



A kép illusztráció / Picture is for illustration only
Fotó/Photo: Tolokán Adrienn

A deflegmáció hatása a gyümölcspárlatok komponenseinek relatív illékonyására

Kulcsszavak:

pálinkafőzés, deflegmáció, pálinka vezéaromája, gamma-dekalakton, allil-alkohol, lepárlási jelleggörbe, előpárlat, utópárlat, kozmaalkoholok, páracső

1. Összefoglalás

A WESSLING Hungary Kft. 2013 és 2015 között a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával a KMR-12 projekt keretében kutatást végzett – többek között – a gyümölcspárlatok lepárlási paramétereinek változtatásával kapcsolatban. A kutatás keretében különböző gyümölcsfajok (alma, körte, meggy, kajsziparack és szilva) jellemző illékony komponenseit vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a lepárlás folyamán az egyes komponensek tipikus lepárlási jelleggörbének megfelelően kerülnek át a párlatba, vagyis jól csoportosíthatók annak alapján, hogy az előpárlati, középpárlati és utópárlati szakaszban milyen mértékben dúsulnak a gőzfázisban a páracső végén. A lepárlás során célszerűen vett frakcióminták elemzése során egyértelmű összefüggést sikerült kimutatni a lepárlás során alkalmazott részleges kondenzáció, vagyis a deflegmációs mérték változása és a lepárlás során a gőzfázisból a párlatba kerülő illékony komponensek relatív illékonyságának változása között. A deflegmáció mértékének csökkenésekor a vizsgált komponensek közül a metanolnak az etanolhoz képest kialakuló relatív illékonysága csökkent, minden más vizsgált komponensé nőtt, azaz a gyümölcspárlatok készítésekor a párlatba kerülő illékony komponensek koncentrációja, vagyis a gyümölcs karakter intenzívebben jelenik meg az alacsonyabb mértékű deflegmáció esetén. A projekt eredményeinek ismeretében lehetővé válik a párlatösszetétel tudatos befolyásolása a lepárlási paraméterek változtatása révén.

2. A vizsgálandó komponensek kiválasztása és a mérés módszere

A vizsgálandó illékony komponensek körének meghatározásakor több szempontot vettünk figyelembe. Egyrészt vizsgáltuk azokat a komponenseket, amelyek a gyümölcspárlatok jogszabályi követelményeinek való megfelelés szempontjából relevánsak, mint pl. a metanol [1], és további 9 db, jogszabályban előírt komponens [2]. Másrészt olyan komponenseket választottunk ki, amelyek a vizsgált gyümölcsfajok esetében vezéaromának tekinthetők, vagyis meghatározó módon befolyásolják a fogyasztó számára az adott gyümölcsfajra jellemző karakteres illat és íz kialakulását, mint pl. a kajsziparack esetében a gam-

ma-dekalakton [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Bevoltunk továbbá a vizsgálandó komponensek közé néhány olyan vegyületet is, amely a párlathibákra utalhat, mint pl. 2-feniletanol és allil-alkohol.

A vezéaromáknak tekinthető komponensek kiválasztásához felhasználtuk a szakirodalmat, korábbi kutatásaink, valamint külső szakértők által készített tanulmányok eredményét.

Összességében – gyümölcsfajonként eltérő számú – mintegy 75-80 db vegyület vizsgálatára került sor GC-MS-módszerrel.

¹ WESSLING Hungary Kft.

A párlatfrakciók mérését a 2870/2000/EK rendelet mellékletének útmutatásai alapján [2] a WESSLING Közhasznú Nonprofit Kft által fejlesztett módszerrel végeztük, amely alkalmas a gyümölcspárlatok vizsgált illékony komponenseinek kvantitatív meghatározására:

Mérési technika: Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)

Mintamennyiség: 1 µl párlat, 1:100 split

Injektor: üveggyapattal töltött split/splitless béléscső, 240°C

Vivőgáz: Hélium, 1 ml/perc, állandó térfogatáram

Gázkromatográfias oszlop: ZB-Wax 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm

Hőmérsékletprogram: 40°C (2,5 perc), 8°C/perc 170°C-ig, 35 °C/perc 240°C-ig (3,25 perc)

