

MARIA BALCEREK, JÓZEF S. SZOPA

## **ZAWARTOŚĆ KARBAMINIANU ETYLU W DESTYLATACH OWOCOWYCH**

### **Streszczenie**

Celem badań było określenie wpływu rodzaju owoców oraz warunków fermentacji (pH, temperatury) zacierów owocowych na zawartość karbaminianu etylu w uzyskanych destylatach.

Przeprowadzono również badania modelowe dotyczące wpływu warunków przechowywania spirytusów oraz stężenia etanolu i cyjanowodoru na zmiany zawartości karbaminianu etylu.

Największe stężenia cyjanowodoru (4,42 mg/l spirytusu 40% obj.) oraz karbaminianu etylu (2,41 mg/l spirytusu 40% obj.) oznaczono w surowym spirytusie wiśniowym, zaś najniższe w destylacie jabłkowym (1,07 mg HCN i 0,20 mg EC/ l spirytusu 40% obj.). Podwyższenie temperatury fermentacji zacierów śliwkowych od 18 do 36°C wpłynęło na 2-krotny wzrost zawartości cyjanowodoru od 2,65 do 5,77 mg/l spirytusu 40% obj. i 3-krotny wzrost stężenia karbaminianu etylu od 0,42 do 1,37 mg/l spirytusu 40% obj. Regulacja pH miazgi owocowej od wartości 3,5 do 5,0 nie wpłynęła w istotny sposób na zawartość karbaminianu w destylatach; jego stężenie wynosiło od 0,54 do 0,65 mg/l spirytusu 40% obj. Z przeprowadzonych badań wynika, że światło, temperatura, podwyższone stężenie etanolu i cyjanowodoru mogą sprzyjać syntezie karbaminianu etylu.

**Słowa kluczowe:** cyjanowódór, karbaminian etylu (uretan), destylaty owocowe, fermentacja

### **Wstęp**

Obecność karbaminianu etylu (EC), zwanego uretanem, w napojach alkoholowych, bezalkoholowych i innych produktach spożywczych, wytwarzanych z udziałem drożdżów (chleb, sery, jogurty, kiszona kapusta) stwierdzono już w latach 70. XX w. [8].

Przeprowadzone badania dowiodły kancerogennego działania karbaminianu etylu na zwierzęta doświadczalne. Został on sklasyfikowany przez International Agency for Research on Cancer, jako czynnik prawdopodobnie rakotwórczy dla człowieka [13, 15].

Prekursorem karbaminianu etylu może być karbamylofosforan wytwarzany przez niektóre szczepy drożdży i pleśni z jonów amonowych, dwutlenku węgla, przy udziale

ATP. W cyklu mocznikowym karbamylfosforan reaguje z L-ornityną, tworząc L-cytrulinę [3]. W warunkach fermentacji alkoholowej dochodzi do zaburzenia tej reakcji, powstaje wówczas karbaminian etylu [9]. Szczególnie szybkiej przemianie do karbaminianu etylu ulega mocznik, który może powstawać podczas fermentacji z dwutlenku węgla i innych związków azotowych. Pozostałości mocznika po fermentacji można usuwać preparatem kwaśnej ureazy, pochodzącej z *Lactobacillus fermentum* [5].

Christoph i wsp. [3] uważają, że podczas fermentacji zacierów z owoców pestkowych, karbaminian etylu może powstawać głównie w wyniku reakcji między alkoholem etylowym a uwalnianym kwasem cyjanowodorowym lub jego solami.

Zasadniczy wpływ na wzrost zawartości EC w napojach alkoholowych mają warunki ich przechowywania. Szczególnie mocno przyspiesza powstawanie karbaminianu etylu światło słoneczne. Szybkość jego syntezy zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury magazynowania. Przechowywanie prób destylatów owocowych w ciemności zabezpiecza produkt przed wzrostem stężenia EC.

Na tworzenie karbaminianu etylu wpływa również koncentracja etanolu w produktach. Doświadczenia wykazały, że wysokie stężenie etanolu sprzyja reakcjom powstawania tego związku. Zauważono, że najwięcej tworzy się go w końcowej fazie fermentacji, kiedy stężenie alkoholu etylowego jest najwyższe [6].

