

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

Matej Lučić

Stručni prijediplomski studij vinogradarstvo-vinarstvo-voćarstvo

**MOGUĆNOSTI SMANJENJA SADRŽAJA METANOLA U
VOĆNIM RAKIJAMA**

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2023. godine

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

Matej Lučić

Stručni prijediplomski studij vinogradarstvo-vinarstvo-voćarstvo

**MOGUĆNOSTI SMANJENJA SADRŽAJA METANOLA U
VOĆNIM RAKIJAMA**

ZAVRŠNI RAD

Povjerenstvo za ocjenu završnog rada:

1. Tomislav Soldo, dipl.ing.agr. v.pred., mentor ()
2. Doc. dr.sc. Josip Mesić, član
3. Doc.dr.sc. Brankica Svitlica, član

Požega, 2023. godine

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Završni rad

Preddiplomski stručni studij Vinogradarstvo-Vinarstvo-Voćarstvo

Matej Lučić

Mogućnosti smanjenja sadržaja metanola u voćnim rakijama

Sažetak:

Cilj ovog završnog rada je istraživanjem dostupne literature, dati sustavan pregled rezultata o mogućnostima koje proizvođači voćnih rakija imaju na raspolaganju kako bi smanjili sadržaj alkohola metanola u voćnim rakijama, te na taj način unaprijedili kvalitetu rakija.

Ključne riječi: voćne rakije, alkohol, metanol, kvalitet rakija

29 stranica, 1 tablica, 8 grafikona i slika, 9 literaturnih navoda

Završni rad je pohranjen u Knjižnici Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku i u digitalnom repozitoriju završnih i diplomatskih radova Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek

Final work

Undergraduate professional study Viticulture-enology-pomology

Matej Lučić

Possibilities to reduce the methanol content in fruit brandies

Summary:

The aim of this final paper is to research the available literature, to give a systematic overview of the results on the possibilities that producers of fruit brandies have at their disposal in order to reduce the alcohol content of methanol in fruit brandies, and thus improve the quality of brandies..

Keywords: herbal brandies, alcohol, methanol, quality of brandies

29 pages, 1 tables, 8 figures, 9 references

The final word is archived: in the Library of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek and in the digital repository of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	PREGLED LITERATURE	2
2.1.	Jaka alkoholna pića.....	2
2.2.	Voćne rakije.....	3
2.3.	Alkoholno vrenje	4
2.4.	Kvasci.....	5
2.5.	Destilacija	7
2.6.	Destilacija voćnih rakija.....	8
2.7.	Jednostruka destilacija	9
2.7.1.	Osnovni dijelovi uređaja za jednostruku destilaciju.....	9
2.8.	Jednostruka destilacija s uporabom deflegmatora	10
2.9.	Dvostruka destilacija	11
2.10.	Kolonska destilacija	13
2.11.	Metanol	15
2.12.	Utjecaj alkohola metanola na zdravlje	17
2.13.	Dozvoljena količina sadržaja metanola u jakim alkoholnim pićima	19
2.14.	Mogućnosti smanjenja sadržaja metanola.....	21
2.14.1.	Reduciranje sadržaja metanola tijekom alkoholnog vrenja	21
2.14.2.	Kvaliteta i tretman sirovine	21
2.14.3.	Inaktivacija pektin-metil-esteraze zakiseljavanjem sirovine	22
2.14.4.	Inaktivacija pektin-metil-esteraze sterilizacijom sirovine	22
2.14.5.	Inhibicija i zamjena pektin-metil-esteraze dodatkom drugih aditiva.....	22
2.14.6.	Odabir pogodnih sojeva kvasaca.....	23
2.14.7.	Kontrola uvjeta fermentacije	23
2.14.8.	Skladištenje fermentirane kaše prije destilacije.....	23
2.15.	Reduciranje sadržaja metanola uz optimalno izvođenje destilacije	24
2.15.1.	Reduciranje metanola na uređaju za jednostavnu destilaciju	24
2.15.2.	Reduciranje metanola korištenjem demetanizacijskih kolona	25
3.	METODE RADA.....	26
4.	ZAKLJUČAK.....	27
5.	LITERATURA	28

1. UVOD

Metanol je prirodni sastojak koji se najviše pojavljuje u voćnim alkoholnim pićima, kao što su jabuke, kruške, žestoka pića od šljive ili trešnje, ali i u jakim pićima od pulpe kave (Blumenthal i sur., 2021.). Inače ovaj spoj u jakim alkoholnim pićima nastaje tijekom fermentacije i naknadnog skladištenja kaša i pulpe pod utjecajem hidrolitičke enzimatske razgradnje prirodno prisutnih pektina. Glavni problem predstavlja otrovnost metanola kada njegova količina prijeđe zakonom dopuštene razine, te je izrazito bitno paziti da se prilikom proizvodnje jakih alkoholnih pića ne dogodi da se prijeđu maksimalno dopuštene razine alkohola metanola, te da se ta razina pažljivo prati i kontrolira. U ovom radu glavni je cilj kroz pregled dostupnih literaturnih podataka dati sveobuhvatan prikaz i uvid u načine smanjenja količine alkohola metanola u voćnim rakijama.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Jaka alkoholna pića

Proizvodnja jakih alkoholnih pića zapravo je prvo započela u samostanima, a dobiveni alkohol služio je samo u zdravstvene svrhe, da bi se kasnije počeo proizvoditi u manjim privatnim obrtima, te se ubrzo razvila i industrijska proizvodnja jakih alkoholnih pića po cijelom svijetu (Tonutti i Liddle, 2010).

Prema Uredbi (EU) 2019/787 Europskog parlamenta i Vijeća, etanol koji se koristi u proizvodnji jakih alkoholnih pića mora biti isključivo poljoprivrednog podrijetla, te se ne smije osjetiti miris i okus drugačiji od onoga koji potječe od upotrijebljenih sirovina. Dodani etanol smije imati minimalnu alkoholnu jakost od 96 % v/v. Jaka alkoholna pića ne smiju sadržavati etanol sintetičkog podrijetla niti neki drugi alkohol koji nije poljoprivrednog podrijetla. Navedenom Uredbom su definirani uvjeti koje pojedina jaka alkoholna pića moraju zadovoljiti prilikom klasifikacije

Jaka alkoholna pića su pića namijenjena za ljudsku potrošnju, koja imaju posebna senzorska svojstva, te sadrže minimalno 15 % vol. alkohola i koja su proizvedena destilacijom, sa ili bez dodavanja aroma, prirodno prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla i/ili maceracijom ili sličnom preradom bilja u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla, te u destilatima poljoprivrednog podrijetla, uz dodavanje šećera ili drugih sladila.

Ona mogu biti i proizvedena miješanjem jakog alkoholnog pića s jednim ili više drugih jakih alkoholnih pića i/ili etilnim alkoholom poljoprivrednog podrijetla ili destilatima poljoprivrednog podrijetla.