Transfer line hőmérsékletprogram: 170°C (18,5 perc), 35°C/perc 240°C-ig (3,5 perc)

Az ionforrás hőmérséklete: 230°C

A kvadrupól analízátor hőmérséklete: 150°C

Az ionizáló energia nagysága: 70 eV

Detektálás: szelektív ionkövetés (selective ion monitoring, SIM)

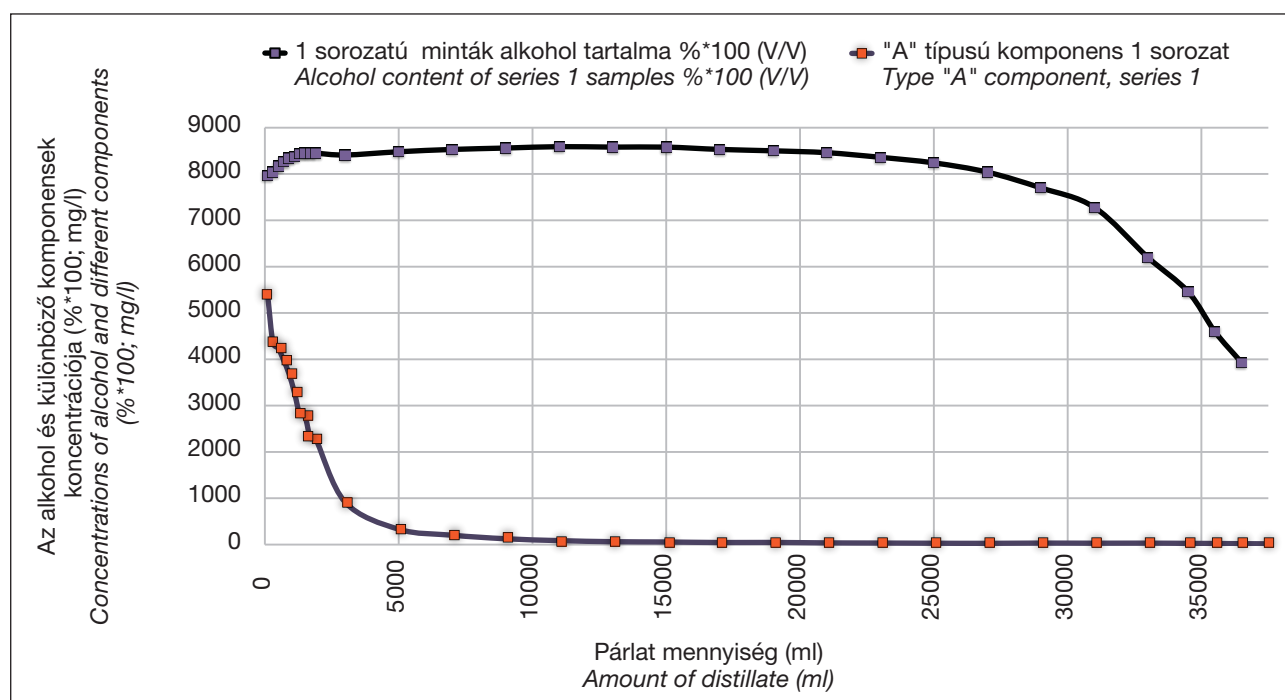
A vizsgálati minták elkészítésének módszere a következő volt: egyfajú gyümölcsből készült homogén, kiejert cefréből, azonos lepárlóberendezésen, egy sorozatban több (2-4 db) lepárlási folyamatot hajtunk végre. Az egyes lepárlási folyamatok csak abban különböztek egymástól, hogy mindössze egyetlen lepárlási paraméter változtatásával különböző – deflegmációs – mértéket alakítottunk ki az egy sorozathoz tartozó lepárlási folyamatok esetében. Az egyes lepárlási folyamatokhoz tartozó frakciómintákban található komponensek koncentrációjának változása ezáltal összefüggésbe hozható a deflegmáció mértékének változásával.

