, meruňky, třešně apod.). Ethylkarbamát je ze zdravotního hlediska klasifikován jako mutagen a potencionální karcinogen proto jsou stanoveny hygienické limity obsahu ethylkarbamátu v ovocných destilátech na 0,4 mg EK/l [42].

3.2.12 Ftaláty, estery kyseliny ftalové

Estery kyseliny ftalové se do destilátů dostávají při kontaktu lihových roztoků s plastickými hmotami. Rychlost extrakce ftalátů z plastů je silně závislá na koncentraci etanolu a se vzrůstem koncentrace etanolu v nápoji se zvyšuje. Z tohoto důvodu je nejrizikovější skupinou líh (cca 96% ethanolu) a dále pak destiláty, které mají obsah ethanolu vyšší jak 20 % [37].

3.3 Příprava kvasu z ovoce

3.3.1 Příprava suroviny

Praní ovoce

Ovoce určené ke zpracování má být pokud možno naprosto čisté. Nečistoty z ovoce se odstraňují praním v čisté vodě, ale jen u druhů, které se praním nepoškodí. U měkkých druhů ovoce, malin, ostružin a jahod se používá pouze čističek a nečistoty se odstraňují za sucha - mechanicky.

Odstopkování ovoce

Některé druhy ovoce, zejména třešně, višně a rybíz se musí odstopkovat a zbavit třapin, protože mají nepříznivý vliv na chuť destilátu a může se projevit jako jeho neodstranitelná vada (příchuť po trávě apod.).

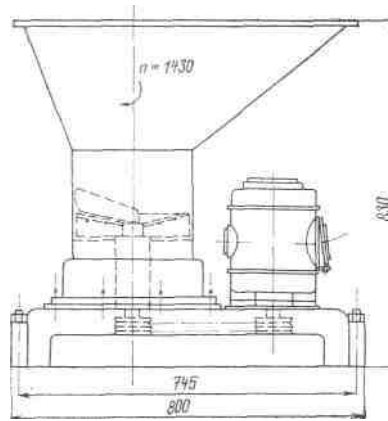
Odpeckování ovoce

V některých případech, je třeba odpeckovat buď všechno, nebo část ovoce určeného k výrobě destilátů. V současné době pěstitelé v naprosté většině peckové ovoce neodpeckovávají. Při neodborné manipulaci se surovinou, zvláště při rozměňování ovoce tzv. „eskem“ může dojít k rozrušení pecek a tím rozštěpením heteroglykosidu amygdalinu za vzniku benzaldehydu resp. Kyanovodíku a tím k vytvoření typického aroma po peckách, které může být na závadu destilátu.

Rozměňování ovoce

Vytříděné, popřípadě omyté ovoce se před plněním do kvasných kádí rozměňuje nebo se kádě plní nerozmělněným ovocem, které se pak drtí vlastní vahou. V každém případě se musí ovoce převést do tekutého (kašovitého) stavu, aby se vytvořily příznivé podmínky pro alkoholické kvašení a zmenšilo se nebezpečí plísňové kontaminace. Hlavní zásady při rozměňování ovoce k výrobě kvasu: plody se rozměňují jen do takového stupně, jaký vyžaduje další zpracování, rozmělněné ovoce se ihned plní do kvasných kádí, plnění a vyprazdňování má být nepřetržité, rozmělnění má být pokud možno pravidelné, stupeň rozmělnění je možné regulovat, styk s nevhodnými kovy má být co nejmenší,

K drcení jablek, hrušek a bobulovitého ovoce se používá talířový drtič (Obr.č.2). Drticím mechanismem je kotouč s trny, který dosahuje velkého počtu otáček, opatřený zaostřenými dírkami (jako struhadlo), kterými drť propadává.



Obr.č.2: Talířový drtič

Válcové mlýnky se skládají z rýhovaných, proti sobě se otáčejících válců, které jsou pružně uloženy. Kladívkový drtič je založen na systému kladívek zavěšených volně na hřídeli, která se při otáčení odstředivou silou rozevrou kolmo k hřídeli. Struhadlové mlýny jsou velmi výkonné drtiče jádrovitého ovoce. Využívá se u nich odstředivé síly [25, 45].

Lisování

Ovocná drť se při zpracování jádrovitého a bobulovitého ovoce někdy lisuje, má-li se získat vysoce jakostní destilát. V současné době se používají v zásadě lisy hydraulické, většinou dolnotlaké, popřípadě hornotlaké, košové nebo plachetkové (diskontinuální) [25, 45].

Kvasné nádoby

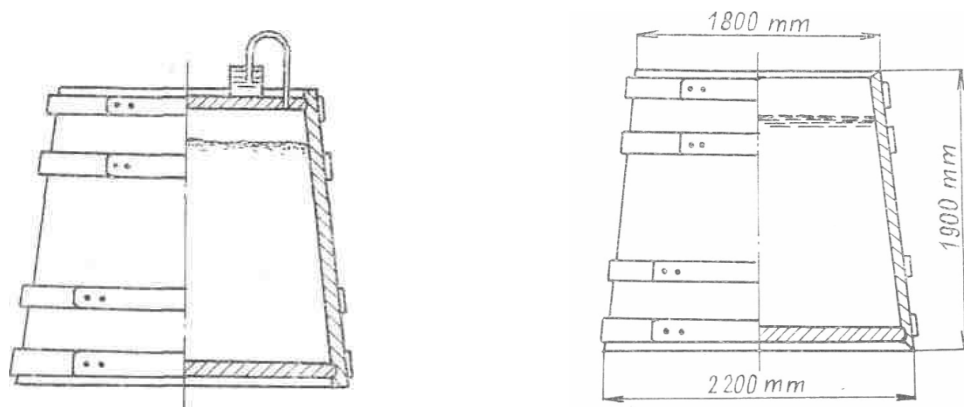
Jako kvasné nádoby lze použít různé nádoby, pokud splňují určité podmínky. Musí se dobře a snadno čistit, protože každé znečištění může kvas poškodit. Dále musí mít dostatečně velký otvor na plnění a odběr kvasu. Větší otvor je také výhodný pro čištění.

Důležitý je i jejich materiál. Nesmí nijak reagovat s látkami kvasu, resp. nesmí ovlivnit jeho chuť a vůni, a kromě toho nesmí uvolňovat do kvasu nežádoucí látky. Tyto požadavky splňují zvláště nádoby z nerezového materiálu a z plastů [29, 31, 38].

3.3.2 Druhy kvasných nádob

Dřevo

Dříve se dávala přednost dřevěným nádobám (sudům) (Obr.č.3). Nevýhodou dřevěných nádob je požadavek zvýšené péče o jejich stav. Hůře se čistí, prázdné sudy se musí konzervovat a před každým použitím je třeba je zvlášť upravit. Jsou-li špatně ošetřovány, mohou se v pórech dřeva snadno usadit plísňe, octové bakterie a jiné mikroorganismy. Čisté a mikroorganismy nenapadené sudy lze bez velkých problémů ke kvašení použít [29, 31, 38]. V současné době nejsou tyto nádoby pěstiteli využívány.



Obr.č.3 : Dřevěná kvasná nádoba s kvasnou zátkou a kvasná nádoba otevřená

Umělé hmoty

Nádoby z plastů jsou vyrobeny z nízkotlakého polyetylénu a polyesterových pryskyřic, které jsou zesíleny skelnými vlákny. Velikost nádob se pohybuje od 30 do 220 l. Jejich výhody jsou nízká hmotnost, vysoká odolnost, vnitřní hladké plochy se snadno čistí, velké plnicí otvory, otvory se dobře utěsňují, dlouhá životnost [29, 31, 38]. Tyto nádoby jsou v dnešní době zcela jasně preferovány pěstiteli, pro jejich lehkost, skladnost a možnost dobré dopravy do pěstitelských pálenic.

3.3.3 Čištění kvasných nádob

Účelem dezinfekce je usmrtit všechny mikroorganismy, a tím vytvořit sterilní prostředí. Kvasné nádoby lze dezinfikovat jen po předběžném důkladném mechanickém vyčištění, jinak je dezinfekce neúčinná.

Umělohmotné nádoby se dají vzhledem k jejich hladkým povrchům snadno čistit. Stačí k tomu vlažná voda a měkký kartáč. Silně znečištěné nádoby se naplní vodou a po několika dnech se čistí.

Dřevěné kádě se čistí a dezinfikují nejprve studenou vodou, kdy se odstraní všechny hrubé nečistoty. K tomuto čištění se nesmí používat horká voda, protože póry dřeva se horkou vodou zvětší a jsou pak snáze přístupné pro hrubé nečistoty, které se velmi obtížně odstraňují. Po odstranění hrubých nečistot se teplou vodou s nějakým vhodným čisticím prostředkem (soda,) se kád' myje tak dlouho, dokud z ní neodtéká čistá voda [29, 31, 38].

3.3.4 Plnění , průběh kvašení a vyprazdňování kvasných nádob

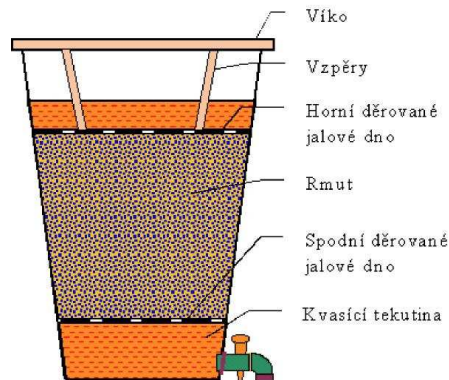
Kvasné nádoby se plní břečkou, šťávou nebo ovocem asi do 4/5 až 5/6 objemu. Množství náplně a délka kvašení je dána velikostí a typem kvasné nádoby, druhem zpracovávané suroviny, úpravou suroviny před kvašením, teplotou a způsobem kvašení (Tab.č.3).

Tabulka č.3: Průměrná doba kvašení a výtěžky alkoholu ze 100 kg ovoce

Druh ovoce	Extrakt %	Průměrná doba (v týdnech)		Prům. lihový, výtěžek ze 100 kg ovoce	
		Kvašení	Dokvašení	v laa	v l / 50% obj. destilátu
Švestky	18-22	4-8	4	4-4,5	8-9
Pološvestky	15-18	4-8	4	3-4	6-8
Mířabelky	10-15	3-5	3	2,5-4	5-8
Durance	15-22	3-4	3	4-5	8-10
Slívy	9-14	4-5	4	2,5-4	5-8
Třešně	10-18	2-3	1	3-4	6-8
Višně	8-16	2-3	1	3-4	6-8
Meruňky	8-11	2-3	1	2-3	4-6
Broskve	8-10	2-3	1	2-3	4-6
Jablka	10-15	5-10	4-5	2,5-4	5-8
Hrušky	8-15	4-8	3-4	2-4	4-8

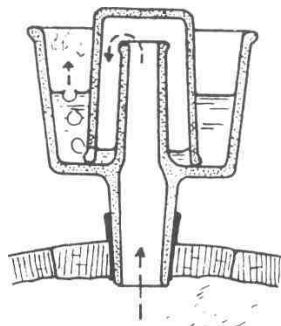
Při kvašení se uvolňováním oxidu uhličitého obsah v kádí zvedá a kvasící břečka by mohla snadno přetékat. Doplnovat kvasné nádoby během kvašení se nedoporučuje, neboť by se tím mohl narušit průběh celého kvašení. Kvasné nádoby se plní vždy stejnou surovinou, aby destilát měl své charakteristické znaky. Má-li kvašení probíhat tak, aby matolinový koláč zůstal ponořen (např. u třešňové zářary), vloží se po naplnění do kvasné kádě asi 20 až 30 cm pod hladinu kvasu jalové víko (z dřevěných latěk, děrovaných prken nebo i z plastické hmoty) (Obr.č.4) a kád' se uzavře. Toto víko se upevní tak, aby udržovalo

během kvašení tuhé částičky kvasu pod hladinou. Tím se zamezí tvorbě matolinového koláče nad hladinou kvasu a sníží se nebezpečí nežádoucí kontaminace.



Obr.č.4: Kvasná nádoba s jalovým dnem

Jakmile proběhne v uzavřených kvasných kádích bouřlivé kvašení, uzavřeme je kvasnými uzávkami (Obr.č.5), které zabráňují přístupu vzduchu a případné kontaminaci na povrchu dokvášející zápary.



Obr.č.5: Kvasný uzávěr

Při dokvášení se uvolňuje menší množství oxidu uhličitého. Vzduch má takto přístup k hladině (není-li chráněna vrstvou oxidu uhličitého), takže se snadno vytvářejí podmínky příznivé pro činnost některých aerobních mikroorganismů, jako octových bakterií a křísotvorných kvasinek.

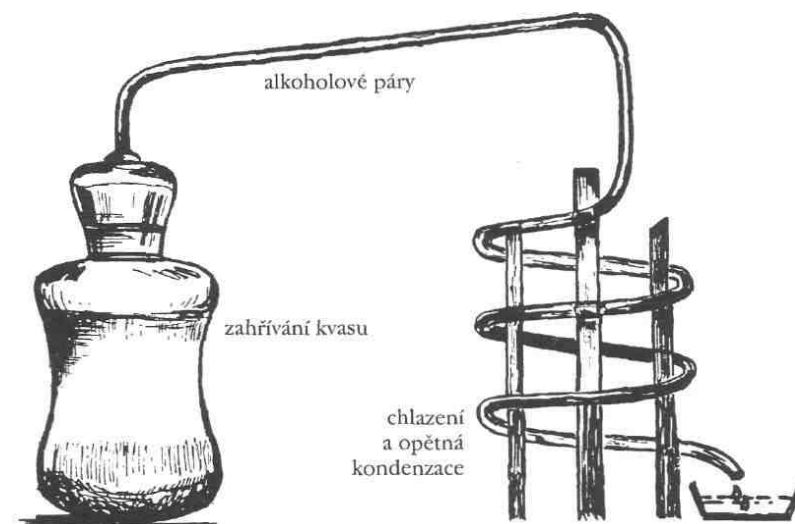
Ke kvašení peckovin, s výjimkou třešní a meruněk, zejména švestek, se nejčastěji používají otevřené kvasné kádě. Kvas má být v takových kádích po dobu kvašení a dokvášení dostatečně chráněn před vnějšími vlivy, nežádoucími mikroorganismy a před odparem „dekou“ vytvořenou při kvašení, tj. vrstvou složenou ze suspendovaných částí

kvasu, které jsou ze spodu vynášeny unikajícím oxidem uhličitým. Na povrchu se pak po odpaření vody vytvoří tenká, ale kompaktní vrstvička, která kryje matolinový koláč vytlačený kvašením. Matolinový koláč se během kvašení od spodu částečně rozpustí a těžší částičky klesají ke dnu. Zralý kvas se musí včas zpracovat, aby se deka nepropadla. Prokvašený kvas, uložený v chladu, si ještě po nějakou dobu udržuje určité množství oxidu uhličitého, který zabraňuje nežádoucí kontaminaci a pomáhá udržovat deku nad hladinou kvasu. Povrch deky, který přichází do styku se vzduchem, umožňuje život četným kvasinkovitým mikroorganismům s oxidativním způsobem života a celé řadě aerobních bakterií. V případě, že by se deka propadla a kvas se ihned nezpracoval, je vážné nebezpečí, že kvas se úplně znehodnotí. Proto se deka těsně před destilací z kádě odstraní. Po skončeném kvašení se zralý kvas čerpá k destilaci. K dopravě kvasu se používají různá odstředivá čerpadla nebo vývěvy [29, 31, 38, 45].

3.4 Výroba destilátů

3.4.1 Destilace

Principem destilace je oddělování těkavějších složek z vroucí kapaliny za současné kondenzace odváděných par a jímání vzniklého destilátu. Destilace v lihovarské technologii je pochod, kde účelem je oddělování etanolu a doprovodných těkavých složek z prokvašeného kvasu. Destilací se rozdělí destilovaná tekutina na složky podle jejich těkavosti. Těkavost závisí na bodu varu jednotlivých složek. Jednoduché destilační zařízení se skládá z destilačního kotle, deflegmačních talířů, popř. klobouku (dómu), přestupní trubky do chladiče, vlastního kondenzátoru, který je zároveň chladičem lihového měřidla (Obr.č.6).



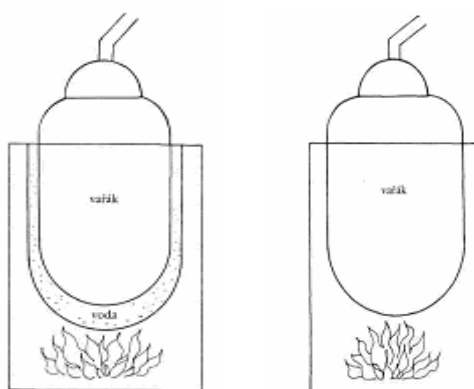
Obr.č.6: Princip destilace

Při výrobě ušlechtilých destilátů v pálenicích jde o získání chuťově harmonického, aromatického destilátu, který obsahuje kromě etanolu další těkavé látky a látky charakteristické pro typ destilátu a odpovídající surovině (ovoce). Velmi důležité je i stáří kvasu. Kvas švestkový, hruškový a jablečný lze destilovat ještě za velmi dlouhou dobu po úplném zkvašení, pokud byl správně ošetřen. Kvas meruňkový a broskvový se má destilovat co nejdříve po zkvašení. Kvasy třešňové a malinové, se musí destilovat okamžitě po zkvašení [29, 31, 38].

3.4.2 Destilační zařízení

Destilační kotel

Destilační zařízení v pálenicích je velmi jednoduché. V podstatě jde o jednoduchou destilaci, při níž jsou kotle doplněny deflegmátorem, výjimečně rektifikačními články. Destilační přístroje jsou periodické. Konstruktivním materiálem pro destilační kotle je měď, výjimečně nerezová ocel. Je pravděpodobné, že ionty mědi, uvolňované v kyselém prostředí kvasu, katalyzují některé chemické reakce příznivě pro vznik chuťových a aromatických látek. Oba materiály jsou necitlivé vůči kyselinám a jiným látkám nacházejícím se v kvasu. Kromě toho mají i velmi dobrou tepelnou vodivost. Nevýhodou měděných chladičů je, že vlivem organických kyselin, zvláště kyseliny octové, vzniká příslušná mědnatá sůl, např. octan měďnatý, který přechází do destilátu a zbarvuje jej modře. Toto zbarvení se objevuje ve velké míře při zahájení nové destilace po delší přestávce nebo nebyl-li destilační přístroj na konci kampaně provařen čistou vodou. Destilační kotel se vyhřívá buď přímo plamenem nebo nepřímou párou (v duplikátorech) (Obr.č.7). K vyhřívání plamenem se používá dřevo nebo uhlí, resp. topný plyn. Nejčastěji se používají parní duplikátory, kde se pára přivádí do prostoru mezi stěnami (plášť). Kotle nemusí mít míchadlo na kvas, protože rozdíl teplot mezi kvasem a párou je malý a tak není nebezpečí, že se kvas bude připalovat. Výhodou elektrického ohřevu (Obr.č.8) je především možnost jemné regulace, navíc se nemusí odvádět spaliny [29, 35, 38, 46].

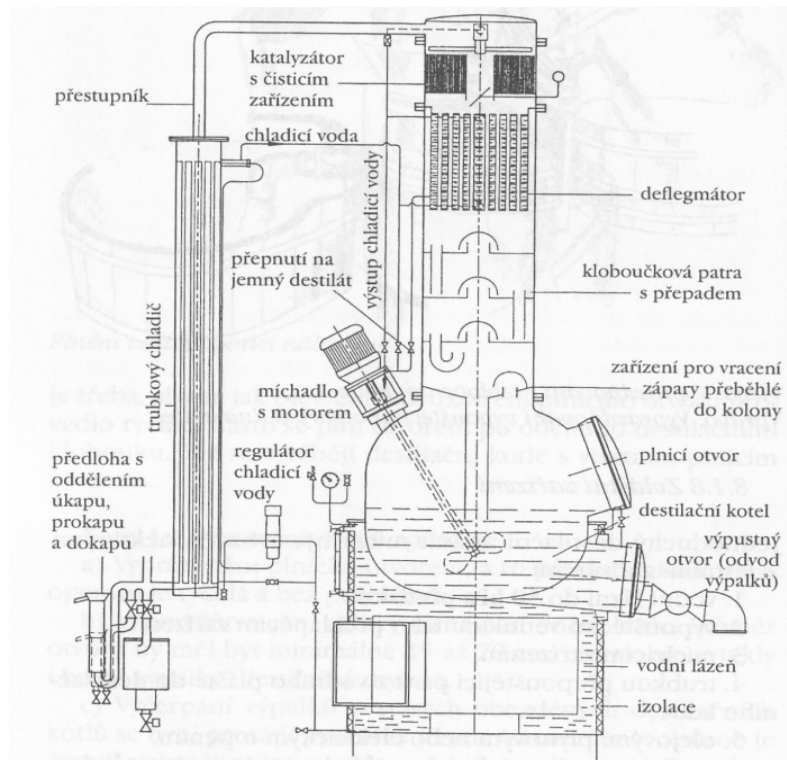


Obr.č.7: Nepřímý a přímý ohřev kotle



Obr.č.8 : Kotel s elektrickým ohřevem

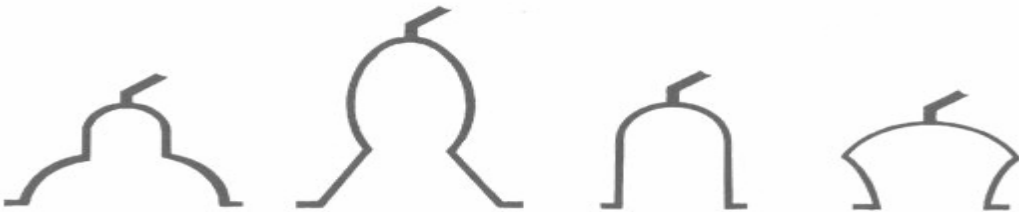
V poslední době se začínají zavádět destilační přístroje pracující kontinuálně. Skládají se z jedné nebo dvou kolon s různým počtem rektifikačních den (Obr.č.9). Kolony se vyhřívají přímou nebo nepřímou párou. V těchto přístrojích lze získat kvalitní destilát bez opakované destilace. Ztráty etanolu ve výpalcích jsou nepatrné a přístroje pracují energeticky mnohem úsporněji [25, 29, 31].



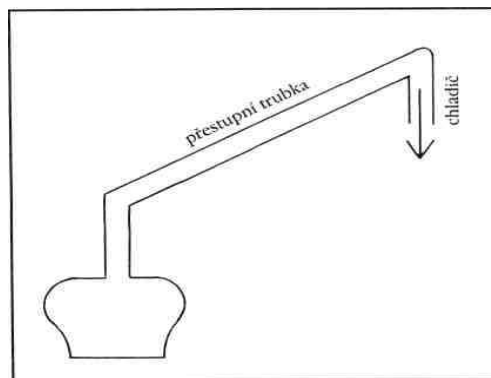
Obr.č.9: Destilační kotel s kolonou

Klobouk, dóm, přestupník

Kotel je ukončen tzv. kloboukem, dómem. Tvary klobouku jsou různé (Obr.č.10). Klobouk má důležitou úlohu - funguje jako předchladič. Nahrazuje deflegmátor. Vzhledem k poměrně velkému povrchu a dobré tepelné vodivosti materiálu (měď) se páry na povrchu částečně ochlazují. Na vnitřní straně klobouku kondenzují nejprve látky, které mají vyšší bod varu - voda a vyšší alkoholy. Tyto látky s bodem varu vyšším než etanol se po kondenzaci částečně vracejí do kotle. Klobouk ústí do přestupní trubky - přestupníku .



Obr.č.10: Tvary dómů



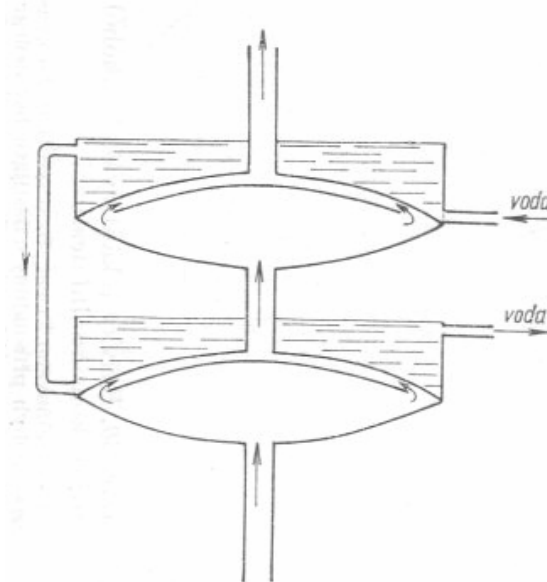
Obr.č.11: Napojení dóm – přestupník -
-chladič

Přestupní trubka (Obr.č.11) spojuje klobouk destilačního kotle s chladičem a musí směřovat vzhůru. I zde probíhá ochlazování. Voda a přiboudliny kondenzují a stékají po vnitřní straně trubky zpět do klobouku a z něj do vařáku [29, 31, 38].