2.2. Voćne rakije

Voćne rakije se proizvode od:

- Koštičavog voća - šljiva, trešnja, višnja, marelica, breskva, rogač
- Jezgričavog voća - jabuka, dunja, kruška, oskoruša, mušmula, smokva
- Bobičastog voća - borovnica, ogrozd, ribiz, jagoda, kupina, malina, brusnica

Miješane voćne rakije se proizvode od više vrsta voća i označavaju se kao voćne rakije od miješanog voća. Naziv proizvoda mora biti nadopunjen nazivima upotrijebljenih voćnih vrsta navedenih prema padajućem slijedu, s obzirom na količinu u mješavini.

Za dobivanje voćnih rakija (Slika 1) potrebno je prethodno muljati plodove voća da kom brže provrije. Masulj, tj. muljani plodovi i njihov sok, spremaju se u kace, a posude je potrebno pokriti da se kom ne bi ukiselio ili upljesnivio. Nakon kraćeg vremena počinje alkoholne vrenje. Optimalna temperatura je od 20°C do 25 °C, (max. % alkohola) Optimalna temperatura je od 20°C do 25 °C, (max. % alkohola). Kod koštičavog voća dobro je odstraniti koštice uz pomoć pasirke. Nakon odrađenog alkoholnog vrenja, možemo započeti s destilacijom.



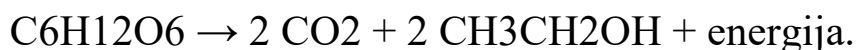
Slika 1 – Voćna rakija

IZVOR: https://croatia.hr/cmsmedia/Aktivnost/Hrana_i_pice/heroSmall_sljivovica-rakija_shutterstock_669961381-EDT_sm.jpg

2.3. Alkoholno vrenje

Alkoholno vrenje ili alkoholna fermentacija predstavlja biokemijski proces razgradnje šećera u anaerobnim uvjetima i odvija se u kvascima, točnije rečeno u stanicama kvasaca (Slika 2).

Većina mikroorganizama (mikroba) sa sposobnostima alkoholne fermentacije (gljivice, bakterije) koristi proces alkoholne fermentacije samo ako nema dostupnog kisika za odvijanje normalnog staničnog disanja. Kvašćeva gljivica je tako prisiljena koristiti monosaharide, kako bi dobila prijeko potrebnu energiju za svoj opstanak.



*Slika 2 - Formula alkoholnog vrenja
IZVOR: autor*

Kod žestokih pića koja potječu od fermentiranih proizvoda, gdje imamo prirodno više pektinskih tvari, očekuje se postojanje većeg udjela metanola.

Koncentracije metanola u alkoholnim pićima usko su povezane s enzimskim aktivnostima u voću prije i tijekom procesa alkoholne fermentacije. Aktivnost enzima pektin-metil-esteraze može potjecati endogeno iz samog voća, ali i tijekom alkoholne fermentacije pektin-metil-esterazom koja nastaje metabolizmom kvasca ili iz drugih mikroorganizama. Aktivnost pektin-metil-esteraze također se može pojačati dodatkom određenih pektolitičkih enzimskih pripravaka (Blumenthal i sur. (2021.).

Razina pH tijekom fermentacije također ima značajan utjecaj na sadržaj metanola u dobivenim alkoholnim pićima. Dodavanjem limunske kiseline prije alkoholne fermentacije možemo smanjiti količinu metanola u destilatima fermentirane komine.

Tijekom razdoblja između fermentacije i destilacije mogu se pojaviti različite kemijske i enzimske reakcije. Posljedično, sastav fermentiranog proizvoda može se promijeniti, obično s negativnim posljedicama za kvalitetu destilata. Stoga bi bilo poželjno da se destilacija obavi neposredno nakon završetka fermentacije. Stoga je preporuka smanjiti vrijeme između fermentacije i destilacije, jer produljenjem vremena skladištenja fermentiranog sadržaja prije destilacije povećava sadržaj metanola u jakim alkoholnim pićima.

2.4. Kvasci

Sve do 19. stoljeća vrlo se malo znalo o mehanizmu i uzroku alkoholnog vrenja. Prije više od sto trideset godina otkrilo se da su uzročnici alkoholnog vrenja mikroorganizmi nazvani kvascima.

Kvasci su živi jednostanični mikroorganizmi, čiji promjer iznosi od 0,004 do 0,014 mm. Pripadaju skupini gljiva. Stanice kvasaca su od polisaharidne opne koja sadržava bjelančevine, masti i enzime (fermente). Kvasci se umnožavaju pupanjem, za što im je potrebno 15-30 minuta. Za rast i množenje potrebni su im:

- organske tvari topive u vodi (različite organske kiseline)
- spojevi tj. tvari koje sadrže dušik (različite aminokiseline i amonijeve soli)
- spojevi tj. tvari bogate fosforom (različiti fosfati odnosno super fosfati)
- mineralne tvari i vitamini, a osobito vitamin B

Kvasci se pojavljuju svuda u prirodi, pa ih tako nalazimo na plodovima svih vrsta voća. Zajedno s kvascima pojavljuju se u prirodi druge vrste mikroorganizama, primjerice razne vrste plijesni i bakterija koje dolaze s voćem u komini, umnožavaju se u soku komine uz hranu i povoljne uvjete za rast. Stvaranje takvih "divljih" vrsta kvasaca i drugih mikroorganizama ovisi o vremenskim uvjetima, tako da bi takvo, tj. spontano alkoholno vrenje, bez dodatka selekcionirane kulture kvasca vrlo dugo trajalo.

Uloga kvasaca u procesu vrenja je da pretvore sav šećer u komini u alkohol, da se ta pretvorba obavi što je moguće brže i potpunije (tj. pretvoriti šećer samo u etilni alkohol sa što manje sporednih produkata), kao i da sudjeluju i pomognu pri stvaranju potrebnih aroma i ostalih tvari koje daju dobar okus i miris. Kao i svi drugi mikroorganizmi i kvasci djeluju u određenom temperaturnom području, a najpovoljnije temperaturno područje za alkoholno vrenje je 15 - 22 °C.

Postoje posebni sojevi kvasaca (tzv. kvasci za hladno vrenje) koji su sposobni djelovati i na nižim temperaturama, tj. do 5 °C. Takvi kvasci puno sporije rade na nižim temperaturama, pa se preporučuje da se i oni po mogućnosti upotrebljavaju pri temperaturama od 15 -17 °C. Nedostatak hrane za kvasac može uzrokovati zastoje u procesu vrenja i u krajnjem slučaju prestanak vrenja. Tada dodajemo hranu za kvasce. Pri dodatku hrane za kvasac potrebno je pridržavati se upute proizvođača.