Tekintettel arra, hogy a lepárlás során a gyümölcseféréből az illékony komponensek az etanolhoz képest kialakuló relatív illékonyságuk alapján kerülnek be a gőzfázisba, a lepárlás közben olyan módon vettünk mintákat a párlatfrakciókból, hogy a lepárlási folyamat egészére értékelhető adatokkal rendelkezünk. A lepárlás elején, az ún. előpárlati szakaszban gyakoribb mintavétellel biztosítottuk, hogy az egyes komponensek esetében még exponenciálisan változó koncentráció adatokból is következtetéseket tudjunk levonni.

3. A vizsgálati minták elkészítését meghatározó alapelvek

A vizsgálati frakcióminták elkészítésének módját ketős célnak rendeltük alá. Egyrészt meg akartuk határozni az egyes komponensek relatív illékonyságával összefüggő lepárlási jelleggörbéket, másrészt a jelleggörbéknek a deflegmáció mértékétől függő változására fókuszáltunk.

A lepárlás során a pillanatnyi deflegmáció mértékével – vagyis a részleges kondenzáció révén a gőzfázisból a folyadékfázisba (vagyis a cefrébe) visszakondenzálódó anyagmennyiséggel szoros – összefüggésben változik a gyümölcspárlat összetétele. A deflegmáció mértékének befolyásolására több lepárlási paraméter is alkalmas, mint pl. a fűtés intenzitás változtatása, vagy a deflegmátorba bemenő hűtővíz hőmérsékletének és tömegáramának változtatása. A deflegmá-



1. ábra. „A” típusú lepárlási görbe. Az előpárlat megjelenésétől kezdve meredeken esik a jelleggörbe, majd hozzásimul a vízszintes tengelyhez.

Figure 1. Type „A” distillation curve. The curve drops sharply after the appearance of the heads, then converges to the horizontal axis.

ció mértékének változásával szoros összefüggésben van a képződő párlat etanol koncentrációjának változása, de ugyanezt az összefüggést lehet kimutatni a deflegmáció mértékének változására megváltozó párcső-hőmérséklet esetében is.

4. A lepárlási jelleggörbék csoportosítása

A kísérletsorozatban három különböző lepárlóberendezésen, mintegy 40 lepárlási folyamatban kb. 2000 db párlatfrakció készült el, amelyeknek a mérését és kiértékelését elvégezve egy statisztikailag értékelhető adatbázishoz jutottunk. Bár az egyes lepárlóberendezéseken nem azonos módszerrel történt a deflegmáció mértékének változtatása, de mégis minden esetben azonos következtetést lehetett levonni az egyes komponensekre jellemző lepárlási tulajdonságok vonatkozásában.

Az egyes párlatfrakciókban kimutatható illó komponensek átlagos koncentrációját egy olyan koordináta rendszerben ábrázolva, amelynek a függőleges tengelyén az adott komponens koncentrációja (mg/l) és az etanol koncentrációja (%), míg a vízszintes tengelyén a képződő párlat mennyiség szerepel (ml), egy lepárlási jelleggörbét kapunk. Az adott komponensre vonatkozó különböző lepárlási sorozatokból származó lepárlási görbék hasonló jellegűek, bár alakjuk jelentősen változhat az adott berendezésen, az adott lepárlási folyamathoz kapcsolható deflegmációs mérték függvényében.

Amennyiben a deflegmációs mérték szempontjából hasonló feltételeket biztosítunk a különböző lepárlási folyamatokban, az egyes komponensekhez kapcsó-

