

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/47657900>

Possibilities for methanol content reduction in plum brandy

Article in *Journal of Agricultural Sciences Belgrade* · January 2005

DOI: 10.2298/JAS0501049N · Source: DOAJ

CITATIONS

21

READS

693

2 authors, including:



Vele Tešević

University of Belgrade

293 PUBLICATIONS 4,595 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



This work was supported by University of Padova, "Progetto Ateneo 2008, CPDA083904/08," [View project](#)



UNIVERSIDADE PARANAENSE - PROGRAMA E PÓS GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA APLICADA À AGRICULTURA [View project](#)

POSSIBILITIES FOR METHANOL CONTENT REDUCTION IN PLUM BRANDY

N. Nikićević¹ and V. Tešević²

Abstract: Several methods for reducing the methanol content of plum brandies were tried: possibilities for its reduced forming during fruit must alcohol fermentation, and employing effective and rational methods in order to decrease the already existing amount of methanol by applying demethanolization column. Apart from numerous valued components, plum brandy also contains some undesirable ingredients, among which methanol has a special place. It appears during hydrolysis of pectin substances under the influence of the specific pectolytic enzymes, pectin-methyl-esterase in particular. A certain amount still has to be present in natural brandies in order to maintain the authentic fruit origin.

Reduction of the existing methanol amounts by applying demethanolization column was most effective and came to 43-77% in comparison to the starting amount.

Key words: plum brandy, methanol, pectin matter, pH, alcohol fermentation, demethanolization.

I n t r o d u c t i o n

Plum brandy, as a distillate of *Prunus* crop plum fermented must, apart from the main elements – ethanol and water, contains numerous ingredients the amount of which varies within an average of 0.5–1.0 % depending on the raw material content, the way in which alcohol fermentation is carried out and the manner in which distillation is conducted. Apart from numerous valued components it contains, plum brandy can also contain some undesirable ingredients which may be harmful. This refers, first of all, to HCN, ethyl-carbamate and methanol.

¹ Ninoslav Nikićević, PhD, Assistant Professor, Faculty of Agriculture, Nemanjina 6, 11081 Belgrade-Zemun, Serbia and Montenegro

² Vele Tešević, PhD, Assistant Professor, Faculty of Chemistry, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro

Methanol is a regular ingredient in all natural fruit brandies and its content is directly correlated to pectins, it derives from after hydrolysis is carried out. However, certain amounts of methanol must be present in fermented plum must distillates, in respect of the fact that its presence in them is considered to be a proof and indicator of authentic, natural, fruit origin.

Decreasing of the methanol content in fruit brandies and other strong alcohol beverages is the problem that has been studied in different parts of the world, and the most important works are as follows:

1. Using fraction distillation to reduce methanol content in fruit brandies and mush (Nikova, 1954)
2. Separation of methyl alcohol from fruit brandy (Rankov, G., Popov, A., Lovchev, A. 1955)
3. Using complex installation for distillation of fruit husks and distillates to reduce methanol content (Boičkov, 1955)
4. Using demethanoliation column to eliminate methanol from grapa and fruit distillates (Meloni, 1958)
5. Continuous heating of must prior to fermentation to decrease methanol in fruit brandy (Daskalov, Lj. (1964)
6. Heat treatment of fresh unfermented fruit husks (Radovanović, and Paunović, 1965) (Paunović, 1967)
7. Reduction of methanol content by separation of fruit must parts during alcohol fermentation (Paunović, 1967)
8. Using demethanoliation column to eliminate methanol from Italian grapa (Tarantola, 1971)
9. Methanol content in fruit wine materials and alcohols and ways to reduce it. (Gizenshtein, B. M., Maltabar, V.M. 1971)
10. Heat treatment of fresh fruit husks (Tanner, 1972) (Tanner and Brunner, 1982)
11. Reduction of the methanol content by inactivating pectinesterasis ferment in Moldavia plum by airing (Gitestain, 1974)
12. Application of clear apple juice vacuum distillation to reduce methanol content (Kaldare et al. 1975)
13. Elimination of methanol from grape brandies by rectification column in continuous flow) *Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture*, 7(5), 182,1975
14. Removing of methanol from alcohol-water mixtures by CuO oxidation treatment (Nogaideli et al.1976)
15. Heat treatment of mirabel husks (Jouret et al. 1979)
16. Reduction of methanol content in fruit brandies by anionic recuperation and polyphenol substances (Pieper et.al. 1979)

17. Elimination of higher alcohols and methanol from alcohols by natural crimean ceolites (Taran, 1983)
18. Dynamics of metanol formation in manufacture of plum brandy (Bikfalvi, I., Flanek, A. 1987)
19. Complex studies of various possibilities for methanol content reduction in fruit brandies (Bindler and Laugel, 1989)
20. Elimination of methanol content by using demethanoliation column within the operation of complex installation for continuous production of grape brandies (Cogat, Gueraïn and Guigon, 1992)
21. Possibilities for the reduction of methanol levels in pear brandies (Bindler, F., Laugel, P. 1993)
22. Possibilities of methanol reduction in Barlett pear distillates using traditional production methods (Ludwig, A. 1995)
23. Method for reducing the methanol content of brandy (Mikitenko, P., Pont, J., Barbat Du Closel, R. 2000)

Material and Methods

The research in this paper referred to the possibilities for the reduction of methanol content in plum brandies from the varieties: Požegača, Stanley and Džanarika. The research was aimed in two directions:

1. Finding the most convenient method which will be used to reduce methanol amount during the proces of plum must fermentation, and
2. Researching and finding the most rational and the most effective method for reducing, during demetanolization rectification, methanol amounts already present in plum brandy.

The experiments related to lesser forming of methanol during alcohol fermentation were carried out with three varieties of Prunus crop plums: Požegača, Stanley, and Džanarika delivered from “Srbijanka” Co.-Valjevo and “Podgorka” Co.-Osečina, while for the experiments on the reduction of methanol content by demethanolization the plum brandy from “Podgorka” Co.-Osečina, Ostružanj-Podgorina Region, was used.

Methanol was determined by gas chromatography method (Tanner et al., 1982) using a Varian 3400 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a split/splitless injector. The separation was achieved using a J&W Scientific DB-5 fused silica capillary column, 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness. GC oven temperature was programmed from 30°C (6 min) to 220°C at a rate of 4.3°C/min. Hydrogen was used as a carrier gas; flow rate: 1 ml/min at 210°C. Injector temperature: 250°C; detector temperature: 280°C. Injection mode: split.