Deflegmátor

Deflegmace je částečná kondenzace lihových par. Snížením teploty směsi par kondenzuje spíše složka s vyšším bodem varu (vodní pára). Proto jsou páry postupující od deflegmátoru ke kondenzátoru bohatší na etanol. Kondenzát vzniklý ochlazením v deflegmátoru stéká zpět do destilačního kotle a tvoří tzv. zpětný tok - reflux. V

ovocnářských lihovarech se používají nejčastěji deflegmační talíř. Páry se ochlazují jednak zvětšením objemu, jednak vodou, která se přivádí na povrch talíře (Obr.č.12).

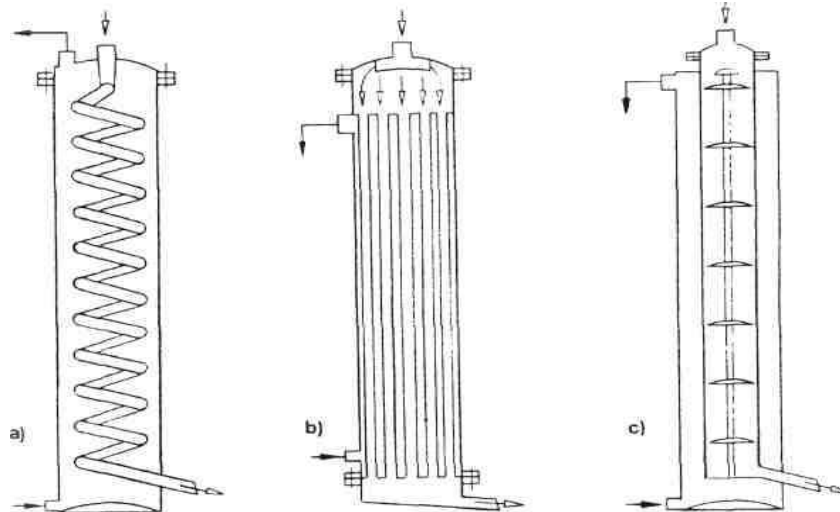


Obr.č. 12: Princip deflegmátoru -
- „chladiče“

Chladič

Ke kondenzaci a ochlazení lihových par se používají v pálenicích jednoduché lihové chladiče. Lihový chladič má v podstatě dvě funkce. Kondenzuje lihové páry a ochlazuje vzniklý kondenzát na vhodnou teplotu. Konstrukce chladičů bývá různá. Používají se chladiče trubkové, hadové, spirálové, talířové atd. (Obr.č.13). Nejvýhodnější jsou chladiče trubkové, protože mají největší chladicí plochu. Chladiče hadové se obtížněji čistí a při odstraňování inkrustace, která podstatně snižuje efekt chlazení, se mohou snadno poškodit (proděravět).

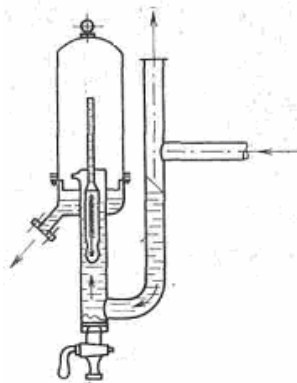
Chladicí voda se přivádí do chladiče spodem a vytéká v jeho horní části. Část chladicí vody se z chladiče zpravidla odvádí k ochlazování deflegmačních talířů. Jejich množství se řídí tím, jakého efektu se má deflegmátorem dosáhnout [25, 29, 31, 38, 45].



Obr.č.13: Typy chladičů: a) spirálový chladič, b) trubkový chladič, c) talířový chladič -> chladicí voda, -> vstup páry, resp. odtok kondenzátu

Předloha - epruveta

Epruveta je součástí lihového měřidla a slouží jen pro orientační stanovení vytékajícího destilátu lihoměrem (Obr.č.14). Musí být dostatečně velká. Koncentraci alkoholu lze kdykoliv odečíst. Víko ve tvaru zvonu zabraňuje ztrátám aromatických látek a etanolu [25, 31, 45].



Obr.č. 14: Epruveta

3.4.3 Praktické vedení destilace

Před začátkem kampaně se destilační zařízení dokonale vymyje vodou slabě zalkalizovanou uhličitánem sodným. V zařízení vypláchnutém čistou vodou se doporučuje predestilovat malé množství (50 až 100 l) čisté vody.

Před destilací se již kvasy neupravují. Z jejich povrchu se však musí sebrat tlustá „deka“ vzniklá během kvašení. U kvasů v otevřených kádích je deka velmi vhodným prostředím pro činnost plísní a jiných mikroorganismů. Jejich metabolity pak přecházejí do destilátu a nepříznivě ovlivňují jeho jakost.

Kvas se po sebrání deky přečerpá do zásobní nádrže umístěné nad destilačním kotlem, který se pak plní samospádem nebo pomocí čerpadla. Před každým odčerpáním kvasu z kvasných kádí se musí kvasem míchat, aby se zvířily usazené podíly (pecky) a kvas byl pokud možno homogenní. Kotel se plní kvasem asi do dvou třetin. Suroviny, které silně pění, se plní v množství málo přes polovinu kotle. Po uzavření kotle se kvasy, které nepění, přivedou pokud možno rychle do varu. Je-li destilační kotel opatřen deflegmačními talíři, přivádí se na ně chladicí voda pouze tehdy, jsou-li kvasy podřadné jakosti (z přestárlého, kyselého až nahnilého ovoce apod.). U kvalitních kvasů je lépe deflegmační talíře chladit až ke konci destilace, klesne-li obsah etanolu v destilátu asi na 10 % obj.

Destilovat se má pozvolna, zvláště u horších kvasů a ke konci destilace. Obsah všech cizích složek destilátu ke konci destilace (tj. asi do 10 % obj. etanolu v destilátu) prudce stoupá. Pomalou destilací a účinným chlazením deflegmátoru lze nečistoty snadněji oddělit. Nejdříve těkají s etanolem aldehydy a estery kyseliny octové. Obsah esterů v destilátu klesá zároveň s obsahem etanolu až asi do 30 % obj. etanolu a potom poměrně rychle opět stoupá. Obsah esterů znovu klesá, klesne-li obsah etanolu asi na 12 až 10 % obj. Vlivem účinné deflegmace se celkový obsah esterů značně snižuje. Nejnižší obsah esterů přichází v destilátu s obsahem etanolu kolem 30 % obj. Poměrně plynulý je přechod přiboudliny. Její obsah během destilace stále klesá. Vyjádřeno v procentech na absolutní obsah alkoholu v destilátu, obsah přiboudliny však stoupá počínaje asi 10 % obj. alkoholu. Obsah aldehydů v destilátu klesá až do obsahu etanolu kolem 20 % obj. u třešňovice a kolem 30 % obj. u slivovice. Mezi 30 a 20 % obj. obsah mírně stoupá a ke konci destilace opět klesá. Vyjádřeno na obsah absolutního alkoholu, přecházejí aldehydy ve větším množství počínaje asi 20 % obj. alkoholu a ke konci destilace jejich obsah stále stoupá. Švestkový i třešňový destilát obsahuje na začátku destilace malé množství těkavých organických kyselin. Jejich obsah nejdříve mírně klesá, potom však stále stoupá.

Metanol těká během celé destilace, a proto ho z destilátů nelze jednoduchou destilací odstranit, ani podstatně snížit jeho obsah.

První destilát, nazývaný někdy lutr, nemá obvykle příjemnou vůni a bývá mírně zakalený. Koncentrace etanolu z prvních podílů bývá různá a závisí na obsahu alkoholu v kvasu a na způsobu destilace, často se dosahuje až 70 % obj. alkoholu.

U přístrojů pracujících periodicky, bez rektifikace, se destilace zastavuje, obsahu-je-li destilát asi 2 % a méně etanolu, což odpovídá asi 0,2 % obj. v kvasu. Kontinuálními přístroji a rektifikační kolonou lze oddestilovat z kvasu téměř veškerý alkohol. Lihovitost destilátu se ke konci kontroluje na lihoměru umístěném v lihovém měřidle .

Veškerý destilát z kvasu se jímá do společné nádoby. Jeho průměrný obsah alkoholu bývá 15 až 35 % obj. podle obsahu alkoholu v kvasu a podle způsobu destilace. Je-li destilace skončena, omezí se přístup tepla k destilačnímu kotli, otevře se výpustný ventil a vypustí se výpalky [29, 38, 46].

3.4.4 Rektifikace a rafinace

Destilát získaný jednoduchou destilací kvasu nebo záparů většinou nevyhovuje nejen pro nízký obsah etanolu, ale i pro vysoký obsah těkavých sekundárních produktů doprovázejících etanol. Pochod, kterým je možno dosáhnout zvýšení obsahu etylalkoholu v destilátu, se nazývá rektifikace. Rektifikaci lze provádět buď opakovanou periodickou destilací, nebo provařováním lihových par v kolonách s větším počtem provařovacích den.

Současně s rektifikací probíhá zpravidla i rafinace lihových destilátů. Rafinace je pochod, při němž se úplně odstraňují vedlejší produkty kvašení, přítomné v původním destilátu po případně jiné doprovodné látky, např. těkavé organické kyseliny, estery, aldehydy, vyšší alkoholy aj. nebo se snižuje jejich množství.

Na rozdíl od první destilace jde o frakční destilaci a jednotlivé frakce se jímají odděleně. Nejčastěji se dělí na tři frakce - úkap, jádro, dokap.

Hlavním účelem rektifikačních pochodů je zvýšení obsahu hlavní složky, tj. etanolu, ve výsledném produktu. Při těchto pochodech dochází zpravidla ke zkoncentrování ostatních doprovodných těkavých látek, které pak mohou výrazně ovlivnit charakter destilátu. Jde o těkavé látky, které přecházejí do výrobku z původní suroviny, nebo které vznikají při lihovém kvašení jako vedlejší produkty. I při nejlepším průběhu kvašení bez kontaminace vznikají v malém množství organické kyseliny, aldehydy, vyšší alkoholy, estery, a další sloučeniny, které pokud jsou těkavé, přecházejí při destilaci do destilátu.

Má-li se celkový obsah těchto těkavých látek v destilátu snížit, nebo mají-li být zcela odstraněny, je nutno destilát rafinovat. V technické praxi probíhají zpravidla rektifikační a rafinační pochody souběžně. Při oddělování doprovodných nečistot z destilátu se využívá především rozdílnosti bodů varu i vzájemné rozpustnosti těchto látek v lihových roztocích [29, 38, 46].

3.4.5 Praktické vedení rektifikace a rafinace

Lutr se rektifikuje na podobném zařízení, jaké se používá k destilaci kvasu většinou menšího objemu a většinou již bez míchadla. Kotel se uvede do varu a na rozdíl od první destilace probíhá rektifikace pomaleji. V prvním podílu úkapu přechází nejtěkavější podíly, zejména methylalkohol, acetaldehyd a estery. Tato frakce obsahuje až 85% objemových alkoholů. Množství úkapové frakce bývá 1-2% z celkového objemu rektifikovaného destilátu. To je prakticky ze 100 l jeden až dva litry úkapu, který je nutno jímat odděleně od jádra. Protože jde vesměs o destilace v periodickém diskontinuálním režimu, dochází díky odvodu destilátu (níže vroucích složek) k plynulé změně složení kapaliny v rektifikačním kotli a tím i vytékajícího destilátu, ve kterém postupně klesá jak obsah ethylalkoholu, tak i ostatních snáze těkavých složek destilátu.

Obsah ethanolu je nejvyšší v prvních podílech destilátu. Při lihovitosti lutru (20-30%) bývá na začátku 70 až 85% objemových a potom postupně klesá tak, jak se snižuje obsah alkoholu v destilované kapalině. S ethanolem těkají rovněž doprovodné látky a to na začátku lehce vroucí a snadno těkavé estery a aldehydy, ke konci (při vyšších teplotách) i vyšší alkoholy, těkavé mastné kyseliny a další méně těkavé složky. Chování těchto složek při destilaci závisí na okamžitém složení kapaliny v kotli a způsobu destilace (intenzita ohřevu, konstrukce kotle, funkci deflegmátoru atd.).

Pro oddělování jednotlivých frakcí je hlavním vodítkem sensorický profil vytékajícího destilátu (chuť a vůně). Jako pomocná kritéria mohou sloužit teplota v kotli a v parním dómu, množství již vydestilovaného produktu a jeho stupňovitost. Zde je skutečně nezastupitelná zkušenost destilátéra určující, že přední úkapové i zadní dokapové frakce budou dostatečně přesně odděleny od jádra. Pokud se to nepovede, přítomnost úkapových a dokapových složek se projeví ve zhoršení kvality destilátu. Nedostatečně přesně oddělený úkap způsobuje palčivou vůni a chuť. Naopak nakyslá rozpouštědlová chuť a nepříjemná vůně po vyšších alkoholech bývají typické při nedokonalém oddělení dokapových složek.

Po oddělení úkapu se jímá střední část nazývaná jádro (to je nejkvalitnější destilát) Na začátku se obsah ethanolu pohybuje okolo 70% objemových a s postupující destilací klesá pod 30% objemových. Toto je i pomyslná hranice, od které by se měla začít jímat další frakce zvláště jako dokap. Do ní přecházejí zejména vyšší alkoholy (přiboudlina), vyšší mastné kyseliny, ale i některé aromatické látky (silice, estery). Podobně jako úkapové složky tak i dokapové frakce snižují jakost destilátu, musí se tedy pečlivě a včas oddělit.

Pro oddělení dokapu nelze stanovit přesnou hranici, jako třeba určitou teplotu par nebo určitou koncentraci ethanolu v destilátu. Záleží na rychlosti destilace, daném zařízením a jakosti lutru. U kvalitních destilátů se někdy střední frakce přestane jímat klesne-li obsah alkoholu na 20% objemových. Nikdy se jádro nedestiluje až do nízké koncentrace alkoholu např. 5% objemových, protože by tím silně utrpěla jakost destilátu.

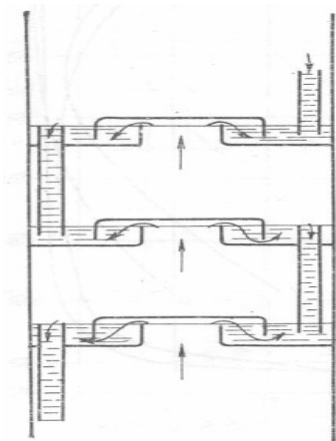
Střední podíl tzv. jádro má mít čistou, příjemnou chuť a vůni typickou pro zpracovanou surovinu. Má být aromatické bez cizích vůní a příchutí. Po promíchání jádro obsahuje průměrně 50-65% objemových ethanolu. Musí se proto pro konzumní účely ředit destilovanou vodou na požadovanou stupňovitost.

V pálenicích se nejčastěji rektifikuje opakovanou destilací. Destilát vzniklý první destilací kvasu (zvaný někdy lutr) a obsahující 20 až 30 % obj. ethanolu se znovu destiluje, zpravidla za zvýšené deflegmace. Platí, že čím má být destilát kvalitnější tím je třeba destilovat pomaleji.

Velkým pokrokem v rektifikační technice bylo zavedení destilačních kolon, které jsou v podstatě řadou vařáků postavených přímo nad sebou a uspořádaných tak, že celkové páry vycházející z vařáku opakovaně provařují na jednotlivých dnech lihovou tekutinu, čímž se obohacují těkavější složkou, tj. etanolem.

Destilační kolona je měděný válec na několik pater. Prostory mezi jednotlivými dny tvoří vlastní destilační prostory kolony. Funkčním elementem jsou u destilační kolony dna. V ovocnářských lihovarech se používají dna kloboučková, především proto, že nereagují tak citlivě na tlak páry v koloně. Páry těkající z destilačního kotle nebo níže položeného dna procházejí hrdlem dna, narážejí na klobouček, mění směr a prostupují vrstvou kapaliny udržované na dně. Vrstva kapaliny se tím provařuje a unikající páry jsou bohatší na obsah alkoholu, než byly páry provařující dno. Lihové páry předávají část svého tepla provařované kapalině, čímž částečně kondenzují a objem kapaliny na jednotlivých dnech by se zvětšoval. Proto jsou patra kolony propojena přepadovými trubkami, které umožňují, aby přebytečná kapalina z jednotlivých den mohla být převáděna na níže položené dno. Výška kapaliny na dně je pak dána výškou přečnávající přepadové trubky. Počet den v koloně

může být různý a závisí na tom, do jakého stupně mají být lihové páry opouštějící kolonu zesíleny (Obr.č.15) [25, 29, 38, 45 - 47].



Obr.č. 15: Patra destilační kolony

3.4.6 Úkapy, dokapy

Úkapy, dokapy jsou odpadní frakce získané při rektifikaci lutru. U pěstitelských pálenic jsou jímány odděleně od jádra. Jsou likvidovány po smíchání s lutrovými vodami a vypouštěny do úředně zajištěného odpadu a zde smíchány s výpalky. Kontrolní lihové měřidlo, které je úředně plombované, tak jako celé zařízení, zajišťuje registraci proteklého množství alkoholu. Z každého proteklého litru je odebrán vzorek (cca 1ml), který je ukládán do sběrné nádrže měřidla. Na základě údajů počítadla (proteklého množství a průměrné stupňovitosti alkoholu zjištěné ze vzorků ukládaných v měřidle) je vyměřena spotřební daň celním úřadem místně příslušným dané společností ve výši 143 Kč za litr absolutního alkoholu platná pro podmínky pěstitelského pálení.

3.4.7 Měření, ředění a zrání destilátu

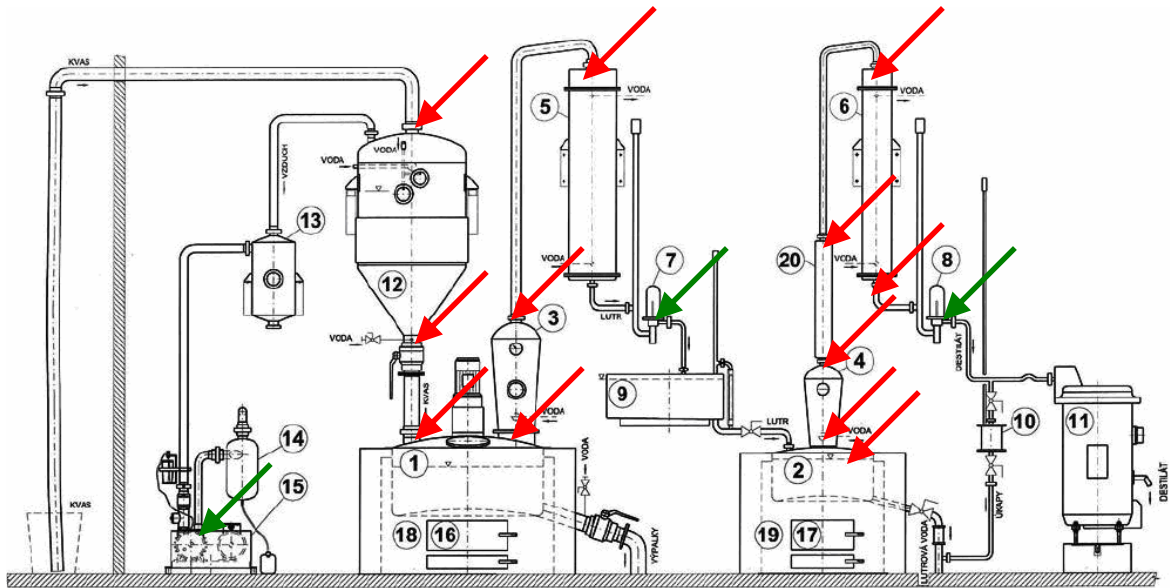
Měření se provádí lihoměrem ihned po skončení destilace. Lihoměr je opatřen stupnicí pro měření ethanolu, s teploměrem pro korekci, který je úředně cejchován na teplotu. Při měření pálenky se odečítá z lihoměru obsah ethylalkoholu spolu s teplotou a ta se použije na korekci. % alkoholu se udávají vzhledem k 20°C a tato hodnota se zjistí z lihových tabulek.

Destiláty získané rektifikací lutru nelze ještě konzumovat a musí se upravit. Nejprve se může pálenka naředit destilovanou nebo změkčenou vodou na požadovaný obsah ethylalkoholu. Málokterý zákazník fy. Juvex v.o.s. využívá možnost ředění. Popř. je ředění spočítáno orientačně přes obsah absolutního alkoholu nebo směšovací, tzv. křížovým pravidlem při zanedbání objemové kontrakce.


Destilát po ředění má být čirý, bez zákalu. Vznikne-li zákal již při ředění (buď vyloučením éterických olejů nebo organických solí odstraní se filtrací ještě před uložením do skladovacích nádob (soudky, kameninové nádoby, skleněné demižóny). Po uložení v dřevěných skladovacích nádobách se destilát vlivem barviv vyluhovaných ze dřeva zabarvuje do zlatohněda. Destilát získá zráním dobrou barvu, chuť, snižuje se obsah látek způsobujících palčivou chuť) a jeho aroma je příjemné a harmonické. Při uskladňování v kameninových nebo skleněných nádobách probíhá zrání velmi pomalu. V soudku destilát dýchá (k tvorbě aromatických látek je třeba i kyslík, který dřevem lépe prostupuje) a ze dřeva se vyluhují extraktivní látky a barviva. Ve skleněných nádobách se destilát ani po dlouhodobém skladování nezbarvuje a chuťově se mění pouze pomalu, protože sklo je prakticky indiferentní materiál. Plastové nádoby na uskladnění destilátu jsou naprosto nevhodné, protože destiláty mají koncentraci ethanolu 50% a vyšší a je zde tedy velká pravděpodobnost vymývání změkčovadel a tedy i ftalátů do destilátu.


3.4.8 Místa potenciální kontaminace ftaláty

V každém technologickém zařízení se nachází místa potenciální kontaminace ftaláty. V níže uvedeném schématu (obr.č: 16) jsou šipkami naznačeny kritická místa destilační aparatury vztahované k možné kontaminaci ftaláty. V podstatě se jedná o všechny mechanické rozebíratelné spoje, které je nutné vzhledem k prostředí a případným výrobním ztrátám dokonale utěsnit. Červené šipky naznačují místa možné kontaminace těsněním klingerit, který se používá pro utěsnění pod přírubami. Jsou to místa, kde dochází k přímému styku lihových par a těsnění. Riziko spočívá především v koncentraci lihových par a zpětného refluxu při působení na těsnění. Zelené šipky naznačují možnou kontaminaci ftaláty kapalnými roztoky – kvasy resp. ovocnými destiláty . V těchto místech dochází buď k přímému působení kvasů na technickou pryž ve vřetenových čerpadlech nebo působení vysokoprocentních par odpařovaných z ovocných destilátů ve skleněné epruvetě, která je oddělena od technologického zařízení gumovým těsněním.



- | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1- vařák surovinového kotle | 11- kontrolní objemové lihové měřidlo |
| 2- vařák rektifikačního kotle | 12- nádrž na kvas s předehevem |
| 3- sběrač par surovinového kotle | 13- bezpečnostní a odlučovací nádoba |
| 4- sběrač par rektifikačního kotle | 14- odlučovač oleje |
| 5- chladič I. | 15- vývěva |
| 6- chladič II. | 16- topeniště I. |
| 7- Epruveta s lihoměrem I. | 17- topeniště II. |
| 8- epruveta s lihoměrem II. | 18- kotlina surovinového kotle |
| 9- nádoba na lutr | 19- kotlina rektifikačního kotle |
| 10- předloha na odpouštění úkapů | 20- deflegmátor |

 těsnění klingerit

 těsnění – technická pryž, guma

Obr.č.16: Kritická místa destilační aparatury vzhledem ke kontaminaci ftaláty

4 ANALÝZA FTALÁTŮ METODAMI PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE

4.1 Teorie a principy plynové chromatografie

Plynová chromatografie je analytickou separační metodou, která při separaci plynných látek využívá rozdělení mezi dvě heterogenní fáze, stacionární a mobilní, přičemž mobilní fází je plyn. Plynovou chromatografií je možné analyzovat látky, které se při pracovní teplotě vypařují a nerozkládají se [49].