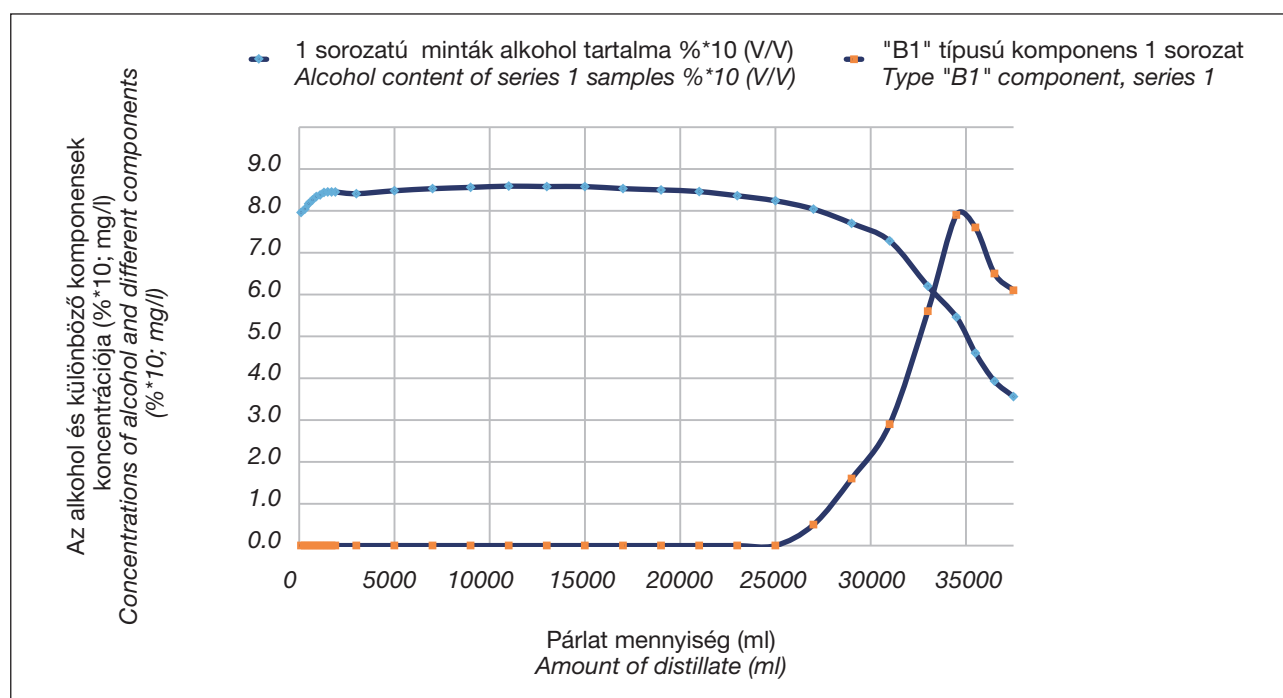
lódó jelleggörbék is hasonló lefutásúak lesznek, függetlenül a lepárlóberendezéstől. Ez a jellemző görbe, amely az előpárlattól az utópárlatig mutatja, hogy az egyes párlatfrakciókban milyen koncentráció változás következik be, a lefutása alapján tipizálható.

Az alábbiakban bemutatásra kerülnek azok a tipikus jelleggörbék, amelyek alapján általános megállapításokat tehetünk az adott típusba sorolható párlat komponensekről. A bemutatott jelleggörbék olyan tudatosan választott deflegmációs célfüggvény esetén alakulnak ki, amikor a párcső hőmérséklete a lepárlási folyamat időtartama alatt állandó irántangens mellett lineárisan növekszik.

Az alábbiakban az elméleti jelleggörbe típusokhoz hasonló lefutású, oszlopos rendszerű lepárlóberendezésen készült, valós lepárlási eredmények alapján szerkesztett diagramokat láthatunk. **(1.-7. ábrák)** A példákban szereplő jelleggörbék esetében – elsősorban a lepárlás első harmadában – megjelenő éles töréspontok a lepárlóberendezés szabályozásával függnek össze.

Az „A” típusú komponensek ún. előpárlat-jellegű komponensek, vagyis az előpárlat megjelenésétől kezdve a koncentrációjuk meredeken esik, mint pl. az etil-acetát esetében. **(1. ábra)**

A „B1” típusú lepárlási görbével rendelkező komponensek jellemzője, hogy az utópárlat elválasztási pont környékén növekszik meg a koncentrációjuk a gőzfázisban, ezért az utópárlat elválasztási pont helyes meghatározásától függ, hogy milyen mértékben képesek befolyásolni a középpárlat összetételét. **(2. ábra)**



2. ábra. „B1” típusú lepárlási görbe. Az utópárlat elválasztási ponthoz közeledve meredeken emelkedik, majd maximumát elérve meredeken esik a jelleggörbe.

Figure 2. Type „B1” distillation curve. It rises sharply when approaching the end-cut, then drops sharply, after reaching a maximum.