Proces alkoholnog vrenja potrebno je provoditi bez prisutnosti zraka. Sprječavanjem dotoka zraka sprječava se i razvitak svih nepoželjnih mikroorganizama kojima je za njihov razvoj nužno potreban kisik. Kada su kvasci već stvorili određenu koncentraciju alkohola u komini, taj alkohol djeluje tako da sprječava, tj. uništava različite mikroorganizme koji nepovoljno utječu na vrenje komine. Potrebno je proces alkoholnog vrenja brzo pokrenuti. U tu svrhu mora se nužno osigurati dovoljna količina selekcionirane kulture kvasca koja će pokrenuti brzi proces vrenja.

Prekomjerna koncentracija alkohola također je štetna i za selekcioniranu kulturu kvasca koja provodi vrenje. Kvasac prestaje biti aktivan kod koncentracije alkohola od 14 do 15 % u komini, a samo neki posebni sojevi kvasca podnose alkohol do koncentracije od 18 %.

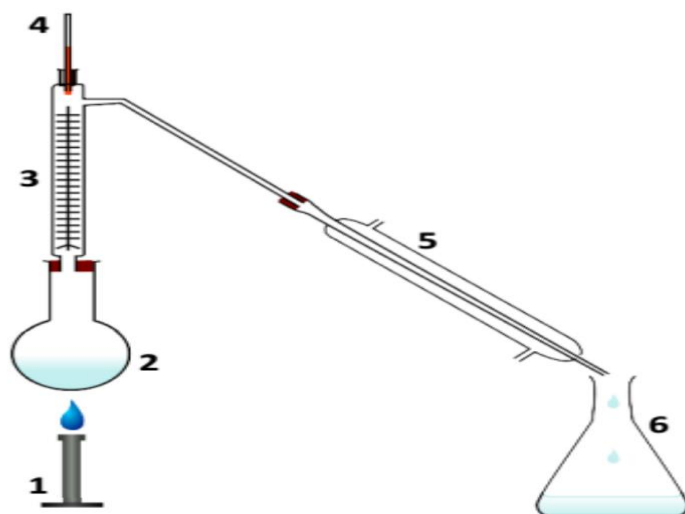
Temperatura komine značajno utječe na proces vrenja. Vrenje je egzoterman proces, što znači da se tijekom vrenja oslobađa toplina. Najpogodnija temperatura vrenja voćne komine je 18 - 22 °C. Provedba procesa vrenja na višim temperaturama ne donosi prednosti. Pri temperaturi od 40°C kvasac prestaje biti aktivan, a do umiranja stanica kvasca dolazi pri temperaturi od 60 °C.

Tijekom procesa vrenja nastaju osnovni sastojci:

- Etanol
- Metanol
- Glicerin
- Acetaldehid
- Ugljični dioksid
- Patoka (patočno ulje)
- Octena kiselina
- Arome

2.5. Destilacija

Destilacija je proces koji uključuje zagrijavanje tekućine do točke vrelišta, te se tako tekućina pretvara u paru, koja se potom hlađenjem kondenzira natrag u tekući oblik (Slika 3). Ona se koristi za odvajanje tekućina od ne hlapljivih krutina, kao i u odvajanju alkoholnih tekućina od fermentiranih materijala, ili u odvajanju dviju ili više tekućina koje imaju različita vrelišta.



1. Grijano tijelo (plamenik)
2. Posuda s tekućinom za destilaciju
3. Deflegmator
4. Termometar
5. Kondenzator (hladnjak)
6. Posuda s destilatom

Slika 3 - Prikaz postupka destilacije

IZVOR: https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcR1O1ybpkIhWdJiUjGam16pGviMOKbyMhsMJG3igkeQVe5O_SsCAE2zto16Kyy4lbYSO&usqp=CAU

Na početku procesa destilacije, veliki volumen etanola izlazi iz destilacijske posude zajedno s visoko hlapljivim spojevima. Iako se vremenski volumen alkohola smanjuje, povećava se količina vode i slabo hlapljivih spojeva.

2.6. Destilacija voćnih rakija

Tijekom cijelog procesa destilacije, destilat se reže na tri dijela ili frakcije: prvu (glavu), srednju (srce) i zadnju (rep).

Glava sadrži veću koncentraciju komponenti niskog vrelišta, uglavnom nepoželjnih spojeva koji bi destilatima mogli dati neugodan, jak i oštar okus. U prvoj frakciji veća je koncentracija nekih toksičnih spojeva, poput metanola, pa se stoga takva frakcija mora odbaciti (rezati), a taj postupak je jedan od načina u smanjenju količine alkohola metanola u voćnim rakijama.

Najvrjednija frakcija je srednji dio destilacije, poznata kao frakcija srca. Ona sadrži visok udio etanola, ugodan miris i prepoznatljive voćne arome. Zadnja frakcija je repna ili patočna frakcija, bogata masnim i uljnim spojevima, koje treba eliminirati. Obično se patočne frakcije (sa ili bez dodavanja prve (glave), skupljaju i ponovno destiliraju, jer još uvijek sadrže određenu količinu alkohola etanola ali i određenih spojeva koje mogu pozitivno djelovati na aromatiku voćnih rakija.

Frakcija srca počinje izlaziti na 60 do 70 % (v/v) etanola (ovisno o tome koliko je alkoholom bogata fermentirana voćna sirovina) i skuplja se dok se alkohol ne smanji na 40-50% (v/v). Iznimka je rakija od kruške Williams. U proizvodnji ovog žestokog pića, frakcija rezanja srca od komponente repa (patoka), trebala bi biti na nižoj razini alkohola (ispod 40 %, v/v), zbog estera etil dekanoata koji se destilira na početku repne frakcije.

Istraživanja Spaho i sur, (2013.) pokazala su da se rezanje frakcije srca od frakcije patoke, na 50 % (v/v) etanola, pokazalo boljim za aromatiku rakija napravljenih od šljiva poput Požegače i Bilske rane koje su aromatičnije.

Sadržaj metanola varira tijekom destilacije, s tendencijom izraženijeg pada nakon odvajanja prve frakcije jer ima niže vrelište od etanola, ali ostaje prisutan tijekom cijele destilacije.

Destilaciju voćnih rakija tako možemo podijeliti na:

- Jednostruka destilacija
- Jednostruka s upotrebom deflegmatora
- Dvostruka destilacija
- Destilacija u kolonama

2.7. Jednostruka destilacija

Kao što nam i sam naziv govori, u ovom načinu destilacije, komina se destilira samo jedanput. Odvajamo glavu ili „prvijenac“, zatim se hvata srce rakije i na samom kraju dolazi rep ili „patoka“ koju također odvojimo. Jednostruka destilacija najčešće se primjenjuje koristeći se jednostavnim (klasičnim) uređajima za destilaciju. Zato je destilat koji se dobije takvom destilacijom lošije kvalitete i može se koristiti kao drugorazredna rakija. U odvojenim dijelovima rakije (glave i repa) prilikom destilacije, još uvijek se nalazi veći postotak alkohola metanola, zbog toga se te frakcije i odvajaju, no uvijek te frakcije možemo zajedno pomiješati i ponoviti postupak destilacije, te tako dobiti novi destilat sa manjim postotkom metanola, ali sa puno lošijom kvalitetom proizvoda.

