

MILOŠ B. RAJKOVIĆ  
LAZAR PERIĆ

Poljoprivredni fakultet,  
Univerzitet u Beogradu,  
Zemun

NAUČNI RAD

663.551.5:634.22:547.72 +  
+ 547.571:546.267

## ODREĐIVANJE ALDEHIDA: FURFURALA I BENZALDEHIDA U RAKIJI ŠLJIVOVICI

*Među svim alkoholnim pićima, rakije od koštičavog voća odlikuju se najvećim sadržajem cijanovodonične kiseline, benzaldehida i etil-karbamata. U voćnim rakijama etil-karbamat pretežno nastaje od cijanovodonične kiseline tokom alkoholnog vrenja kljuka i njegovog čuvanja, zatim tokom destilacije, kao i za vreme odležavanja rakije.*

*Cijanovodonična kiselina i benzaldehid nastaju hidrolizom amigdalina koji se nalazi u jezgru koštica i semenki voća, kao i hidrolizom prunazina iz pokožice i mesnog dela koštičavog voća. Sadržaj amigdalina i prunazina zavisi od vrste i sorte voća, što uslovljava različit sadržaj cijanovodonične kiseline i benzaldehida u rakiji, kojima odgovara stehiometrijski odnos 1:3,94.*

*U radu je ispitivan sadržaj aldehida: furfurala i benzaldehida u rakiji šljivovici, prepečenici i mladoj rakiji, domaće proizvodnje, sa različitih lokaliteta u Srbiji.*

Rakija proizvedena alkoholnom fermentacijom i destilacijom plodova *Prunus domestica* naziva se šljivovica. U Srbiji šljiva je oduvek bila vodeća voćna vrsta, a rakija šljivovica nacionalno jako alkoholno piće, koje već decenijama predstavlja zaštitni simbol (brand) Srbije u svetu. Ovaj status šljivovica je stekla ponajviše zahvaljujući raskošnom mirisu i dopadljivoj aromi. Zahvaljujući primarnoj aromi, koja potiče od plodova i tek pripremljena šljivovica poseduje svoju specifičnu aromu, tako da je posle kratkog vremena sazrevanja pogodna za konzumiranje. Dužim starenjem u hrastovim buradima šljivovica dobija zlatno žutu boju, visoko cenjeni buke, bolju harmoničnost i pitkost, pa se svrstava među visokokvalitetna jaka alkoholna pića. Po bogatstvu i kvalitetu arome, šljivovica se uz francuski konjak, svrstava u red najkvalitetnijih jakih alkoholnih pića.

Voćne rakije, pored glavnih sastojaka, etanola i vode, sadrže u maloj količini veliki broj sekundarnih sastojaka, koji ovim pićima daju specifična organoleptička obeležja. Među ovim sastojcima ima i onih koji su štetni i nepoželjni, pa je cilj proizvođača da se njihov sadržaj koliko je moguće više smanji. U ove nepoželjne sastojke mogu se svrstati: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), cijanovodonična kiselina (HCN), benzaldehid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ ), etil-karbamat (etil-uretan) ( $\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ ). Cijanovodonična kiselina može reagovati sa bakrom i graditi veoma stabilne cijanate. Može se očekivati da bi ovo reagovanje bakra sa HCN bilo potpunije kada bi njegova površina bila veća i čistija [1–4].

Problem sadržaja metanola u rakijama je davno poznat [5]. Metanol nastaje enzimskom hidrolizom pektinskih materija plodova šljive. Sadržaj metanola zavisi od odnosa pektinskih materija u plodu, koji je uvek isti za datu vrstu šljive. Zbog toga se odabranim postupkom

prerade šljive u rakiji smanjuje ili sprečava nastajanje metanola ili, ako je nastao, pogodnom naknadnom obradom se odvajaju [6–8].

Cijanovodonična kiselina nastaje hidrolizom amigdalina, koga najviše ima u jezgru koštice, a manje u mesnatom delu i potkožici šljive. Odvajanjem celih koštica, bez lomljenja, pre početka alkoholne fermentacije, može se znatno smanjiti sadržaj cijanovodonične kiseline. Prisutna HCl može se delimično odvojiti odgovarajućim postupkom destilacije.

Etil-karbamat pretežno nastaje iz cijanovodonične kiseline tokom alkoholne fermentacije kljuka voća i njegovog čuvanja, zatim tokom destilacije i za vreme odležavanja rakije [9].

Etil-karbamat u alkoholnim pićima predstavljao je problem još od 1985. godine, kada je prvi put ozbiljnije ukazano na njegovo kancerogeno delovanje. Etil-karbamat je prisutan kod svih alkoholnih pića, ali u različitim količinama [1]. Takođe, etil-karbamat nastaje od većeg broja prekursora koji se nalaze u sirovinama koje se podvrgavaju alkoholnom vrenju ili se pak dodaju sirovini koja previre u vidu hraniva za kvasce. Brzina i količina nastajanja etil-karbamata zavisi od koncentracije prekursora, temperature, vrednosti pH sredine, vremena reagovanja i prisutne mikroflore [10–12].