A „B2” típusú lepárlási görbének megfelelően kondenzálódó komponensek koncentrációja a középpárlat középső harmadában a legnagyobb. Sem az előpárlat, sem az utópárlat elválasztási pont változtatása nem befolyásolja jelentősen a középpárlatba kerülő mennyiségüket. (3. ábra)

A „B3” és a „B4” típusú jelleggörbe hasonló lefutású. Az a fő különbség közöttük, hogy a „B3” típusnál egy meredeken emelkedő rövid szakaszt követően esik az adott komponens koncentrációja a párlatban, míg a „B4” típusnál nincs emelkedő szakasz a lepárlás elején. (4. ábra és 5. ábra)

A metanol koncentrációja a lepárlás folyamán közel állandó értéken marad. Az elválasztási pontok változtatásával érdemben nem befolyásolható a középpárlat metanol koncentrációja. (6. ábra)

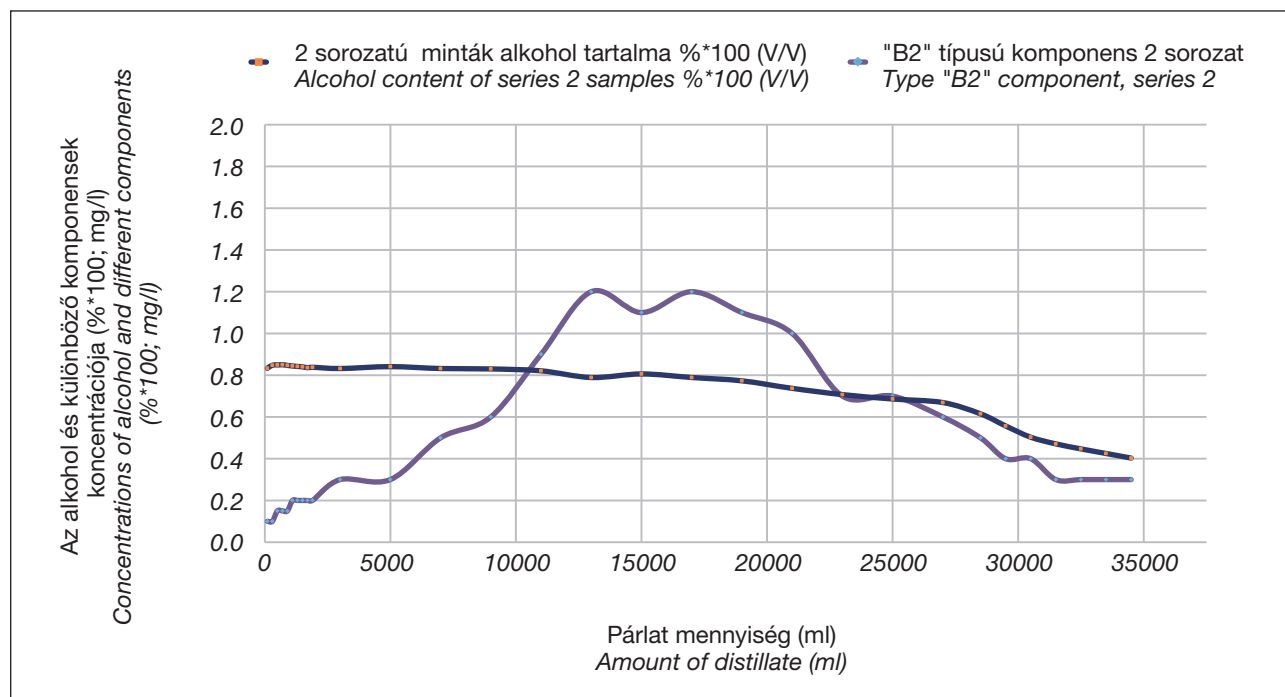
A kozmaalkoholok, mint pl. a 1-propanol, 1-butanol stb. azonos módon viselkednek a lepárlás során. (7. ábra)

5. A deflegmáció mértékének hatása a jelleggörbék változására

A deflegmáció mértékének változtatásával a lineárisan emelkedő párcső hőmérsékleti célfüggvényhez tartozó - jelleggörbétől eltérő jelleggörbék is létrehozhatók a lepárlás során. A jelleggörbe-változtatás célja általában az, hogy bizonyos aromakomponensek nagyobb koncentrációban kerüljenek be a középpárlatba, ezáltal intenzívebben érvényesüljön az adott gyümölcsfajra jellemző illat és íz. Más esetekben pedig célként fogalmazódhat meg a nem kívánatos komponensek koncentrációjának csökkentése a középpárlatban.