2.7.1. Osnovni dijelovi uređaja za jednostruku destilaciju

Osnovni dijelovi uređaja za jednostruku destilaciju su:

1. Ložište
2. Kotao
3. Kapa kotla
4. Vezna cijev
5. Hladnjak

Manji kotlovi imaju izlivenu peć, ili su ugrađeni na ložište, a veći kotlovi su uzidani u fiksiranu peć. Tijelo kotla ima cilindričan oblik, a može imati i ugrađenu pipu za ispuštanje džibre.

2.8. Jednostruka destilacija s uporabom deflegmatora

Deflegmator je dodatak kotlu, i u njemu dolazi do djelomične kondenzacije, tako da se kondenzirani dio vraća u kazan, a ne kondenzirani dio odlazi u hladnjak, gdje se potpuno kondenzira i ohladi. On je ustvari jedna vrsta kondenzatora, u kojemu se obavlja kondenzacija djela pare sa manjom količinom etanola (ovdje se obavlja koncentriranje etanola u parama koje su ostale ne kondenzirane). Ako je pojačavajuće djelovanje deflegmatora takvo, da se direktnom destilacijom fermentiranih sirovina dobije destilat sa prosječnom jačinom iznad 40 % v/v, kaže se da je uređaj opremljen za jednokratnu destilaciju.

Kao kod destilacije bez uporabe deflegmatora, postupak je isti. No uz deflegmator imamo mogućnost boljeg odvajanja poželjnih od nepoželjnih spojeva. Jedni od tih su etanol i metanol. Etanol koji je poželjan u destilatu kao primarni alkohol, proći će u obliku pare kroz veznu cijev, u hladnjak kako bi se kondenzirao i zadržao u našoj glavnoj frakciji. Metanol će zato uz pomoć niže točke vrelišta biti odvojen i vraćen u kazan, jer će doći do njegove kondenzacije na deflegmatoru. Tako pokušavamo što je maksimalno više moguće smanjiti količinu alkohola metanola u voćnim rakijama, no naravno nije ga moguće potpuno ukloniti.

Koristi se više tipova deflegmatora, koji se razlikuju po veličini i obliku:

1. Oblik sočiva
2. Oblik tanjura
3. Oblik kugle

Svaki od ovih različitih izvedbi deflegmatora radi na principu da se hladi sa vodom, te se u njemu kondenzira vodena para koja dolazi iz kotla, a u kondenzatu se nalazi najviše alkohola metanola koji se vraća u kazan. Na ovaj način smanjujemo mu koncentraciju u gotovom proizvodu (voćnoj rakiji).

2.9. Dvostruka destilacija

Dvostruka destilacija se sastoji od

- Prve destilacije
- Ponovljene destilacije

Osnovni cilj prve destilacije (Slika 4) je odvojiti hlapljive od ne hlapljivih tvari, a svrha ponovljene ili dvostruke destilacije je poboljšanje kvalitete sirovog destilata i povećanje koncentracije alkohola.



Slika 4 – Prikaz destilacije

IZVOR: <https://i2.wp.com/narodni.net/wp-content/uploads/2012/06/DSC06099.jpg>

Poboljšanje kvalitete postiže se odvajanjem sastojaka iz sirovog destilata neugodna mirisa i okusa te odvajanjem poželjnih aromatskih tvari od nepoželjnih. Prvi destilacija odvija se bez rezanja frakcija dok ne odvojimo sav alkohol etanol. Nakon završene prve destilacije potrebno je dobro očistiti uređaje za destilaciju i prijeći na ponovljenu destilaciju sirovog destilata. Odvajanje se provodi frakcijskom destilacijom, tj. odvajanjem destilata u prvi (I. tok), srednji (II. tok) i zadnji tok (III. tok).

Najviše nepoželjnih tvari koje daju kvalitetu rakijama uključujući i nepoželjni alkohol metanol, nalazi se u I. toku. Zbog toga je potrebno u ponovljenoj destilaciji, odvajati I. tok od II. toka. Kao i pri prvoj destilaciji nije moguće točno ustanoviti točan prijelaz iz I toka u II tok, Zato je najbolje organoleptički tj. metodom kusanja destilata ustanoviti je li završeno odvajanje I toka. Čim se kušanjem utvrdi da je miris i okus destilata dobar, hvata se srednji ili II. tok. Kasnije se na isti način II. tok odvaja od III. jer se i u njemu također nalazi dio alkohola metanola, patočnog ulja i neželjenih aroma. Time je postupak destilacije rakije završen. Dobiveni destilat se ovisno o vrsti rakije prepušta procesu dozrijevanja (odležavanja) ili se odmah razrijedi destiliranom vodom na traženu jačinu (uobičajeno 40-42 vol. % alkohola).

2.10. Kolonska destilacija

Kolonska destilacija omogućava samo jednu destilaciju za postizanje visokog udjela alkohola (Claus i Berglund, 2005). Ovaj način destiliranja je dosta prisutan u modernim destilerijama. Kolona je zapravo uređaj za intenziviranje jačine alkohola. (Slika 5) Jednom destilacijom na ovakvim uređajima, može se dobiti destilat jačine do 65 %v/v. Odlična je za drugu destilaciju sirovog alkohola (meke rakije).



Slika 5- Prikaz kolone

IZVOR: autor

Podovi kolone mogu biti različite izvedbe, ali su obično zvonastog tipa. Alkoholno-vodne pare prolaze ispod zvona kroz tekućinu koju zagrijavaju. Para dovodi tekućinu na podu do vrenja, a sama se hladi. Para na svakom podu preuzima alkohol od tekućine, i izlazi iz kolone sa većom koncentracijom alkohola, a tekućina se spušta sa poda na pod i biva sve siromašnija u alkoholu. Kod zvonastih podova kolone vruća para prolazi ispod perforiranog dijela zvona, kroz flegmu, i dovodi do njenog isparavanja, a sama para se ohladi. Ovaj proces događa se na svakom podu. Iz flegme se isparavanjem oslobađaju etanol i ostali sporedni spojevi, koji se kasnije kondenziraju u deflegmatoru kao flegma i idu nazad u kotao, a veći dio odlazi do hladnjaka, gdje se kondenzira u destilat. Ako imamo tri poda, flegma se spušta sa gornjeg poda na srednji pod kroz regulator razine flegme.