Results and Discussion

Possibilities for methanol content reduction forming during fruit must alcohol fermentation

In the first part of this paper, the research was conducted by monitoring with attention the following influential factors:

- a) influence of fruit must pH
- b) influence of alcohol fermentation causing agent
- c) influence of “waiting time” of fermented must before distillation

a) Influence of fruit must pH

Among many compounds, constituent elements of plum are organic acids which are of great importance for alcohol fermentation chemical processes. Plum fruit doesn't contain higher amounts of acids and its pH is over 3.5, in most cases. In order to obtain as pure fermentation as possible, as well as better storing of fermented must until distillation starts, in some countries (Switzerland, Germany) strong mineral or organic acids are added to fruit must. For that reason, a number of experiments were carried out to inhibit the growth of undesirable microflora, as well as the influence of pectolitic enzymes which cause forming of methanol in plum brandy. Having in mind the fact that the optimal conditions for these enzymes to produce effect are the temperature of 45 °C and pH 4.5, a number of tests were carried out in which alcohol fermentation process was observed at lowered pH value and the temperature of 20 °C.

Fermentation in all the experiment variants took place in laboratory conditions at room temperature. After completed fermentation, in all variants distillation of fermented must was carried out on a simple apparatus, Sharante type, up to 20% vol, in distillation mass, without fraction separation. Redistillation of raw weak brandy up to 50% vol, was carried out on the same apparatus, also without fraction separation.

The obtained results of redistilled samples have shown obvious influence of plum must acidification during fermentation on the methanol content. The lowest amount of it was found in fermentation variants with pH 2.5. The reduction of methanol content, compared to control, is shown in figure 1.

This varying of the results occurs due to the fact that in certain variants the different conditions for pectolitic enzymes activity existed. Less favorable conditions had those variants with must fermentation at pH value of 2.5, when the highest reduction of methanol content was achieved, while the most favorable conditions for their activity had variants with must fermentation at pH value of 4.0-4.5, in which cases the lowest methanol reduction occurred.

After completed fermentation, the samples with original pH control, as well as the samples with reduced acidity, had dark brown surface in fermentation vessels, while lower part had natural red color of the starting raw material. In the experiment variants with increased acidity (pH 2.5) both surface and the inside of must had the same, fresh rouge color. Increased acidity contributed neither to decreasing of pectolytic nor to oxidizing enzymes activity. This helps to achieve preservation of plum primary aromatic matter from oxidation changes. By must acidification, higher viscosity was achieved due to the reduced degree of pectin matter disintegration. After completed fermentation, the variants with acidified must had higher consistency than control.

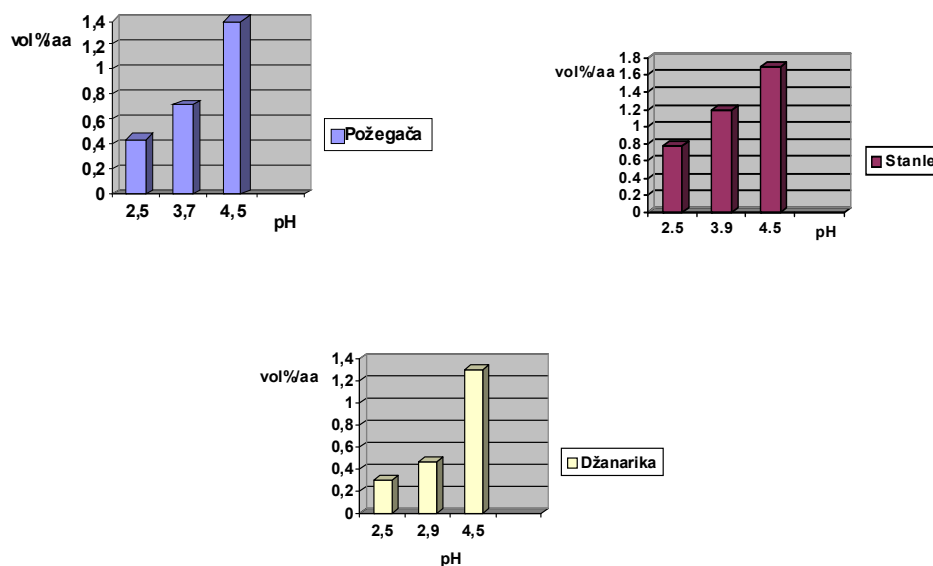
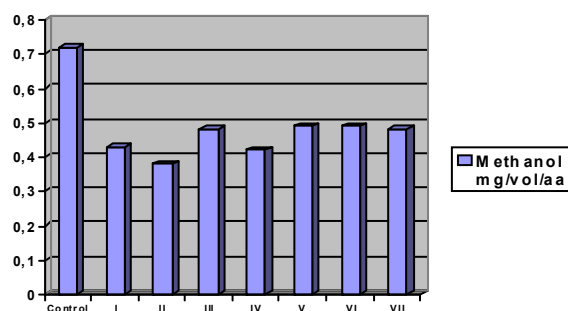


Fig.1. - Influence of fruit must pH to methanol content plum brandies

b) Influence of alcohol fermentation causing agent

Having in mind that alcohol fermentation causing agents influence the creation of plum brandy's chemical composition, as well as forming of secondary components during fermentation, it was interesting to check what direction that influence would take concerning methanol. For that reason, the experiment was

carried out, where 6 types of yeast (I-VII) were added, in identical quantities, to fermenting substrate with previously increased acidity by adding 10% H₂SO₄. All parameters during fermentation were uniform so as to determine the influence of yeast types only. The results of the experiment are shown in figure 2.



- I- Baking yeast
- II- DI-GO dry active yeast "Podravka" Koprivnica
- III- Regina dry active yeast "Kolinska" Ljubljana
- IV- Dry active yeast made in Japan
- V- Dry active yeast DP "Toma Kostić" Leskovac
- VI- Dry active yeast "Crnagoracoop" Podgorica
- VII- Dry active yeast PKB Belgrade

Fig. 2. - Influence of alcohol fermentation causing agent to methanol content in plum brandies

The results have shown that in all experiment variants the methanol amount was lower compared to control sample. There are several reasons for such different methanol content in distillates obtained by fermentation of must with autochthonous microflora and baking yeast, as well as its selected types:

1. One of the possible reasons is that within autochthonous microflora, bacterial activity was also prominent, some kinds of which, living in plums, could influence increased pectin substance hydrolysis, which means increased forming of methanol.

2. We are of the opinion that in variants with must fermentation under the influence of baking yeast, i.e. its selected types, lower methanol content was the direct result of reciprocal enzymes rivalry, during which some of them could have influenced pectolytic enzymes reduced activity. On the other hand, in variants with baking, i.e. selected yeasts, alcohol fermentation was completed in a shorter period of time than in variant with microflora. For that reason, pectin substance hydrolysis lasted a considerably shorter time, which caused incomplete deesterification of pectin macromolecule and reduced methanol formation in distillates.