Etil-karbamat nastaje od većeg broja prekursora, koji se nalaze u sirovinama, koje se podvrgavaju alkoholnom vrenju, ili se pak dodaju sirovini koja previre u vidu hraniva za kvasce. Brzina i količina nastajanja etil-karbamata zavisi od koncentracije prekursora, temperature, pH vrednosti sredine, vremena reagovanja i prisutne mikroflore. Među brojnim prekursorima značajni su: cijanovodonična kiselina, karbamil fosfat, azotne materije, a posebno urea. Urea može nastati od azotnih materija uopšte, a posebno od aminokiselina arginina i citrulina, u procesu njihovog metabolizma kvascima tokom alkoholne fermentacije. Najviše etil-karbamata nastaje posle završenog alkoholnog vrenja od viška uree, koji nisu metabolizirali kvasci. Ovo formiranje etil-karbamata posebno je intenzivirano na povišenoj temperaturi

Adresa autora: M.B. Rajković, Katedra za hemiju i biohemiju, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet u Zemunu, 11080 Zemun, Nemanjina 6

E-mail: rajmi@agrifaculty.bg.ac.yu

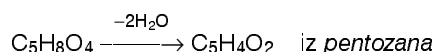
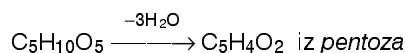
Rad primljen: Decembar 21, 2005

Rad prihvaćen: Mart 1, 2005

u prisustvu etanola, npr. tokom pasterizacije, destilacije i dr. [4, 13].

Bakar može dospeti u rakiju od bakarnog kazana, ako kljuk šljivice nije pravilno čuvan od završavanja vrenja do destilacije, pa je došlo do povećanja sircetne kiseline, koja rastvara bakar [14].

Pored ovih sastojaka, rakija šljivovica sadrži i furfural. Furfurala u sirovini za destilaciju nema, već nastaje za vreme destilacije, dehidratacijom šećera pentoza i pentozana na povišenoj temperaturi (većoj od 100°C), prema sledećim jednačinama [15]:



a manjim delom i razgradnjom pektinskih materija.

Nastajanje furfurala tokom destilacije uslovljeno je:

1. stepenom deflegmacije destilacionog uređaja (refluksni, flegmovni broj);
2. prisustvom drugih primesa u polaznoj sirovini;
3. trajanjem destilacije i rektifikacije;
4. intenzitetom i brzinom zagrevanja.

Pri destilaciji prevrele komine, furfural se na početku javlja u zanemarljivim količinama, jer su za njegovo obrazovanje potrebne visoke temperature. Njegovo jače izdvajanje dešava se pri kraju destilacije srednje frakcije i na početku destilacije patoke, a izdvaja se do završetka destilacije. Pored njegove visoke temperature ključanja (162°C), na dinamiku njegovog prelaska u destilat veliki uticaj ima koeficijent rektifikacije,  $K_r$ , koji zavisi od koncentracije etanola u polaznoj alkoholno-vodnoj smesi [14].

Granična koncentracija za furfural je 15% vol.

- $K_r > 1 \rightarrow$  u sredini sa koncentracijom etanola od 15% vol. (prvenac)
- $K_r < 1 \rightarrow$  u sredini sa koncentracijom etanola većom od 15% vol. (patoka)

Kada se destiliše alkoholno-vodna tečnost sa više od 40% vol. etanola (prepečenica), količina furfurala u prvencu je mala (zbog veće koncentracije etanola od 15% vol.),  $K_r < 1$ , tako da je na početku destilacije njegovo izdvajanje neznatno. U daljem toku destilacije, kada sadržaj etanola u destilišućoj tečnosti opadne ispod 15% vol., tada je  $K_r > 1$  i on prelazi u destilat u znatnijim količinama. Ovo se uglavnom dešava na kraju srednje i na početku zadnje frakcije, kada furfural potpuno napušta tečnost koja se destiliše pre nego što ispari sva količina etanola [14].

Furfural se u jakim pićima može određivati polarografijskom, gasnom hromatografijskom, spektrofotometrijskim metodama u UV i vidljivom delu spektra. Za rutinska određivanja najčešće se koristi modifikovana spektrofotometrijska metoda po Luri i Ribnikovoj koja se zasniva na stvaranju obojenih jedinjenja između anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ ) i furfurala u jako kiselj sredini (glacijalna sircetna kiselina, radi stabilizacije boje) i merenju intenzi-

teta obojenog rastvora na spektrofotometru na talasnoj dužini od  $\lambda = 510$  nm. Na spektrofotometru se očitava vrednost optičke gustine (vrednost transparentije, T). Boja rastvora je ciklama (ako se nalazi velika količina furfurala) ili svetlo žuta, kada nema furfurala [14].