Při separaci látek se uplatňují dva děje:

- rychlost migrace molekul analyzovaných látek chromatografickou kolonou. Tato rychlost závisí na rozdělení molekul látek mezi stacionární a mobilní fází.
- děj, který souvisí s rozmýváním zón chromatografovaných látek. Toto rozmývání způsobují procesy, ve kterých je rychlost řízena difúzí.

Identifikace látek se provádí srovnáním elučnicích charakteristik složek vzorku s elučnicími charakteristikami standardů analyzovaných za stejných podmínek. Pravděpodobnost správné identifikace závisí na separační účinnosti kolony, počtu složek ve vzorku, reprodukovatelnosti měření a dostupnosti standardů [50].

Kvantitativně se vzorky po separaci vyhodnocují z plochy píku. Při kalibraci detektoru (určení citlivosti detektoru nebo odezvových faktorů) se používá metoda kalibrační křivky nebo standardního přídatku [49].

4.2 Plamenoionizační detektor (FID)

Plamenoionizační detektor (FID) je nejpoužívanějším detektorem v plynové chromatografii. Je tvořen dvěma elektrodami, na které je vloženo stejnosměrné napětí 300V a mezi nimiž hoří vodíkový plamen. Do plamene ústí výstup z chromatografické kolony. Za takových podmínek se ionozují jen látky, které obsahují vazby C-H a odezva FIDu závisí na počtu těchto tzv. efektivních uhlíků v molekule detekované látky. Heteroatomy obvykle snižují odezvu detekce [50].

4.3 Hmotnostní detektor

Hmotnostní detektor se skládá ze vstupního zařízení, kterým se dostávají látky rozdělené na koloně do iontového zdroje. Iontový zdroj ionizuje látku, která se nachází ve vakuu 10^{-3} - 10^{-5} Pa. Nejčastějším způsobem ionizace je nárazová ionizace, při které se molekula ionizuje nárazem elektronů s energií 10-70 eV. Nárazové elektrony se generují na rozžhavené katodě a potřebnou energii dostávají v elektrickém poli mezi katodou a anodou. Nárazovou ionizací se vyrazí obvykle jeden elektron a vznikne iontový radikál, který se nazývá molekulový iont. Pokud má molekulový iont nadbytek energie nastává jeho fragmentace za vzniku tzv fragmentových iontů. Tyto ionty a také iontové radikály se ve spektru projevují ostrými píky.

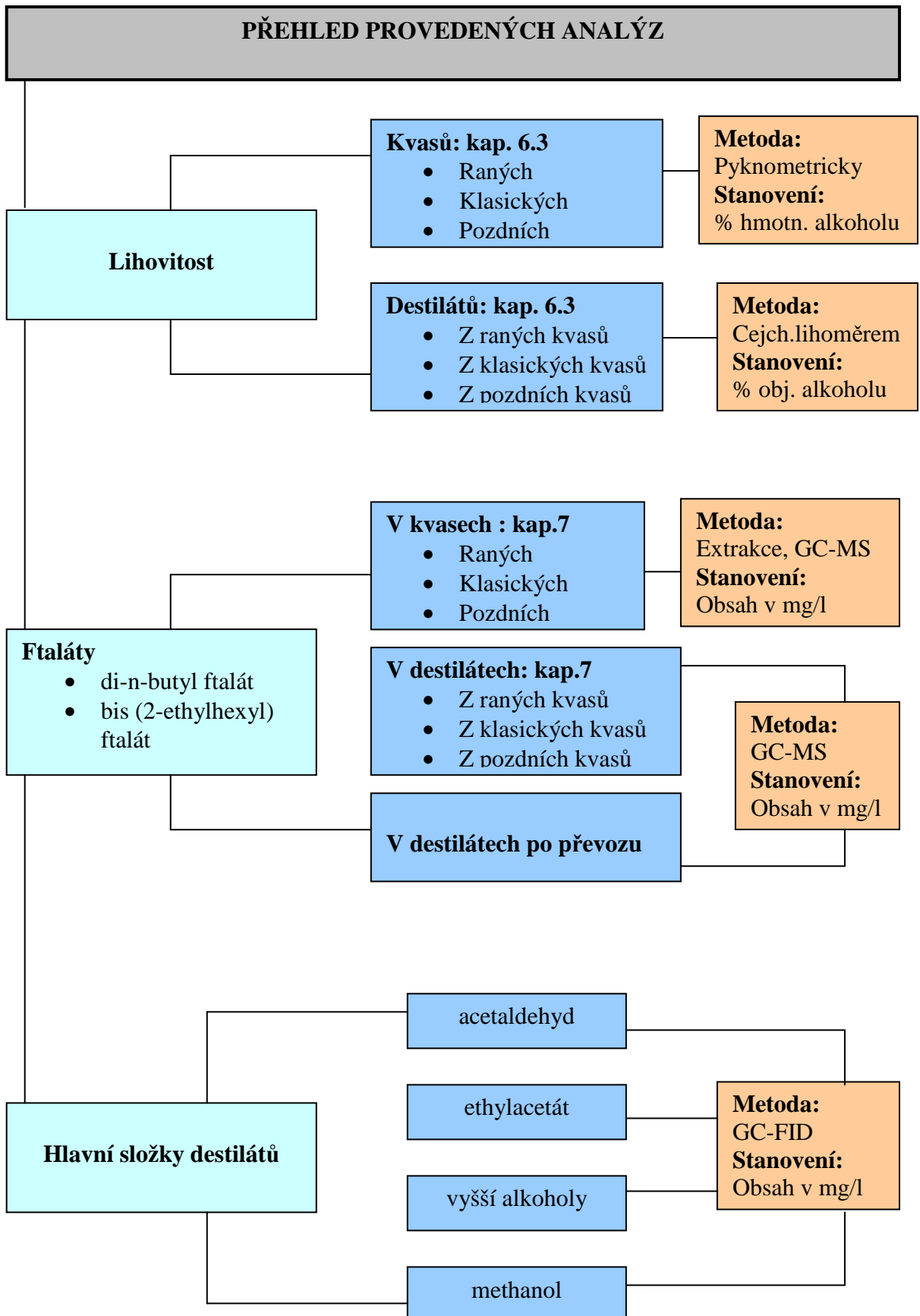
Vytvořené ionty se urychlují v elektrickém poli a ionty s různou hmotností v něm dostávají různou rychlost. Takto urychlené ionty jdou do separátoru, kde vstupují do magnetického pole. Siločáry tohoto pole jsou kolmé k toku iontů a ionty se vychýlí do kruhové dráhy s různým poloměrem zakřivení, který je dán hmotností a nábojem. Rozlišení jednotlivých iontů se v praxi dosahuje změnou indukce magnetického pole tak, aby jednotlivé frakce prošly štěrbinou. Celé spektrum se snímá plynulým měněním indukce magnetického pole. Záznam hmotnostního spektra se převádí do normované podoby a iontové proudy jednotlivých píků se vyjádří v procentech nejintenzivnějšího píku spektra, který se nazývá základní pík. V tomto normovaném spektru jsou píky nahrazeny kolmými čarami, a jejich výška udává relativní intenzitu v procentech (základní pík má intenzitu 100%) [27].

4.4 Kolony používané v plynové chromatografii.

V plynové chromatografii se používají náplňové nebo kapilární kolony. V analýzách složitějších směsí se v současné době nejvíce používají kapilární kolony. Náplní těchto kolon bývá nejčastěji kapalina zachycená na stěnách kapiláry. Kapiláry se nejčastěji zhotovují ze skla nebo nerezavějící oceli. Délka se volí podle separační účinnosti v rozsahu 10-200m, vnitřní průměr bývá v rozmezí 0,1-0,8 mm a pokrytí (film) v rozmezí 0,01-5 μm . Důležitou veličinou je separační účinnost kolony, kterou je možné charakterizovat počtem teoretických pater [50].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5 KONCEPCE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI



6 ODBĚR VZORKŮ A STANOVENÍ OBSAHU ALKOHOLU V KVASECH

6.1 Výběr kvasů, nádob a identifikace vzorků

Vzorky kvasů a destilátů byly odebírány v pěstitelské pálenici společnosti JUVEX v.o.s. Olomouc, v provozovně ve Šternberku po celé výrobní období tj. od 01.07.2009 do 31.01.2010 (Tabulka č.4).

Tabulka č.4 : Přehled výroby v jednotlivých měsících výrobní kampaně pálenice

měsíc	Červenec 2009	Srpen 2009	Září 2009	Říjen 2009	Listopad 2009	Prosinec 2009	Leden 2010
Množství vyrobeného destilátu v l.a.	943	2096	2744	4321	5615	4856	3924

Z výrobní produkce bylo vybráno ovoce a kvasy z nich, které reprezentují jednotlivé období tzn. rané kvasy – třešně, kvasy klasické – švestky a kvasy pozdní – jablka (Tabulka č.5).

Tabulka č.5 : Přehled vyrobeného destilátu z jednotlivých kvasů

Druh kvasu	třešně	jablka	mirabel - ky	meruň- ky	švestky	hrušky	višně	Ost.
Množství vyrobeného destilátu v l.a.	1821	9587	594	911	5214	4633	132	1607

Byl proveden průzkum v oblasti typů použitých nádob a byly vybrány nejvíce používané nádoby pro přípravu kvasů. Jedná se plastové nádoby o objemu 50 litrů bílé barvy nízké a vysoké a 120 litrové modré plastové nádoby – všechny vyrobeny z PE (Tabulka č.6).

Tabulka č.6 : Přehled použitých nádob

Druh nádoby	50 l. bílá nízká	50 l. bílá vysoká	120 l. modrá	60 l. modrá	30 l. kbelík	ostatní
Procentuální zastoupení	38,4	26,8	21,7	6,2	2,2	4,7

Tabulka č.7: Přehled vzorků z raných kvasů

Rané kvasy								
Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby	Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby	Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby
1	třešně	50l nízká	11	třešně	50 l vysoká	21	třešně	120 l
2	třešně	50l nízká	12	třešně	50 l vysoká	22	třešně	120 l
3	třešně	50l nízká	13	třešně	50 l vysoká	23	třešně	120 l
4	třešně	50l nízká	14	třešně	50 l vysoká	24	třešně	120 l
5	třešně	50l nízká	15	třešně	50 l vysoká	25	třešně	120 l
6	třešně	50l nízká	16	třešně	50 l vysoká	26	třešně	120 l
/	třešně	50l nízká	17	třešně	50 l vysoká	27	třešně	120 l
8	třešně	50l nízká	18	třešně	50 l vysoká	28	třešně	120 l
9	třešně	50l nízká	19	třešně	50 l vysoká	29	třešně	120 l
10	třešně	50l nízká	20	třešně	50 l vysoká	30	třešně	120 l

Tabulka č.8: Přehled vzorků z klasických kvasů

Klasické kvasy								
Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby	Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby	Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby
31	švestky	50l nízká	41	švestky	50 l vysoká	51	švestky	120 l
32	švestky	50l nízká	42	švestky	50 l vysoká	52	švestky	120 l
33	švestky	50l nízká	43	švestky	50 l vysoká	53	švestky	120 l
34	švestky	50l nízká	44	švestky	50 l vysoká	54	švestky	120 l
35	švestky	50l nízká	45	švestky	50 l vysoká	55	švestky	120 l
36	švestky	50l nízká	46	švestky	50 l vysoká	56	švestky	120 l
37	švestky	50l nízká	47	švestky	50 l vysoká	57	švestky	120 l
38	švestky	50l nízká	48	švestky	50 l vysoká	58	švestky	120 l
39	švestky	50l nízká	49	švestky	50 l vysoká	59	švestky	120 l
40	švestky	50l nízká	50	švestky	50 l vysoká	60	švestky	120 l

Tabulka č.9: Přehled vzorků z pozdních kvasů

Pozdní kvasy								
Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby	Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby	Č. vz.	Druh kvasu	Druh nádoby
61	jablka	50l nízká	71	jablka	50 l vysoká	81	jablka	120 l
62	jablka	50l nízká	72	jablka	50 l vysoká	82	jablka	120 l
63	jablka	50l nízká	73	jablka	50 l vysoká	83	jablka	120 l
64	jablka	50l nízká	74	jablka	50 l vysoká	84	jablka	120 l
65	jablka	50l nízká	75	jablka	50 l vysoká	85	jablka	120 l
66	jablka	50l nízká	76	jablka	50 l vysoká	86	jablka	120 l
6/	jablka	50l nízká	77	jablka	50 l vysoká	87	jablka	120 l
68	jablka	50l nízká	78	jablka	50 l vysoká	88	jablka	120 l
69	jablka	50l nízká	79	jablka	50 l vysoká	89	jablka	120 l
70	jablka	50l nízká	80	jablka	50 l vysoká	90	jablka	120 l

6.2 Postup odběru vzorků

Kapalné vzorky se nejprve homogenizují dokonalým promícháním a pak se odebere průměrný vzorek vzorkovacími pipetami nebo vzorkovacími trubicemi. U nehomogenních a těžko se homogenizujících materiálů se odebírají dílčí vzorky z různých míst a hloubek nádoby, z nichž se připraví po smíchání průměrný hrubý vzorek.

Vzorky kvasů byly po nalití do nalévací předlohy a po přečerpání do destilačního kotle důkladně promíchány a dílčí vzorky byly odebrány z úrovně 20 cm od hladiny kvasu, ze středu destilačního kotle a 20 cm ode dna destilačního kotle. Poté byly tyto dílčí vzorky smíchány, důkladně promíchány a byl odebrán reprezentativní vzorek do skleněných lahví, opatřených skleněnou zátkou a nezaměnitelně popsány tj. všechny vzorky byly opatřeny štítkem s popisem vzorku a nádoby.

V případě odběru ovocných destilátů byl postup obdobný. Po promíchání destilátu v předloze byly odebrány dílčí vzorky, pomocí pipety o obsahu 50ml, ze tří úrovní předlohy, důkladně promíchány a odebrán reprezentativní vzorek o objemu 100ml do skleněných nádob se skleněnou zabroušenou zátkou, popsány a označeny. U všech vzorků kvasu bylo provedeno stanovení alkoholu pyknometricky. U destilátů byly provozně změřeny lihovitosti úředně ověřeným lihoměrem s korekcí na teplotu a pomocí grafu byla provedena korekce na odchylku měření daného lihoměru. Skleněné láhve byly vybrány za účelem minimalizace kontaminace vzorků ftaláty.

6.3 Stanovení lihovitosti kvasů a destilátů

Odebraný vzorek se destiloval do 3/4 předem zváženého pyknometru na analytických vahách, doplní se destilovanou vodou po značku a po teplotaci, která byla provedena při 20 °C a trvala 30min., se zvážil. Z hmotností se vypočetla hustota destilátu. Dle tabulek pro stanovení obsahu ethanolu ve směsi ethanolu a vody podle poměrné hustoty se převedla výsledná hustota destilátu na objemové procenta alkoholu při 20 °C[52].

$$\rho = m_1 - m / m_2 - m \quad (1)$$

m hmotnost pyknometru (g)

m₁ hmotnost pyknometru se vzorkem (g)

m₂ hmotnost pyknometru s vodou (g)

Výsledky stanovení alkoholu pyknometricky jsou obsaženy v Tabulce č. 10-12 jako lihovitost kvasu a jsou zaokrouhleny na setiny procenta hmotnostních alkoholu. Destilát je uveden v obj. % alkoholu dle technických tabulek při 20°C.

Tabulka č.10: Přehled vzorků s udanou lihovitostí kvasu a destilátu z těchto kvasů – rané kvasy

Rané kvasy								
Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)	Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)	Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)
		50l bílá nízká			50l bílá vysoká			120l modrá
1	třešně	7,21/ 58,4	11	třešně	8,41/ 63,8	21	třešně	7,55/ 60,2
2	třešně	6,58/ 56,3	12	třešně	7,65/ 59,7	22	třešně	9,22/ 66,4
3	třešně	3,24/ 51,2	13	třešně	4,69/ 55,5	23	třešně	8,36/ 64,2
4	třešně	8,55/ 62,4	14	třešně	5,81/ 57,3	24	třešně	5,68/ 58,0
5	třešně	4,36/ 54,6	15	třešně	6,21/ 57,3	25	třešně	6,41/ 56,9
6	třešně	4,58/ 55,9	16	třešně	4,85/ 55,1	26	třešně	7,37/ 59,4
7	třešně	5,88/ 58,4	17	třešně	7,52/ 60,1	27	třešně	5,88/ 54,2
8	třešně	4,99/ 55,2	18	třešně	6,55/ 56,6	28	třešně	7,58/ 56,6
9	třešně	3,78/ 53,8	19	třešně	7,00/ 58,3	29	třešně	8,56/ 62,2
10	třešně	6,65/ 59,2	20	třešně	2,58/ 48,2	30	třešně	7,53/ 58,9

Tabulka č.11: Přehled vzorků s udanou lihovitostí kvasu a destilátu z těchto kvasů – klasické kvasy

Klasické kvasy								
Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)	Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)	Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)
		50l bílá nízká			50l bílá vysoká			120l modrá
31	švestky	8,45/ 58,5	41	švestky	6,89/ 57,4	51	švestky	10,2/ 65,3
32	švestky	7,77/ 56,9	42	švestky	6,87/ 58,1	52	švestky	6,84/ 54,6
33	švestky	9,54/ 66,2	43	švestky	8,79/ 62,4	53	švestky	8,77/ 61,7
34	švestky	5,69/ 54,8	44	švestky	4,35/ 52,1	54	švestky	12,1/ 66,3
35	švestky	9,95/ 65,8	45	švestky	8,25/ 63,5	55	švestky	8,84/ 59,8
36	švestky	6,89/ 56,8	46	švestky	9,62/ 64,1	56	švestky	6,47/ 56,7
37	švestky	8,54/ 61,2	47	švestky	6,81/ 57,4	57	švestky	7,99/ 58,2
38	švestky	7,52/ 58,4	48	švestky	9,52/ 62,1	58	švestky	9,01/ 60,0
39	švestky	6,47/ 56,1	49	švestky	8,22/ 60,5	59	švestky	8,33/ 60,2
40	švestky	8,21/ 59,9	50	švestky	8,03/ 59,8	60	švestky	9,99/ 65,1

Tabulka č.12: Přehled vzorků s udanou lihovitostí kvasu a destilátu z těchto kvasů – pozdní kvasy

Pozdní kvasy								
Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)	Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)	Č. vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu (% hm.) destilátu (% obj.)
		50l bílá nízká			50l bílá vysoká			120l modrá
61	jablka	7,22/ 58,4	71	jablka	5,99/ 55,6	81	jablka	8,49/ 59,4
62	jablka	6,87/ 56,1	72	jablka	6,87/ 58,3	82	jablka	7,56/ 57,1
63	jablka	9,54/ 62,4	73	jablka	9,54/ 63,3	83	jablka	8,88/ 62,8
64	jablka	8,44/ 59,9	74	jablka	8,61/ 60,5	84	jablka	9,02/ 63,3
65	jablka	2,01/ 47,8	75	jablka	5,47/ 55,1	85	jablka	9,58/ 62,8
66	jablka	8,63/ 60,1	76	jablka	8,69/ 60,8	86	jablka	7,82/ 60,0
67	jablka	8,47/ 58,6	77	jablka	7,85/ 56,7	87	jablka	6,82/ 57,6
68	jablka	9,52/ 64,1	78	jablka	6,66/ 55,2	88	jablka	8,23/ 61,5
69	jablka	5,65/ 54,2	79	jablka	7,41/ 58,9	89	jablka	7,65/ 58,4
70	jablka	7,58/ 58,7	80	jablka	8,01/ 59,9	90	jablka	7,20/ 57,9

7 ANALYTICKÉ STANOVENÍ FTALATŮ

7.1 Princip metody

Ftaláty byly z kvasů extrahovány hexanem a analyzovány metodou GC-MS s použitím dávkovacího pulzu (140 kPa převýšení tlaku, doba přetlaku 24s.) 47 ml/min proplachovací průtok , proplach trvá 4 min.) průtok kolonou je konstantní průtok 0,9 ml/min.. Ftaláty v destilátech byly analyzovány přímým nástřikem na kolonu metodou GC-MS. Jednotlivé ftaláty i ostatní složky vybraných destilátů byly identifikovány porovnáním hmotnostních spekter a retenčních časů s referenčními spektry (z knihovny spekter a z analýzy standardů) a retenčními časy referenčních látek – analytických standardů.

Touto metodou byly stanoveny:

- di-n-butyl ftalát
- bis (2-ethylhexyl) ftalát

7.2 Analytické podmínky a použité přístroje a roztoky

plynový chromatograf	: HP 6890 Series GC
injektor	: HP 7683 Series Injektor
hmotnostní detektor	: Agilent 5973 N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)
chromatografická kolona	: HP-5MS column (30mx0,25mmx0,25µm)
teplota nástřiku	: 280°C
teplota iontového zdroje	: 230°C
teplota Quadrapol	: 150 °C
teplotní program	: 50°C – 2min / 10°C za min do 300°C, 15 min výdrž
nosný plyn	: helium SIAD Bergamo Itálie , čistota: 99,998 %
nastříknuté množství vzorku	: 1µl
Primární roztok standardů	: FLUKA Praha
Vyhodnocovací program	: ChemStation Software rev. C.00.00

Obrázek č.17: Plynový chromatograf HP 6890 Series GC



7.3 Úprava a popis měření vzorku kvasů

Z reprezentativního vzorku bylo odebráno 5 ml vzorku. K tomuto množství byl přidán hexan z důvodu extrakce ftalátů ze vzorku. Hexan byl přidán v množství 2 ml. Vzorky byly vytřepány po dobu cca 5 minut a po oddělení vrstev byla brána hexanová vrstva. Po odebrání oddělené vrstvy byl přidán opět hexan v množství 2 ml, opět vytřepány a po oddělení odebrána hexanová vrstva. Poslední přídavek byl v množství 1 ml hexanu. Po vytřepání a oddělení poslední hexanové vrstvy byly všechny oddělené hexanové vrstvy smíchány a pomocí odstředivky byla důkladně oddělena vrstva kvasu a vyextrahované hexanové vrstvy. V případě zákalu byl použit ultrazvuk a odstředivka pro dokonalé oddělení vrstev. K analýze bylo bráno množství 1ml, který byl uzavřen do analytických skleněných předloh s bezftalátovým uzávěrem.

7.4 Úprava a popis měření vzorku destilátů

K analýze nebylo potřeba provádět žádné úpravy vzorku, z tohoto důvodu došlo k minimalizaci možné kontaminace ftaláty. K analýze bylo bráno množství 1ml, který byl uzavřen do analytických skleněných předloh s bezftalátovým uzávěrem. Poté byla provedena injektáž na kolonu.

8 ANALYTICKÉ STANOVENÍ HLAVNÍCH SLOŽEK DESTILÁTŮ

8.1 Princip metody

Hlavní složky destilátů byly stanoveny metodou plynové chromatografie, přímým nástřikem. Vyhodnocení koncentrací jednotlivých složek bylo provedeno metodou kalibrační křivky.

Touto metodou byly stanoveny:

- acetaldehyd
- ethylacetát
- methanol
- vyšší alkoholy

8.2 Analytické podmínky a použité přístroje a roztoky

plynový chromatograf : PU-4600

detektor : FID

kolona : DB WAX (30m x 0,25mm x 0,25um)

teplotní program : 35°C 2,5min; 10°C/min → 140°C, 5min

nosný plyn : dusík

nastříknuté množství vzorku : 1μl

standarty jednotlivých látek : od firmy Fluka [51]

Výpočet koncentrace ftalátů: $C_{FT} = C_{KAL} \cdot PA_X / PA_{ST} \cdot V_{CH} / V_{AL}$ (2)

C_{FT} - hledaná koncentrace ftalátů

C_{KAL} - koncentrace ftalátů v kalibračním roztoku

PA_X - plocha píku ftalátu v neznámém vzorku

PA_{ST} - plocha píku ftalátu v kalibračním roztoku

V_{CH} - objem chloroformové fáze

V_{AL} - objem původního vzorku

8.3 Výběr vzorků k analýze

K analýze byly vybrány náhodné vzorky v průběhu celé kampaně. Tato analýza slouží jako doplňková ke stanovení ftalátů a poskytuje průřez výskytu ostatních složek ovocných destilátů. Hlavní složkou, na kterou byl brán vyšší zřetel byl methanol pro jeho nepříznivé účinky na zdraví člověka. Tabulka č.13 poskytuje přehled odebraných vzorků, lihovitost kvasů, použité nádoby a její objem.