A deflegmáció mértékének változtatásával kapcsolatos elemzésekből levonható következtetések alapján a lepárlási paraméterekkel és a párlat összetételével kapcsolatban általános érvényű szabályok fogalmazhatók meg:

- A lepárlás során a deflegmáció mértékének növelésére a rendszer úgy reagál, hogy a párcső hőmérséklete csökken, és egyúttal az adott időtartamhoz kapcsolható párlatfrakció alkoholtartalma, vagyis az alkohol kihozatal növekszik.
- A lepárlás során a deflegmáció mértékének csökkenésére a rendszer úgy reagál, hogy a párcső hőmérséklete növekszik, és egyúttal az adott időtartamhoz kapcsolható párlatfrakció alkoholtartalma, vagyis az alkohol kihozatal csökken.
- A metanol koncentrációja növekszik, ha a deflegmáció mértéke nő.
- Minden további vizsgált illó komponens viselkedése a metanol viselkedésével ellentétes, vagyis a deflegmáció mértékének csökkenésére az adott időszakhoz tartozó párlatfrakcióban a komponensek koncentrációja magasabb lesz, mintha a deflegmáció mértéke nem csökkent volna.
- A deflegmációs mérték túlzott csökkentése olyan mértékű alkoholkhozatal-csökkenéssel járhat a középpárlatra vetítve, ami gazdaságtalanná teheti a folyamatot.
- A kozmaalkoholok átlagos koncentrációja a középpárlatban nő, ha a deflegmáció mértéke csökken.
- A deflegmáció mértékének szabályozására olyan rendszert kell alkalmazni, amely kismértékű, mindössze csak néhány tized Celsius fokos



3. ábra. „B2” típusú lepárlási görbe. A jelleggörbe a középpárlati szakasz elejétől egyenletesen emelkedik, majd maximumát elérve egyenletesen esik.

Figure 3. Type „B2” distillation curve. The curve rises steadily from the beginning of the hearts, and then drops steadily after reaching its maximum.

hiszterézist okoz a párcső tervezett hőmérsékletéhez képest. Ellenkező esetben nagymértékű kilengésekkel reagál a befolyásolni kívánt komponensek koncentrációja a lepárlás során, így nem csak a lepárlási folyamat egészére tervezett párcsőhőmérséklet-változás hatása, hanem a szabályozás tehetetlenségéből adódó nagy amplitúdójú hőmérsékleti kilengések hatása is érvényesül.

A fenti szabályok igazolására néhány jellemző diagramot mutatok be:

A **8. ábrán** látható, hogy a 3. sorozatban beállított alacsonyabb deflegmációs mérték magasabb koncentrációt okozott a B1 típusú komponens esetében, miközben a középpárlatra vetítve átlagosan alacsonyabb alkohol kihozatal keletkezett, mint a 2. sorozatban. Az ábrázolt komponenskoncentráció kilengései az alkoholgörbe kilengéseivel összhangban, de azzal ellentétes irányban jelentkeznek. A deflegmáció mértékének változásával összefüggő párcső hőmérséklet-változásnak megfelelő változások követhetők végig az adott komponens koncentrációjának változásában is.