3. According to Kotomini and Pisarniceva, certain types of saccaromyces yeasts are capable of forming polygalacturonasa-pectin-esterasa fermentation complex. All this leads to the conclusion that by selecting the type of yeast which does not form pectinesterasis, contribution can be made to the reduction of methanol occurrence.

c) Influence of fermented must storage time length prior to distillation

It has been proved in practice that the best time to carry out distillation of fermented plum must is as soon as fermentation is completed. However, for certain reasons it happens that fermented must is distilled several months later. In such a case, a range of chemical and biochemical transformations and changes might occur, which can have negative influence on the quality of the final distillate. Under the influence of air oxygen, microbiological rotting occurs on must surface in open fermentation vessels. The aim of the research in this part of the study was to find out how the length of waiting and storage of fermented must influence methanol and other components content in plum brandy, all in connection with fermenting must pH influence. For that purpose, the experiments of must fermentation were set with three plum varieties: Požegača, Stanley and Džanarika at original pH values, fermented must being distilled immediately after completed fermentation (8 days), after 30 days and after 60 days, following must surface conservation with Na-benzoate. The results of methanol content plum brandies achieved were as follows (figure 3).

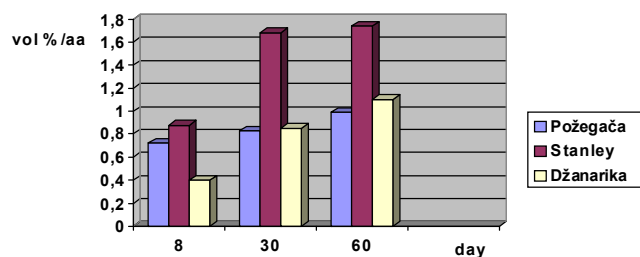
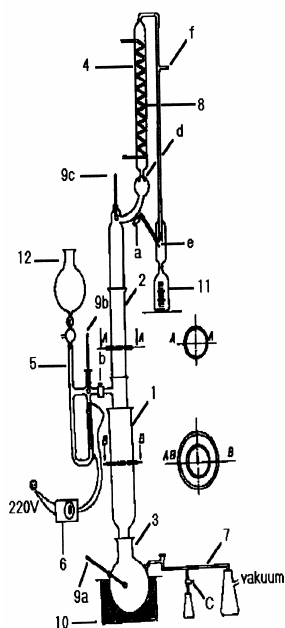


Fig. 3. - Influence of fermented must "waiting time" prior to distillation on methanol content in plum brandies

It can be concluded that during storage of fermented must before distillation in all experiment variants changes occur but of different intensity. It is evident that methanol content increases.

**Decreasing of methanol content during rectification by
using laboratory demethanolization column**

Laboratory demethanolization column (figure 4) is gauged in such a manner to enable singling out of methanol from plum brandy in parts (discontinuous work) and at continuous flow of starting substance (continuous work). Concentration of methanol and ethanol vapours occurs in higher parts of the column. After these vapours have been circling for a certain period of time, commences separation of the first lot fraction in the amount of 2-3% from the starting amount allotted for demethanolization. A certain reflux ratio is being adjusted on that occasion (most frequently 1:5 or 1:10). Separation of the first lot results in a considerable reduction of methanol content, but of other undesirable ingredients as well (esters and aldehydes) in final distillate. Plum brandy from the Požegača variety was used as the starting material for demethanolization process. Distillation of fermented husks, without separation of the first lot fractions and the last one, was carried out on a simple distillation apparatus, of Sharhant type, to the complete alcohol exhaustion. Redistillation of raw mild brandy was carried out on the same apparatus to 53 %vol. in the mass, without the last lot fraction separation, but with separation of the first lot amount 2%.



- 1,2. Rectification column
- 3. Glass vessel
- 4. Rectification head condenser
- 5. Preheater vessel
- 6. Variable Transformer
- 7. Vessel out
- 8. Rectification head
- 9a. Vessel thermometer
- 9b. Preheater thermometer
- 9c. Rectification head thermometer
- 10. Heater
- a,b,c. Special taps
- d,e. Dropper

After strengthening the sample with ethanol to 65%, adjusting methanol to the amount of 1% vol/aa, demethanolization process commenced in the following experiment variants:

Variant I: Discontinuous rectification

Rectification of 500 ml plum brandy was carried out with the first lot fraction separation in the amount of 20 ml (4%) after achieving the temperature optimum of 71.5 °C (arithmetical mean value of the boiling point temperatures sum, for ethanol 78.3 °C and methanol 64.8 °C). This temperature can be seen and monitored on the thermometer (9c) located on the top of the column. This variant was separately repeated three times for each strength.

Variant II: Continuous rectification

In this variant, working conditions at continuous rectification, most frequently seen in industrial plants, were simulated. 500 ml of plum brandy was poured into glass vessel and slowly heated. From the glass vessel preheater the same brandy, heated up to 70 °C, flowed into the central part of the column. After achieving the corresponding temperature (71.5 °C) in the upper part of the column, taps b and c were opened, so that the amount of the sample flowing into the column was equal to the amount of brandy taken out from the glass vessel. Thus, continuous flow in the column was simulated. At the same time, the rectification head tap was opened, which enabled fraction separation of the first lot in the amount of 3x20 ml (4%), i.e. 60 ml. During the course of this variant, the total of 1500 ml of plum brandy passed through the column, and the same amount was drawn out from the glass vessel. Concentration and circulation of ethanol and methanol vapours, as well as distillate fractions sampling, took about 7 hours altogether. With heating regime as well as with adjusting of tap opening, the achieved dripping ratio in places d and e was from 5:1 to 8:1.

Variant III: Discontinuous fraction rectification

In this variant, everything was carried out in the same manner as in the first one, but this time five fractions of 20 ml each (4%) were separated each time from the top part of the column. The same amount of distillate was taken from the glass vessel. Separation of fractions commenced only after achieving the temperature optimum. The methanol content reduction is given in table 1.

Table 1.

Variant	Methanol content reduction (%)
I	45
II	65
III	75

Conclusion

The results show that decrease in methanol forming was most prominent during must fermentation at pH 2.5.

Methanol content increase in all three plum varieties, in all variants, correlates with the length of storage, i.e., the longer the waiting period prior to distillation, the higher methanol content. That was one more evidence that pectin substance hydrolysis continues, although with reduced intensity, during storage period of fermented must prior to distillation.

By selecting the type of yeast which does not form pectinesterasis, contribution can be made to the reduction of methanol occurrence.

The experiment results from demethanolization column show that methanol amount decrease in plum brandy ranged, depending on experiment variant, from 45%-75% of the starting amount in control sample.