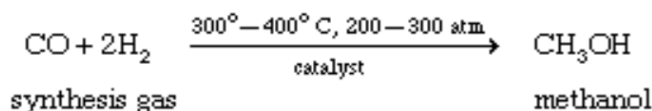
Sa svakim spuštanjem na niži pod flegma biva siromašnija u alkoholu, jer vruća para prolazi kroz nju i dolazi do oslobađanja etanola preko njegovog isparavanja. Dok se spusti do kotla praktično u sebi niti ne sadrži više alkohol.

Prema Matias-Guiu i sur. (2016), tradicionalna destilacija sa uređajima za jednostruku destilaciju dopušta samo ograničenu intervenciju tijekom procesa destilacije u smislu manipulacije jačine grijanja, kako bi se modificirao sastav destilata dok je znatno fleksibilniji sustav kolonske destilacije.

2.11. Metanol

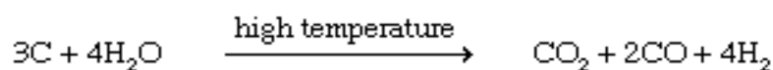
Metanol je najjednostavniji i primarni alkohol s jednim ugljikovim atomom (CH₃OH), s vrelištem od 64,7 °C (Slika 6) Nastaje iz pektinskih tvari, koje egzistiraju u biljkama i voću, posebice u čvrstim dijelovima plodova. Bezbojan je i vrlo zapaljiv.

Metanol se izvorno proizvodio zagrijavanjem drvene sječke u odsutnosti zraka. Neki od ugljikohidrata u drvu se razgrađuju u metanol, a metanolne pare se zatim kondenziraju. Ovaj proces je doveo do naziva „drveni alkohol“ kao drugog uobičajenog naziva za metanol. Metanol se komercijalno sintetizira katalitičkom reakcijom ugljikovog monoksida (CO) s vodikom (H₂), pod visokom temperaturom i tlakom.



Slika 6 - Sinteza metanola iz ugljikova monoksida i vodika pod određenim reakcijskim uvjetima
IZVOR: <https://cdn.britannica.com/99/16399-004-0B5D92E0/Alcohol-Compounds-Methanol-reaction-carbon-temperature-pressure.jpg>

Mješavina ugljičnog monoksida (Slika 7) i vodika potrebna za proizvodnju metanola može se stvoriti djelomičnim spaljivanjem ugljena u prisutnosti vode. Pažljivim reguliranjem količine dodane vode može se postići točan omjer ugljičnog monoksida i vodika.



Slika 7 - Generiranje ugljikova monoksida za komercijalnu proizvodnju metanola djelomičnim spaljivanjem ugljena
IZVOR: <https://cdn.britannica.com/98/16398-004-39B5C01C/Alcohol-Compounds-mixture-carbon-monoxide-hydrogen-methanol.jpg>

To je alkohol sa velikim rasponom industrijske primjene. Metanol se može osloboditi iz prirodnih izvora, poput emisija iz određenih biljaka, kao nusprodukt razgradnje organskog materijala, te ljudskom uporabom metanola kao otapala (Shepherd, 2005). Opisano je da postoji u niskim koncentracijama u ljudskom organizmu i prirodno se pojavljuje u niskim količinama u većini alkoholnih pića, bez opasnosti po zdravlje (Botelho, 2020). Također je prirodni sastojak alkoholnih pića i žestokih pića. Metanol u proizvodnji rakija nastaje u

komini tijekom procesa vrenja iz pektina, a miris i okus vrlo su slični etilnom alkoholu. Vrelište mu je niže je od vrelišta etilnog alkohola. Zato ga je teško odjeljivati postupkom destilacije.

Voćni destilati sadrže uvijek malu količinu metilnog alkohola jer ga je nemoguće u potpunosti izdvojiti. Kako bi se osiguralo da je sadržaj zaostalog metanola prisutan u alkoholnim pićima siguran, sadržaj metanola mora se strogo nadzirati.

U alkoholnim pićima metanol se može pojaviti kroz dva glavna puta: prirodnim (razgradnja pektina), kao i umjetnim (krivotvorenje nezakonitim dodavanjem metanola).

Pravilnikom (NN 61/2009) o jakim alkoholnim i pićima definirano je da su rakije od voća jaka alkoholna pića, proizvedena isključivo alkoholnom fermentacijom i destilacijom mesnatih plodova voća ili mošta od voća, bobica ili zelenih dijelova (sa ili bez koštica), te destilirana na manje od 86% vol. alkohola, tako da imaju miris i okus destilirane sirovine.

Proizvode se alkoholnom fermentacijom nakon koje slijedi destilacija.

Voće je povezano s najvišim koncentracijama metanola u krajnjem proizvodu, zbog sadržaja pektina, kao što su koštičavo voće roda *Prunus* (višnje, šljive) i jabučasto voće rodova *Malus* i *Pyrus* (jabuke, kruške).

Na ukupnu kvalitetu žestokog pića i na sadržaj metanola, utječe nekoliko čimbenika, kao što su kvaliteta sirovine, uvjeti procesa fermentacije, vrijeme i uvjeti između fermentacije i destilacije i, konačno, tehnološki uvjeti tijekom procesa destilacije.

2.12. Utjecaj alkohola metanola na zdravlje

Metanol ima izvrsna svojstva kao polarno organsko otapalo i naširoko se koristi kao industrijsko otapalo, ali je toksičan za ljude, otrovniji je od etanola i može uzrokovati sljepoću ili smrt ako se udahne ili proguta velika količina. Konzumiranjem jakih alkoholnih pića može doći do trovanja. U tijelu se metanol metabolizira u svoje toksične metabolite, formaldehid i mravlju kiselinu.

Pod pretpostavkom da odrasla osoba konzumira 425 ml standardnih mjera pića koje sadrže 40% volumnog udjela alkohola tijekom razdoblja od 2 sata, najveća podnošljiva koncentracija metanola u takvom piću bila bi 2% (v/v) po volumenu (Paine i Dayan 2001). Nasuprot tome, trenutna su opća ograničenja u EU-a za prirodni metanol u voćnim rakijama ovisno voćnoj sirovini oko 10 g metanola/l etanola što je jednako 0,4% (v/v) metanola s 40% alkohola, što pruža veću granicu sigurnosti.

Nakupljanje mravlje kiseline može uzrokovati metaboličku acidozu uključujući oštećenje mrežnice, središnjeg živčanog sustava i drugih organa.

Takva trovanja se tipično javljaju dodavanjem metanola žestokim alkoholnim pićima (uglavnom se nalaze na ilegalnom tržištu), dok prirodni sadržaj zbog fermentacije iz voća obično ne prelazi razine koje uzrokuju akutnu toksičnost.