Cijanovodonična kiselina i benzaldehid nastaju i hidrolizom amigdalina koji se nalazi u jezgru koštica i semenki voća, kao i hidrolizom prunazina iz potkožice i mesa koštičavog voća. Sadržaj amigdalina i prunarina zavisi od vrste i sorte voća, što odgovara potencijalnom sadržaju cijanovodonične kiseline u rakiji, kojima odgovara stehiometrijski odnos 1:3,94 [4]. S obzirom da se sadržaj cijanovodonične kiseline različito menja pri svim operacijama proizvodnje, to se po sadržaju benzaldehida odeđuje koliki je njen sadržaj u rakiji [16]. Iako je i sama cijanovodonična kiselina jak otrov, od nje nastaje kancerogena supstanca etil-karbamat u svim alkoholnim pićima koja ovu kiselinu sadrže [17].

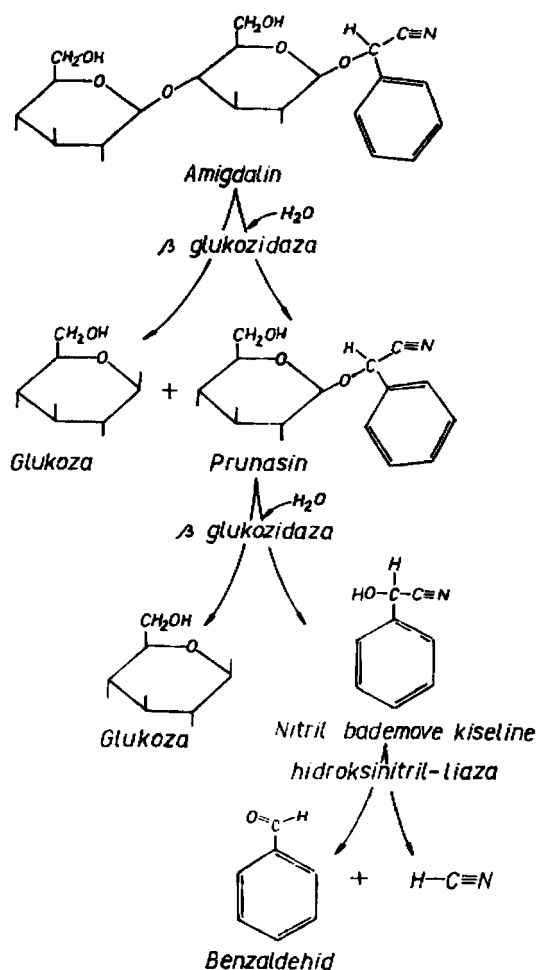
### Dinamika prelaska cijanovodonične kiseline i benzaldehida u destilat

Cijanovodonična kiselina ključa na 26°C. Imajući ovaj podatak u vidu, moglo bi se očekivati da će ona pretežno preći u destilat u početnoj fazi procesa destilacije. I preko jednostavnog i preko složenog aparata za destilaciju, cijanovodonična kiselina i benzaldehid prelaze u destilat za sve vreme trajanja destilacije.

Razlog je što se cijanovodonična kiselina u rakiji nalazi manjim delom u slobodnom stanju a većim delom u vezanom obliku, pa se ponaša slično kao i vezani  $\text{SO}_2$  kada se destiliše vino. Destilacijom slobodne cijanovodonične kiseline remeti se ravnoteža, pa tako ona iz vezanog oblika postepeno prelazi u slobodnu i destiliše se, a ispitivanja su pokazala da i kao vezana prelazi u destilat [3].

Benzaldehid ključa na 178°C i rastvara se relativno slabo u vodi i blago alkoholnim rastvorima. Upravo zbog slabe rastvorljivosti lakše i brže prelazi u destilat i pored njegove visoke temperature ključanja. Benzaldehid prelazi u destilat za dve vreme destilacije, pa čak jedna manja količina ostaje u kazanu nepredestilisana odn. dobijeni destilat sadrži nešto manje benzaldehida od početne rakije stavljene na destilaciju, računato po litru apsolutnog alkohola [3].

Cijanovodonična kiselina prelazi u destilat nešto više na početku trajanja procesa destilacije, uz vidljivo smanjivanje što se destilacija produžava, a njeno iscrpljivanje traje skoro do kraja destilacije etanola [6]. Pomenuta je sličnost između cijanovodonične kiseline i sumpor(IV)-oksida (sumpor-dioksida) pošto se oba jedinjenja nalaze manjim delom u slobodnom, a većim delom u vezanom obliku [18]. Destilacijom slobodne cijanovodonične kiseline narušava se ravnoteža, pa tako ona iz vezanog oblika prelazi u slobodni i destiliše, a verovatno delom i kao vezana prelazi u destilat. Ispitivanjima je konstantovano da se  $\text{SO}_2$  može uspešno izdvojiti i pri kontinualnoj destilaciji po principu frakcione konden-



Slika 1. Razgradnja amigdalina i prunazina [19]  
Figure 1. Decomposition of amygdaline and prunazine [19]

zacije, što se može isto primeniti i na cijanovodoničnu kiselinu. Zbog niske temperature ključanja, cijanovodonična kiselina teže kondenzuje pa se zato može postepeno odvojiti kada se postupno frakciono deflegmuje i koncentriše [18].