REFERENCES

1. Bindler, F., Laugel, P. (1993) : U.F.R des Sciences Pharmaceutiques, University Louis Pasteur, Paris, Symp. Sci. Int. Cognac, 1st.
2. Bindler, F., Laugel, P. (1989): Annales des Falsifications et de L'Expertise Chimique, 82, 881, 423-434.
3. Bikfalvi, I., Flanek A. (1987): Szeszpar, 35, 1, 14-21.
4. Boičkov, A. T. (1955): Lozarstvo i vinogradarstvo, 1, 51-60.
5. Cogat, P. O., Gueraïn, J., Guignon, R. A. (1992): Advantages de la distillation-rectification sous vide.
6. Daskalov, Lj. (1964): Lozarstvo i vinogradarstvo, 13, 7, 26-29.
7. Gitenshtein, B. M., Maltabar, V.M. (1971): Piševoi promišljenosti, 11, 117-121.
8. Gitenshtein, B. M. (1974): Sadovodstvo, Vinogradarstvo i vinodelie Moldavii, 6, 21-22
9. Jouret, S., Mesnier, T., Denizet, M. (1979): Compte Rendu de fin d'année d'une recherche I. N. R.S. AR 929 4.
10. Kaldare, G. A. (1975): Vinogradarstvo i vinodelie Moldavii, 3, 33-35.
11. Ludwig, A. (1995): Rivista di Scienza dell' Alimentazione 24, 3, 417-425.
12. Mikitenko, P., Pont, J., Barbat Du Closel, R. (2000) : Demande 13.
13. Nikova, Z.S. (1954): Lozarstvo i vinogradarstvo, 2, 122-126.
14. Nogaideli, A. I. (1976): Vinogradarstvo i vinodelije SSSR, 1.
15. Paunović, R. (1967): Simpozium Bordeaux-Cognac, 627-629.
16. Pieper, H. J., Oplustil, E., Bart, G. (1980): Biotechnology Letters, 2, 9, 391-396.
17. Radovanović, V., Paunović, R. (1965): Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta, 13, 404, 1-10.
18. Rankov, G., Popov, A., Iovchev, A. (1955): Compt. Rend. Acad. Bulgare sci. 8, 4, 25-28.
19. Revie Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture, (1975): 7, 5, 182.
20. Tanner, N. (1972): Alkohol Industrie, 2, 27-29.
21. Tanner, N., Brunner, R. (1982): Verlag Heller Chemie Wädensvill, 35-36.
22. Taran, N. G. (1983): Piševoi promišljenosti, 215-216.
23. Tarantola, C. (1971): Vini D' Italia, 7, 8, 331-335.

Received December 13, 2004

Accepted April 14, 2005

MOGUĆNOSTI SMANJIVANJA SADRŽAJA METANOLA U RAKIJI ŠLJIVOVICI

N. Nikićević¹ i V. Tešević²

R e z i m e

Predmet ovog istraživanja bio je pronalaženje različitih mogućnosti za smanjivanje količine metanola u rakiji šljivovici. Pored velikog broja drugih komponenti rakija šljivovica sadrži i neke neželjene sastojke, među kojima metanol zauzima specijalno mesto. Metanol nastaje tokom hidrolize jedinjenja pektinskog tipa, a pod uticajem pektolitickog enzima, pektin-metil-esteraze. Odredjeno prisustvo metanola predstavlja dokaz autentičnog voćnog porekla rakije.

Istraživanja u ovom radu su se odnosila na mogućnosti snižavanja sadržaja metanola u rakijama šljivovicama od sorti požegača, stenli i džanarika a tekla su u dva pravca:

1. Na iznalaženju najpogodnijeg postupka za manje nastajanje metanola tokom alkoholne fermentacije kljuka šljive (uticaj pH kljuka, uticaj vremena čekanja pre destilacije i uticaj različitih izazivača vrenja).

2. Ispitivanje i pronalaženje najracionalnijeg načina za smanjivanje već postojećih količina metanola u šljivovici tokom izvodjenja demetanolizacione rektifikacije.

Eksperimenti vezani za smanjenje formiranja metanola tokom alkoholne fermentacije su radjeni sa tri sorte šljiva: požegača, stenli i džanarika, dobijenih od preduzeća "Srbijanka" Co.-Valjevo i "Podgorka" Co.-Osečina, dok su eksperimenti redukcije metanola pomoću demetanolizacione kolone izvodjeni sa rakijom šljivovicom iz "Podgorka" Co.-Osečina, region Ostružanj-Podgorina. Količina metanola je odredjivana metodom gasne hromatografije uz primenu kapilarne kolone.

Dobijeni rezultati pokazuju da je najveće smanjenje u formiranju metanola tokom fermentacije kljuka pri pH 2.5.

Povećanje sadržaja metanola u sve tri sorte i svim varijantama je u direktnoj korelaciji sa vremenom koje protekne pre destilacije kljuka. Ovo je dokaz više da se hidroliza pektinskih supstanci nastavlja sa smanjenim intenzitetom tokom vremena čekanja pre destilacije.

¹Dr Ninoslav Nikićević, docent, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, 11081 Beograd-Zemun, Srbija i Crna Gora

²Dr Vele Tešević, docent, Hemijski fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Srbija i Crna Gora

Odabrani tipovi kvasaca koji ne proizvode pektinesterze mogu biti odabrani za smanjenje količine metanola.

Eksperimentalni rezultati sa kolonom za demetanolizaciju pokazuju da je smanjenje zavisno od eksperimentalne varijante moguće od 45%-75% u odnosu na količinu u kontrolnom uzorku.

Primljeno 13. decembra 2004.

Odobreno 14. aprila 2005.

См. обсуждения, статистику и профили авторов для этой публикации по адресу: <https://www.researchgate.net/publication/47657900>.

Возможности снижения содержания метанола в сливовице

Статья в Журнале сельскохозяйственных наук Белград · январь 2005 г.

DOI: 10.2298/JAS0501049N · Источник: DOAJ

ЦИТАТЫ

21

ЧИТАЕТ

693

2 автора, в том числе:



Веле Тешевиц

Белградский университет

293 ПУБЛИКАЦИИ 4595 ЦИТАТОВ

[СМОТРЕТЬ ПРОФИЛЬ](#)

Некоторые авторы этой публикации также работают над следующими родственными проектами:



Работа выполнена при поддержке Университета Падуи, Progetto Ateneo 2008, CPDA083904/08, [View project](#)



UNIVERSIDADE PARANAENSE - PROGRAMA E PÓS GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA APLICADA À AGRICULTURA [Посмотреть проект](#)

ВОЗМОЖНОСТИ ПО СОДЕРЖАНИЮ МЕТАНОЛА СОКРАЩЕНИЕ СЛИВОВОГО БРЕНДИ

2 Н. Никичеви¹ и В. Тешеви²

Реферат: Были опробованы несколько способов снижения содержания метанола в сливовиках: возможности его уменьшенного образования при спиртовом брожении фруктового сула, а также использование эффективных и рациональных способов снижения уже имеющегося количества метанола путем применения деэтанализационной колонны. Помимо многочисленных ценных компонентов, сливовица также содержит некоторые нежелательные ингредиенты, среди которых особое место занимает метанол. Он возникает при гидролизе пектиновых веществ под действием специфических пектолитических ферментов, в частности пектинметилэстеразы. Определенное количество все же должно присутствовать в натуральных бренди, чтобы сохранить подлинное фруктовое происхождение.