Celem badań była ocena wpływu rodzaju owoców oraz warunków fermentacji (pH, temperatury) zacierów owocowych na zawartość karbaminianu etylu w uzyskanych destylatach. Przeprowadzono również badania modelowe odnośnie wpływu warunków przechowywania spirytusów oraz stężenia etanolu i cyjanowodoru na zmiany stężenia EC.

### **Materiał i metody badań**

Materiałem doświadczalnym były śliwki (Węgierka zwykła), wiśnie, jabłka oraz aronia. Ocenę przydatności technologicznej owoców przeprowadzono zgodnie z zalecanymi wymaganiami normatywnymi, powszechnie stosowanymi w przemyśle owocowo-warzywnym [11].

Do fermentacji zacierów stosowano suszone drożdże winiarskie *Saccharomyces bayanus*, w ilości 0,3 g s.s./kg miazgi owocowej. Jako pożywkę dodawano fosforan diamonu (0,2 g/kg). W celu przygotowania zacierów do fermentacji, rozmrożone i pozbawione pestek owoce (śliwki, wiśnie) poddawano rozdrobieniu. Do miazgi owocowej dodawano 10% (m/m) pestek rozdrobnionych, pochodzących z danej porcji owoców. Zacierzy były różnicowane: rodzajem owoców, pH miazgi (3,5; 4,0; 5,0), temp. fermentacji (18–20°C, 26°C, 35°C). Fermentację zacierów owocowych prowadzono w kolbach płaskodennych, zaopatrzonych w rurki fermentacyjne, do momentu aż masa kolb mierzona w odstępach kilku godzin nie ulegała zmianie, co świadczyło o zakończeniu wydzielania dwutlenku węgla.

Ocenę wskaźników fermentacji prowadzono według metod przyjętych w gorzelnictwie.

W wyniku destylacji zacierów odfermentowanych otrzymano destylaty o mocy 23–29% obj., które następnie poddawano wzmocnieniu do mocy ok. 43% obj. w zestawie destylacyjnym z birektyfikatorem.

Skład chemiczny destylatów, z uwzględnieniem zawartości cyjanowodoru, oznaczano według metod obowiązujących w przemyśle spirytusowym [10, 12].

Zawartość karbaminianu etylu w spirytusach owocowych oznaczano metodą chromatografii gazowej w połączeniu ze spektrometrią masową [4]. Próbkę badanego spirytusu pobierano w takiej ilości, aby po uzupełnieniu do objętości 50 ml stężenie etanolu nie przekraczało 10% obj. Następnie poddawano ją 2-krotnej ekstrakcji z udziałem 75 ml chlorku metylenu. Uzyskany ekstrakt poddawano filtracji przez sączek z bibuły Watman 1 i osuszano, przepuszczając przez kolumnkę szklaną wypełnioną 40 g bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wysokość wypełnienia 0,2 m; średnica 0,015 m). Następnie dodawano do niego 5 ml octanu etylu i zateżano w wyparce w temp. 28°C do objętości ok. 2 ml. Pozostałość po odparowaniu przenoszono ilościowo do próbówki i popłukując 3-krotnie kolbę wyparki 1 ml octanu etylu, uzupełniano do objętości 5 ml. Ekstrakt karbaminianu etylu w octanie etylu dozowano w ilości 2  $\mu\text{l}$  do kolumny chromatografu. Używano chromatografu gazowego firmy Agilent, typ 6890N, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID i dozownikiem SSL. Do rozdziału składników zastosowano kolumnę kapilarną wypełnioną fazą stacjonarną DB-WAX 123-7032 o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,50  $\mu\text{m}$ . Warunki analizy GC: programowanie temperatury – 50°C (25 min) > 5°C / min > 250°C (10 min), temp. dozownika 260°C, temp. detektora 250°C, przepływ gazu nośnego – helu – 1ml/min, splitless.

Potwierdzenia tożsamości karbaminianu etylu dokonywano na podstawie obecności jonów m/z 62, 74 i 89, stosując chromatograf gazowy firmy Fisons, typ GC 8000, sprzężony ze spektrometrem masowym MD 800. Stosowano kolumnę kapilarną i warunki analizy jw.; energia jonizacji 70 eV.