Tabulka č. 13: Přehled kvasů k analýze

číslo vzorku	druh ovoce	lihovost kvasu % hm.	nádoba	objem	druh plastu
1	mirabelky	7,01	bílá nádoba	50 l	PE
2	švestky	8,19	modrá nádoba	120 l	PE
3	směs ovoce	6,52	šedá nádoba	50 l	PE
4	třešně	6,88	bílá konev	50 l	PE
5	švestky	7,85	modrá nádoba	120 l	PE
6	hrušky	4,78	modrá nádoba	50 l	PE
7	ryngle	8,75	modrá nádoba	50 l	PE
8	hrušky	4,31	modrá nádoba	50 l	PE
9	meruňky	3,83	šedý barel	200 l	PE
10	jablka	8,20	zelený barel	60 l	PE
11	jablka	6,88	bílá konev	50 l	PE
12	hrušky	3,48	bílá konev	50 l	PE

9 VÝSLEDKY A DISKUSE

9.1 Stanovení obsahu ftalátů v kvasech

Výsledky stanovení obsahu ftalátů v kvasech jsou sumarizovány v tabulce č.15-17. Při mezi citlivosti 0,002 mg/l dané použitým zařízením byl dibutylftalát zjištěn u raných kvasů tj. kvasů z třešní u vzorků č. 12, 15, 19, 21, 22, 26, 29 a 30. v množství od 0,04 do 0,110 mg/l kvasu. Výskyt ethylhexylftalátu byl zjištěn ve vzorcích č. 1, 18, 21, 22, 26-30 v množstvích od 0,382 do 1,310 mg/l. U klasických kvasů tj. kvasů ze švestek byl dibutylftalát zjištěn u vzorků č. 47, 49, 53, 54 a 59 v množství od 0,01 do 0,043 mg/l kvasu. Výskyt ethylhexylftalátu byl zjištěn ve vzorcích č. 34, 38, 49, 51, 53, 54, 58 a 59 v množstvích od 0,0215 do 1,106 mg/l. U pozdních kvasů tj. kvasů z jablek byl dibutylftalát zjištěn u vzorků č. 73, 79, 80, 83, 84, 86, 88 v množství od 0,008 do 0,092 mg/l kvasu. Výskyt ethylhexylftalátu byl zjištěn ve vzorcích č. 68, 73, 79, 80, 83, 84, 86, 88 v množstvích od 0,060 do 0,723 mg/l.

Z výsledků prezentovaných v níže uvedených tabulkách je zřejmé, že ftaláty se objevují v převážné většině v nádobách z modrého plastu. Přítomnost byla prokázána v minimálním množství v nádobách z plastu bílé barvy. Na základě výsledků se lze domnívat, že ftaláty se extrahují buď z plnidla nesoucího modrou barvu, nebo z plastifikátoru použitého v modrých nádobách. Nádoby většinou pocházejí od zahraničních dodavatelů a nepodařilo se získat informace, které by uvedený názor potvrdily nebo vyvrátily a nebo jsou staršího data, kde výrobce se nepodařilo zjistit. Kontaminaci kvasů ftaláty v bílých i modrých nádobách mohlo způsobit i druhotná kontaminace ftaláty z prostředí např. studniční vodou, použitými přípravky na rozrušení ovoce atd. Tuto sekundární kontaminaci nelze v žádném případě vyloučit. Protože drobní pěstitelé používají celou řadu nejrůznějších plastových nádob, lze z naměřených výsledků předpokládat, že se ftaláty budou v kvasech více méně vyskytovat vždy.

Pro dokreslení byl proveden zkušební test na přítomnost ftalátů v alkoholovém výluhu. Úlomky z modré a bílé plastové nádoby byly po dobu 3 dnů ponořeny v 96 % alkoholu. Naměřené hodnoty ftalátů jsou uvedeny v Tabulce č.14. Měření prokázalo přítomnost ftalátů v obou nádobách, přičemž v modrém plastu je suma ftalátů více jak dvojnásobná.

Tabulka č. 14: Extrakce úlomků nádob v 96% alkoholu

		modrý plast	bílý plast
dibutylftalát	mg/kg	1,28	0,58
ethylhexylftalát	mg/kg	3,45	1,2
celkem	mg/kg	4,73	1,78

Svou roli pravděpodobně bude hrát i lihovitost kvasu, která se normálně pohybuje mezi 3–8 % v závislosti na druhu ovoce. Čím vyšší koncentrace, tím bude vyšší i výluh ftalátů. Stejná závislost bude platit i pro délku setrvání kvasů v nádobách, která se může pohybovat řádově od několika týdnů až do několika měsíců (pálí se až do dubna).

Hledat závislost mezi množstvím vyloužených ftalátů a lihovostí kvasu, délkou setrvání kvasu v plastové nádobě a druhem plastu by bylo vzhledem k malému množství vzorků a velkým rozdílům jednotlivých hodnot zavádějící. Lze jen konstatovat, že se ftaláty z plastových nádob do kvasů uvolňují.

9.1.1 Výsledky analýz raných kvasů

Tabulka č.15: Výsledky analýz raných kvasů

Rané kvasy						
č.vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu/destilátu	Plocha píku		Obsah ftalátů v mg/l	
			DnBF	BEHF	DnBF	BEHF
1	třešně	7,21/ 58,4	nedetekovány	46453	≤ 0,002	0,382
2	třešně	6,58/ 56,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
3	třešně	3,24/ 51,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
4	třešně	8,55/ 62,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
5	třešně	4,36/ 54,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
6	třešně	4,58/ 55,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
7	třešně	5,88/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
8	třešně	4,99/ 55,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
9	třešně	3,78/ 53,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
10	třešně	6,65/ 59,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
11	třešně	8,41/ 63,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
12	třešně	7,65/ 59,7	2547	nedetekovány	0,007	≤ 0,002
13	třešně	4,69/ 55,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
14	třešně	5,81/ 57,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
15	třešně	6,21/ 57,3	56287	nedetekovány	0,110	≤ 0,002
16	třešně	4,85/ 55,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
17	třešně	7,52/ 60,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
18	třešně	6,55/ 56,6	nedetekovány	46453	≤ 0,002	0,382
19	třešně	7,00/ 58,3	3042	nedetekovány	0,008	≤ 0,002
20	třešně	2,58/ 48,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
21	třešně	7,55/ 60,2	27536	86472	0,055	0,668
22	třešně	9,22/ 66,4	31143	98574	0,062	0,754
23	třešně	8,36/ 64,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
24	třešně	5,68/ 58,0	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
25	třešně	6,41/ 56,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
26	třešně	7,37/ 59,4	1257	137143	0,004	1,030
27	třešně	5,88/ 54,2	nedetekovány	65147	≤ 0,002	0,515
28	třešně	7,58/ 56,6	nedetekovány	54123	≤ 0,002	0,436
29	třešně	8,56/ 62,2	46720	176381	0,092	1,310
30	třešně	7,53/ 58,9	38451	130071	0,076	0,979

9.1.2 Výsledky analýz klasických kvasů

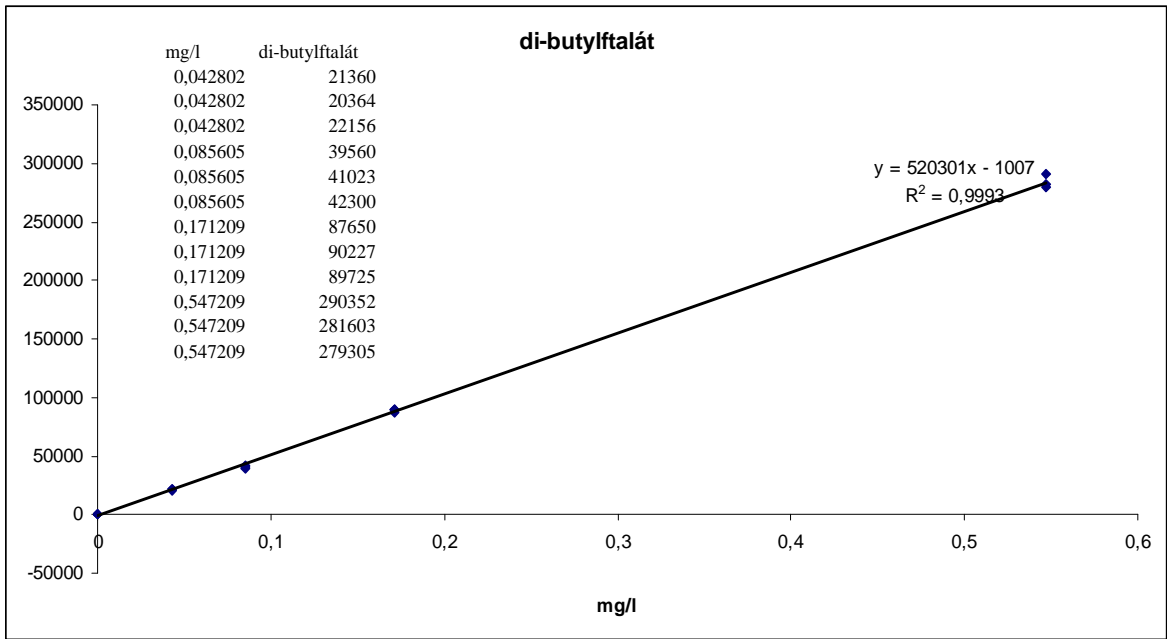
Tabulka č.16: Výsledky analýz klasických kvasů

Klasické kvasy						
č.vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu/destilátu	Plocha píku		Obsah ftalátů v mg/l	
			DnBF	BEHF	DnBF	BEHF
31	švestky	8,45/ 58,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
32	švestky	7,77/ 56,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
33	švestky	9,54/ 66,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
34	švestky	5,69/ 54,8	nedetekovány	23157	≤ 0,002	0,215
35	švestky	9,95/ 65,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
36	švestky	6,89/ 56,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
37	švestky	8,54/ 61,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
38	švestky	7,52/ 58,4	nedetekovány	36589	≤ 0,002	0,311
39	švestky	6,47/ 56,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
40	švestky	8,21/ 59,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
41	švestky	6,89/ 57,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
42	švestky	6,87/ 58,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
43	švestky	8,79/ 62,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
44	švestky	4,35/ 52,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
45	švestky	8,25/ 63,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
46	švestky	9,62/ 64,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
47	švestky	6,81/ 57,4	21453	nedetekovány	0,043	≤ 0,002
48	švestky	9,52/ 62,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
49	švestky	8,22/ 60,5	9953	147856	0,021	1,106
50	švestky	8,03/ 59,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
51	švestky	10,2/ 65,3	nedetekovány	124987	≤ 0,002	0,943
52	švestky	6,84/ 54,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
53	švestky	8,77/ 61,7	7821	130596	0,017	0,983
54	švestky	12,1/ 66,3	5864	88523	0,013	0,682
55	švestky	8,84/ 59,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
56	švestky	6,47/ 56,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
57	švestky	7,99/ 58,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
58	švestky	9,01/ 60,0	nedetekovány	59863	≤ 0,002	0,477
59	švestky	8,33/ 60,2	4001	125987	0,010	0,950
60	švestky	9,99/ 65,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002

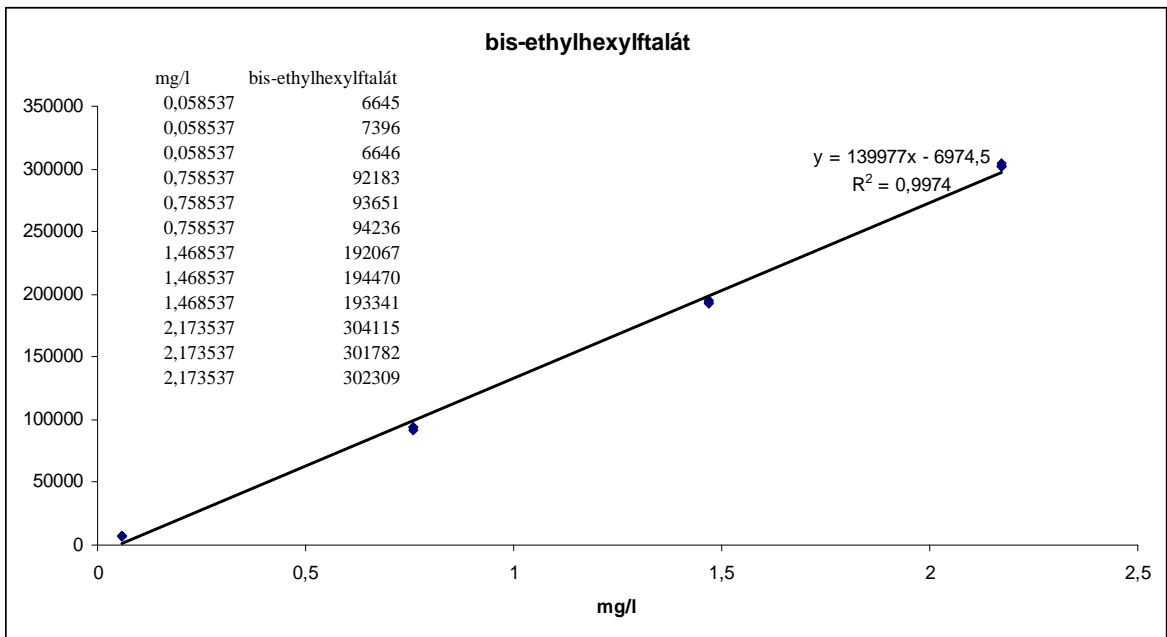
9.1.3 Výsledky analýz pozdních kvasů

Tabulka č.17: Výsledky analýz raných kvasů

Pozdní kvasy						
č.vz.	Druh kvasu	Lihovitost kvasu/destilátu	Plocha píku		Obsah ftalátů v mg/l	
			DnBF	BEHF	DnBF	BEHF
61	jablka	7,22/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
62	jablka	6,87/ 56,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
63	jablka	9,54/ 62,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
64	jablka	8,44/ 59,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
65	jablka	2,01/ 47,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
66	jablka	8,63/ 60,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
67	jablka	8,47/ 58,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
68	jablka	9,52/ 64,1	nedetekovány	2547	≤ 0,002	0,068
69	jablka	5,65/ 54,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
70	jablka	7,58/ 58,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
71	jablka	5,99/ 55,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
72	jablka	6,87/ 58,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
73	jablka	9,54/ 63,3	3042	20147	0,008	0,194
74	jablka	8,61/ 60,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
75	jablka	5,47/ 55,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
76	jablka	8,69/ 60,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
77	jablka	7,85/ 56,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
78	jablka	6,66/ 55,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
79	jablka	7,41/ 58,9	26589	1472	0,053	0,060
80	jablka	8,01/ 59,9	4587	6652	0,011	0,097
81	jablka	8,49/ 59,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
82	jablka	7,56/ 57,1	nedetekovány	7396	≤ 0,002	0,103
83	jablka	8,88/ 62,8	27536	93651	0,055	0,719
84	jablka	9,02/ 63,3	46720	74123	0,092	0,579
85	jablka	9,58/ 62,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
86	jablka	7,82/ 60,0	24596	25810	0,049	0,234
87	jablka	6,82/ 57,6	nedetekovány	6646	≤ 0,002	0,097
88	jablka	8,23/ 61,5	31143	94236	0,062	0,723
89	jablka	7,65/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
90	jablka	7,20/ 57,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002



Graf č. 3: kalibrační křivka di - butylftalátu



Graf č.4: kalibrační křivka bis ethylhexylftalátu

9.2 Výskyt ftalátů v destilátech z ovocných kvasů

Výsledky měření obsahu ftalátů v destilátech jsou sumarizovány v tabulce č.18-20. Při mezi citlivosti 0,002 mg/l dané použitým zařízením nebyl dibutylftalát zjištěn u žádného z destilátů raných kvasů tj. kvasů z třešní. Výskyt ethylhexylftalátu byl zjištěn ve vzorcích č. 1, 21, 22, 26, 27, 29 a30 v množstvích od 0,095 do 0,465 mg/l. U klasických kvasů tj. kvasů ze švestek nebyl dibutylftalát zjištěn u žádného ze vzorků. Výskyt ethylhexylftalátu byl zjištěn ve vzorcích č. 49, 51, 53, 59 v množstvích od 0,105 do 0,548 mg/l. U pozdních kvasů tj. kvasů z jablek byl dibutylftalát zjištěn u vzorků č. 83, 84 v množství od 0,009 do 0,013 mg/l destilátu. Výskyt ethylhexylftalátu byl zjištěn ve vzorcích č. 83, 84, 88 v množstvích od 0,019 do 0,097 mg/l destilátu.

Z výsledků vyplývá, že k přenosu ftalátů z kvasů v průběhu destilace dochází, ale v minimálním měřítku. Hlavními důvody proč se ftaláty do destilátu nedostanou, nebo jen v omezeném množství je pravděpodobně jejich nízká počáteční koncentrace v kvasech, dvojí destilace s odtahem úkapů a dokapů a relativně nízká teplota destilace (93–100°C při první destilaci a 80–90°C při rektifikaci). Z praktických důvodů (destilační zařízení je pod uzávěry celního úřadu) nebylo možno sledovat celkový tok ftalátů během technologického procesu, takže nelze říci, zda-li zůstávají ve výpalcích, nebo se dostávají i do odtahovaných frakcí.

Rovněž lze konstatovat, že instalovaná aparatura neobsahuje v současné době místa, ze kterých by se ftaláty vyluhovaly. Termín v současné době je použit záměrně, protože těsnící prvky typu klingerit byly podrobeny zkoušce na extrakci ftalátů alkoholem o koncentraci 96% obj. Klingerit byl po dobu 10 hod. extrahován a poté byl alkoholový roztok injektován na plynový chromatograf. Ve výluhu se objevilo **4,595 mg BEHF a 7,514 mg DnBF na 1 litr destilátu**. Tento údaj ukazuje na jasné potencionální nebezpečí sekundární kontaminace z destilačního zařízení v prvních dnech po přetěsnění aparatury.

9.2.1 Výsledky analýz destilátů z raných kvasů

Tabulka č.18: Výsledky analýz destilátů z raných kvasů

Rané kvasy - DESTILÁT						
č.vz.	Druh kvasu	Lihovitost destilátu	Plocha píku		Obsah ftalátů v mg/l	
			DnBF	BEHF	DnBF	BEHF
1	třešně	7,21/ 58,4	nedetekovány	42409	≤ 0,002	0,434
2	třešně	6,58/ 56,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
3	třešně	3,24/ 51,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
4	třešně	8,55/ 62,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
5	třešně	4,36/ 54,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
6	třešně	4,58/ 55,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
7	třešně	5,88/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
8	třešně	4,99/ 55,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
9	třešně	3,78/ 53,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
10	třešně	6,65/ 59,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
11	třešně	8,41/ 63,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
12	třešně	7,65/ 59,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
13	třešně	4,69/ 55,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
14	třešně	5,81/ 57,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
15	třešně	6,21/ 57,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
16	třešně	4,85/ 55,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
17	třešně	7,52/ 60,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
18	třešně	6,55/ 56,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
19	třešně	7,00/ 58,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
20	třešně	2,58/ 48,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
21	třešně	7,55/ 60,2	nedetekovány	23589	≤ 0,002	0,259
22	třešně	9,22/ 66,4	nedetekovány	36544	≤ 0,002	0,395
23	třešně	8,36/ 64,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
24	třešně	5,68/ 58,0	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
25	třešně	6,41/ 56,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
26	třešně	7,37/ 59,4	nedetekovány	12584	≤ 0,002	0,144
27	třešně	5,88/ 54,2	nedetekovány	7853	≤ 0,002	0,095
28	třešně	7,58/ 56,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
29	třešně	8,56/ 62,2	nedetekovány	15478	≤ 0,002	0,175
30	třešně	7,53/ 58,9	nedetekovány	43202	≤ 0,002	0,465

9.2.2 Výsledky analýz destilátů z klasických kvasů

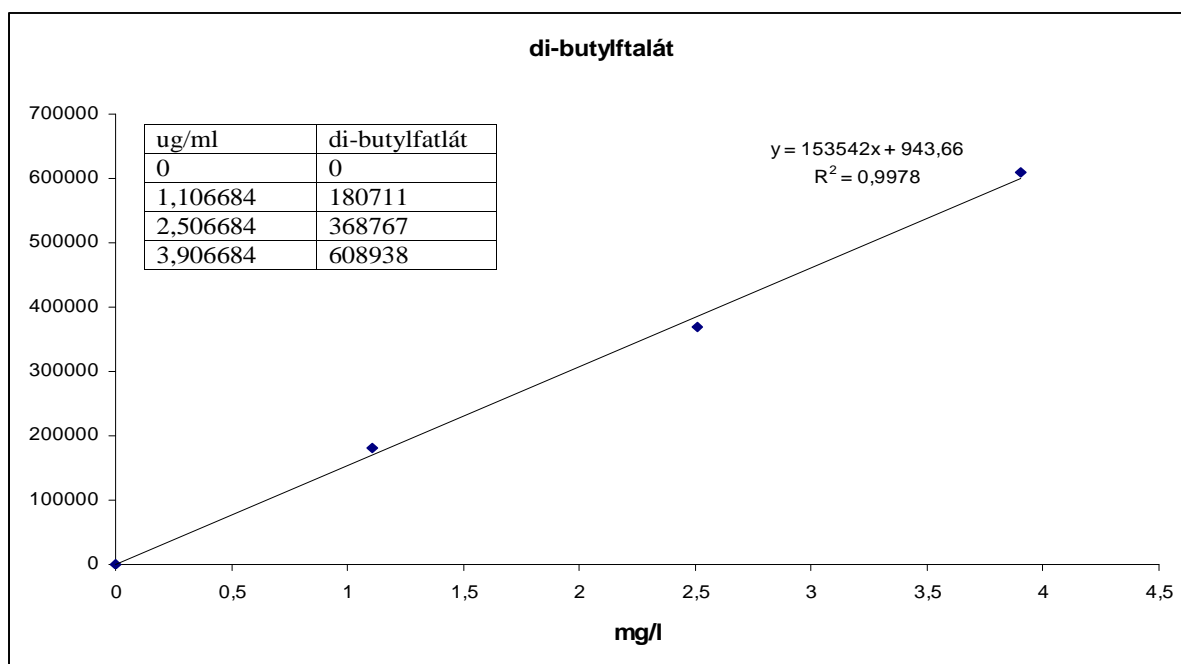
Tabulka č.19: Výsledky analýz destilátů z klasických kvasů

Klasické kvasy - DESTILÁT						
č.vz.	Druh kvasu	Lihovitost destilátu	Plocha píku		Obsah ftalátů v mg/l	
			DnBF	BEHF	DnBF	BEHF
31	švestky	8,45/ 58,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
32	švestky	7,77/ 56,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
33	švestky	9,54/ 66,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
34	švestky	5,69/ 54,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
35	švestky	9,95/ 65,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
36	švestky	6,89/ 56,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
37	švestky	8,54/ 61,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
38	švestky	7,52/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
39	švestky	6,47/ 56,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
40	švestky	8,21/ 59,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
41	švestky	6,89/ 57,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
42	švestky	6,87/ 58,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
43	švestky	8,79/ 62,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
44	švestky	4,35/ 52,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
45	švestky	8,25/ 63,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
46	švestky	9,62/ 64,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
47	švestky	6,81/ 57,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
48	švestky	9,52/ 62,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
49	švestky	8,22/ 60,5	nedetekovány	51109	≤ 0,002	0,548
50	švestky	8,03/ 59,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
51	švestky	10,2/ 65,3	nedetekovány	9962	≤ 0,002	0,117
52	švestky	6,84/ 54,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
53	švestky	8,77/ 61,7	nedetekovány	8857	≤ 0,002	0,105
54	švestky	12,1/ 66,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
55	švestky	8,84/ 59,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
56	švestky	6,47/ 56,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
57	švestky	7,99/ 58,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
58	švestky	9,01/ 60,0	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
59	švestky	8,33/ 60,2	nedetekovány	11596	≤ 0,002	0,134
60	švestky	9,99/ 65,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002