Destilacijom fermentisanog voćnog klijuka ili redistilacijom blage rakije na dobro opranim i očišćenim bakarnim aparatima, dolazi do vezivanja cijanovodonične kiseline za bakar, a tako stvoreni bakar(I) i bakar(II)-cijanidi ostaju u ostatku od destilacije. Dobijeni destilati imaju neznatne količine cijanovodonične kiseline [20].

Ukoliko se pre alkoholne fermentacije, koštice odvoje od voća, destilovan prevreli klijuk odmah po završenom vrenju na uređajima koji imaju čiste bakarne površine, odvajaju frakcije po principu lakše isparljivosti i fenomenu frakcione kondenzacije mogu se proizvesti rakije sa minimalnim sadržajem cijanovodonične kiseline i benzaldehida [4].

Kako se radi o sastojcima u rakiji šljivovici koji mogu štetno da utiču na zdravlje ljudi, cilj rada bio je da se utvrdi sadržaj aldehida u rakijama šljivovica, a zatim da se izvrši razdvajanje na furfural i benzaldehid, i da se

proveri da li ove rakije domaće proizvodnje sadrže ove štetne primese u količinama koje su opasne po zdravlje.

To bi bila provera da li rakija, kada se proizvodi u kućnoj radinosti, svojim kvalitetom zadovoljava zakonske norme, jer se na osnovu sadržaja benzaldehida može izračunati sadržaj cijanovodonične kiseline u čemu se uzima njihov odnos u amigdalinu i prunazinu od 3,94:1 [3,4].

## MATERIJAL I METODA RADA

### Određivanje sadržaja furfurala

#### Priprema kalibracionog dijagrama

**Osnovni standardni rastvor furfurala:** Pripremi se osnovni rastvor (OR) (0,01% rastvor furfurala u 40%-tnom etanolu, što znači da se svi standardi i uzorci za analizu moraju svesti na 40% vol.) od koga se spremaju standardi za kalibracionu krivu na sledeći način: otpipetira se 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 i 0,10  $cm^3$  od 0,0% furfurala u odmerne kolbe od 25  $cm^3$ . U svaku kolbu se doda 40%-tnog etanola do merne crte. U 0,02  $cm^3$  0,01%-tnog furfurala ima 2 gama ( $\gamma$ ) furfurala. Gama je hiljaditi deo miligrama ( $1 \gamma = 10^{-3} g = 10^{-6} g$ ). Navedene zapremine predstavljaju 2, 4, 6, 8, 10 i 12  $\gamma/1 cm^3$  furfurala, respektivno.

#### Radni standardni rastvori

Od osnovnog rastvora pripremaju se standardni rastvori, po sledećoj shemi:

- 0,02  $cm^3$  OR + 40%  $C_2H_5OH$  do merne crte
- 0,04  $cm^3$  OR + 40%  $C_2H_5OH$  do merne crte
- 0,06  $cm^3$  OR + 40%  $C_2H_5OH$  do merne crte
- 0,08  $cm^3$  OR + 40%  $C_2H_5OH$  do merne crte
- 0,10  $cm^3$  OR + 40%  $C_2H_5OH$  do merne crte

Iz svakog normalnog suda, posle obaveznog temperiranja na 20°C, otpipetira se po 1,0  $cm^3$  i dodaju sledeći reaktivi: 0,5  $cm^3$  (bezbojnog) anilina, 4,5  $cm^3$  sirćetne kiseline i na kraju 4,5  $cm^3$  destilovane vode. Treba obratiti pažnju da se reaktivi brzo dodaju jedan za drugim i da se sve radi pod strogo istim uslovima. Naravno, treba voditi računa o vremenu jer se boja menja sa stajanjem. Zbog toga, posle svakog dodavanja vode, tj. poslednjeg reaktiva, rastvor se dobro promeša, sačeka par minuta (2–5 min) i meri optička gustina T na spektrofotometru na talasnoj dužini od 510 nm.

Pošto su ispitivani uzorci rakije šljivovice imale sadržaj etanola više od 40% vol. (tabela 1), sadržaj furfurala određuje se na osnovu kalibracionog dijagrama, unošenjem vrednosti optičke gustine i očitavanjem sa dijagrama preko jednačine:

$$\text{sadržaj furfurala} = a \cdot \gamma \frac{100}{40\% \text{vol.}} \text{ mg/dm}^3 \text{ a. a.}$$

gde je: a – vrednost furfurala očitana sa x-ose (apscise) ( $\gamma/1 cm^3$ ,  $dm^3$  a. a. – 1  $dm^3$  apsolutnog alkohola).