Снижение имеющихся количеств метанола за счет применения деэтанализационной колонны оказалось наиболее эффективным и составило 43-77% по сравнению с исходным количеством.

Ключевые слова: сливовица, метанол, пектиновые вещества, pH, спиртовое брожение, деэтанализация.

Введение

Сливовица, как дистиллят сброженного сливового сула *Prunus* урожая, помимо основных элементов – этанола и воды, содержит многочисленные ингредиенты, количество которых колеблется в среднем в пределах 0,5–1,0 % в зависимости от состава сырья, способа приготовления, как осуществляется спиртовое брожение и как проводится дистилляция. Помимо многочисленных ценных компонентов, сливовый бренди также может содержать некоторые нежелательные ингредиенты, которые могут быть вредными. Это относится, прежде всего, к HCN, этилкарбамату и метанолу.

¹ Нинослав Никичевич, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент сельскохозяйственного факультета, Неманина б, 11081 Белград-Земун, Сербия и Черногория

² Веле Тешеви², кандидат химических наук, доцент, химический факультет, Студенческая площадь 16, 11000 Белград, Сербия и Черногория

Метанол является постоянным ингредиентом всех натуральных фруктовых бренди, и его содержание напрямую связано с пектинами, которые образуются после проведения гидролиза. Однако в сброженных дистиллятах сливового сула должно присутствовать определенное количество метанола, поскольку его присутствие в них считается доказательством и индикатором подлинного, натурального фруктового происхождения.

Снижение содержания метанола во фруктовых бренди и других крепких алкогольных напитках является проблемой, которая изучается в разных частях мира, и наиболее важными работами являются следующие:

1. Применение фракционной перегонки для снижения содержания метанола во фруктовых бренди и каше (Никова, 1954).
2. Выделение метилового спирта из фруктового бренди (Раньков Г., Попов А., Иовчев А. 1955).
3. Использование комплексной установки для перегонки плодовой шелухи и дистиллятов для снижения содержания метанола (Бойчков, 1955).
4. Использование колонны дестанолирования для удаления метанола из грапы и фруктовых дистиллятов (Мелони, 1958 г.).
5. Непрерывный нагрев сула перед ферментацией для снижения содержания метанола. фруктовый бренди (Daskalov, Lj. (1964)
6. Термическая обработка свежей неферментированной фруктовой шелухи (Radov, I. и anovi C. Paunovi C, 1965) (Paunovi C, 1967)
7. Снижение содержания метанола за счет отделения частей фруктового сула во время спиртового брожения (Паунович, 1967).
8. Использование колонны дестанолирования для удаления метанола из итальянской грапы. (Тарантола, 1971)
9. Содержание метанола в плодовых виноматериалах и спиртах и пути его снижения. (Гитенштейн Б.М., Малтабар В.М. 1971)
10. Термическая обработка шелухи свежих фруктов (Таннер, 1972 г.) (Таннер и Бруннер, 1982 г.)
11. Снижение содержания метанола путем инактивации пектинэстеразного фермента в сливе молдавской путем проветривания (Гитештайн, 1974).
12. Применение вакуумной перегонки прозрачного яблочного сока для снижения содержания метанола (Калдаре и др., 1975).
13. Удаление метанола из виноградных бренди с помощью ректификационной колонны в непрерывном потоке (Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture, 7(5), 182, 1975). дэли и др., 1976)
15. Термическая обработка шелухи мирабеля (Jour et al., 1979).
16. Снижение содержания метанола во фруктовых бренди за счет анионной рекуперации и полифенольных веществ (Пипер и др., 1979).

17. Удаление высших спиртов и метанола из спиртов природными крымскими цеолитами (Таран, 1983).
18. Динамика образования метанола при производстве сливовицы (Бик фалви И., Фланек
19. Комплексные исследования различных возможностей снижения содержания метанола в фруктовых бренди (Биндлер и Лаугель, 1989)
20. Устранение содержания метанола за счет использования деэтанолационной колонны при работе комплексной установки непрерывного производства виноградных бренди (Cogat Gueraïn и Guignon, 1992)
21. Возможности снижения уровня метанола в грушевом бренди (Биндлер, Ф., Лаугель
22. Возможности снижения содержания метанола в грушевых дистиллятах Барлетт с использованием традиционных методов производства (Людвиг, А. 1995)
23. Способ снижения содержания метанола в коньяке (Микитенко П., Понт Дж., Барбэт Дю Клосел, Р. 2000)

Материал и методы

Исследование в данной статье касалось возможности снижения содержания метанола в сливовице сортов: Пожегача, Стэнли и Джанарика. Исследования были направлены на два направления:

1. Поиск наиболее удобного метода, который будет использоваться для снижения количества метанола в процессе брожения сливового сула, и 2.

Исследование и поиск наиболее рационального и наиболее эффективного метода снижения при деметанолической ректификации количества метанола, уже присутствующего в сливе. бренди.

Опыты, связанные с меньшим образованием метанола при спиртовом брожении, были проведены с тремя сортами сливы урожая Prunus: Пожегача, Стэнли и Джанарика, доставленными из ООО «Сербиянка» г. Валево и ООО «Подгорка» г. Осечина, а для опытов при снижении содержания метанола путем деэтанолации использовали сливовицу компании «Подгорка» - Осечина, Остружань-Подгоринская область.

Метанол определяли методом газовой хроматографии (Tanner et al., 1982) с использованием газового хроматографа Varian 3400, оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и инжектором с разделением/без деления. Разделение осуществляли с использованием капиллярной колонки с плавным кварцем J&W Scientific DB-5, 30 м x 0,25 мм, внутренний диаметр, толщина пленки 0,25 мкм. Температуру печи ГХ программировали от 30°C (6 мин) до 220°C со скоростью 4,3°C/мин. В качестве газа-носителя использовался водород; скорость потока: 1 мл/мин при 210°C. Температура инжектора: 250°C; температура детектора: 280°C. Режим впрыска: раздельный.