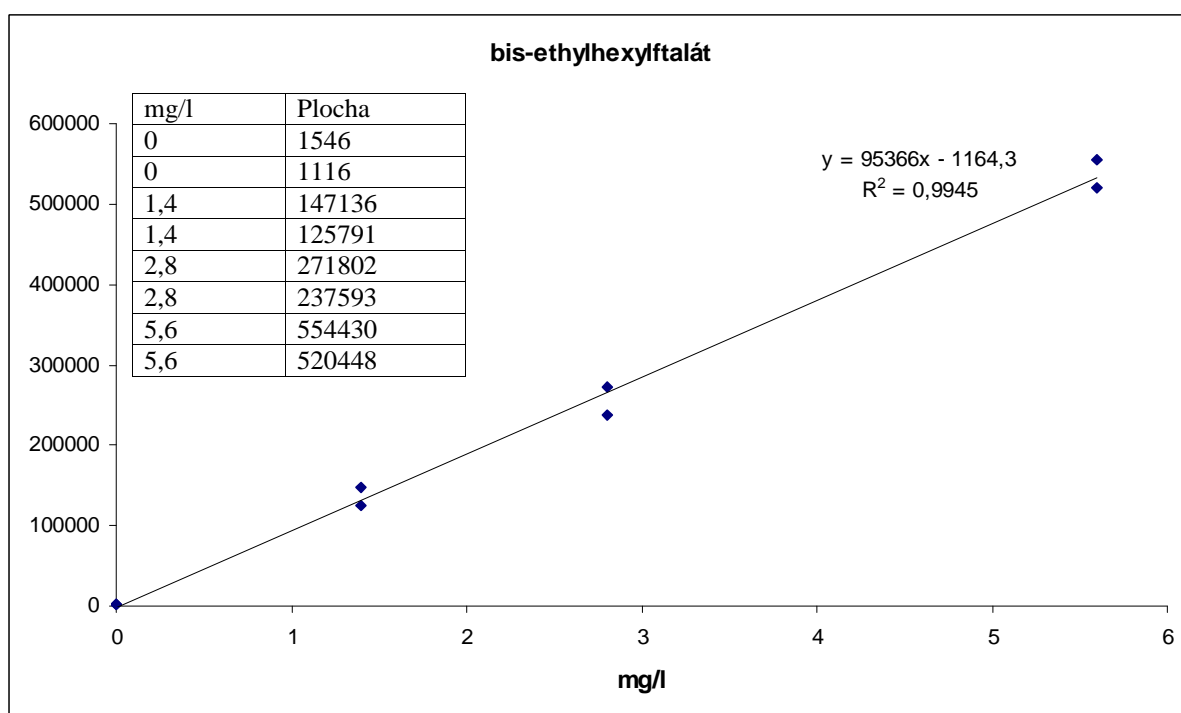
9.2.3 Výsledky analýz destilátů z pozdních kvasů

Tabulka č.20: Výsledky analýz destilátů z pozdních kvasů

Pozdní kvasy - DESTILÁT						
č.vz.	Druh kvasu	Lihovitost destilátu	Plocha píku		Obsah ftalátů v mg/l	
			DnBF	BEHF	DnBF	BEHF
61	jablka	7,22/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
62	jablka	6,87/ 56,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
63	jablka	9,54/ 62,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
64	jablka	8,44/ 59,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
65	jablka	2,01/ 47,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
66	jablka	8,63/ 60,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
67	jablka	8,47/ 58,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
68	jablka	9,52/ 64,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
69	jablka	5,65/ 54,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
70	jablka	7,58/ 58,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
71	jablka	5,99/ 55,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
72	jablka	6,87/ 58,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
73	jablka	9,54/ 63,3	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
74	jablka	8,61/ 60,5	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
75	jablka	5,47/ 55,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
76	jablka	8,69/ 60,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
77	jablka	7,85/ 56,7	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
78	jablka	6,66/ 55,2	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
79	jablka	7,41/ 58,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
80	jablka	8,01/ 59,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
81	jablka	8,49/ 59,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
82	jablka	7,56/ 57,1	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
83	jablka	8,88/ 62,8	2410	8123	0,009	0,097
84	jablka	9,02/ 63,3	3005	689	0,013	0,019
85	jablka	9,58/ 62,8	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
86	jablka	7,82/ 60,0	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
87	jablka	6,82/ 57,6	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
88	jablka	8,23/ 61,5	nedetekovány	2544	≤ 0,002	0,039
89	jablka	7,65/ 58,4	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002
90	jablka	7,20/ 57,9	nedetekovány	nedetekovány	≤ 0,002	≤ 0,002



Graf č.5: kalibrační křivka di - butylfťalátu



Graf č. 6: kalibrační křivka bis ethylhexylfťalátu

9.3 Stanovení jednotlivých složek destilátů

Výsledky stanovení jednotlivých složek destilátu jsou uvedeny v Tabulce č. 21. Obsahy metanolu se v těchto ovocných destilátech pohybují v rozmezí 6,5 – 10,3 g/la. Obecně z pohledu lihovin jde o poměrně vysoké hodnoty, ale v destilátech z pěstitelského pálení jsou přípustné, dokonce se jedná o jeden z markerů pravosti ušlechtilých destilátů. Norma stanoví maximální obsah metanolu na 15g/la. I nejvyšší naměřená hodnota má tedy z hlediska normy třetinovou rezervu. Výsledek svědčí o dostatečném odtahování úkapů.

Tabulka č.21: Výsledky analýzy jednotlivých složek destilátů

číslo vzorku	acetaldehyd mg/la	etylacetát mg/la	metanol mg/la	n-propanol mg/la	i-butanol mg/la	amylalk mg/la	etanol %
1	11	925	8510	390	1490	2050	56,5
2	7	745	6900	200	1102	1900	59,4
3	13	1105	8260	285	453	721	54,8
4	19	725	9050	315	570	1480	56,4
5	17	395	7260	259	1020	1430	60,2
6	16	991	6550	299	250	560	52,7
7	9	1312	10320	336	685	1120	59
8	12	1230	8140	350	1300	1690	55,1
9	19	1925	9080	274	300	1145	57,9
10	23	1078	8220	122	658	1690	50,8
11	15	789	9900	279	765	1759	58,1
12	14	3965	7300	280	385	805	52,6

Poměrně rozkolísané hodnoty jsou u ethylacetátu. Pohybují se v rozmezí od 0,7 – 3,9 g/l. Ethylacetát vzniká esterifikací kyseliny octové s alkoholem. I když se jedná o druhově rozdílné kvasy s různými výchozími poměry přirozených složek (cukry, kyseliny, pektiny atd.) lze říci, že destiláty s vyšším obsahem ethylacetátu (vzorek č.9 a 12) pochází z méně kvalitních kvasů, u kterých pravděpodobně došlo k pomnožení octových bakterií vlivem provzdušnění kvasu a aktivaci octových bakterií z povrchu „deky“, která má ochrannou funkci kvasu a zabraňuje pronikání kyslíku a infekce obecně do vnitra kvasící hmoty. Výťažnost takovýchto kvasů je nižší, protože kyselina octová vzniká oxidací etanolu. Senzorická kvalita destilátů je rovněž snížena.

Obsah jednotlivých alkoholů přiboudliny (vyšší alkoholy) nevykazuje větší výkyvy. Norma stanoví limit pro celkový obsah všech složek mimo methanolu a ethanolu hranici 2 g/l v přepočtu na 38 % lihovinu. Přepočet a porovnání s normou uvádí Tabulka č.22.

Tabulka č.22: Výsledky analýzy jednotlivých složek destilátů mimo methanol a ethanol

číslo vzorku	acetaldehyd mg/la	etylacetát mg/la	n-propanol mg/la	i-butanol mg/la	amylalkohol mg/la	celkový obsah složek mg/l (38%)
1	11	925	390	1490	2050	3273
2	7	745	200	1102	1900	2529
3	13	1105	285	453	721	1787
4	19	725	315	570	1480	2095
5	17	395	259	1020	1430	1970
6	16	991	299	250	560	1526
7	9	1312	336	685	1120	2230
8	12	1230	350	1300	1690	3160
9	19	1925	274	300	1145	2404
10	23	1078	122	658	1690	2671
11	15	789	279	765	1759	2359
12	14	3965	280	385	805	3937

Z hodnot je zřejmé, že dochází k překročení limitu u všech vzorků mimo č.3,5,6. Norma se vztahuje na výrobky uváděné na spotřebitelský trh, přičemž destiláty z pěstitelského pálení jsou určeny pouze pro vlastní spotřebu a obsahy vyšších alkoholů nejsou nijak zákonně omezeny. Dodržení uvedeného limitu by šlo dosáhnout odtažením většího podílu dokapů, jejichž alkoholy se na překročení podílí nejvíce. Prakticky je to ale obtížné, protože o zastavení rektifikace se rozhoduje na základě sensorického hodnocení destilátu vytékajícího za měřidlem, které uvolňuje vždy celý litr destilátu, tudíž se nejedná o kontinuální tok. V provozních podmínkách pěstitelských pálenic nelze provádět chemický rozbor a na jeho základě se rozhodnout. Navíc majitelé kvasů často žádají po obsluze pokračování destilace, aby dosáhli co největšího výtěžku, i za cenu snížené kvality svého destilátu. Lze vyvodit praktické doporučení pro destilátéra pro případ, že má podezření na zoctovatěný kvas a to prodloužit odtah úkapů. Tím se dosáhne snížení nadměrného množství ethylacetátu.

Tento problém by bylo možné řešit zavedením technologického prvku zvaného deflegmátor. Bohužel v současných destilačních zařízeních a to i v nově budovaných nejsou kotle tímto zařízením vybaveny. Klasické deflegmátory jsou jedno či dvou talířové. Jsou

umístěné nad parním dómem (v současné době má funkci deflegmátoru), ve kterých dochází k částečnému ochlazení procházejících par. Páry se tak obohacují o těkavější složku a vedou se do chladiče a tím se získává destilát o vyšší stupňovitosti. Využívání deflegmátoru umožňuje také přesnější oddělení frakcí úkapu a dokapu od jádra. Deflegmace by měla být využívána především při druhé destilaci. Směrem ke konci destilace by měla být stále intenzivnější. Intenzita ochlazování se reguluje přívodem chladící vody do deflegmátoru (řízeným ochlazováním).

9.4 Stanovení ftalátů v destilátech po převozu v transportních nádobách

Vzhledem k rozmáhajícímu se trendu převozu ovocných destilátů v plastových nádobách a tím k možné kontaminaci destilátů ftaláty z těchto nádob bylo přistoupeno ke stanovení ftalátů v destilátech po převozu do místa bydliště. Vzhledem k tomu, že spolupráce pěstitelů nebyla možná na požadované úrovni bylo přistoupeno k simulaci stavu převozu. Byl použit plastový kanystř, který byl rozstříhán a kousky tohoto kanystřu byly ponořeny do roztoku alkoholu o předem známé koncentraci. Byly použity takové rozsahy koncentrace, které se vyskytují nejběžněji jako konečná koncentrace ovocných destilátů. Výsledky extrakce, která probíhala po dobu 16 hodin v předem definovaných koncentracích uvádí Tabulka č 23.

Tabulka č.23: Výskyt ftalátů po převozu v plastových kanystřech

Vz.č.	Koncentrace V % obj.	DnBF (mg/l)	BEHF (mg/l)	Σ ftalátů (mg/l)
1	48	0,623	2,028	2,651
2	50	0,404	1,543	1,947
3	52	0,406	1,695	2,101
4	54	0,340	1,414	1,754
5	56	0,394	1,627	2,021
6	58	0,463	1,904	2,367
7	60	0,349	3,199	3,548
8	62	0,408	2,842	3,250
9	64	0,607	2,943	3,550

Z naměřených hodnot jasně vyplývá, že převoz v plastových kanystřech je silně rizikový vzhledem k možné kontaminaci ovocných destilátů ftaláty.

Veškeré vzorky vykazují nadměrné množství ftalátů, které překračují normované množství 1mg/l. I když se pěstitel vyvaruje kontaminaci ftaláty v režimu kvašení a technologické výroby ovocných destilátů, ale následně špatně zvolí transportní obal, dojde k významné kontaminaci ovocného destilátu ftaláty. Rozkolísanost obsahu ftalátů a neexistence linearit závislosti na zvyšujícím se obsahu alkoholu a obsahu ftalátů, lze přisoudit nestejnému množství použitých střepeň plastové nádoby.

9.5 Statistické zpracování a hypotézy

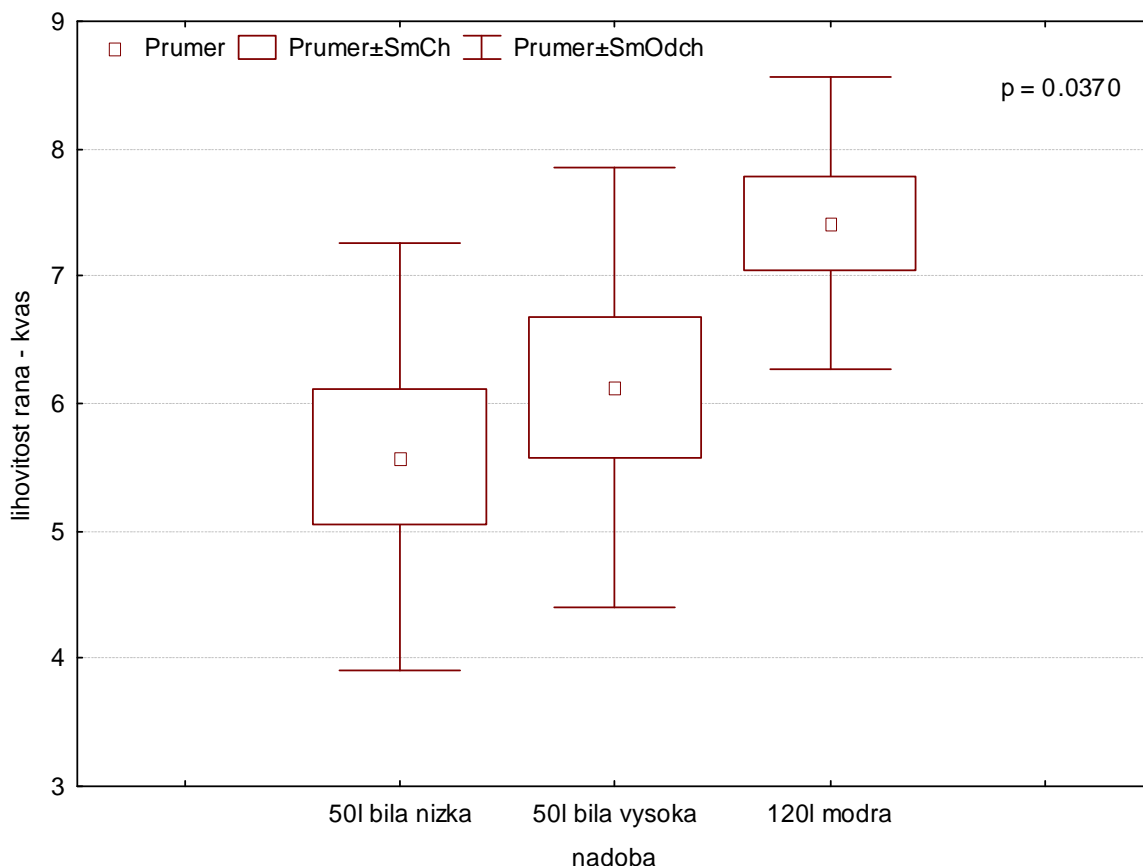
Pro výše uvedené předpoklady bylo provedeno statistické zpracování dat. Ke zpracování dat byly použity standardní metody popisné statistiky a testování hypotéz (Tabulka č. 24). Nejdříve byla otestována normalita lihovitosti kvasu a lihovitosti destilátu neboli jestli data leží na Gaussově křivce pomocí Shapiro-Wilksova testu. Protože normalitu dat nelze zamítnout ($p > 0.2$), další testování byla provedena parametrickými testy. K porovnání lihovitosti u dvou skupin byl použit dvouvýběrový t-test, k porovnání více skupin pak ANOVA (analýza rozptylu jednoduchého třídění). K porovnání kategoriálních proměnných (přítomnost ftalátů versus typ kvasu) byl použit Pearsonův χ^2 test pro kontingenční tabulky. Všechny testy byly vyhodnoceny na hladině významnosti 95%, tedy p-value menší než 0.05 byla považována za statisticky signifikátní. Tj. pokud vyjde p-value < 0.05 , zamítá se nulová hypotéza a přiklání se k hypotéze alternativní. Analýzy byly zpracovány pomocí softwaru Statistica, verze 7 volně přístupné na [www. statsoft.cz](http://www.statsoft.cz).

Tabulka č. 24: Popisná statistika lihovitosti (% hmot. – kvas, % obj. – destilát)

Proměnná-lihovitost	N - platných	průměr	medián	minimum	maximum	rozptyl	Směrodatná odchylka
Kvas raný	30	6.37	6.57	2.58	9.22	2.82	1.68
Destilát z raného kvasu	30	57.81	57.65	48.20	66.40	14.38	3.79
Kvas klasický	30	8.16	8.24	4.35	12.10	2.40	1.55
Destilát z klasického kvasu	30	60.00	59.85	52.10	66.30	13.78	3.71
Kvas pozdní	30	7.68	7.84	2.01	9.58	2.41	1.55
Destilát z pozdního kvasu	30	58.85	58.80	47.80	64.10	11.38	3.37

9.5.1 Testy lihovitosti vzhledem k typu nádoby

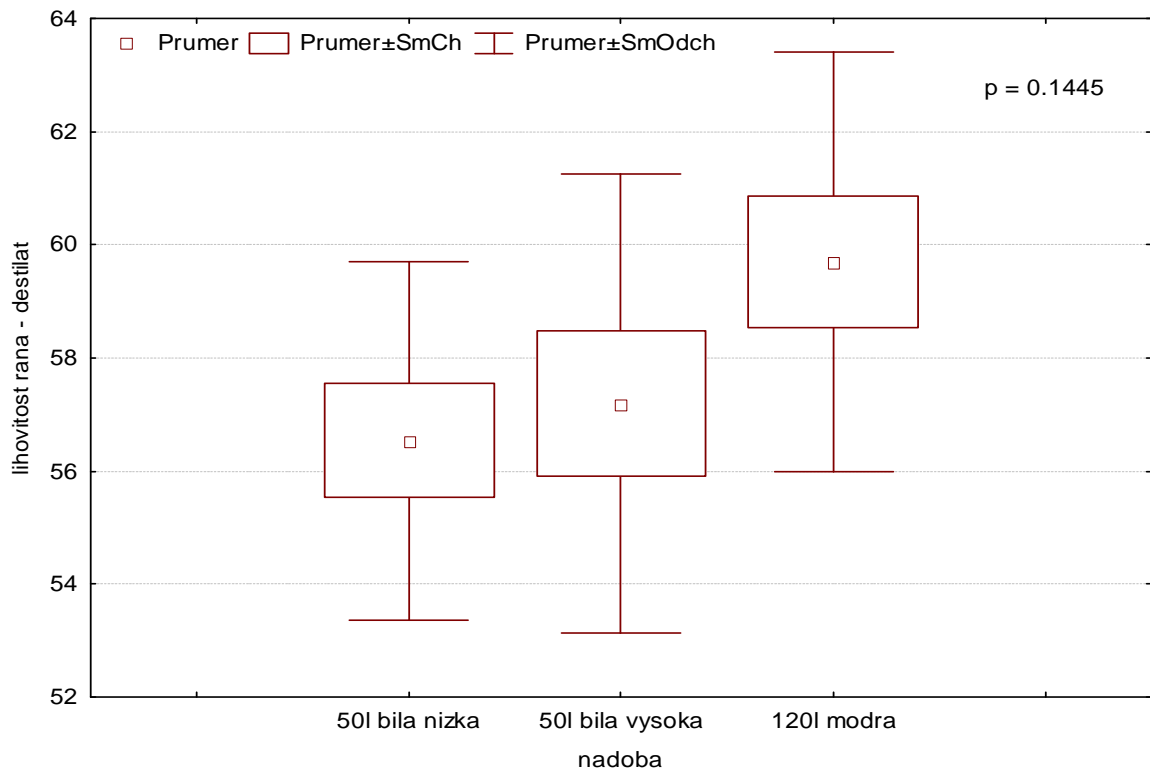
Hypotéza H₀: lihovitost raného kvasu je stejná ve všech typech nádob



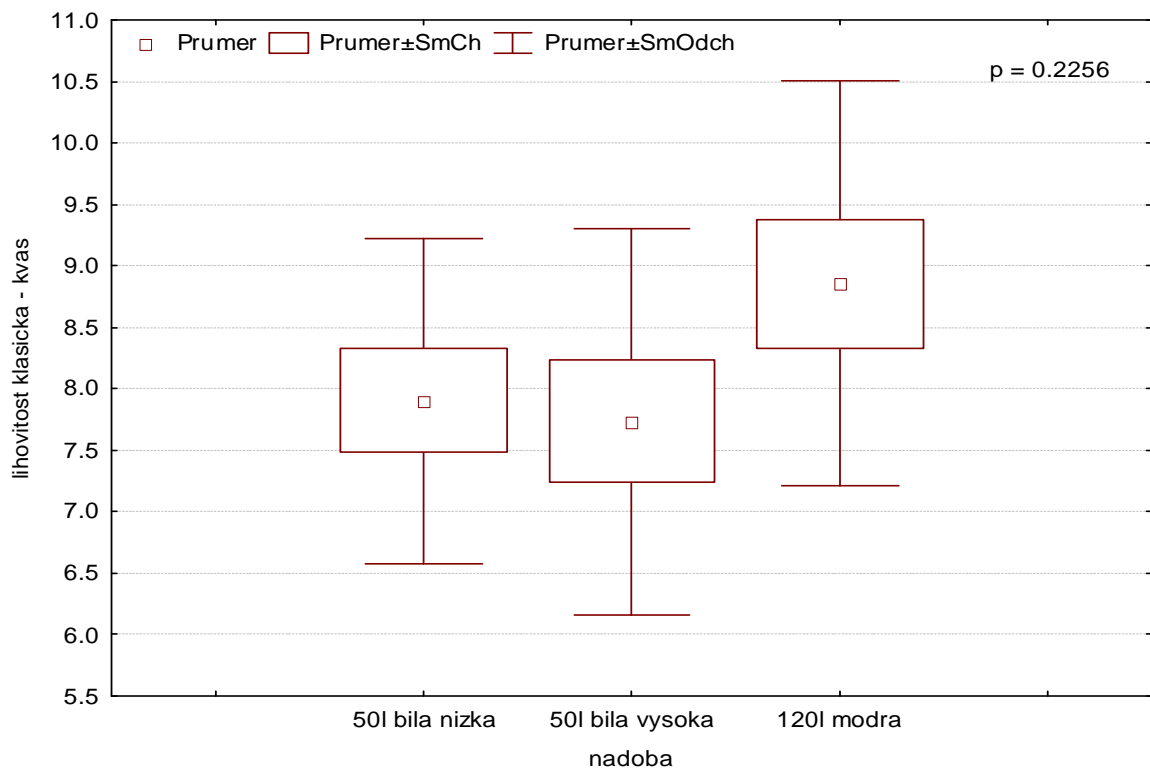
Hypotéza H₀ se **zamítá** – nádoba 120l má vyšší lihovitost než nádoby 50l. Z testů lihovitosti vyplývá, že čím větší objem nádob se použije k přípravě kvasů, tím větší lihovitost kvasu se dá očekávat. Doporučení pro pěstitele je jednoznačně využít pro přípravu kvasů co největší nádoby.

Hypotéza H₀: lihovitost raného destilátu je stejná ve všech typech nádob

Hypotéza H₀ **nelze zamítnout** ($p > 0.05$), ale na obrázku je vidět mírný “trend” u 120l nádoby. V případě destilátů nelze jednoznačně říct, že velikost nádoby ovlivňuje procentuální obsah ethanolu. V případě oddělování jednotlivých frakcí při destilaci je nutné brát v úvahu zkušenosti destilátéra v oblasti odtahů úkapů a dokapů a kvalitu kvasu. Na grafu je přesto vidět vzrůstající trend v lihovitosti destilátů v závislosti na objemu prokvašené hmoty.