### Određivanje sadržaja benzaldehida

Benzaldehid u rakijama od šljivice određivan je po propisanoj metodi za analizu jakih pića [10], a u skladu sa Pravilnikom o kvalitetu alkoholnih pića [11].

#### Aparat i pribor

1. Spektrofotometar – JENWAY G105 UV7VIS Spectrophotometer
2. Kvarcne kivete (10 mm)
3. Pipete graduisane od 1 cm<sup>3</sup> i 5 cm<sup>3</sup>
4. Normalni sudovi od 100 cm<sup>3</sup>.

#### Reagensi:

1. Benzaldehid (p.a.) (dva puta destilisan)
2. Apsolutni alkohol (etanol) i 10% vodeni rastvor etanola.

Uzorak alkoholnog pića razblaži se destilovanom vodom na 10% vol. Ukoliko je bezbojan i bez ekstraktivnih materija, razblaživanje se može izvesti direktno, a ukoliko je uzorak obojen i sa ekstraktivnim materijama, onda je neophodno izvršiti njegovo destilovanje, s tim što se od 100 cm<sup>3</sup> uzorka prihvata 100 cm<sup>3</sup> odgovarajućeg destilata. Razblaženom uzorku na 10% vol. meri se optička gustina (apsorbancija) na 249 nm.

#### Priprema kalibracionog dijagrama

**Osnovni standardni rastvor benzaldehida:** Odmjeri se tačno 1 g benzaldehida i u normalnom sudu od 100 cm<sup>3</sup> dopuni destilovanom vodom do merne crte (U ovom slučaju je 1 cm<sup>3</sup> = 10 mg). Zatim se uzme 1 cm<sup>3</sup> matičnog rastvora i 10%-tnim vodenim rastvorom etanola razblaži do 100 cm<sup>3</sup>. U ovom slučaju je 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg, tj. 100 mg.

**Radni standardni rastvori benzaldehida:** U šest normalnih sudova od 100 cm<sup>3</sup> otpipetira se 1, 2, 4, 6, 8 i 10 cm<sup>3</sup> razblaženog matičnog rastvora (u kojem je 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg ili 100 µg) i 10%-tnim vodenim rastvorom etanola dopuni do 100 cm<sup>3</sup>. Koncentracija benzaldehida u radnim standardima iznosi: 1, 2, 4, 6, 8 i 10 µg/1 cm<sup>3</sup> 10%-tnog rastvora etanola, što odgovara 1–10 mg/1 cm<sup>3</sup> 10%-tnog rastvora etanola.

Nakon očitavanja navednih absorbancija u odnosu na čisti 10%-tni vodeni rastvor etanola na talasnoj dužini  $\lambda = 249$  nm, nacrtat će kalibracioni dijagram, tako što se na apscisu nanese koncentracija benzaldehida (u g) a na ordinatu odgovarajuća apsorbancija (optička gustina) – A.

**Obračun:** Sadržaj benzaldehida u mg/dm<sup>3</sup> a.a. = S·10

gde je:

S – očitana sadržaj benzaldehida sa dijagrama (mg/dm<sup>3</sup> 10%-tnog C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

koeficijent 10 – preračunavanje na 100%-tni etanol (mg/110%).

Sadržaj benzaldehida izražen je u mg/dm<sup>3</sup> a.a., što predstavlja sadržaj benzaldehida u ljusci odn. jezgri koštice one količine voća koja je potrebna da se dobije 1 litar apsolutnog etanola.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Za ispitivanje sadržaja aldehida u rakiji šljivovici uzeto je pet uzoraka rakije dobijene od šljivice, domaće proizvodnje, različitih proizvođača.

Uzorak 1: šljivica sa Kruševa, Crna Gora, Pljevlja, berba 2002. god.

Uzorak 2: šljivica iz Ovčar Banje, berba 2002. god.

Uzorak 3: madžarika, Valjevo, berba 2001. god.

Uzorak 4: bela šljivica, Slankamen, berba 2002. god.

Uzorak 5: bela šljivica, Požarevac, berba 2002. god.

Na osnovu podataka, sve ove rakije šljivovice ubrajaju se u prepečenice mlade rakije (na osnovu sirovine od koje su dobijene i starosti, do 3 godine).

U ispitivanim rakijama šljivovicama prvo je izmjerena jačina pića, izražena u % vol. etanola, a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Jačina rakija šljivovica (u % vol.)

Table 1. Strength of plum brandy (in % vol.)