Pri svakom štetnom obliku doticaja osobe s metanolom, opasnim po zdravstveno stanje ili život, obavezno je izloženoj osobi pružiti pomoć, te obavijestiti i pozvati nadležnu zdravstveno odgovornu službu.

Ozbiljnost posljedica više je povezana s vremenom koje prođe od kontakta do pružanja pomoći, nego sa samim doticajem s metanolom. Stoga je kod izloženosti nužno brzo pružanje medicinske pomoći. Specifični antidot je fomepizol koji pospješuje uklanjanje metaboličke mravlje kiseline. Taj postupak može provesti isključivo liječnik.

Kod udisanja metanola simptomi mogu uključivati vrtoglavicu, glavobolju, mučninu i gubitak koordinacije te depresiju središnjeg živčanog sustava. Metabolička acidoza i ozbiljne smetnje vida mogu se pojaviti od 8 do 24 sata nakon razdoblja latencije. Bez pružanja liječničke pomoći može nastupiti koma ili smrt zbog zatajenja disanja. Smetnje vida mogu uključivati reaktivnost i povećanu osjetljivost na svjetlo, zamagljen, dvostruki ili zamućen vid i sljepoću. Uzastopno izlaganje ovom materijalu može dovesti do apsorpcije

putem kože uzrokujući ozbiljnu opasnost po zdravlje. Opetovani i dulji kontakt s kožom može uzrokovati nadraženost. Pri dodiru metanola s kožom, potrebno je isprati kožu vodom. Dodir metanola s očima uzrokuje jako nadraživanje. Smetnje vida mogu uključivati reaktivnost i povećanu osjetljivost na svjetlo, zamagljen, dvostruk i zamućen vid i sljepoću. Ako je osoba progutala dozu metanola, potrebno je isprati usta. Nikako se ne smije izazivati povraćanje.

Specifične terapijske mjere uključuju korekciju metaboličke acidoze natrijevim bikarbonatom i primjenu enteralnog ili parenteralnog etanola za kompetitivnu inhibiciju metaboličke razgradnje metanola u mravlju kiselinu, a primjena folne kiseline može biti od koristi jer ubrzava metabolizam mravlje kiseline u ugljični dioksid (Kruse, 1992.).

2.13. Dozvoljena količina sadržaja metanola u jakim alkoholnim pićima

Sadržaj metanola treba pažljivo pratiti u alkoholnim pićima i paziti da bude u skladu s propisima. Koncentracija metanola izražava se u gramima ili miligramima po litri (g/L ili mg/L).

Pravilnikom (NN 61/2009) o jakim alkoholnim i pićima propisana je dozvoljena količina sadržaja metanola u jakim alkoholnim pićima (Tablica 1).

Za voćne rakije proizvedene isključivo alkoholnom fermentacijom i destilacijom mesnatih plodova voća ili mošta od voća, bobica ili zelenih dijelova (sa ili bez koštica), maksimalni sadržaj metanola je 1000 g po hektolitr preračunato na 100% vol. alkohola.

Maksimalni sadržaj metanola od 1200 grama po hektolitr preračunato na 100% vol. alkohola dopušten je za šljive, mirabele (šljiva žutica), plave šljive, jabuke, kruške, maline, kupine, marelice i breskve.

Maksimalno 1350 grama metanola po hektolitr preračunato na 100% vol. alkohola dopušteno je za krušku Williams, crveni ribiz, crni ribiz, oskorušu, bazgu, dunju i borovicu.

Osim voćnih rakija tu su i ostala jaka alkoholna pića, kao što je Droždenka, dobivena destilacijom vinskog taloga, čija je maksimalno dopuštena količina metanola najviše 400 grama na hektolitar, zatim Vinovica, čija je dozvoljena količina metanola također najviše 400 grama na hektolitar. Brandy ili Weinbrand može sadržavati maksimalnu količinu metanola od 200 grama po hektolitr. Komovica može sadržavati maksimalnu količinu metanola od 1000 grama po hektolitr. Alkohola, dok rakija od voćne komine može sadržavati maksimalnu količinu metanola od 1000 grama po hektolitr.

Tablica 1 - Dopuštene koncentracije metanola u voćnim rakijama prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima
(Vlastiti izvor)

KATEGORIJE JAKIH ALKOHOLNIH PIĆA	MAKSIMALAN SADRŽAJ METANOLA g/hl a.a
Rakija od vina	200
Rakija od groždane komine ili komovica	1000
Rakija od voćne komine	1500
Rakija od voća	1000
<p>Izuzetak: Šljiva (<i>Prunus domestica</i> L.), mirabel (šljiva žutica, <i>Prunus domestica</i> L. subsp. <i>syriaca</i> (Borkh.) Janch. ex. Mansf.), plava šljiva (<i>Prunus domestica</i> L.), jabuka (<i>Malus domestica</i> Borkh.), kruška (<i>Pyrus communis</i> L.) izuzimajući sortu viljamovka <i>Pyrus communis</i> L. cv »Williams«, malina (<i>Rubus idaeus</i> L.), kupina (<i>Rubus fruticosus</i> auct. Aggr.), marelica (<i>Prunus armeniaca</i> L.) i breskva (<i>Prunus persica</i> (L.) Batsch)</p>	1200
<p>Izuzetak: kruška viljamovka (<i>Pyrus communis</i> L. cv »Williams«), crveni ribiz (<i>Ribes rubrum</i> L.), crni ribiz (<i>Ribes nigrum</i> L.), oskoruša (<i>Sorbus aucuparia</i> L.), bazga (<i>Sambucus nigra</i> L.), dunja (<i>Cydonia oblonga</i> Mill.) i borovica (<i>Juniperus communis</i> L. i/ili <i>Juniperus oxicedrus</i> L.)</p>	1350

2.14. Mogućnosti smanjenja sadržaja metanola

2.14.1. Reduciranje sadržaja metanola tijekom alkoholnog vrenja

Prije i tijekom alkoholne fermentacije postoji niz mjera kojima možemo utjecati na smanjenje sadržaja metanola u samoj sirovini. Prema Blumenthal i sur. (2021.) kao najbolja praksa danas pokazalo se snižavanje pH vrijednosti i upotreba selekcioniranih kvasaca pri prilikom usitnjavanja voća. Također kontrolirana fermentacija kvasca pri kiselom pH ne samo da olakšava smanjenje stvaranja metanola, već u konačnici također dovodi do poboljšanja kvalitete destilata.

Posebnu pozornost treba posvetiti u slučaju jakih alkoholnih pića napravljenih od nusproizvoda kave s vrlo visokim sadržajem metanola što je već zabilježeno u prethodnim istraživanjima.