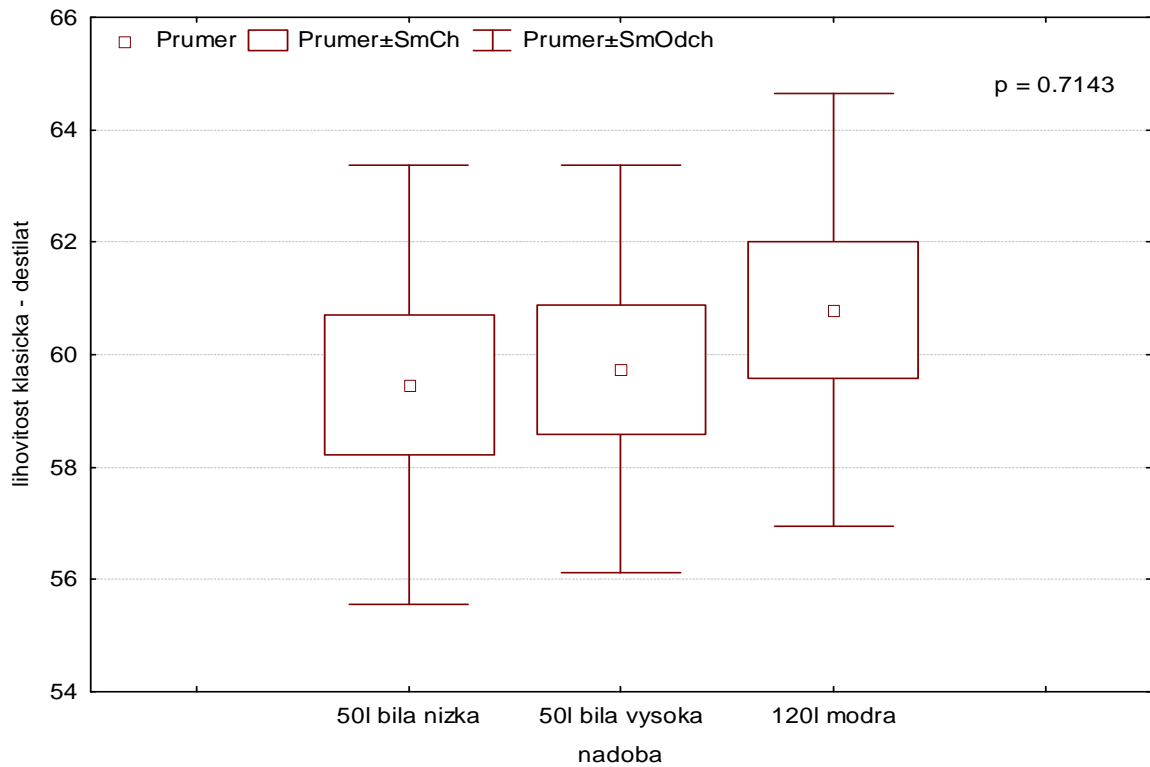
Hypotéza H0: lihovitost klasického kvasu je stejná ve všech typech nádob



Hypotéza H0 **nelze zamítnout** ($p > 0.05$). U klasických kvasů se rozdíl v lihovitosti v nádobách statisticky snižuje, ale i zde je vidět, že velikost nádoby je rozhodující faktor. V tomto případě lze konstatovat, že sběr ovoce se prodlužuje a zde se do výhody dostávají

nádoby menšího objemu z důvodu jednorázového naplnění nádoby kvasem, které je z hlediska kvašení ideální.

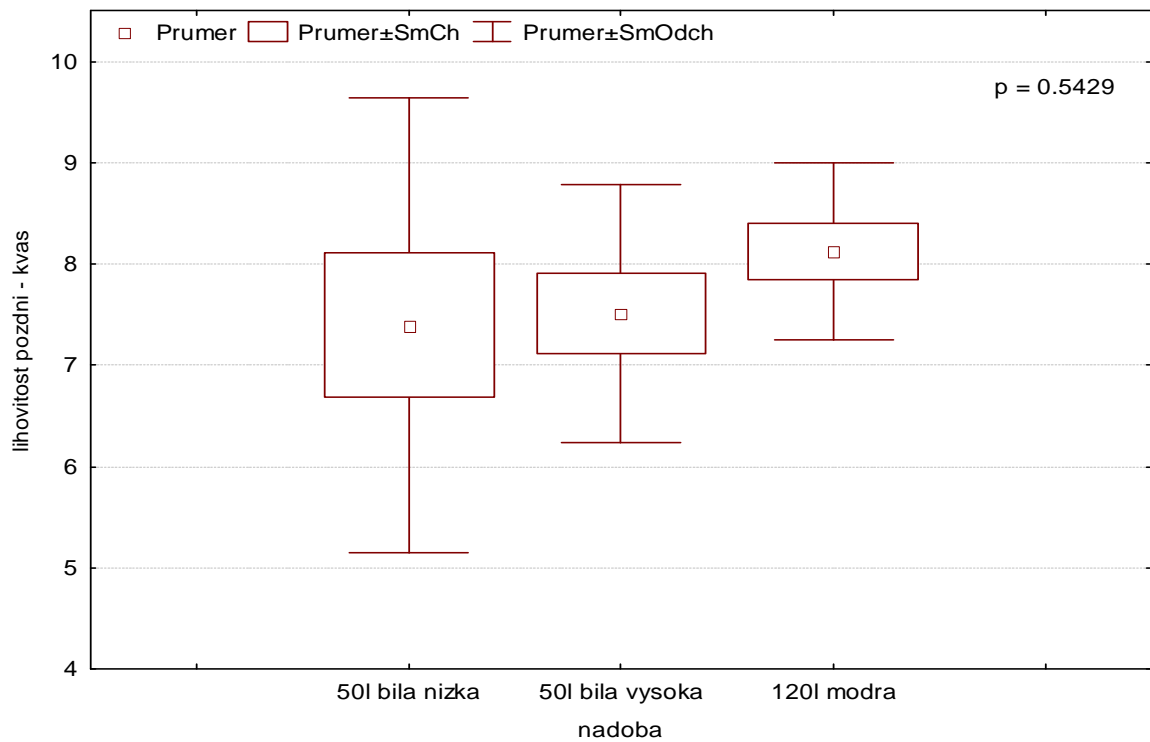
Hypotéza H₀: lihovitost klasického destilátu je stejná ve všech typech nádob



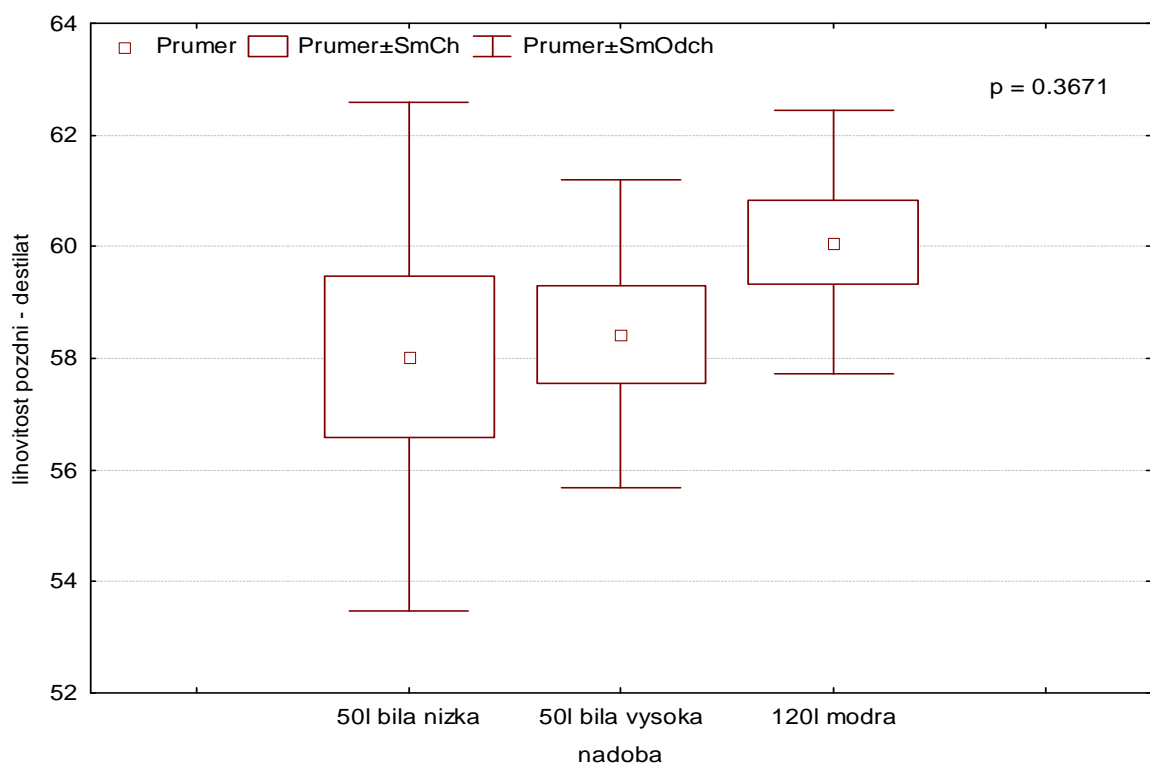
Hypotéza **H₀ nelze zamítnout** ($p > 0.05$). U statistického zpracování destilátů z klasických kvasů platí obdobně závěr jako u destilátů z raných kvasů.

Hypotéza H₀: lihovitost pozdního kvasu je stejná ve všech typech nádob

Hypotéza **H₀ nelze zamítnout** ($p > 0.05$). Vzhledem k tomu, že pozdní kvasy kvasí v podmínkách studeného kvašení, kdy hmota pomalu a celkem dokonale prokváší a náchylnost kvasů k sekundární bakteriální kontaminaci je minimální, rozdíly v různých typech nádob se stírají.



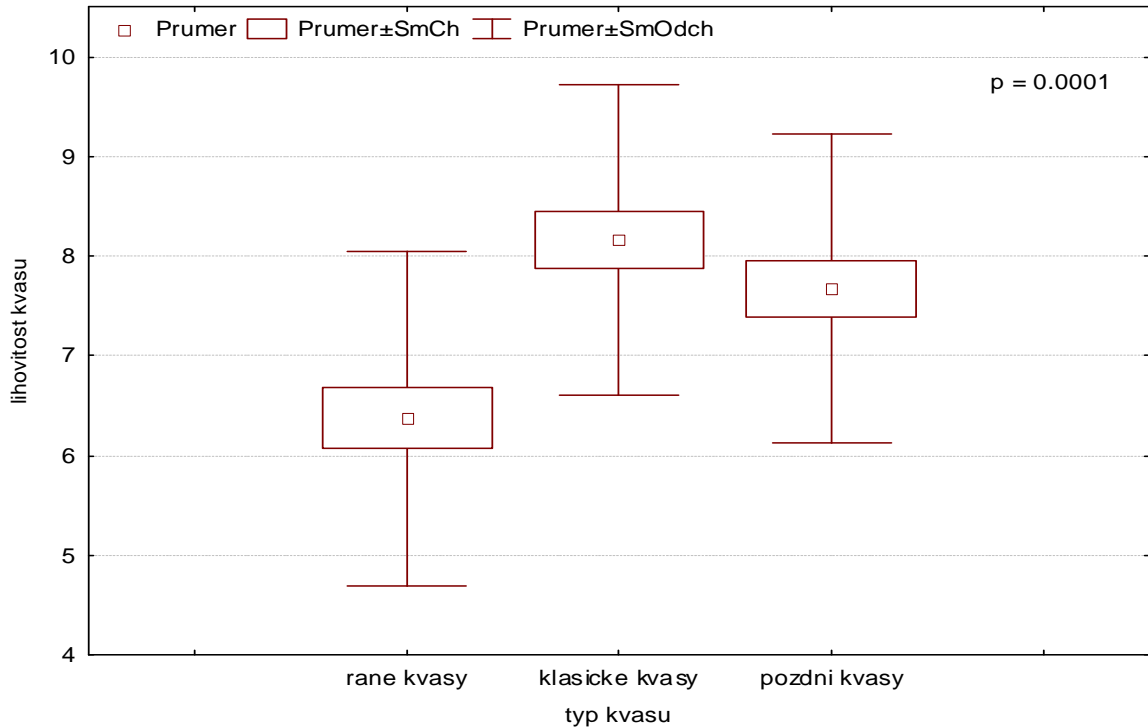
Hypotéza H_0 : lihovitost pozdního destilátu je stejná ve všech typech nádob



Hypotéza H_0 **nelze zamítnout** ($p > 0.05$) U statistického zpracování destilátů z pozdních kvasů platí obdobně závěr jako u destilátů z raných a klasických kvasů.

9.5.2 Testy lihovitosti různých kvasu (bez ohledu na typ nádoby)

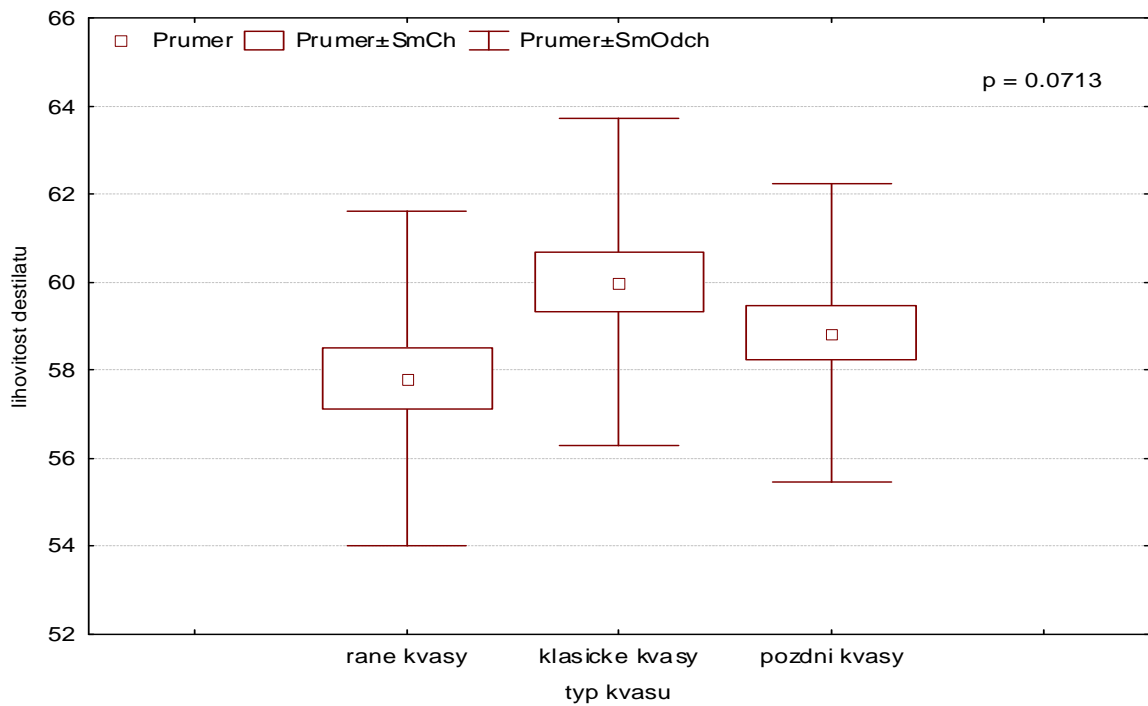
Hypotéza H₀: lihovitost kvasu je stejná při všech typech ovoce



Hypotéza H₀ se **zamítá** – rané kvasy mají významně nižší lihovitost než klasické a pozdní kvasy. Zde je vidět, že klasické kvasy zastoupené kvasy ze švestek mají nejvyšší lihovitost z důvodu ovoce, které má vysoký obsah cukru a kvašení je optimálně vedeno. U pozdních kvasů lze tento trend přisoudit delší době dokvašení, které trvá i několik měsíců při nízké teplotě na rozdíl od raných kvasů, které jsou vzhledem k teplotám kvašení náchylnější na kontaminaci sekundární mikroflórou.

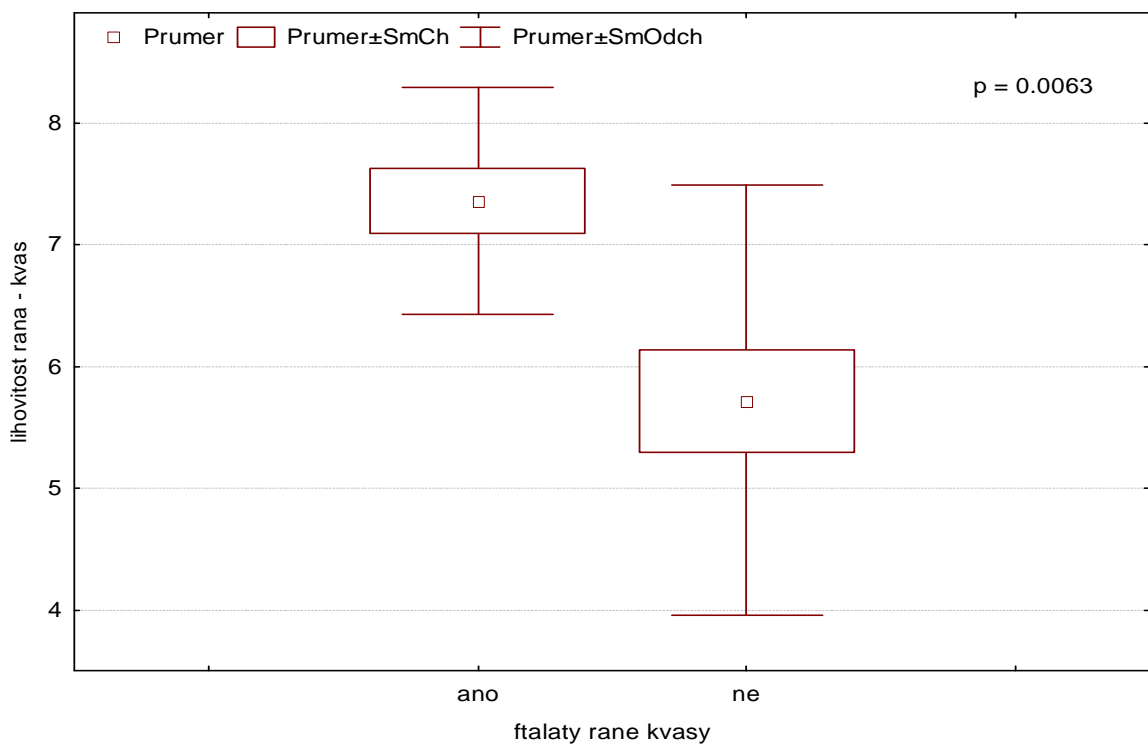
Hypotéza H₀: lihovitost destilátu je stejná při všech typech ovoce

Hypotézu H₀ **nelze zamítnout**, ale p-value je velmi blízko zamítnutí, lze tedy mluvit o tzv. trendu, tedy rané kvasy mohou mít nižší lihovitost destilátu než klasické kvasy.



9.5.3 Testy obsahu ftalátu vzhledem k lihovitosti kvasu

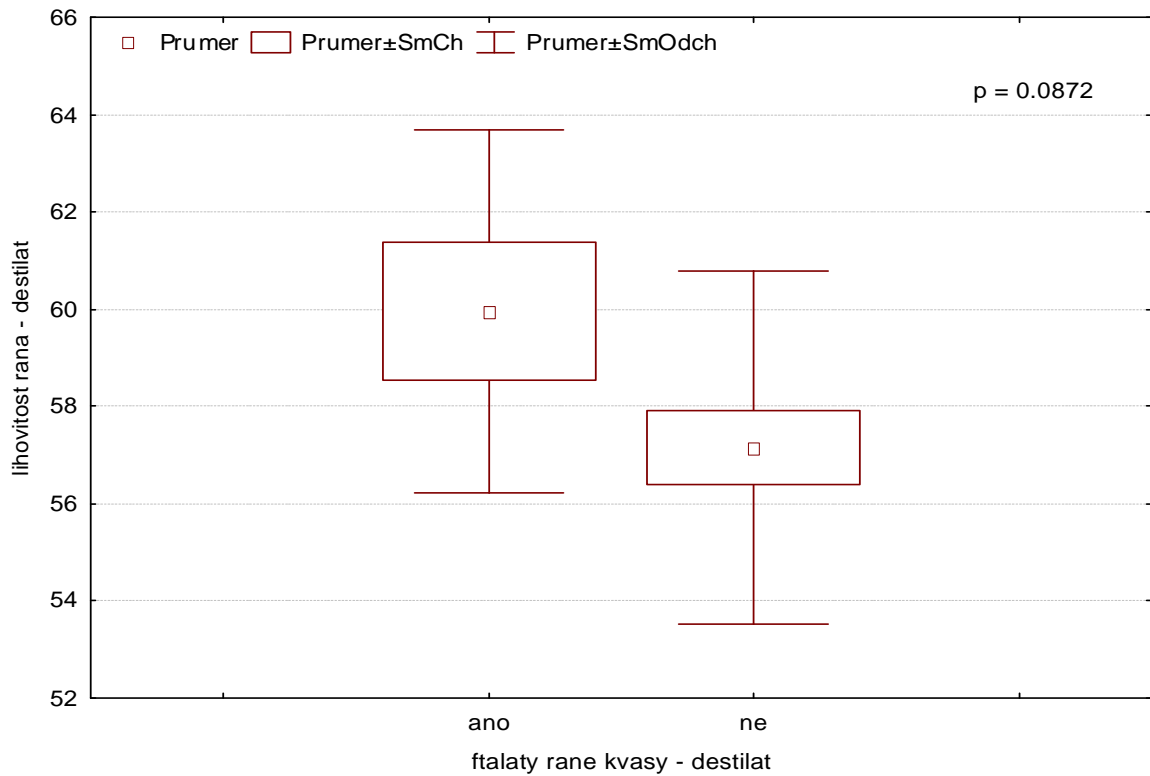
Hypotéza H₀: lihovitost raného kvasu neovlivňuje obsah ftalátů v kvasu



Hypotéza H₀ se **zamítá** – vzorky s vyšší lihovitostí častěji obsahují ftaláty

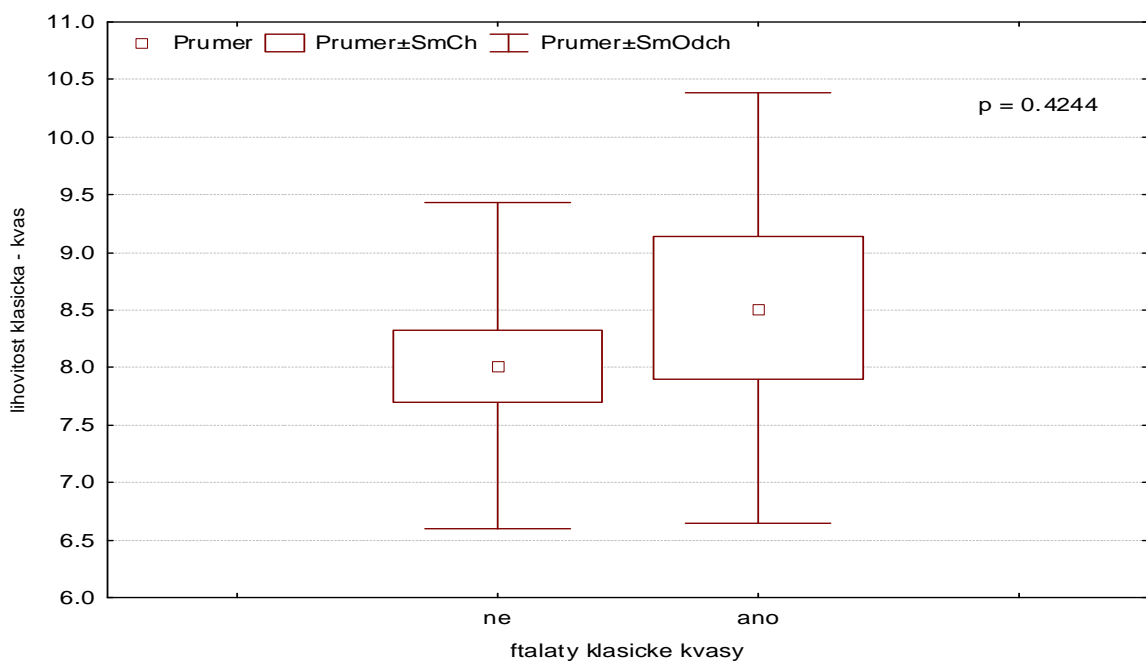
Hypotéza H0: lihovitost raného destilátu neovlivňuje obsah ftalátů v kvasu

Hypotézu H0 **nelze zamítnout**, ale je patrný trend – vzorky s vyšší lihovitostí mohou častěji obsahovat ftaláty.