Stężenie karbaminianu etylu w badanych spirytusach określano na podstawie krzywej kalibracji.

Analizę statystyczną (odchylenie standardowe, korelację, test t-Studenta na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ ) przeprowadzono z wykorzystaniem programu komputerowego Origin 6.0. Wszystkie eksperymenty wykonano w trzech powtórzeniach.

## Wyniki i dyskusja

Grupą surowców stosowanych w gorzelnictwie są owoce pestkowe, takie jak: wiśnie, śliwki oraz ziarnkowe: jabłka, aronia. Otrzymane z nich destylaty charakteryzują się bogatym smakiem i zapachem, pochodzącym z pierwotnych

i wtórnych składników aromatu owoców oraz metabolitów fermentacji [7]. Destylaty owocowe mogą jednak zawierać również związki niekorzystne dla zdrowia, m.in.: cyjanowodór oraz karbaminianu etylu.

Celem uzyskania destylatów owocowych, stanowiących materiał badawczy, przeprowadzono próby fermentacji zacierów: śliwkowych, wiśniowych, aroniowych i jabłkowych. Skład chemiczny przerabianych owoców przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Skład chemiczny owoców.  
Chemical composition of fruits.

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Śliwki Plum	Wiśnie Cherry	Aronia Black chokeberry	Jabłka Apple
Sucha substancja Dry matter	[g/100g]	16,50± 0,20	15,20± 0,15	19,60± 0,35	13,10±0,11
Ekstrakt Extract	[°Błg]	13,50± 0,20	12,40± 0,15	13,90± 0,25	11,50±0,12
Kwasowość Total acidity	[g kw. jabł./100 g] [g apple acid/100 g]	1,12± 0,05	1,88± 0,05	0,80± 0,03	0,33±0,02
Cukry redukujące Reducing sugar	[g glukozy/ 100 g] [g glucose/100 g]	6,33± 0,20	6,50± 0,25	6,40± 0,20	5,95±0,03
Cukry ogółem Total sugar	[g inwertu / 100 g] [g inverted sugar/100 g]	8,27± 0,30	8,41± 0,35	7,67± 0,10	6,98±0,05
Białko ogółem Total protein	[% s.m.] [% d.s.]	4,82± 0,04	5,85± 0,05	3,11± 0,02	1,20±0,01
Popiół Ash	[%s.m.] [% d.s.]	0,48± 0,01	0,80±0,03	2,24± 0,06	1,32±0,04
pH	-	3,50± 0,05	3,22± 0,03	3,67± 0,06	3,74±0,06
Cyjanowodór Prussic acid	[mg/100g]	6,12± 0,05	8,55±0,09	4,49±0,06	2,50±0,03

Zawartość suchej substancji oraz ekstraktu wynosiła, odpowiednio od 13,10 g/100 g i 11,50°Błg w jabłkach do 19,60 g/100 g i 13,90°Błg w aronii.

Istotnym składnikiem owoców, z punktu widzenia wydajności fermentacji, są cukry. Najwyższym stężeniem cukrów ogółem, na poziomie 8,27–8,41 g inwertu/100 g, przy zawartości cukrów redukujących 6,33–6,50 g glukozy/100 g, odznaczały się śliwki i wiśnie.

Najuboższym surowcem, zarówno pod względem zawartości cukrów (6,98 g inwertu/100 g), jak i związków azotowych, w przeliczeniu na białko ogółem (1,20% s.m.), były jabłka. Odznaczały się one również stosunkowo niską kwasowością, która wynosiła 0,33 g kwasu jabłkowego/100 g.

Zawartość cyjanowodoru w owocach ziarnkowych wynosiła od 2,50 mg/100 g jabłek do 4,49 mg/100 g aronii, natomiast w owocach pestkowych wynosiła odpowiednio: 6,12 mg/100 g śliwek i 8,55 mg/100 g wiśni.