Результаты и обсуждение

Возможности формирования снижения содержания метанола
при спиртовом брожении фруктового сусла

В первой части статьи исследование проводилось путем мониторинга с
обратите внимание на следующие важные

факторы: а) влияние рН
фруктового сусла б) влияние агента, вызывающего
спиртовое брожение в) влияние «времени ожидания» сброженного сусла перед дистилляцией

а) Влияние фруктового сусла на рН

Среди многих соединений составными элементами сливы являются органические кислоты, имеющие большое значение для химических процессов спиртового брожения. Плоды сливы не содержат повышенного количества кислот, а их рН в большинстве случаев превышает 3,5. Для получения максимально чистого брожения, а также для лучшего хранения сброженного сусла до начала дистилляции в некоторых странах (Швейцария, Германия) к фруктовому суслу добавляют сильные минеральные или органические кислоты. В связи с этим был проведен ряд экспериментов по подавлению роста нежелательной микрофлоры, а также влияния пектолитических ферментов, вызывающих образование метанола в сливовиках. Учитывая тот факт, что оптимальными условиями для действия этих ферментов являются температура 45°C и рН 4,5, был проведен ряд опытов, в которых наблюдался процесс спиртового брожения при пониженном значении рН и температуре 20°C. С.

Ферментация во всех вариантах опыта проходила в лабораторных условиях при комнатной температуре. После завершения брожения во всех вариантах производилась перегонка сброженного сусла на простом аппарате типа Шаранте до 20% об. в дистилляционной массе, без разделения на фракции. Перегонку коньяка-сырца до 50% об. проводили на том же аппарате, также без разделения на фракции.

Полученные результаты перегонки образцов показали очевидное влияние подкисления сливового сусла в процессе брожения на содержание метанола. Наименьшее его количество обнаружено в вариантах брожения с рН 2,5. Снижение содержания метанола по сравнению с контролем показано на рисунке 1.

Такой разброс результатов связан с тем, что в некоторых вариантах существовали разные условия для активности пектолитических ферментов. Менее благоприятные условия имели варианты с сбраживанием сусла при рН 2,5, когда достигалось наибольшее снижение содержания метанола, тогда как наиболее благоприятные условия для их активности имели варианты с сбраживанием сусла при рН 4,0-4,5, в которых произошло самое низкое восстановление метанола.

После завершения ферментации образцы с исходным контролем рН, а также образцы с пониженной кислотностью имели темно-коричневую поверхность в сосудах для ферментации, а нижняя часть имела естественный красный цвет исходного сырья. В вариантах опыта с повышенной кислотностью (рН 2,5) как поверхность, так и внутренность суслу имели одинаковый свежий румяный цвет. Повышенная кислотность не способствовала снижению активности пектолитических и окислительных ферментов. Это позволяет добиться сохранения первичных ароматических веществ сливы от окислительных изменений. При подкислении суслу достигнута более высокая вязкость за счет снижения степени распада пектиновых веществ. После завершения брожения варианты с подкисленным суслу имели более высокую консистенцию, чем контроль.

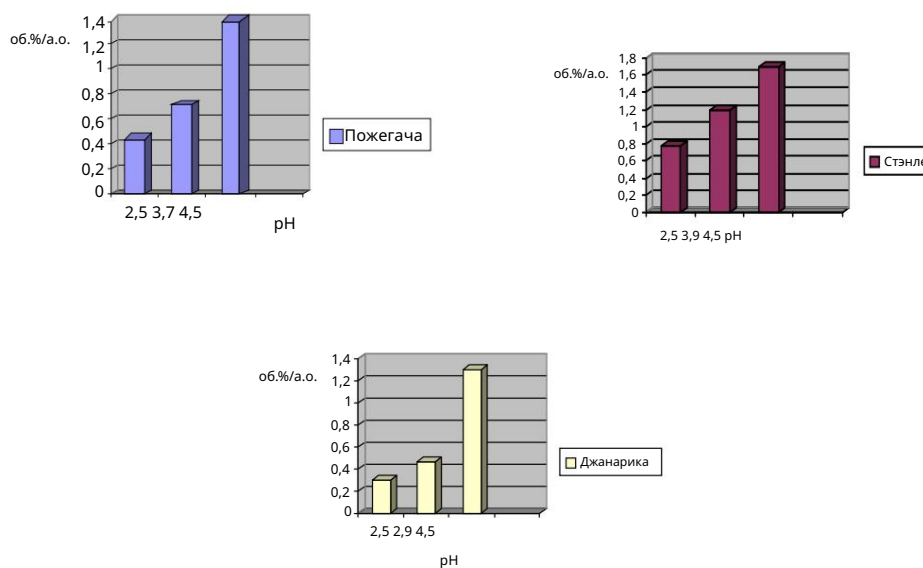
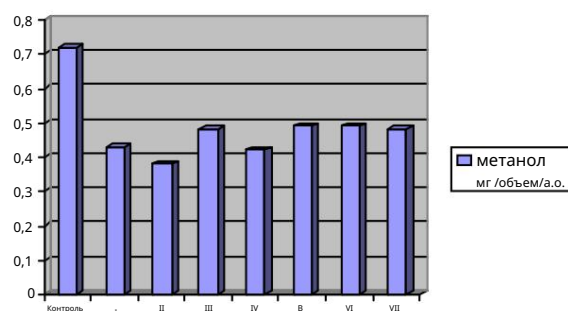


Рисунок 1. - Влияние рН фруктового суслу на содержание метанола в сливовиках

б) Влияние агента, вызывающего спиртовое брожение

Имея в виду, что на создание химического состава сливовицы, а также на образование вторичных компонентов в процессе брожения, влияют агенты, вызывающие спиртовое брожение, было интересно проверить, какое направление это влияние примет в отношении метанола. По этой причине эксперимент был

6 видов дрожжей (I-VII) добавляли в одинаковых количествах к бродильному субстрату с предварительно повышенной кислотностью путем добавления 10% H₂SO₄. Все параметры во время ферментации были одинаковыми, чтобы определить влияние только типов дрожжей. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.



- I- пекарские дрожжи
- II- D1-GO сухие активные дрожжи "Подравка" Копривница
- III- Сухие активные дрожжи Regina "Колинска" Любляна
- IV- Сухие активные дрожжи производства Японии
- V- Сухие активные дрожжи DP "Тома Костић" Лесковац
- VI- Сухие активные дрожжи "Спагогасоор" Подгорица
- VII- Сухие активные дрожжи ПКБ Белград

Рис. 2. – Влияние агента, вызывающего спиртовое брожение, на содержание метанола в сливовицах

Результаты показали, что во всех вариантах опыта количество метанола было ниже по сравнению с контрольным образцом. Причин такого разного содержания метанола в дистиллятах, полученных при сбраживании сула с автохтонной микрофлорой и пекарскими дрожжами, а также отдельными его видами, несколько:

1. Одной из возможных причин является то, что в составе автохтонной микрофлоры также ярко выражена деятельность бактерий, некоторые виды которых, обитая в сливе, могли влиять на повышенный гидролиз пектиновых веществ, а значит, на повышенное образование метанола.