Uzorak rakije šljivovice	Etanol (% vol.)
Uzorak 1	49,50
Uzorak 2	47,50
Uzorak 3	50,50
Uzorak 4	44,80
Uzorak 5	54,50

Na osnovu dobijenih rezultata, sve ispitivane rakije šljivovice spadale su u prepečenice tvrde rakije (sadržaj etanola, 40–50% vol.) [14], osim uzorka br. 5, koji ima najviše etanola (u % vol.).

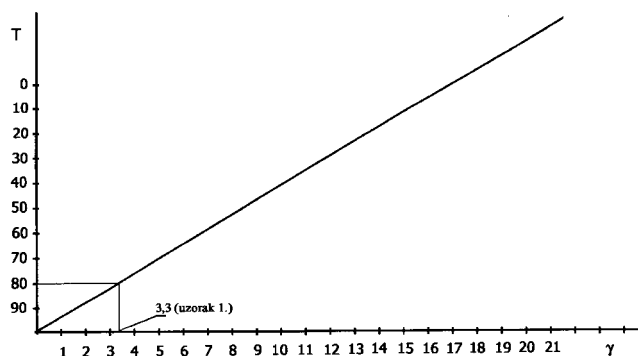
Karakteristike furfurala i benzaldehida date su u tabeli 2.

#### Određivanje furfurala

Kalibracioni dijagram za određivanje furfurala u uzorcima rakije prikazan je na slici 2 (za uzorak 1).

Dobijeni rezultati ispitivanja furfurala u uzorcima rakija šljivovica prikazani su u tabeli 3.

Sve rakije su sadržale približno istu masu furfurala, pri čemu je zapaženo da uzorak 5, koji ima najviše eta-



Slika 2. Kalibracioni dijagram za određivanje furfurala

Figure 2. The calibration diagram used for 2-Furaldehyde determination

Tabela 2. Fizička i hemijska svojstva furfurala i benzaldehida  
Table 2. The physical and chemical properties of 2-Furaldehyde and benzaldehyde

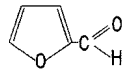
Aldehyd	Furfural	Benzaldehid
IUPAC-ov naziv	2-Furancarboxaldehyde, 2-Furaldehyde, 2-Furylmethanal	benzoic aldehyde, benzen-carbonyl, benzene carboxaldehyde
Molekulska formula	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> odn. C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCHO 	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO
CAS No.	98-01-1	100-52-7
Temperatura topljenja	-36,5°C	-56,0°C
Temperatura ključanja	102°C	170°C
Gustina	1,16 g/cm <sup>3</sup>	1,04 g/cm <sup>3</sup>
Relativna gustina pare (vazduh = 1): 3,31	3,31	3,6
Rastvorljivost u vodi	8,3 g/100 cm <sup>3</sup> na 20°C	Slabo se rastvara. Rastvara se u 350 delova vode. Dobro se rastvara u alkoholu i etru.
Pritisak pare	0,144 kPa na 20°C	0,133 kPa na 26°C
Boja	Žuta tečnost karakterističnog mirisa koja menja boju u braon-crvenu stajanjem na vazduhu.	Bezbojna tečnost, miriše na gorki badem.

Tabela 3. Sadržaj furfurala u ispitivanim uzorcima rakije šljivovice  
Table 3. Content of furfuraldehyde in the investigated plum brandies

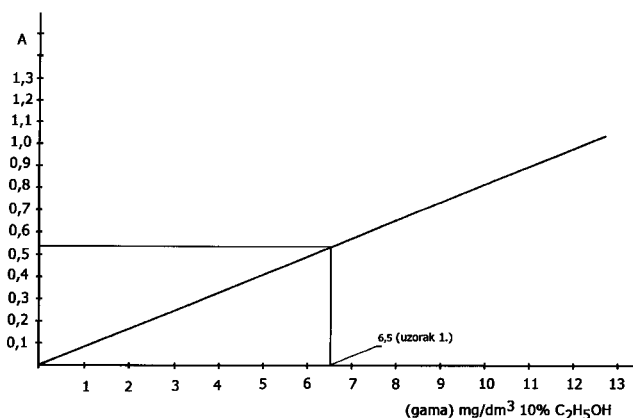
Uzorak	Transparencija, T	γ furfurala	mg furfurala/dm <sup>3</sup> a.a.
Uzorak 1	80	3,3	8,25
Uzorak 2	82	3,0	7,50
Uzorak 3	78	3,7	9,25
Uzorak 4	82	3,0	7,50
Uzorak 5	76	4,0	10,0

nola, ima i najviše furfurala. Izmerene vrednosti su daleko ispod zakonom maksimalno dozvoljenih vrednosti, koja za rakije šljivovice iznosi 50 mg furfurala/dm<sup>3</sup> a.a. [23,24].