Oceniano wpływ rodzaju owoców oraz warunków ich fermentacji na zawartość cyjanokwów i karbaminianu etylu w uzyskanych spirytusach. Najwyższe stężenie cyjanowodoru stwierdzono w spirytusach: śliwkowym i wiśniowym (4,28–4,42 mg/l spirytusu 40% obj.), najniższe zaś w jabłkowym (1,07 mg/l spirytusu 40% obj.) (tab. 2). Wyższe stężenia cyjanokwów w przypadku spirytusów z owoców pestkowych były konsekwencją dodania do zacierów rozdrobnionych pestek. Potwierdzeniem tej obserwacji są wyniki badań Voldřicha i Kyzlinka [13], którzy dokonując oceny cyjanowodoru w przetworach owocowych, stwierdzili, że decydującymi czynnikami wpływającymi na jego stężenie były: poziom glikozydów cyjanogennych w surowych owocach oraz warunki obróbki cieplnej. Zdaniem autorów owoce pestkowe należy poddawać drylowaniu lub rozdrobnieniu bez uszkodzenia pestek.

Tabela 2

Zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu w surowych spirytusach (destylatach) owocowych, determinowana rodzajem owoców.

Content of prussic acid and ethyl carbamate in raw fruit spirits (distillates) determined by fruit type.

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Spirytusy surowe Raw spirits			
		Śliwkowy Plum	Wiśniowy Cherry	Jabłkowy Apple	Aroniowy Black chokeberry
Cyjanowódor Prussic acid	[mg/l spirytusu 40% obj.] [mg/l spirit 40% v/v]	4,28±0,04	4,42±0,04	1,07±0,01	3,20±0,03
Karbaminian etylu Ethyl carbamate		0,58±0,04	2,41±0,16	0,20±0,01	0,54±0,04

Najniższą zawartość karbaminianu etylu oznaczono w destylacie jabłkowym (0,20 mg/l spirytusu 40% obj.); w aroniowym i śliwkowym była zbliżona i wynosiła 0,54–0,58 mg/l spirytusu 40% obj. Destylat wiśniowy odznaczał się kilkakrotnie wyższym stężeniem karbaminianu etylu (2,41 mg/l spirytusu 40% obj.). Przyczyną mogło być relatywnie wysokie stężenie cyjanowodoru w surowych owocach (8,88 mg/100 g) (tab. 1), który reagując z powstającym podczas fermentacji etanolem, uległ przemianom do karbaminianu.

Oceniano wpływ warunków fermentacji (temperatury, pH,) na zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu, na przykładzie spirytusów śliwkowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 3–4. Wraz z podwyższeniem temperatury fermentacji od

18 do 36°C odnotowano ponad 2-krotny wzrost zawartości cyjanowodoru, od 2,65 do 5,77 mg/l spirytusu 40% obj. w destylatach śliwkowych. Natomiast zawartość karbaminianu etylu wzrosła ponad 3-krotnie, od 0,42 do 1,37 mg/l spirytusu 40% obj. (tab. 3). Uzyskane wyniki badań są zgodne z doniesieniami innych autorów, którzy wykazali, że podwyższona temperatura katalizuje proces syntezy cyjanowodoru i karbaminianu etylu [5].

Tabela 3

Zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu w surowych spirytusach (destylatach) śliwkowych, determinowana temperaturą fermentacji zacierów.

Content of prussic acid and ethyl carbamate in raw plum spirits (distillates) determined by fermentation temperature of mashes.

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Temperatura fermentacji Temperature of fermentation [°C]		
		18	28	36
Cyjanowódor Prussic acid	[mg/l spirytusu 40% obj.] [mg/l spirit 40% v/v]	2,65±0,04	4,28±0,06	5,77±0,07
Karbaminian etylu Ethyl carbamate		0,42±0,03	0,58±0,04	1,37±0,12

Badając wpływ pH zacierów śliwkowych na zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu w spirytusach surowych stwierdzono, że destylat z brzeczeki odfermentowanej o pH 5,0 charakteryzował się, średnio o 54%, wyższym stężeniem cyjanowodoru (6,86 mg/l spirytusu 40% obj.) wobec uzyskanych z zacierów o pH 3,5 i 4,0 (4,28 i 4,65 mg/l spirytusu 40% obj.) (tab. 4). Zakwaszenie zacierów prowadzi do obniżenia aktywności enzymów odpowiedzialnych za hydrolizę glikozydów cyjanogennych zawartych w pestkach [1], co w konsekwencji może prowadzić do obniżenia stężenia wolnego cyjanowodoru w spirytusach surowych ( $r = 0,9800$ ). Nie stwierdzono statystycznie istotnej korelacji pomiędzy pH środowiska fermentującego a zawartością karbaminianu etylu ( $r = -0,5291$ ).