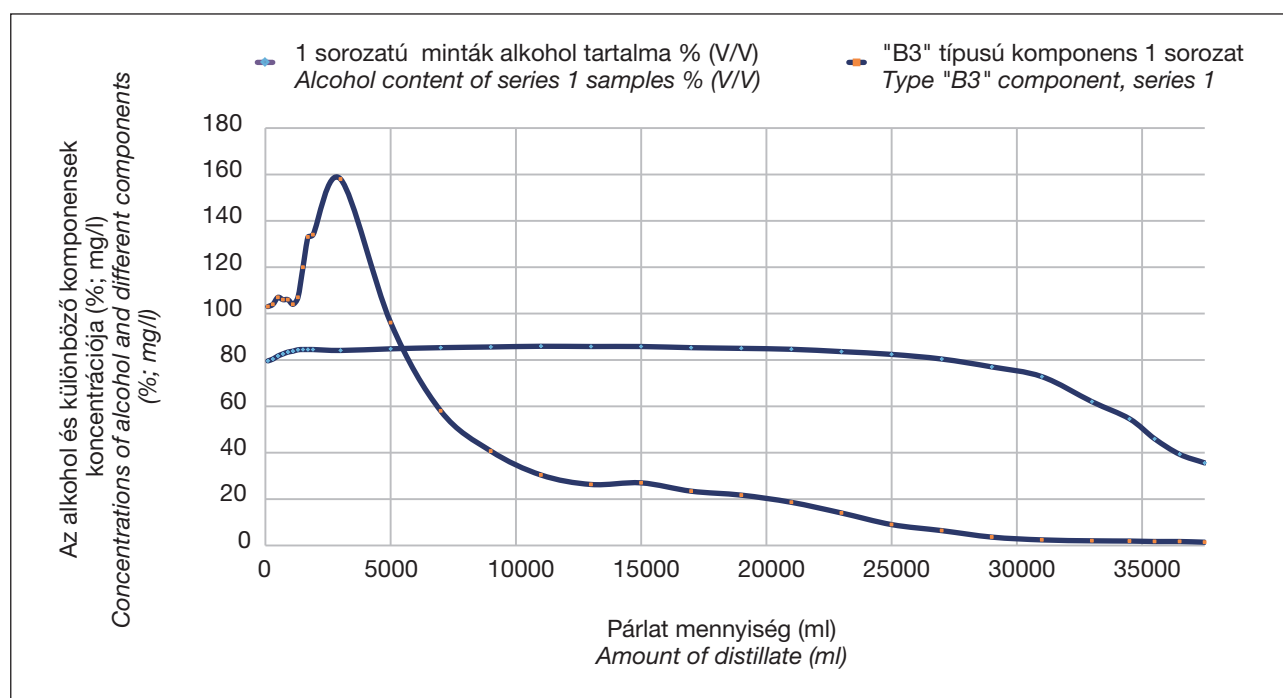
A **9. ábrán** a párcső-hőmérsékletében nyomon követhető nagymértékű kilengések hatása látható a szélső értékek megfelelő pontjainak összekapcsolásával. Jól látható, hogy a deflegmáció mértékének rövid időtartamon belüli változása – pl. a fűtés intenzitás ugrásszerű változása egy fatüzelésű lepárlóberendezés esetében, amikor szakaszosan fát tesznek a tűztérbe, vagy amikor a szabályozott lepárlás során a deflegmátor hűtését megvalósítandó hűtővíz a hőmérsékletszabályzás következtében szakaszosan

megindul – a párlatkomponensek pillanatnyi koncentrációja is jelentős kilengésekkel jelentkezik, ami az egyenletes deflegmációhoz kapcsolható elméleti lepárlási görbétől eltéríti a tényleges lepárlási görbét.

A **10. ábrán** egy tipikus példa látható arra, hogy a lepárlás során hirtelen megnövekedő deflegmáció mértéke milyen hátrányos módon hathat egy számunkra fontos vezéaroma koncentrációjára. Az ábra felső részén a deflegmáció mértékével arányosan változó párcső-hőmérséklet látható. Az ábra alsó részén a párlat alkoholtartalmának és egy B1 típusú komponens koncentrációjának változása látható. Nyilak kapcsolják össze a fontos, összetartozó pontokat. A párcső-hőmérséklet meredek esése jelzi, hogy a deflegmáció hirtelen nagymértékben megnőtt, aminek hatására – a B1 típusú komponensre jellemző elméleti lepárlási görbétől eltérően – nem az következett be, hogy az utópárlat elválasztási pont felé haladva a B1 típusú komponens koncentrációja meredeken emelkedett, hanem a deflegmáció mértékének erőteljes növekedése miatt az adott komponens koncentrációja meredeken esni kezdett. Így sokkal kevesebb aromakomponens jutott a középpárlatba, mint amennyi akkor jutott volna, ha egyenletes maradt volna a deflegmáció mértéke.