Kada se metanol oslobodi iz pektina voća, on postaje sastavni dio voćne pulpe. Njegova razina ovisi o stupnju esterifikacije pektina unutar voća i o omjeru šećera i pektina u voću. Veliki industrijski pogoni često koriste pektolitičke enzime tijekom prerade voća kako bi lakše prepumpavali prerađenu sirovinu do tankova za fermentaciju. Ovo je dovodilo do povećanja metanola u pulpi i preko 5 puta a posljedično i do povećanog sadržaja metanola u alkoholnom piću.

2.14.2. Kvaliteta i tretman sirovine

Sadržaj metanola izravno je povezan s vrstom ili vrstama voća koje se koriste u procesu fermentacije (uglavnom ovisi o omjeru šećera/pektina), ali postoje i razlike između sorti i godina berbe. U proučavanju destilata kruške Bartlett između bilo je proizvodnih godina sa manjom količinom formiranog metanola.

Bitno je i u kojoj fazi razvoja se plod bere. Primjerice ranija berba tvrdih krušaka dovela je do viših razina metanola. Za kruške i marelice se pokazalo da je prezrelo voće dovelo do najnižeg sadržaja metanola. Ako koristimo u proizvodnji rakije šljivovice sok, a ne kašu od šljiva, također ćemo smanjiti sadržaj metanola. Kaše od trešanja s košticama pokazale su veći sadržaj metanola od kaša s cijelim voćem uključujući koštice.

Budući da se pektini uglavnom nalaze u pokožici ploda svako uklanjanje kožice ploda prije fermentacije može smanjiti razinu metanola tijekom proizvodnje alkoholnih pića od grožđa. Uklanjanje sjemene lože krušaka također dovodi do smanjenja metanola- Međutim, ova se metoda smatra ekonomski neisplativom kod većine voćnih vrsta.

2.14.3. Inaktivacija pektin-metil-esteraze zakiseljavanjem sirovine

Inhibicija pektin metilesteraze zakiseljavanjem pH kaše jedan je od najvažnijih čimbenika koji snažno utječe na aktivnost enzima. Pektin metilesteraza pokazala je optimum pri pH 5-6 a pektin metilesteraze iz kvasca mogu imati optimalne pH vrijednosti u rasponu od 3,75 do 6. Zbog toga se predlaže podešavanje pH kaša prije fermentacije između pH 2,8 i 3,3. Brojni autori se ne slažu koja kiselina bi bila najbolja za zakiseljavanje kaša (ortofosforna, sumporna, jabučna,). Danas se dosta upotrebljavaju kombinacije više kiselina.

2.14.4. Inaktivacija pektin-metil-esteraze sterilizacijom sirovine

Značajno smanjenje metanola za 40-90 % može se postići toplinskom deaktivacijom pektin metilesteraze. Ima raznih prijedloga u vezi temperatura pogodnih za inaktivaciju. Sterilizacija na temperaturama višim od 70 °C općenito se smatra učinkovitom u sprječavanju proizvodnje metanola inaktivacijom pektin metilesteraze. Ovdje glavni problem čine povećani troškovi energije za zagrijavanje kao i učinkoviti načini zagrijavanja.

2.14.5. Inhibicija i zamjena pektin-metil-esteraze dodatkom drugih aditiva

Zamjena pektin-metil-liaze sa pektin liazom rezultirala je 40-88 % (Senn, 2017.). Ovdje je problem visoka cijena aditiva.

2.14.6. Odabir pogodnih sojeva kvasaca

Kaše fermentirane bez čistih kultura kvasca općenito dovode do viših razina metanola. Odabrani sojevi kvasaca mogu smanjiti sadržaj metanola u n destilatima i do %.

2.14.7. Kontrola uvjeta fermentacije

Aktivnost enzima pektin metilesteraze izravno je povezana s temperaturom (Gonzalez i Rosso 2011.). Povećanje temperature kaše povećava brzinu reakcije sve dok temperatura ne dosegne vrlo visoku razinu na kojoj enzim počinje denaturirati. Snižavanje temperature fermentacije s 20 °C na 12 °C uz upotrebu kvasca za hladnu fermentaciju može dovesti do smanjenja otpuštanja metanola u kašu.

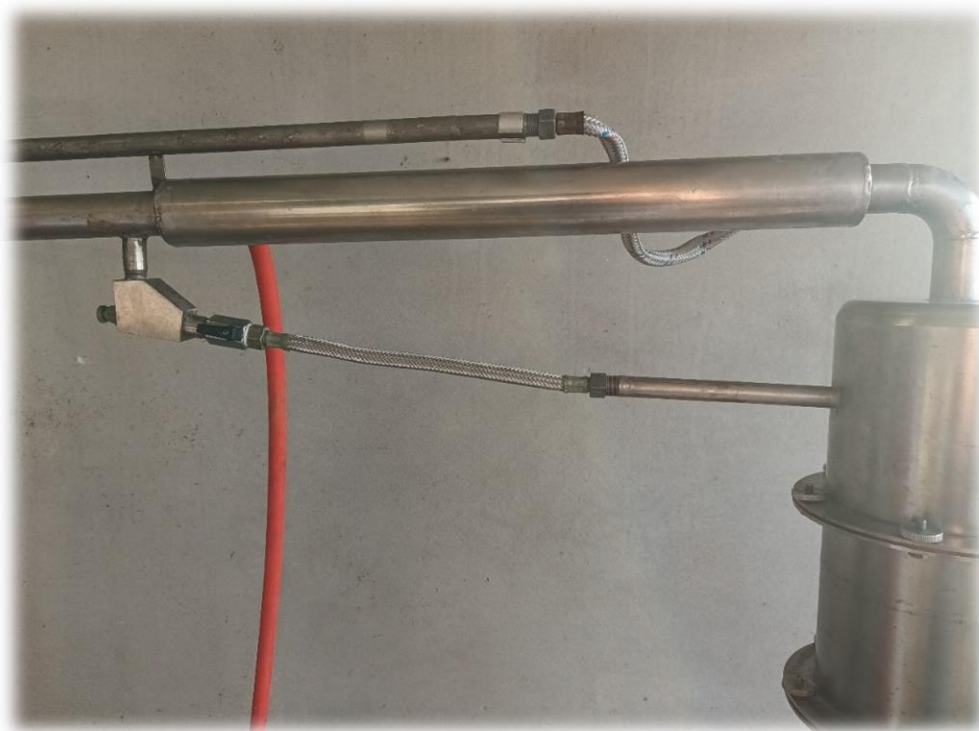
2.14.8. Skladištenje fermentirane kaše prije destilacije

Općenito, vrijeme skladištenja nakon fermentacije ima veliki utjecaj na otpuštanje metanola. Ovisno o kiselosti, može se otpustiti skoro 100 % nakon nekoliko tjedana skladištenja. Najbolja praksa bila bi provesti destilaciju čim fermentacija završi ili smanjiti vrijeme skladištenja što je više moguće.