Tabela 4

Zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu w surowych spirytusach (destylatach) śliwkowych, determinowana wartością pH zacierów.

Content of prussic acid and ethyl carbamate in raw fruit spirits (distillates) determined by pH of mashes.

Parametr Parameter	Jednostka Unit	pH zacierów pH of mashes		
		3,5	4,0	5,0
Cyjanowódor Prussic acid	[mg/l spirytusu 40% obj.] [mg/l spirit 40% v/v]	4,28±0,06	4,65±0,06	6,86±0,08
Karbaminian etylu Ethyl carbamate		0,58±0,04	0,65±0,05	0,54±0,04

*Czynniki wpływające na zmiany zawartości karbaminianu etylu w destylatach owocowych (badania modelowe)*

Badano wpływ warunków przechowywania spirytusów oraz stężenia etanolu i cyjanowodoru na zawartość karbaminianu etylu. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 5–7.

Tabela 5

Zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu determinowana warunkami przechowywania spirytusu.  
Content of prussic acid and ethyl carbamate determined by spirit storage conditions.

Warunki przechowywania Storage conditions		Cyjanowódor Prussic acid			Karbaminian etylu Ethyl carbamate		
		[mg/l spirytusu 40% obj.] / [mg/l spirit 40% v/v]					
Temperatura Temperature	Naświetlenie Light exposition	Tygodnie / Weeks			Tygodnie / Weeks		
		0	1	2	0	1	2
4 °C	ciemność/dark	10,00	9,95	9,90	0,00	<0,01	<0,01
20 °C	ciemność/dark	10,00	9,78	9,75	0,00	<0,01	<0,01
20 °C	światło dzienne daylight	10,00	9,53	8,73	0,00	0,04	0,13

Objaśnienia:/ Explanatory notes:

Stężenie etanolu w roztworze 40% obj. / Ethanol concentration in solution – 40% v/v;

\* Wzrost nasłonecznienia w drugim tygodniu przechowywania / Increase of insolation in the second week of storage.

Tabela 6

Zawartość karbaminianu etylu determinowana stężeniem cyjanowodoru.  
Content of ethyl carbamate determined by prussic acid concentrations.

Cyjanowodór / Prussic acid			Karbaminian etylu / Ethyl carbamate		
[mg/l spirytusu 40% obj.] / [mg/l spirit 40% v/v]					
Tygodnie przechowywania / Storage weeks					
0	1	2	0	1	2
0	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,01
10	9,53	8,73	0,00	0,04	0,13
20	18,90	16,68	0,00	0,19	1,11

Objaśnienia:/ Explanatory notes:

Stężenie etanolu w roztworze 40% obj. / Ethanol concentration in solution – 40 % v/v

Warunki przechowywania: światło dzienne, temp. 20°C, wzrost nasłonecznienia w drugim tygodniu przechowywania

Storage conditions: daylight, temp. 20°C, increase of insolation in the second week.

Tabela 7

Zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu determinowana stężeniem etanolu.

Content of prussic acid and ethyl carbamate determined by ethanol concentration.

Stężenie alkoholu [% obj.] Ethanol concentration [% v/v]			Cyjanowodór Prussic acid [mg/l]			Karbaminian etylu Ethyl carbamate [mg/l]		
Tygodnie przechowywania / Storage weeks								
0	1	2	0	1	2	0	1	2
20	19,85	19,30	10,00	9,71	9,03	0,00	<0,01	0,02
40	39,60	39,45	10,00	9,53	8,57	0,00	0,04	0,13
60	59,40	59,15	10,00	8,75	8,13	0,00	0,13	0,43

Objaśnienia:/ Explanatory notes:

Warunki przechowywania: światło dzienne, temp. 20°C, wzrost nasłonecznienia w drugim tygodniu przechowywania / Storage conditions: daylight, temp. 20°C, increase of insolation in the second week.