2. По нашему мнению, в вариантах с сбраживанием сула под влиянием пекарских дрожжей, т.е. выбранных его видов, более низкое содержание метанола было прямым следствием реципрокной конкуренции ферментов, в ходе которой некоторые из них могли влиять на снижение активности пектолитических ферментов. С другой стороны, в вариантах с хлебопекарными, т.е. селекционными дрожжами, спиртовое брожение завершалось в более короткие сроки, чем в варианте с микрофлорой. По этой причине гидролиз пектиновых субстанций протекал значительно меньше времени, что приводило к неполной дезтерификации макромолекулы пектина и уменьшению образования метанола в дистиллятах.

3. По Котомини и Писарничевой, некоторые виды дрожжей-сахаромицетов способны образовывать полигалактуроназно-пектин-эстеразный ферментационный комплекс. Все это позволяет сделать вывод, что путем выбора вида дрожжей, не образующих пектинэстеразы, можно внести вклад в снижение образования метанола.

в) Влияние продолжительности хранения сброженного сусли перед дистилляцией

Практикой доказано, что перегонку сброженного сливового сусли лучше всего проводить сразу после окончания брожения. Однако по определенным причинам бывает так, что сброженное сусли перегоняют через несколько месяцев. В этом случае может произойти ряд химических и биохимических превращений и изменений, которые могут негативно сказаться на качестве конечного дистиллята. Под действием кислорода воздуха на поверхности сусли в открытых бродильных сосудах происходит микробиологическое гниение. Цель исследования в этой части исследования заключалась в том, чтобы выяснить, как продолжительность выдержки и хранения сброженного сусли влияет на содержание метанола и других компонентов в сливовице, а также на pH сброживаемого сусли. С этой целью были поставлены опыты по брожению сусли на трех сортах сливы: Пожегача, Стэнли и Джанарика при исходных значениях pH, сброженное сусли отгонялось сразу после завершения брожения (8 дней), через 30 дней и через 60 дней, после всплытия сусли. консервация Na-бензоатом. Полученные результаты по содержанию метанола в сливовицах были следующими (рисунок 3).

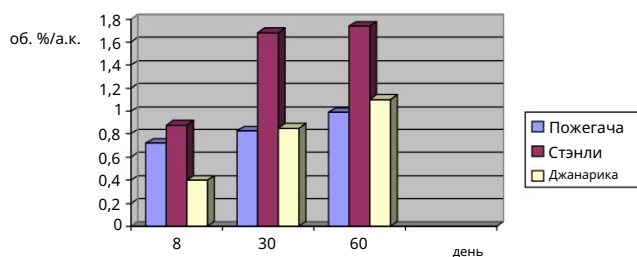
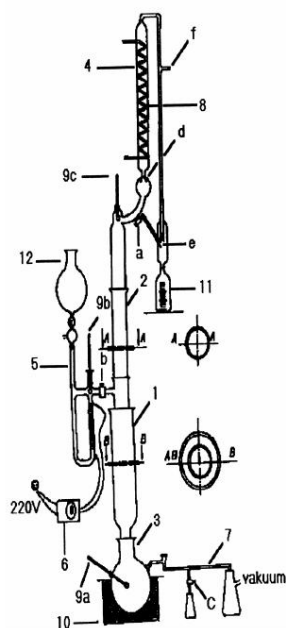


Рис. 3. - Влияние «времени ожидания» сброженного сусли перед перегонкой на содержание метанола в сливовицах

Можно сделать вывод, что при хранении сброженного сусли перед перегонкой во всех вариантах опыта происходят изменения, но разной интенсивности. Видно, что содержание метанола увеличивается.

Снижение содержания метанола при ректификации с использованием
лабораторной дезанализационной колонны

Лабораторная дезанализационная колонна (рис. 4) рассчитана таким образом, чтобы обеспечить возможность выделения метанола из сливовицы по частям (непрерывная работа) и при непрерывном потоке исходного вещества (непрерывная работа). Концентрация паров метанола и этанола происходит в верхних частях колонны. После того как эти пары циркулируют в течение определенного времени, начинается выделение фракции первой партии в количестве 2-3% от исходного количества, отведенного на дезанализацию. При этом устанавливается определенное флегмовое число (чаще всего 1:5 или 1:10). Отделение первой партии приводит к значительному снижению содержания метанола, а также других нежелательных ингредиентов (сложных эфиров и альдегидов) в конечном дистилляте. В качестве исходного материала для процесса дезанализации использовали сливовицу сорта Пожегача. Перегонку сброженной лузги, без разделения фракций первой партии и последней, проводили на простом перегонном аппарате типа Шарханта до полного отжима спирта. Перегонку коньяка-сырца мягкого проводили на том же аппарате до 53 %об. в массе, без выделения фракции последней партии, но с выделением доли первой партии 2%.



- 1,2. Ректификационная колонна
3. Стекланный сосуд
4. Конденсатор ректификационной головки
5. Сосуд подогревателя
6. Переменный трансформатор
7. Судно выходит
8. Выпрямительная головка
- 9а. Термометр сосуда
- 9б. Термометр подогревателя
- 9в. Ректификационный головной термометр
10. Обогреватель
- а, б, в. Специальные краны
- д, е. Пипетка

После упрочнения образца этанолом до 65 %, доводки метанола до количества 1 % об./а.к. начинали процесс дестанализации в следующих вариантах эксперимента:

Вариант I: Прерывистая ректификация

Ректификацию сливовика объемом 500 мл проводили с отделением фракции первой партии в количестве 20 мл (4 %) после достижения температурного оптимума 71,5 °С (среднеарифметическое значение суммы температур кипения, для этанола 78,3 °С) и метанола 64,8°С). Эту температуру можно увидеть и контролировать с помощью термометра (9с), расположенного в верхней части колонны. Этот вариант отдельно повторялся по три раза для каждой силы.

Вариант II: Непрерывная ректификация

В этом варианте моделировались условия работы при непрерывной ректификации, наиболее часто встречающиеся на промышленных предприятиях. В стеклянный сосуд наливают 500 мл сливовицы и медленно нагревают. Из подогревателя стеклянного сосуда тот же коньяк, подогретый до 70 °С, поступал в центральную часть колонны. После достижения соответствующей температуры (71,5 °С) в верхней части колонны открывали краны б и в, чтобы количество пробы, перетекшей в колонну, было равно количеству коньяка, вылитого из стеклянного сосуда.

Таким образом, моделировался непрерывный поток в колонне. При этом был открыт кран ректификационной головки, что позволило разделить на фракции первую партию в количестве 3x20 мл (4%), т.е. 60 мл. В ходе этого варианта всего через колонну прошло 1500 мл сливовицы и столько же было откачено из стеклянного сосуда. Концентрация и циркуляция паров этанола и метанола, а также отбор проб дистиллятных фракций заняли в общей сложности около 7 часов. При режиме нагрева, а также при регулировке открытия крана достигаемый коэффициент стекания в местах d и e составлял от 5:1 до 8:1.