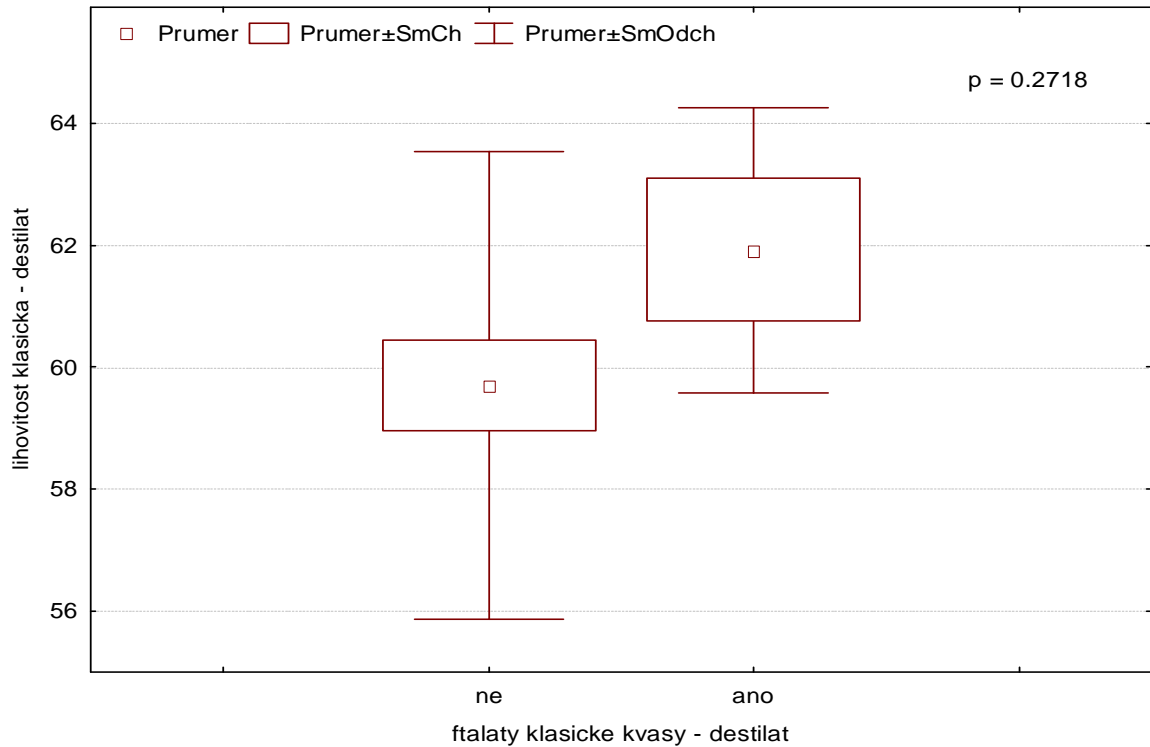
Hypotéza H0: lihovitost klasického kvasu neovlivňuje obsah ftalátů v kvasu

Hypotézu H0 **nelze zamítnout** ($p > 0.05$)



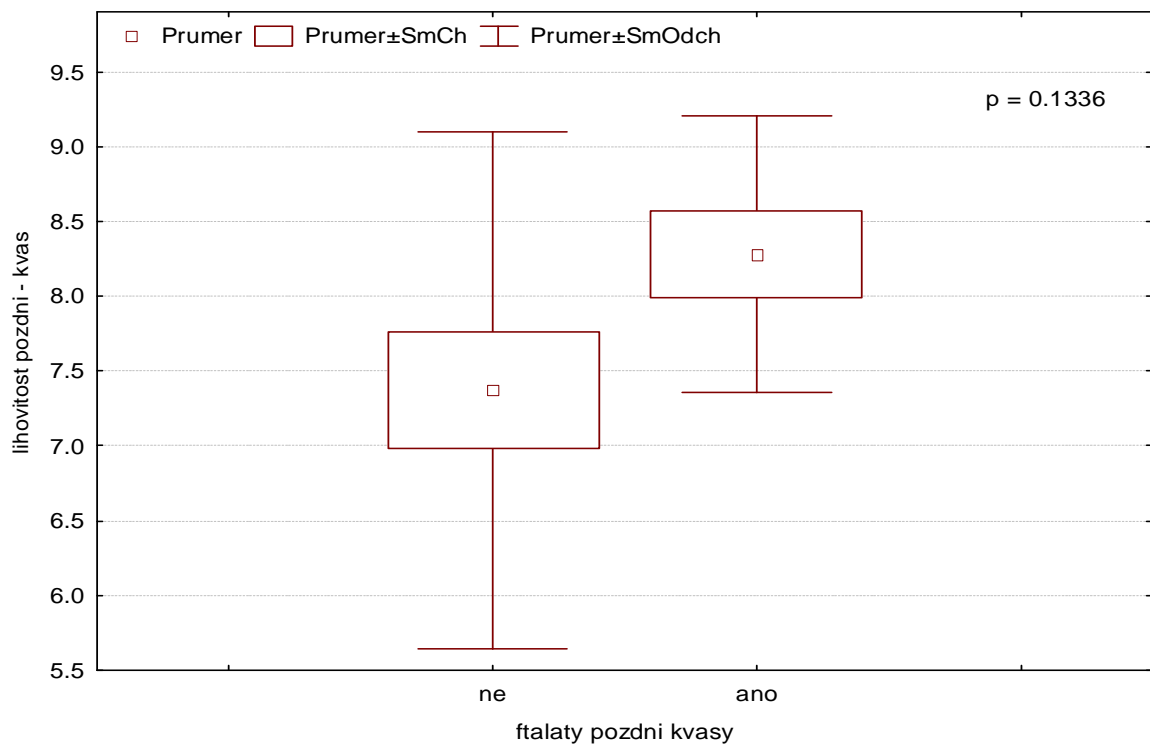
Hypotéza H0: lihovitosť klasického destilátu neovlivňuje obsah ftalátů v kvasu

Hypotézu H0 **nelze zamítnout** ($p > 0.05$)



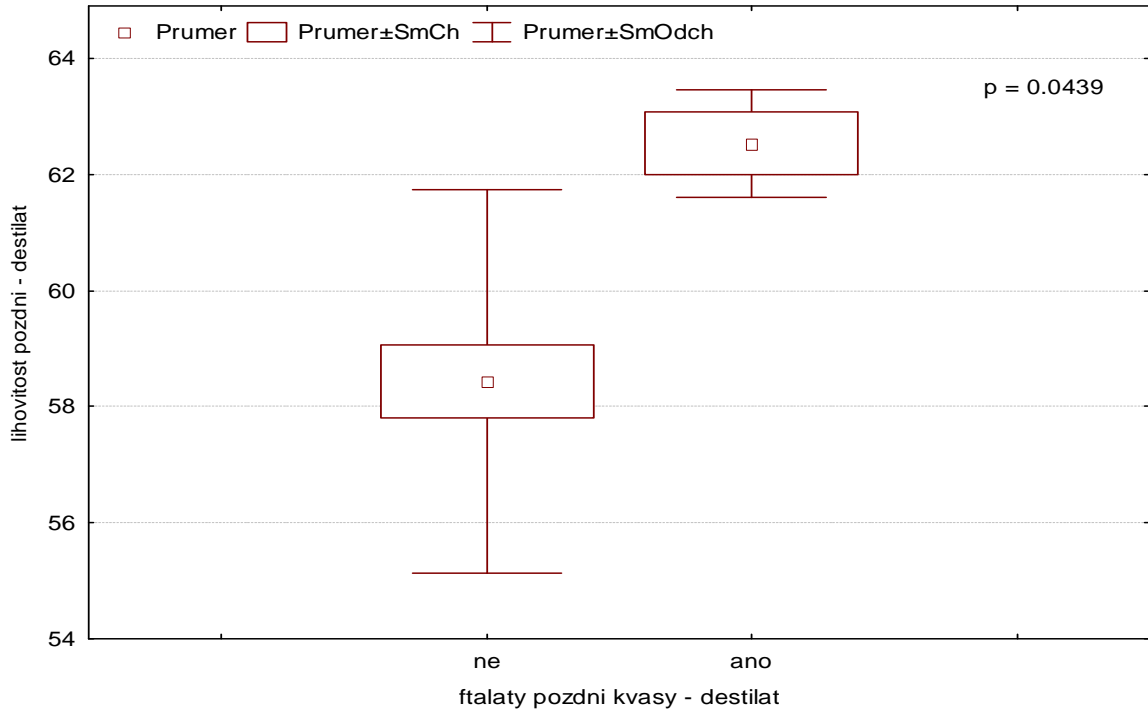
Hypotéza H0: lihovitosť pozdního kvasu neovlivňuje obsah ftalátů v kvasu

Hypotézu H0 **nelze zamítnout** ($p > 0.05$)



Hypotéza H_0 : lihovitost pozdního destilátu neovlivňuje obsah ftalátů v kvasu

Hypotéza H_0 se **zamítá** – vzorky s vyšší lihovitostí významně častěji obsahují ftaláty



9.5.4 Porovnání obsahu ftalátů mezi různými typy kvasů

H_0 : obsah ftalátů se neliší mezi jednotlivými typy kvasu

Tabulka č.25: Obsah ftalátů mezi různými druhy kvasů

Typ kvasu	Obsah ftalátů v kvasech		Řádkové součty
	ANO	NE	
Rané	12	18	30
Klasické	9	21	30
Pozdní	10	20	30
CELKEM	31	59	90

Pro kvasy: hypotéza H_0 **nelze zamítnout** ($p = 0.7086$)

H₀: obsah ftalátů se neliší mezi jednotlivými typy destilátů

Tabulka č.26: Obsah ftalátů mezi jednotlivými typy destilátů

Typ kvasu	Obsah ftalátů v kvasech		Řádkové součty
	ANO	NE	
Rané	7	23	30
Klasické	4	26	30
Pozdní	3	27	30
CELKEM	14	76	90

Pro destilaty: hypoteza H₀ **nelze zamítnout** ($p = 0.3330$)

ZÁVĚRY A DOPORUČENÍ

Práce byla zaměřena na zjištění výskytu ftalátů v kvasech z pěstitelského pálení skladovaných v plastových nádobách a na jejich případný přenos do destilátů v průběhu technologického zpracování a možné kontaminace ftaláty při převozu z pěstitelské pálenice do místa bydliště zákazníka. Dále byly sledovány jednotlivé složky destilátu u různých kvasů s cílem prověřit správnost vedení technologického procesu z hlediska zdravotní nezávadnosti. Destilace byly prováděny v pálenici Šternberk, patřící firmě Juvex v.o.s.

Výskyt ftalátů byl prokázán u třiceti vzorků kvasu z devadesáti, a u čtrnácti vzorků z destilátů z devadesáti, které se podílely na rozbořech. Většinou se jednalo o kvasy uskladněné v nádobách z modrého plastu. I když kvasy z nádob bílé barvy ftaláty vykazovaly v podstatně menším měřítku než z nádob modré barvy, lze jednoznačně tvrdit, že ftaláty se vyskytují i v těchto obalech, což potvrdil i kontrolní lihový výluh přítomnost ftalátů v plastu bílé barvy (Tabulka č.15). Lze konstatovat, že se ftaláty v kvasech uložených v plastových nádobách vyskytovat budou. Jejich množství bude pravděpodobně záviset především na druhu plastu a stáří použitého obalu. V průběhu používání obalových materiálů dochází k postupnému vymývání těchto změkčovadel, resp. nosičů barev, ať se jedná o použití na kvasný proces přípravy kvasů nebo v létě jako zásobárna vody na zahradách. Tento ukazatel nebylo možno zjistit z důvodu netransparentnosti sdělení pěstitelů vzhledem k používání nádob v letních měsících. Lze vycházet z toho, že nádoby byly vícenásobně použity pro tento účel.

Další veličinou, která ovlivňuje obsah ftalátů v kvasech je koncentrace alkoholu v kvasu, doba setrvání kvasu v nádobě a teplota kvašení a dokvašení. Přímá závislost mezi těmito hodnotami ale nalezena nebyla, ale lze dovozovat, že čím větší koncentrace alkoholu, delší působení kvasů na obalový materiál tak vzrůstající teplota mají zásadní vliv na extrakci ftalátů do prostředí.

Důležitým zjištěním je, že u sledovaných vzorků nedošlo během destilací k navýšení obsahu ftalátů do finálního výrobku, ani se neobjevily v destilátech vyrobených z kvasů bez ftalátů. To svědčí o tom, že použité výrobní zařízení neobsahuje žádné zdroje, ze kterých by se ftaláty do destilátů vymývaly, i když kontrolní výluh těsnícího materiálu ukázal alarmující nárůst extrahovaných ftalátů. Technologie destilace zamezuje, nebo výrazně omezuje možnost přenosu ftalátů z kvasů do destilátů. Výskyt ftalátů v některých vzorků destilátu lze přisoudit k tomu, že vždy dojde při destilaci ke strhávání jednotlivých

molekul ftalátů jinými látkami, které mají nižší bod varu než ftaláty. Možnou kontaminaci u destilátů při výrobním procesu lze hledat při výměně těsnících prvků jednotlivých technologických zařízeních, kde nový materiál může být kontaminován ftaláty a ty se nekontrolovaně uvolňují působením alkoholových par nebo etanolového roztoku do toku ovocných destilátů. Obecně lze tvrdit, že i když se ftaláty z plastových nádob do kvasů přenáší, jejich přechod do destilátu je výrazně potlačen.

Analýza jednotlivých složek destilátů prokázala jejich poměrně rozkolísané obsahy. Je to zcela přirozené, neboť se jedná o kvasy z různého ovoce, o různé zralosti, prokvašené za rozdílných podmínek atd., prostě kvasy drobných pěstitelů. Limitovaný obsah methanolu v množství 15 g/l a byl vždy s dostatečnou rezervou dodržen. Vysoký obsah ethylacetátu u vzorků č.9 a 12 svědčí o počínajícím znehodnocování kvasů octovým kvašením.

Senzorické posouzení kvasů nebylo předmětem práce a není proto známo, lze však doporučit, aby při podezření na zoctovatění kvasu byl prodloužen odtah úkapů. Obsah jednotlivých složek destilátů po odečtení methanolu a ethanolu, který je limitován normou pro destiláty byl překročen u většiny vzorků. Pro zlepšení kvality destilátů v tomto parametru lze doporučit prodloužení odtahů nebo instalaci deflegmátoru. Dodržování hodnot ale prakticky nelze zajistit, protože pálenice nemají k dispozici potřebné analytické zařízení.

V poslední době se rozmohlo mezi drobnými pěstiteli transportovat vyrobený ovocný destilát z pěstitelské pálenice do svého domova v transportních plastových nádobách. Je to z důvodu zamezení „nehod“ typu rozbitý demižon atd. Následné sledování transportu ovocných destilátů u pěstitelů nebylo možné z důvodu různého bydliště popř. odmítnutí poskytnutí vzorku. Proto byl tento transport nahrazen extrakcí kousků plastové transportní nádoby v destilátech o koncentracích, které se nejvíce vyskytují při výrobě ovocných destilátů. V tomto úseku „výrobního procesu“ dochází k extrémnímu výluhu ftalátů do ovocných destilátů. Destiláty u kterých byl minimalizován přenos ftalátů v průběhu celého výrobního procesu trvajících i s kvasným procesem týdny až měsíce, lze během převozu tj. několika hodin kontaminovat ftaláty několikanásobně nad udávanou normu. Proto lze jednoznačně doporučit používat k převozu indiferentní materiál jako je sklo resp. nerez nádoby.

Problém výskytu ftalátů v kvasech potažmo v destilátech a obecně v životním prostředí je velký problém. Tuto práci lze rozvinout v následné doktorské práci a přísně se orientovat na přenos ftalátů v „laboratorním prostředí“. Pokusit se vyloučit veškeré sekundární kontaminace, pracovat s jasně definovanými nádobami a to dlouhodobě. Sledovat nárůst

množství extrahovaných ftalátů na koncentraci, teplotě, délce kvašení atd. Tuto cestu je potřeba sledovat dlouhodobě za použití stejných obalových materiálů a sledovat, zda se množství ftalátů snižuje v závislosti na opakovaném použití.

LITERATURA

- [1] ROČENKA MZE ČR, *Výsledky kontroly a monitoringu cizorodých látek*, str.9-11, 1994
- [2] ROČENKA MZE ČR, *Výsledky kontroly a monitoringu cizorodých látek*, str.14, 1995
- [3] INF.BULETIN SVS ČR, ročník V., č.1, str. 235,236(1996), *Kontaminace potravních řetězců cizorodými látkami, situace v roce 1995*
- [4] ČZPI BRNO, únor 1997, *Pesticidy, kontaminanty a aditiva v potravinách, situace v ČR v roce 1996*
- [5] MARX J. L.:*Science* str. 178, 46 (1972). Citováno dle Ref. Ž. Chim. 11I535 (1973).
- [6] THE SUPELCO REPORTER, *Chromatography and Chemical Standards* 2/3, str. 11 (1983).
- [7] HITES R.A. : *J. Chromatogr.. Sci.* str.11,570 (1973).
- [8] FISHBEIN L., ALBRO P.W.: *J.Chromatogr.* str. 70, 365 (1972)
- [9] SANDERS H.O. , MAYER F.L. WALSH D.F.: *Environ Res.* str. 6, 84 (1973)
- [10] LAZAREV N.V.: *Chemické jedy v průmyslu I*, str. 174, SZN, Praha 1959
- [11] MARHOLD J. : *Přehled průmyslové toxikologie*, str. 217 , SZN Praha 1964
- [12] MELZOCH K., RYCHTERA M: *Problematika výskytu ftalátů v lihu a lihovinách*, Sborník přednášek Unie výrobců lihovin ČR ,České Budějovice , květen 1998, str. 30
- [13] COCCHIERI R.A.: *J. Food Protec.*, str. 49, 265 (1986)
- [14] CASTLE L., GILBERT J., EKLUND T.: *Food Addit. Contam.* ,str. 5,9 (1990).
- [15] GAJDŮŠKOVÁ V., JAROŠOVÁ A., ULRICH R., : *Potr. Vědy*, str. 14, 99 (1996)
- [16] JAROŠOVÁ A., et al.: *Zhodnocení výskytu esterů kys. ftalové v potravním řetězci*, sborník přednášek Cizorodé látky v poživatinách, Tatranská Štrba 1997.
- [17] RNDr DVOŘÁKOVÁ D. : *ústní sdělení*
- [18] CUHRA P., KEMPNÝ M.: *Ftaláty a těkavé aromatické sloučeniny v lihovinách*: Sborník přednášek Kontaminace potravních řetězců, Milovy 1994, str. 40
- [19] Zákon č. 110/97Sb o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů
- [20] BAUDYŠ P., KAVKA M.: *Legislativa v nápojovém průmyslu*, str.44,(1998), Kvasný průmysl, str 6,182

- [21] GAJDŮŠKOVÁ V., et al.: *Výskyt polutantů v obalech pro potraviny*: Sborník přednášek, Kontaminace potravních řetězců, Milovy 1994, str.39.
- [22] *Chemické tabulky organických sloučenin*. SNTL, 1975
- [23] POUSTKA J., HOLADOVÁ K., HAJŠLOVÁ J: *Aplikační možnosti superkritické fluidní extrakce v reziduální analýze*, Sborník přednášek, Kontaminace potravních řetězců, Milovy 1994
- [24] HOLADOVÁ K., POUSTKA J.: *Alternativní metody stanovení ftalátů v rostlinných matricích* Sborník přednášek Kontaminace potravních řetězců, Milovy 1998
- [25] GRÉGR, Vratislav., UHER, J., *Výroba lihovin.*, 2. přeprac. a dopl. vyd., SNTL Praha, 1974., 416s,
- [26] JENČ, F., *Alkohol jako lék*, Herbainfo, Praha: 1998. 253 s. ISBN 80-7207-151-3,
- [27] UHER, Jiří. *Průmyslová výroba lihovin.*, SNTL Praha, 1964. 339 s., přílohy
- [28] RYCHTERA, M., UHER, J., PÁCA, J. *Lihovarství, droždářství a vinařství II. část.*, Ediční středisko VŠCHT. Praha 1991. 225 s. ISBN 80-7080-117-4
- [29] DYR, J. - DYR, J. E., *Výroba slivovice a jiných pálenek.*, 4. dopl. vyd. Maxdorf. Praha: 1997., 219s., ISBN 80-85800-80-2
- [30] HRABĚ, J., BUŇKA, F., HOZA, I., *Technologie výroby potravin rostlinného původu*, 1. vyd., UTB ve Zlíně, Zlín: 2007, 189s., ISBN 978-80-7318-520-6
- [31] JÍLEK, Jan. *Příprava ovocných kvasů na výrobu slivovice (a ostatních pálenek)*, Dobra & Fontána, Olomouc: 1999. 208 s. : ISBN: 80-86179-28-1.
- [32] RICHTER, Miloslav., *Velký atlas odrůd ovoce a révy*. 1. vydání, TG Tisk; Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Odbor odrůdového zkušebnictví, Lanškroun: 2002. 158 s. : ISBN: 80-238-9461-7.
- [33] BLATTNÝ, Ctibor. *Konzervářské suroviny*. Vyd. 3., přeprac Praha, 1986.
- [34] DVORÁK, Antonín., *Atlas odrůd ovoce*, 1. vyd. SZN, Praha : 1978. 399s.
- [35] PELIKÁN, Miloš., *Technologie kvasného průmyslu*, 2. nezměněné vydání, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno: 2002., 129s., ISBN: 80-7157-578-X.
- [36] VONÁŠEK, František., *Látky vonné a chuťové*. Vyd. 1 SNTL, Praha, 1987. , 440s
- [37] HOLANOVÁ, Kateřina., *Estery ftalové kyseliny v potravinářských surovinách a výrobcích*, disertační práce 1996,
- [38] PISCHL, J., *Vyrábíme ušlechtilé destiláty*. 1. vyd Ivo Železný, Praha: 1997. 177 s ISBN: 80-237-3441-5.

- [39] DAVÍDEK, Jiří., *Chemie potravin*. 1 vyd. SNTL, Praha: 1983, 632s.
- [40] UHER, Jiří., *Výroba nápojů z ovoce*. Vyd. 1, SNTL, Praha: 1975, 336s.
- [41] ANGEROVÁ, J., *ABC- víno, lihoviny*., 2.upr. vyd., ALE, Praha:1991., 151s.
ISBN: 80-900793-0-X.
- [42] KOLEKTIV autorů, *Lihovarnická příručka*, vydal Agrospoj , Praha:1998, 217s.
- [43] SIGMUND, R., *Základy kontroly výroby a oběhu lihu*, ČAZ Praha, Praha: 1970, 396s.
- [44] LIHOVARY A KONZERVÁRNY, *Jednotné technologické postupy – Lihovarské výrobky a lihoviny I.díl, II.díl, ÚVÚPP*, Praha:1968,
- [45] ILČÍK, F., *Technologie konzervárenství, pro 4.ročník SPŠK*, SNTL, Praha: 1981, 288s.
- [46] GÖLLES, A. *Ušlechtilé destiláty : praktická kniha o pálení*. [přeložil Mojmir Rychtera]. Ivo Železný. Praha: 2001.109 s. ISBN 80-237-3642-6.
- [47] SCHMICKEL, Helge. *Domácí výroba lihovin* , [z německého originálu přeložil Mojmir Rychtera]. Vyd. 1. Praha : Beta, 2004. 159 s., obr. příl. : ISBN: 80-7306-144-9.
- [48] EDWARDS, G. *Záhadná molekula : mýty a skutečnosti o alkoholu*. [z anglického originálu přeložila Kateřina Bodnárová]. Nakladatelství Lidové noviny. Praha: 2004. 209 s. ISBN 80-7106-696-6.
- [49] GARAJ J. a kol. : *Analytická chémia* , SNTL alfa 1987
- [50] ZÝKA J., a kol.: *Analytická příručka* , SNTL 1979.
- [51] FIREMNÍ LITERATURA : *Analytical system Automass*, ATI- Unicam ,1991

PŘEHLED ZKRATEK

ap. a podobně

atd. a tak dále

BEHF bis - 2 - ethylhexyl ftalát

CA registrační číslo v Chemical Abstracts

ČR Česká republika

ČZPI Česká zemědělská a potravinářská inspekce

DBF dibutyl ftalát

EK ethylkarbamát

EU Evropská unie

FID plamenoionizační detektor

GC - MS plynová chromatografie - hmotnostní detektor

HEM hygienicko epidemiologická metodika

la litr alkoholu

M_R relativní molekulová hmotnost

PE polyethylen

PET polyethylentereftalát

PVC polyvinylchlorid

TDI tolerovaný denní příjem

tj. to je

tzv. tak zvané

UV ultrafialové záření

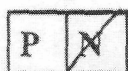
v.o.s. veřejná obchodní společnost

VŠCHT Vysoká škola chemicko technologická

3ppb $3 \cdot 10^{-9}$

PŘÍLOHY

Příloha č.I: Rozhodnutí o schválení výrobku – plastové nádoby

**Institut pro testování a certifikaci, a. s., Zlín**Číslo SZ 1224**ROZHODNUTÍ č. 08 - 96 - 0544**

ve věci schvalování výrobků podle zákona č. 30/1968 Sb., o státním zkušebnictví, ve znění zákona č. 54/1987 Sb., zákona č. 194/1988 Sb., zákona č. 479/1992 Sb. a zákona č. 20/1993 Sb.