Analizując otrzymane wyniki, stwierdzono katalityczny wpływ światła na syntezę karbaminianu etylu. W ciągu dwóch tygodni prowadzenia obserwacji stwierdzono zmniejszenie zawartości cyjanowodoru w badanym spirytusie z 10,00 do 8,73 mg/l spirytusu 40% obj. oraz zwiększenie stężenia karbaminianu etylu do 0,13 mg/l spirytusu 40% obj. W drugim tygodniu przechowywania prób nastąpił wzrost nasłonecznienia – stężenie EC w tym okresie wzrosło ponad dwukrotnie w stosunku do



oznaczonego po pierwszym tygodniu. W przypadku prób przechowywanych bez dostępu światła, zarówno w temp. 4°C, jak i w 20°C, jego stężenie było mniejsze od 0,01 mg/l spirytusu 40% obj. (tab. 5). Otrzymane wyniki potwierdzają wnioski sformułowane przez Baumaną i Zimmerli`ego [2] oraz Mildau i wsp. [6], że warunki przechowywania (światło i temperatura) mogą istotnie wpływać na zawartość karbaminianu etylu w destylatach owocowych. Szybkość syntezy EC zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury magazynowania, a przechowywanie prób destylatów w ciemności zabezpiecza je przed wzrostem stężenia karbaminianu etylu.

Dokonano oceny wpływu stężenia cyjanowodoru na zawartość karbaminianu etylu (tab. 6). Stwierdzono 9-krotny wzrost zawartości EC, od 0,13 do 1,11 mg/l spirytusu 40% obj., przechowywanego przez 2 tygodnie z dodatkiem 20 mg HCN/l w porównaniu z zawierającym 10 mg HCN/l. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wysokie stężenie cyjanokwamionów oraz naświetlenie prób spirytusu były główną przyczyną wzrostu zawartości karbaminianu etylu.

Wykazano istotny wpływ koncentracji etanolu w roztworach spirytusowych na tworzenie karbaminianu etylu ( $r=0,9660$ ). Po dwutygodniowym okresie przechowywania (w analogicznych warunkach) prób spirytusu, o mocy 20, 40, 60% obj., z dodatkiem 10 mg HCN/l każda, największe stężenie EC (0,43 mg/l) oznaczono w próbie o zawartości etanolu 60% obj. (tab. 7).

### Wnioski

1. Stwierdzono wpływ rodzaju fermentowanych owoców na zawartość cyjanowodoru i karbaminianu etylu w uzyskanych destylatach; największą zawartość cyjanowodoru (4,42 mg/l spirytusu 40% obj.) oraz karbaminianu etylu (2,41 mg/l spirytusu 40% obj.) oznaczono w surowym spiry图斯ie wiśniowym, zaś ich najmniejszym stężeniem odznaczał się destylat jabłkowy (1,07 mg HCN i 0,20 mg EC/l spirytusu 40% obj.).
2. Podwyższenie temperatury fermentacji zacierów śliwkowych z 18 do 36°C wpłynęło na około 2-krotny wzrost stężenia cyjanowodoru do wartości 5,77 mg/l spirytusu 40% obj. i ponad 3-krotne zwiększenie zawartości karbaminianu, do 1,37 mg/l spirytusu 40% obj.
3. Regulacja pH zacierów śliwkowych od wartości 3,5 do 5,0 spowodowała 60-procentowy wzrost stężenia cyjanowodoru, do 6,86 g/l spirytusu 40% obj. W warunkach prowadzonych doświadczeń nie zaobserwowano istotnego wpływu pH zacierów na zawartość karbaminianu etylu w destylatach; jego stężenie wynosiło od 0,54 do 0,65 mg/l spirytusu 40% obj.
4. Z przeprowadzonych badań modelowych wynika, że światło, temperatura oraz podwyższone stężenie etanolu i cyjanowodoru mogą sprzyjać syntezie karbaminianu etylu.

*Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2004-2006 jako projekt badawczy nr 2P06T 007 26.*

### Literatura

- [1] Balcerek M., Szopa J.S.: Optimierung der Gewinnungstechnologie von Aronia-Spirituosen - Teil I: Auswahl der Gärungsbedingungen für die Aronia-Maischen. Dtsch. Lebensmitt. Rundsch., 2002, **98** (9), 326-331.
- [2] Bauman U., Zimmerli B.: Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in Spirituosen. Schweiz. Z. Obst u. Weinbau, 1986, **122** (21), 602-607.
- [3] Christoph N., Schmitt A., Hildenbrand K.: Ethylcarbamate in Obstbranntweinen. Alk. Ind, 1987, **100**(16), 369 i 404, 409-411; 1988, **15**, 342-347; 1988, **16**, 369-374.
- [4] Conacher H.B.S., Page B.D., Lau B.P., Lawrence J.F., Bailey R., Calway P., Hanchay J. P., Mori B.: Capillary gas chromatographic determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages with confirmation by GC/MS. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1987, **70** (4), 749-751.
- [5] Fujinawa S., Todoroki H., Ohashi N., Toda J., Terasaki M.: Application of an acid urease to wine: determination of trace urea in wine. J. Food Sci., 1990, **55** (4), 1018-1022, 1038.
- [6] Mildau G., Preuss A., Frank W., Heering W.: Ethyl carbamate (urethane) in alcoholic beverages. Improved analysis and light dependent formation (in German). Dtsch. Lebensmitt. Rundsch., 1987, **3**, 69.
- [7] Opolska G., Drzazga B.: Charakterystyka związków smakowo-zapachowych destylatów owocowych i ich powstawanie. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 1991, **6**, 12-13 i 16.
- [8] Ough C.: Ethyl carbamate in fermented beverages and foods. I. Naturally occurring ethylcarbamate. J. Agric. Food. Chem., 1976, **24**, 2323-2328.
- [9] Ough, C. S., Crowl E. A., Gutlove B. R.: Carbamyl compounds reactions with ethanol. Am. J. Enol. Vitic., 1988, **39** (3), 239.
- [10] PN-A-79528:2000. Spirytus (alkohol etylowy). Metody badań.
- [11] PN-90/A-75101:2002. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych.
- [12] PN-A-79529-13:2005. Napoje spirytusowe i spirytus butelkowany. Metody badań. Oznaczanie zawartości cyjanowodoru.
- [13] Stoewsand G.S., Anderson J.I., Munson I.: Inhibition by wine of tumor genesis induced by ethyl carbamate (urethane) in mince. Fd. Chem. Toxic., 1991, **29**, 291-295.
- [14] Voldřich M., Kyzlink V.: Cyanogenesis in canned stone fruits. J. Food Sci., 1992, **57** (1), 161-162, 189.
- [15] Wai Nang Choy, Madakas G., Paradisin W.: Co-administration of ethanol transiently inhibits urethane genotoxicity as detected by a kinetic study of micronuclei induction in mice. Safety Evaluation Center, Schering-Plough Research Institute. New York 1995.

### ETHYL CARBAMATE CONTENT IN FRUIT DISTILLATES

#### S u m m a r y

The aim of this paper was to determine the effect of fruit types and fermentation conditions (pH, temperature) of fruit mashes on the ethyl carbamate content in received distillates.

The influence of storage conditions of spirits and concentration of ethanol and prussic acid on the content changes of ethyl carbamate was also tested.

The highest levels of prussic acid (4,42 mg/l spirit 40% v/v) and ethyl carbamate (2,41 mg/l spirit 40% v/v) were found in raw cherry spirit, the lowest concentrations of these compounds were assayed in the apple distillate (1,07 mg HCN and 0,20 mg EC/l spirit 40% v/v). The increase of fermentation temperatures of plum mashes from 18 to 36°C, influenced on the levels of prussic acid and urethane in received distillates. Prussic acid content at 18°C was 2,65 mg and at 36°C – 5,77 mg/l spirit 40% v/v (2-fold increase). Ethyl carbamate content at 18°C was 0,42 mg and at 36°C 1,37 mg/l spirit 40% v/v (3-fold increase). The increase of the pH value from 3,5 to 5,0 of plum mashes, has no effect on ethyl carbamate levels in raw spirits; its concentration was from 0,54 to 0,65 mg/l spirit 40% v/v. From carried out tests it can be observed that light, temperature, higher ethanol and prussic acid concentration may be conducive to ethyl carbamate synthesis.

**Key words:** prussic acid, ethyl carbamate (urethane), fruit distillates, fermentation 