Вариант III: Прерывистая ректификация фракций B

этом варианте все проводили так же, как и в первом, но в этот раз из верхней части колонны каждый раз выделяли пять фракций по 20 мл (4%). Из стеклянного сосуда отбирали такое же количество дистиллята. Разделение фракций начиналось только после достижения температурного оптимума. Снижение содержания метанола приведено в таблице 1.

Таблица 1.

Вариант	Снижение содержания метанола (%)
I	45
II	65
III	75

Заключение

Результаты показывают, что снижение образования метанола было наиболее заметным во время брожения суслу при pH 2,5.

Увеличение содержания метанола у всех трех сортов сливы во всех вариантах коррелирует со сроком хранения, т. е. чем дольше выдержка перед выгонкой, тем выше содержание метанола. Это было еще одним свидетельством того, что гидролиз пектиновых веществ продолжается, хотя и с меньшей интенсивностью, в период хранения сброженного суслу перед перегонкой.

Выбрав тип дрожжей, не образующих пектинэстеразы, можно внести свой вклад в снижение образования метанола.

Результаты эксперимента с колонной деэтанализации показывают, что снижение количества метанола в сливовице колеблется в зависимости от варианта опыта от 45% до 75% от исходного количества в контрольном образце.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Биндлер, Ф., Льюгель, Р. (1993): UFR des Sciences Pharmaceutiques, University Louis Pasteur, Paris, Symp. науч. Междунар. Коньяк, 1ст.
2. Биндлер Ф., Логель 82, 881, П. (1989): Annales des Falsifications et de L'Expertise Chimique, 423-434.
3. Бикфалви И., Фланек А. (1987): Szeszípar, 35, 1, 14-21.
4. Бойчков П.О., В (1955): Лозарство и виноградарство, 1, 51-60.
- ректификация Герейн Дж., Гигон 5. Когатная, RA (1992): Преимущества перегонки sous vide.
6. Даскалов, Л.Дж. (1964): Лозарство и виноградарство, 13, 7, 26-29.
7. Гитенштейн, ВМ, Maltabar ВМ, ВМ (1971): Пищевой промышленности, 11, 117-121.
8. Гитенштейн, (1974): Садоводство, Виноградарство и виноделие Молдавии, 6, 21-22 9. Juret, S., Mesnier, T., Denizet M. (1979): Compte Rendu de fin d'année d'une recherche INRS AR 929 4.
10. Калдаре, Г.А. (1975): Виноградарство и виноделие Молдавии, 3, 33-35.
11. Людвиг, А. (1995): Rivista di Scienza dell' Alimentazione 24, 3, 417-425.
- Микитенко, П., Понт, Дж., Барбат Дю Клозель. 13. Никова З.С., Р. (2000): Требование 13. (1954): Лозарство, и виноградарство, 2, 122-126.
14. Ногаидели, АИ (1976): Виноградарство и виноделие СССР, 1.
- Паунови Ч, Р. (1967): Симпозиум Бордо-Коньяк, 627-629.
16. Pieper HJ, Oplustil G. (1980): Biotechnology Letters, 2, 9, 391-396.
- Радованови Ч, В., Паунови Ч 404, 1-10., Р. (1965): Сборник радава Полеприборного факультета, 13,
18. Ранков Г., Попов А., Иовчев 25-28., А. (1955): комп. Ренд. акад. Булгарская наука. 8, 4,
19. Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture, (1975): 7, 5. 20. Tanner, H., 182., Н. (1972): Алкогольная промышленность, 2, 27-29.
21. Таннер, Н., Браннер Р. (1982): Verlag Heller Chemie Wädensvill, 35-36.
22. Таран, НГ (1983): Пищевой промышленности, 215-216.
23. Тарантола, С. (1971): Vini D' Italia, 7, 8, 331-335.

Поступила в редакцию 13 декабря 2004 г.

Принято 14 апреля 2005 г.

МОГУЧНОСТЬ СМАНЖИВАЊА САДЖАЈА МЕТАНОЛА У РАКИИ ШЛИВОВИЧИ

Н. Никичевич¹ и В. Тешевич²

Резиме

Предмет овог истраживања био је проналажење различитих могућности за смањивање количине метанола у ракији шљивовици. Поред великог броја других компонента ракија сливовица садржи и неке нежелене састојке, међу којима метанол заузима специјално место. Метанол представља са собом током хидролизе соединења пектинског типа, под дејством пектолитичког фермента, пектин-метил-естеразы. Одређено присуство метанола представља доказ аутентичног воћа и порекла ракије.

Истраживања у овом раду су се односила на могућности снижавања садржаја метанола у ракијама шљивовицама од сорти пожегаче, стени и джанарика а текла су у два права:

1. На изналажењу најпогоднијег поступка за мање настајање метанола током алкохолне ферментације лука шљиве (утицај рН лука, утицај времена проверке пре назначењем и утицај различитих изазивача времена).
2. Лечење и проналажење најрационалнијег начина за смањивање већ постојећих количина метанола у шљивовици током извођења деметанолационе ректификације.

Експерименти по мешивању метанола са алкохолним брожењем на три сорта: пожегача, стени и джанарика, добијена на предузећима «Србијанка» Ко.-Валево и «Подгорка» Ко.-Осечина, док су експерименти редукције метанола помоћу деметанолационе колоне извођени са ракијом шљивовицом из «Подгорка» Ко.-Осечина, регион Остружань-Подгорина. Количина метанола је одређивана методом газове хроматографије уз примену капиларне колоне.

Добијени резултати показују да је највеће смањење у формирању метанола током ферментације кљука при рН 2,5.

Повећање садржаја метанола у све три сорте и свим варијантама је у директној корелацији са временом које протеку пре дестилације кљука. Ово је доказ више да се хидролиза пектинских супстанци наставља са смањеним интензитетом током времена чеканја пре дестилације.

¹ Д-р Нинослав Никичевич, доцент, факултет Полярног бизнеса, Неманина б, 11081 Белград-Земун, Србија и Црна Гора

² Д-р Веле Тешевич, доцент, Хемијски факултет, Студенческа площа 16, 11000 Белград, Србија и Црна Гора

Odabrani typeovi kvasaca koji ne proizvode pektinesterze mogu biti odabrani za smanjenje kolicine metanola.

Экспериментальные результаты с колоном за деметанолизацию показывают, что это зависит от экспериментального варианта, который может достигать 45%-75% у односу на количину у контрольном узоре.

Примлено 13 декабря 2004 г.

Одобрено 14 апреля 2005.