5 Výrobek Nádoby z plastu (z polyetylenu) o objemu 15, 20, 25, 40, 50 a 60 litrů - přírodní provedení

Kód standardní klasifikace produkce 252423

6 Přihlašovatel J.P.PLAST, s.r.o., Kyjov

IČO přihlašovatele 46971696

7 Výrobce J.P.PLAST, s.r.o., Kyjov

IČO výrobce 46971696

Dne (datum vydání rozhodnutí) 960702

Uvedený typ výrobku podléhá schvalování podle ustanovení § 20 odstavec 2 písm. a), b) citovaného zákona

Státní zkušebna

s c h v a l u j e

tento typ výrobku, neboť shledala, že vyhovuje podmínkám podle ustanovení § 22 odst. 1 citovaného zákona. Platnost schválení podle ustanovení § 22 odst. 4 citovaného zákona je omezena po dobu platnosti současných předpisů (popř. pouze ustanovení předpisů), uvedených v podmínkách schválení.

Dále je omezena (datum) 990630

Výrobky tohoto typu mohou být uváděny do oběhu a ~~smí/musi~~*) být označeny schvalovací značkou č. 1 podle vyhlášky Ministerstva hospodářství č. 232/1993 Sb., kterou se mění a doplňuje vyhláška Federálního úřadu pro normalizaci a měření č. 585/1992 Sb., kterou se provádí zákon č. 30/1968 Sb., o státním zkušebnictví, ve znění pozdějších předpisů.

Odůvodnění rozhodnutí :

Rozhodnutí se vydává na základě Záv. protokolu č.j. 264/96/SCH. Výrobek splnil vlastnosti rozhodné pro schvalování podle Podmínek schvalování č.j. 11/95/PS. Vyhovuje právním předpisům ve vlastnostech rozhodných pro schválení. Doba platnosti rozhodnutí je omezena do 30.6.1999 z důvodů předpokládaných změn v podmínkách schvalování zpřesňováním metodiky stanovení vlastností a požadavků na vlastnosti rozhodné v právních a technických předpisech (harmonizace s předpisy ES).

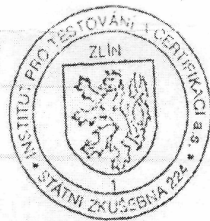
Poučení :

Proti tomuto rozhodnutí se může přihlašovatel odvolat k Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví do 15 dnů ode dne jeho doručení. Odvolání musí být řádně zdůvodněno a podáno u této státní zkušebny, nemá však odkladný účinek.

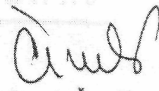
Poslední platné rozhodnutí bylo vydáno ve věci

schvalování pod číslem*)

certifikace pod číslem*)

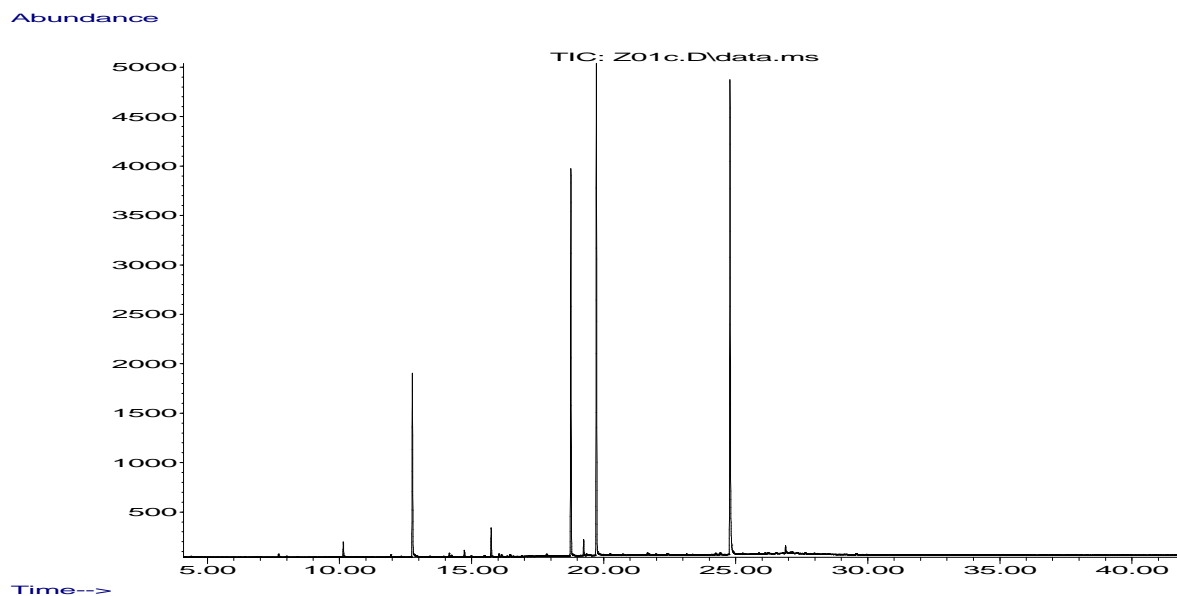


otisk pečeti státní zkušebny

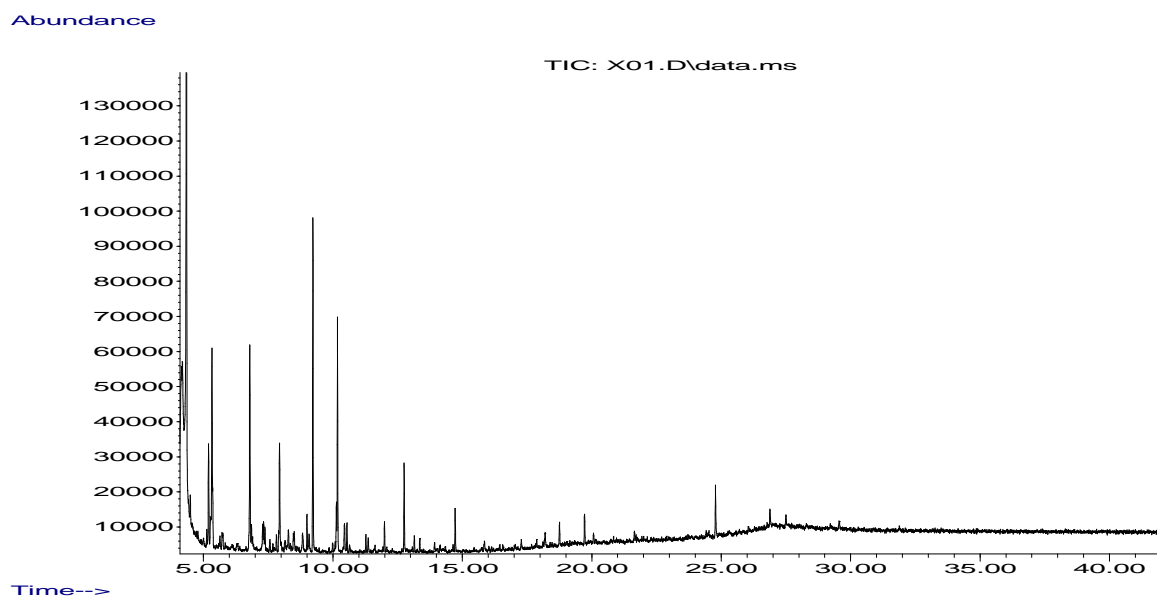

RNDr. Radomír Čevelík
generální ředitel a. s., SZ 224

*) nehodící se škrtněte

Příloha č.II: Chromatogram vzorku kvasu (extrakce hexanem) – metoda Single Ion Monitoring SIM 149 m/z

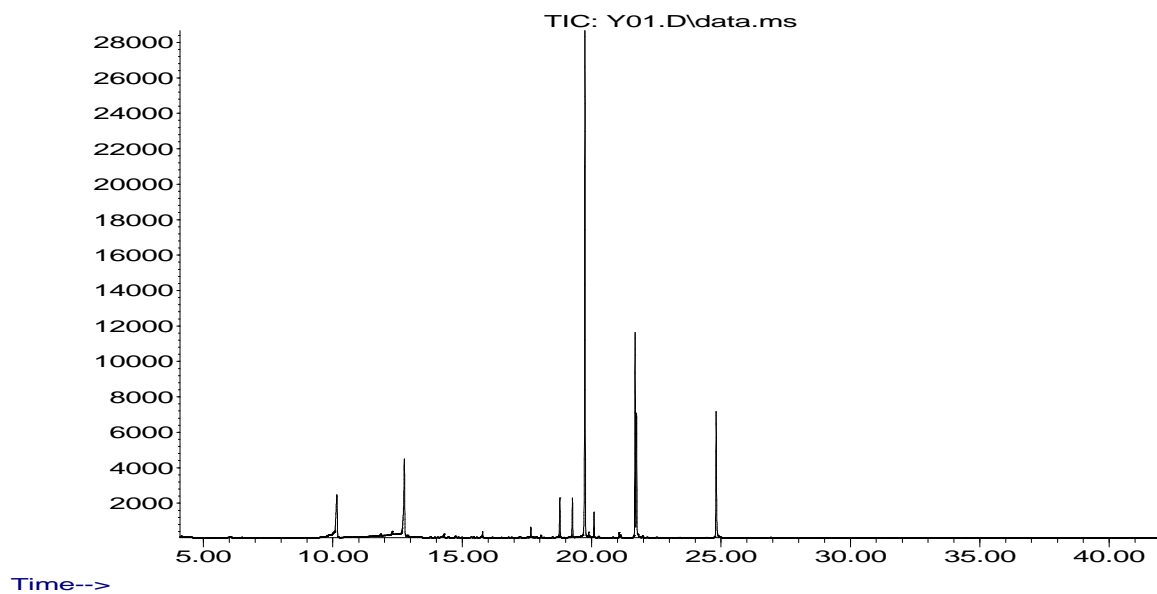


Příloha č.III : Chromatogram vzorku kvasu(extrakce hexanem) – metoda Total Ion Monitoring TIC 29-520 m/z



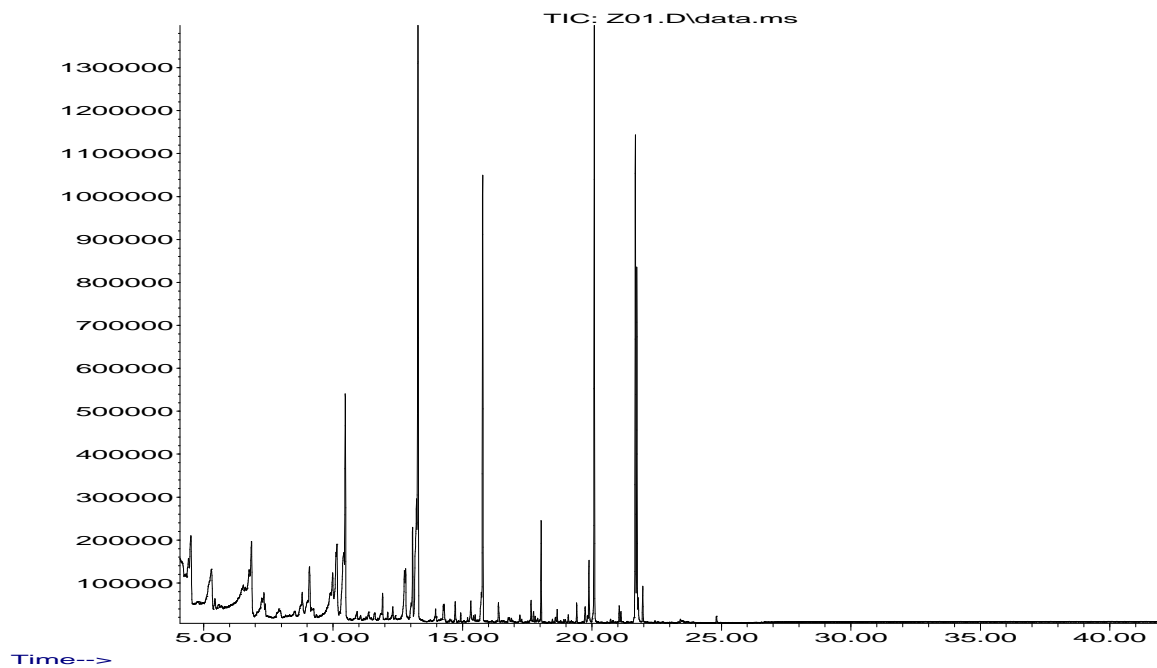
Příloha č.IV: Chromatogram vzorku destilátu– metoda Single Ion Monitoring SIM 149 m/z

Abundance



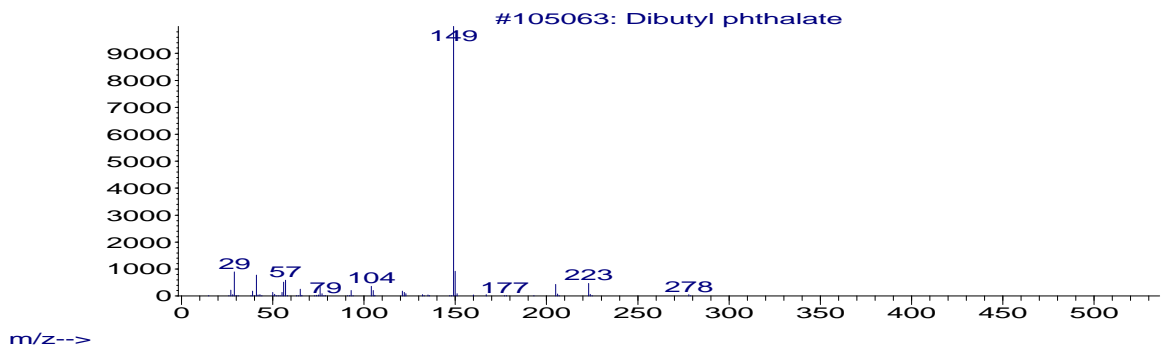
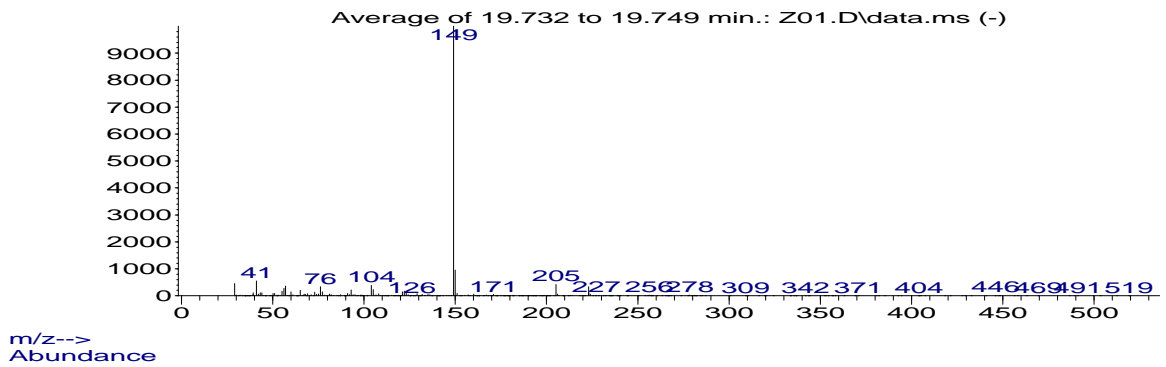
Příloha č.V:Chromatogram vzorku destilátu–metoda Total Ion Monitoring TIC 29-520 m/z

Abundance



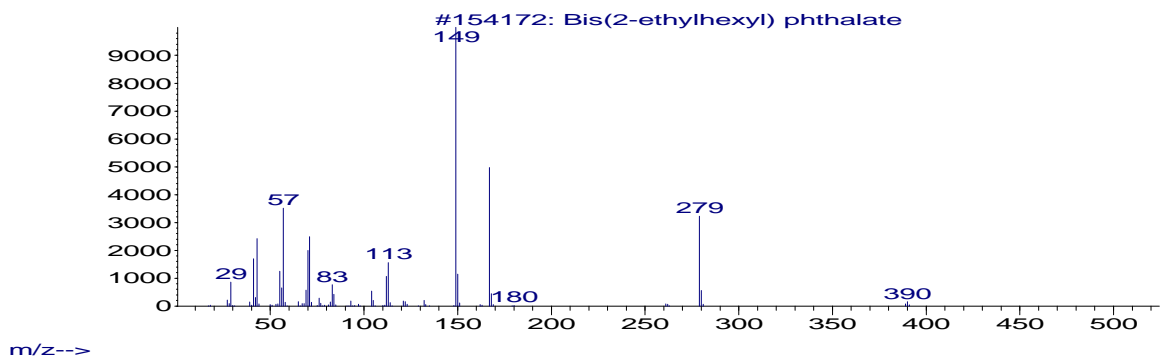
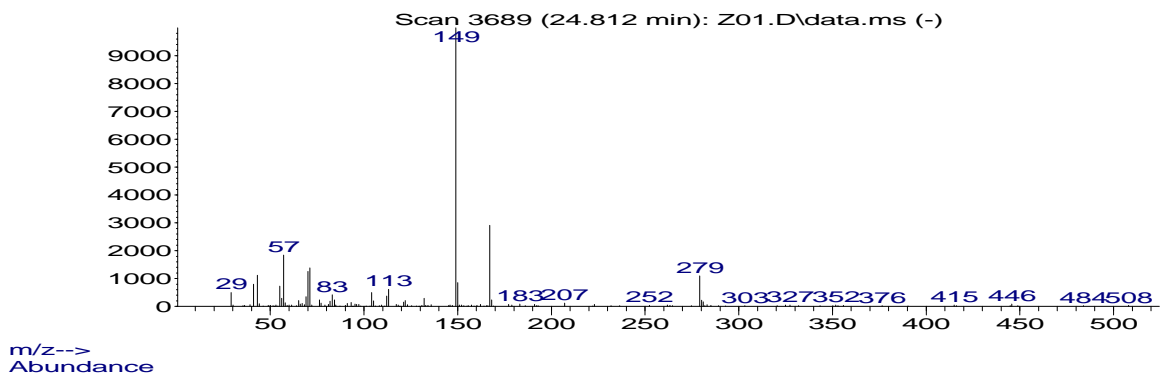
Příloha č.VI: Porovnání spekter vzorku a standartu di-butyl ftalátu.

Abundance



Příloha č.VII: Porovnání spekter vzorku a standartu bis(2-ethylhexyl)ftalátu.

Abundance



SEZNAM TABULEK

Tabulka č.1: Obecná struktura ftalátů a jejich chemické a fyzikální vlastnosti	19
Tabulka č.2: Chemické hodnoty vybraných destilátů	24
Tabulka č.3: Průměrná doba kvašení a výtěžky alkoholu ze 100 kg ovoce	31
Tabulka č.4 : Přehled výroby v jednotlivých měsících výrobní kampaně pálenice	51
Tabulka č.5 : Přehled vyrobeného destilátu z jednotlivých kvasů	51
Tabulka č.6 : Přehled použitých nádob	51
Tabulka č.7: Přehled vzorků z raných kvasů	52
Tabulka č.8: Přehled vzorků z klasických kvasů	52
Tabulka č.9: Přehled vzorků z pozdních kvasů	53
Tabulka č.10: Přehled vzorků s udanou lihovitostí kvasu a destilátu z těchto kvasů – rané kvasy	55
Tabulka č.11: Přehled vzorků s udanou lihovitostí kvasu a destilátu z těchto kvasů – klasické kvasy.....	55
Tabulka č.12: Přehled vzorků s udanou lihovitostí kvasu a destilátu z těchto kvasů – pozdní kvasy.....	56
Tabulka č.13: Přehled kvasů k analýze.....	60
Tabulka č.14: Extrakce úlomků nádob v 96% alkoholu	62
Tabulka č.15: Výsledky analýz raných kvasů.....	63
Tabulka č.16: Výsledky analýz klasických kvasů.....	64
Tabulka č.17: Výsledky analýz raných kvasů.....	65
Tabulka č.18: Výsledky analýz destilátů z raných kvasů.....	68
Tabulka č.19: Výsledky analýz destilátů z klasických kvasů.....	69
Tabulka č.20: Výsledky analýz destilátů z pozdních kvasů.....	70
Tabulka č.21: Výsledky analýzy jednotlivých složek destilátů	72
Tabulka č.22: Výsledky analýzy jednotlivých složek destilátů mimo methanol a ethanol....	73
Tabulka č.23: Výskyt ftalátů po převozu v plastových kanystrech.....	75
Tabulka č.24: Popisná statistika lihovitosti (% hmot. – kvas, % obj. – destilát)	76
Tabulka č.25: Obsah ftalátů mezi různými druhy kvasů.....	85
Tabulka č.26: Obsah ftalátů mezi jednotlivými typy destilátů.....	86

SEZNAM GRAFŮ

Graf č.1: Průměrné hodnoty ftalátů v letech 1993-1996.....	15
Graf č.2: Přehled nálezů ftalátů v lihovinách v letech 1995,1996.....	16
Graf č.3: Kalibrační křivka di – butylftalátu - kvas.....	66
Graf č.4: Kalibrační křivka bis ethylhexylftalátu - kvas.....	66
Graf č.5: Kalibrační křivka di – butylftalátu - destilát.....	71
Graf č.6: Kalibrační křivka bis ethylhexylftalátu – destilát	71

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č.1: Destilační aparatura alembik ze syrského rukopisu	21
Obr.č.2: Talířový drtič	29
Obr.č.3 : Dřevěná kvasná nádoba s kvasnou zátkou a kvasná nádoba otevřená	30
Obr.č.4: Kvasná nádoba s jalovým dnem	32
Obr.č.5: Kvasný uzávěr	32
Obr.č.6: Princip destilace	34
Obr.č.7: Nepřímý a přímý ohřev kotle	35
Obr.č.8 : Kotel s elektrickým ohřevem	36
Obr.č.9: Destilační kotel s kolonou	36
Obr.č.10: Tvary dómů	37
Obr.č.11: Napojení dóm – přestupník - chladič	37
Obr.č. 12: Princip deflegmátoru - „chladiče“	38
Obr.č.13: Typy chladičů	39
Obr.č. 14: Epruveta	39
Obr.č. 15: Patra destilační kolony	44
Obr.č.16: Kritická místa destilační aparatury vzhledem ke kontaminaci ftaláty	46
Obr.č.17: Plynový chromatograf HP 6890 Series GC	58

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č.I:	Rozhodnutí o schválení výrobku – plastové nádoby	91
Příloha č.II:	Chromatogram vzorku kvasu (extrakce hexanem) – metoda Single Ion Monitoring SIM 149 m/z	93
Příloha č.III :	Chromatogram vzorku kvasu(extrakce hexanem) – metoda Total Ion Monitoring TIC 29-520 m/z	93
Příloha č.IV:	Chromatogram vzorku destilátu– metoda Single Ion Monitoring SIM 149 m/z	94
Příloha č.V:	Chromatogram vzorku destilátu–metoda Total Ion Monitoring TIC 29-520 m/z	94
Příloha č.VI:	Porovnání spekter vzorku a standartu di-butyl ftalátu.	95
Příloha č.VII:	Porovnání spekter vzorku a standartu bis(2-ethylhexyl)ftalátu.	95