2.15. Reduciranje sadržaja metanola uz optimalno izvođenje destilacije

2.15.1. Reduciranje metanola na uređaju za jednostavnu destilaciju

Prema najnovijim saznanjima iako metanol ima niže vrelište od etanola nije ga lako izdvojiti u prvoj frakciji jer je visoko topiv u vodi pa ga najviše ima u pari pred kraj destilacije kada je sama para koja izlazi iz kazana bogatija vodom. Ovo dovodi do situacija da se gotovo tijekom svih faza destilacije njegova količina ne mijenja. Određena istraživanja iz SAD-a sugeriraju da ga ima više u patoci. Ako se zakasni sa odstranjivanjem patoke sadržaj metanola prema nekim istraživanjima može se povećati i do 20 %. Za smanjenje sadržaja metanola na jednostavnim uređajima za destilaciju predlaže obavezno provođenje dvostruke destilacije i to uzastopne. Potrebno je na veznu cijev spojiti na vodom hlađeni separator (Slika 8) kako bi se povećao unutarnji povrat. Ako ni to nije moguće tada je potrebno tijekom druge destilacije ohladiti veznu cijev koliko je to moguće bolje.



Slika 8 - Prikaz uređaja deflagmatora
IZVOR: autor

2.15.2. Reduciranje metanola korištenjem demetanizacijskih kolona

Učinkovit način smanjenja sadržaja metanola je uporaba demetanizacijske kolone. Eksperimentalni rezultati sa kolonom za demetanizacijsku pokazuju da je smanjenje zavisno od eksperimentalne varijante moguće od 45%-75% u odnosu na količinu u kontrolnim uvjetima.

Demetanizacijska kolona je uređaj koji se koristi za razdvajanje metanola ($\text{CH}_3\text{-OH}$) od drugih komponenti smjese. Ova kolona se često koristi u procesima proizvodnje čistog metanola iz različitih sirovina kao što su prirodni plin, ugljen ili biomasa.

Demetanizacija je kemijski proces kojim se metanol pretvara u vodik i ugljični monoksid, a koristi se u proizvodnji sintetskog plina, kemijskih spojeva i drugih industrijskih procesa. Metanol se često koristi kao važan industrijski otapalo i sirovina za proizvodnju plastike, boja, ljepila i drugih proizvoda.

Demetanizacijska kolona obično ima slojevitou strukturu koja omogućuje razdvajanje različitih komponenti smjese na temelju njihovih različitih točaka ključanja. Metanol ima nižu točku ključanja od ostalih tvari u smjesi, pa se može ispariti i kondenzirati na višim dijelovima kolone, dok ostale tvari ostaju u tekućem obliku.

Kroz demetanizacijsku kolonu prolazi smjesa koja sadrži metanol i druge komponente. Pomoću topline i frakcijske destilacije, metanol se odvaja od ostalih tvari, te se može sakupiti i koristiti u daljnjim procesima ili proizvodnjama.

3. METODE RADA

Ovaj pregledni rad izrađen je pažljivim konzultiranjem stručne literature iz područja tehnologije jakih alkoholnih pića i u radu su korišteni znanstveni i stručni članci, internetski portali koji tematiziraju proizvodnju jakih alkoholnih pića.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju pregleda dostupne literature vezane uz mogućnosti smanjenja sadržaja metanola zaključujemo slijedeće:

Sve su stroži kriteriji po pitanju maksimalno dopuštenih razina alkohola metanola u alkoholnim pićima, te proizvođači trebaju na vrijeme provesti sve propisane tehnološke mjere počev od berbe, higijene i nadzora sirovine, pa preko prerade, fermentacije i destilacije i čuvanja destilata, kako bi se sadržaj metanola u njihovim proizvodima uskladio sa zakonskom regulativom i bio sukladan svim traženim normama, te neopasan za zdravlje potrošača.

Mnogi naši mali destilери su uvjerenja da se problem razine metanola u voćnim rakijama može riješiti kroz postupak destilacije, zanemarujući veliku važnost svih tehnoloških koraka koji se trebaju prije same destilacije pa je neophodno ulaganje u znanje i modernu tehnologiju za preradu sirovine i njenu destilaciju, a koja će garantirati puno bolju kontrolu nad maksimalno dopuštenim razinama alkohola metanola u voćnim rakijama.

5. LITERATURA

1. Blumenthal, P.; Steger, M.C.; Einfalt, D.; Rieke-Zapp, J.; Quintanilla Bellucci, A.; Sommerfeld, K.; Schwarz, S.; Lachenmeier, D.W. (2021): Methanol Mitigation during Manufacturing of Fruit Spirits with Special Consideration of Novel Coffee Cherry Spirits. <https://doi.org/10.3390/molecules26092585>
2. Botelho, Goreti & Anjos, Ofélia & Estevinho, Leticia & Caldeira, Ilda. (2020): Methanol in Grape Derived, Fruit and Honey Spirits: A Critical Review on Source, Quality Control, and Legal Limits. Processes, <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1609>
3. Claus MJ, Berglund KA. (2005): Fruit brandy production by batch column distillation with reflux. Journal of Food Process Engineering, <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2005.00377.x>
4. Gonzalez, S.L.; Rosso, N.D. (2011). Determination of pectin methylesterase activity in commercial pectinases and study of the inactivation kinetics through two potentiometric procedures. Cienc. Tecnol. Aliment, <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612011000200020>
5. Greene Shepherd, Methanol, Editor(s): Philip Wexler, (2005): Encyclopedia of Toxicology (Second Edition), Elsevier, Pages 54-56, ISBN 9780123694003, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00603-7>
6. Kruse JA. (1992): Methanol poisoning. Intensive Care Med, <https://doi.org/10.1007/bf01694340>
7. Nikićević, N. & Tešević, Vele. (2005): Possibilities for methanol content reduction in plum brandy. Journal of Agricultural Sciences, <https://doiserbia.nb.rs/img/doi/1450-8109/2005/1450-81090501049N.pdf>
8. Paine, A.J.; Dayan, A.D. (2001.) Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks, <https://doi.org/10.1191/096032701718620864>
9. Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (2009) Narodne novine 61 (NN 61/2009).
10. Senn, T. (2017): The role of enzyme products—Less methanol in pome fruit mash and distillates. Kleinbrennerei, 69, 4–7. (In German): <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26092585>
11. Spaho N, Dürr P, Grba S, Velagić-Habul E, Blesić M. (2013): Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties. Journal of the Institute of Brewing, <http://dx.doi.org/10.1002/jib.62>
12. Tonutti, I., Liddle, P. (2010) Aromatic plants in alcoholic beverages. A review. Flavour Fragr J, 25(5), 341–350. <http://dx.doi.org/10.1002/ffj.2001>

13. Uredba (EU) 2019/787 Europskog parlamenta i Vijeća. Službeni list Europske unije, L 130, 1-54