#### Određivanje benzaldehida

Prema metodi određivanja, prvo je nacrtan kalibracioni dijagram rastvora benzaldehida, koji je prikazan na slici 3 [16]. Pošto su dva uzorka rakije bila obojena, pre očitavanja aspiracije, izvršena je ponovna destilacija.

Posle izvršene destilacije, svih pet uzoraka rakije pripremljeni su prema predviđenoj proceduri i izvršeno merenje na spektrofotometru. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 4.



Slika 3. Kalibracioni dijagram za određivanje benzaldehida  
Figure 3. The calibration diagram used for benzaldehyde determination

Tabela 4. Sadržaj benzaldehida u ispitivanim uzorcima rakije šljivovice  
Table 4. Content of benzaldehyde in searching plum brandies

Uzorak	Apsorpcija, A	Sadržaj benzaldehida sa dijagrama (S) mg/dm <sup>3</sup> 10% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Sadržaj benzaldehida u uzorku (mg/dm <sup>3</sup> a.a.)	Sadržaj HCN izračunat računskim putem (mg/dm <sup>3</sup> a.a.)
Uzorak 1	0,53	6,50	65,00	16,50
Uzorak 2	0,76	9,40	94,00	23,86
Uzorak 3	0,88	10,90	109,00	27,66
Uzorak 4	0,54	6,65	66,50	16,88
Uzorak 5	0,98	12,10	121,00	30,71

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se u uzorcima 3 i 5 nalazi benzaldehid u količini koja je viša od zakonom dozvoljene vrednosti: 109,00 i 121,00 mg/dm<sup>3</sup> a.a., respektivno (dozvoljeno < 80,00 mg/dm<sup>3</sup> a.a.). Uzorak 5 se, na osnovu izračunate vrednosti sadržaja cijanovodonične kiseline, ne preporučuje za piće jer sadrži cijanovodoničnu kiselinu od 30,71 mg/dm<sup>3</sup> a.a., koja je jak otrov a po Pravilniku rakije ne smeju da sadrže više od 30 mg/dm<sup>3</sup> a.a.

#### ZAKLJUČAK

Iako po ukupnom sadržaju aldehida, sve ispitivane rakije šljivovice, prepečenice, mlade rakije, domaće proizvodnje zadovoljavaju zakonom propisane norme (40-400 mg/dm<sup>3</sup> a.a.), mora se istaći da se pojedinačno neki aldehidi nalaze u količinama koje mogu štetno uticati na zdravlje ljudi, zbog proizvoda koji mogu kasnije nastati, u prvom redu etil-karbamat.

Na osnovu sadržaja benzaldehida, na osnovu literaturnih vrednosti utvrđeno je da su rakije: uzorak 1 i 4 napravljene od šljive sorte stenley, dok su rakije: uzorak 2 i 3 od šljive sorte metlaš [25,26].

Uzorci iz okoline Valjeva i Požarevca (uzorak 3 i 5) sadržali su veće količine benzaldehida od vrednosti predviđene Pravilnikom, dok je uzorak 5 sadržao i cijanovodoničnu kiselinu višu od dozvoljene vrednosti, tako da se ne preporučuje za konzumiranje.

Po sadržaju furfurala, ispitivane rakije šljivovice po svojim vrednostima zadovoljavaju propisane standarde. U uzorku 5 zabeležena je najveća količina furfurala, što ukazuje da sa jačinom rakije, raste i prisustvo nepoželjnih sastojaka koji dodatno mogu štetno uticati na njihove konzumente.

#### ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije za učešće u finansiranju ovoga rada (Projekat 1941).

#### LITERATURA

- [1] R. Paunović, V. Kovač, Prisustvo etilkarbamata u alkoholnim pićima i metoda određivanja, Vinogradarstvo i vinarstvo, Novi Sad, **5** (1988) 19–22.
- [2] R. Paunović, M. Ljekočević, Uticaj vrste i sorte koštičavog voća na sadržaj cijanovodonične kiseline i benzaldehida, Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta, Radovi sa I Savetovanja prehrambenih tehnologa Srbije, Beograd, 1991, 131–141.
- [3] R. Paunović, N. Nikičević, Poreko cijanovodonične kiseline, benzaldehida i etilkarbamata u voćnim rakijama, Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta, **34** (591), (1989) 109–124.
- [4] R. Paunović, N. Nikičević, Mogućnosti za smanjivanje nastajanja i uklanjanja etilkarbamata kod proizvodnje voćnih rakija, Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta, **34** (592), (1989) 17–29.
- [5] V. Radovanović, R. Paunović, Prilog izučavanju mogućnosti smanjenja sadržaja metanola pri proizvodnji rakije, Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta, Beograd, **404** (1965) 1–10.
- [6] R. Paunović, Dinamika nastajanja metanola u toku alkoholnog vrenja, Savetovanje, Ohrid, 1985.
- [7] N. Nikičević, R. Paunović, V. Tešević, Iznalaženje optimalnih uslova proizvodnje šljivovice u cilju razvijanja i očuvanja arome, Osnovna istraživanja u prehrambenoj tehnologiji, Poljoprivredni fakultet, Beograd, 1995, 158–169.
- [8] J. Đuković, Određivanje alkohola i estara u domaćim šljivovicama, Hemija u industriji, **5** (1972) 245–248.
- [9] C.S. Ough, E.A. Crowell, A. Mooney, Formation of Ethyl Carbamate Precursors During Grape Juice Fermentation, Am.J.Enol. Vitic, **3** (1988) 243–249.
- [10] N. Cristoph, A. Schmitt, K. Hildenbrand, Ethylcarbamate in Obestbraut-wein, Alkohol-Industrie, **16/87, 17/87, 15/88, 16/88.**
- [11] U. Baumann, B. Zimmerli, Beschleunigte Ethylcarbamatebildung in Spirituesen", Mitt. Gebiete lebensin. Hug., (1988) 79.
- [12] W.M. Ingledew, C.A. Magnus, J.R. Patterson, Yeast Foods and Ethyl Carbamate Formation in Wien, Am.J. Enol. Vitic, **4** (1987) 332–335.
- [13] C.S. Ough, E.A. Crowell, R. Gutlone, Carbamyl Compound Reactions with Ethanol, Am.J.Enol. Vitic, **3** (1988b) 239–242.
- [14] N. Nikičević, Praktikum iz tehnologije jakih alkoholnih pića (skripta), Poljoprivredni fakultet, 2002.
- [15] S.R. Arsenijević, Organska hemija, Naučna knjiga, Beograd, 1990, 691–692.
- [16] A. Petrović, J. Aničić, Određivanje benzaldehida u rakiji od šljive Prunus Domestica, Regionalni centar za talente, Beograd 1 – Zemun, 2003.
- [17] U. Baumann, B. Zimmerli, Schweitz, Zeitschrift fur Obst- und Weinbau **122** (1986) 602.
- [18] R. Paunović, Problemi primene sumpor-dioksida u proizvodnji vina za destilaciju, Vinogradarstvo i vinarstvo, **12–20** (1975, 1976) 127–144.
- [19] K. Wucherpennig, E. Claus, G. Konja, Beitrag zur Entstehung des Ethylcarbamats in alkoholischen Getraenken auf der Basis der Suerkirshe "Maraska", Deutsche Leben. Rundsch. (83 Jahrg/Heftli) 1987.
- [20] R. Paunović, Uticaj odvajanja delova voćnog kljuka (tečnog i gustog) na sastav i svojstva rakije, Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta, Radovi sa Prvog savetovanja prehrambenih tehnologa Srbije (1991) 143–155.
- [21] Službeni list SFRJ, Metode hemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića, **70** (1987).
- [22] Službeni list SFRJ, Pravilnik o kvalitetu alkoholnih pića, br. **16, 63** (1988).
- [23] Službeni list SRJ, br. 14/03 od 25.01.2003. god.
- [24] Službeni list SFRJ, Pravilnik o metodama uzimanja uzorka i vršenju hemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića, br. **70 SOR-1646-1663** (1987)
- [25] Lj. Janda, J. Gavrilović, D. Stojanovska, Uticaj sorte na sadržaj cijanovodonične kiseline u rakiji od šljive, Jugoslovensko voćarstvo, **21** (1987), 47–51
- [26] P. Mišić, Šljiva, Nolit, Beograd (1996)

#### SUMMARY

##### THE DETERMINATION OF FURALDEHYDE AND BENZALDEHYDE IN PLUM BRANDY

(Scientific paper)

Miloš B. Rajković, Lazar Perić

Institute of Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, Belgrade-Zemun

Among all alcohol liqueurs, brandies from drupaceous plants are characterized with the highest level of hydrocyanic acid, benzaldehyde and ethylcarbamate. In fruit brandies ethylcarbamate mainly originates from hydrocyanic acid during the processes of alcohol fermentation of crushed fruit and its preservation, distillation and ripening of the brandy.

Hydrocyanic acid and benzaldehyde arise from the hydrolysis of amygdalin that is found exist in the heart of fruit stones and seeds, as well as from the hydrolysis of prunasine from the skin and flesh of drupaceous plants. The content of amygdalin and prunazine depends on the type of fruit, which corresponds to the potential content of hydrocyanic acid and benzaldehyde in the brandy that corresponds the stoichiometric ratio 1:3.94.

The content of the aldehydes: furfural and benzaldehyde in plum brandy, strong plum brandy, young brandy, of domestic production in the various regions of Serbia were analyzed in this paper.

Key words: Plum brandy • 2-Furaldehyde • Benzaldehyde • Hydrocyanic acid • Ethylcarbamate •

Ključne reči: Rakija šljivovica • Furfural • Benzaldehyd • Cijanovodonična kiselina • Etilkarbamate •