6. Következtetések

A deflegmáció mértékének szerepét a gyümölcspárlatok minőségének kialakításában úgy összegezhetjük, hogy adott összetételű gyümölcscefre alapanyagból magasabb vezéaroma koncentrációval rendelkező, illatosabb, ízesebb termék állítható elő, ha nem túl-

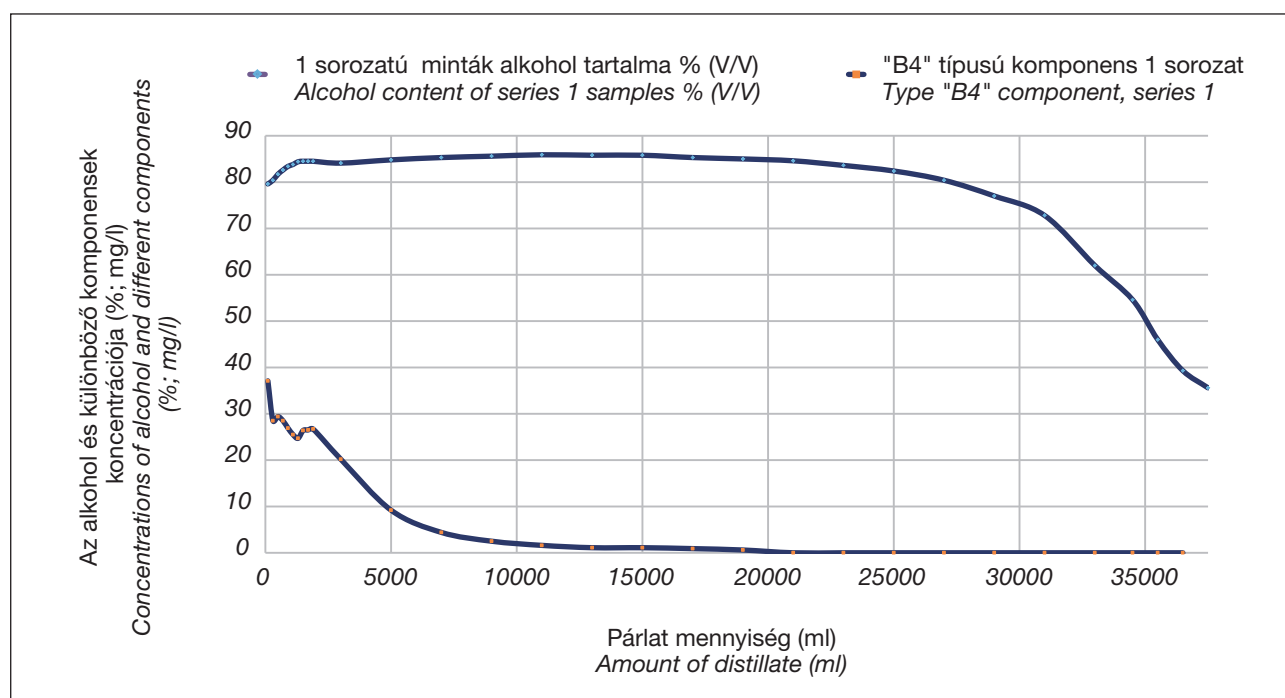


4. ábra. „B3” típusú lepárlási görbe. Az előpárlat megjelenésétől kezdve rövid ideig meredeken emelkedik, miután maximumát elérte kezdetben meredeken, majd enyhébb mértékben folyamatosan esik a középpárlat végéig.
Figure 4. Type „B3” distillation curve. It rises sharply for a short time after the appearance of the heads and, after reaching its maximum, it drops steadily until the end of the hearts, first sharply and then less steeply.

zottan erőteljes deflegmációval történik a lepárlás. Az alacsonyabb deflegmációs mértéknek további előnye, hogy a termék metanolkoncentrációja is alacsonyabb lesz. Ezen előnyök mellett hátrányként jelentkezik, hogy a középpárlatra vetítve az alkoholkhozatal jellemzően kissé alacsonyabb lesz, mintha erőteljesebb deflegmációt alkalmaztunk volna.

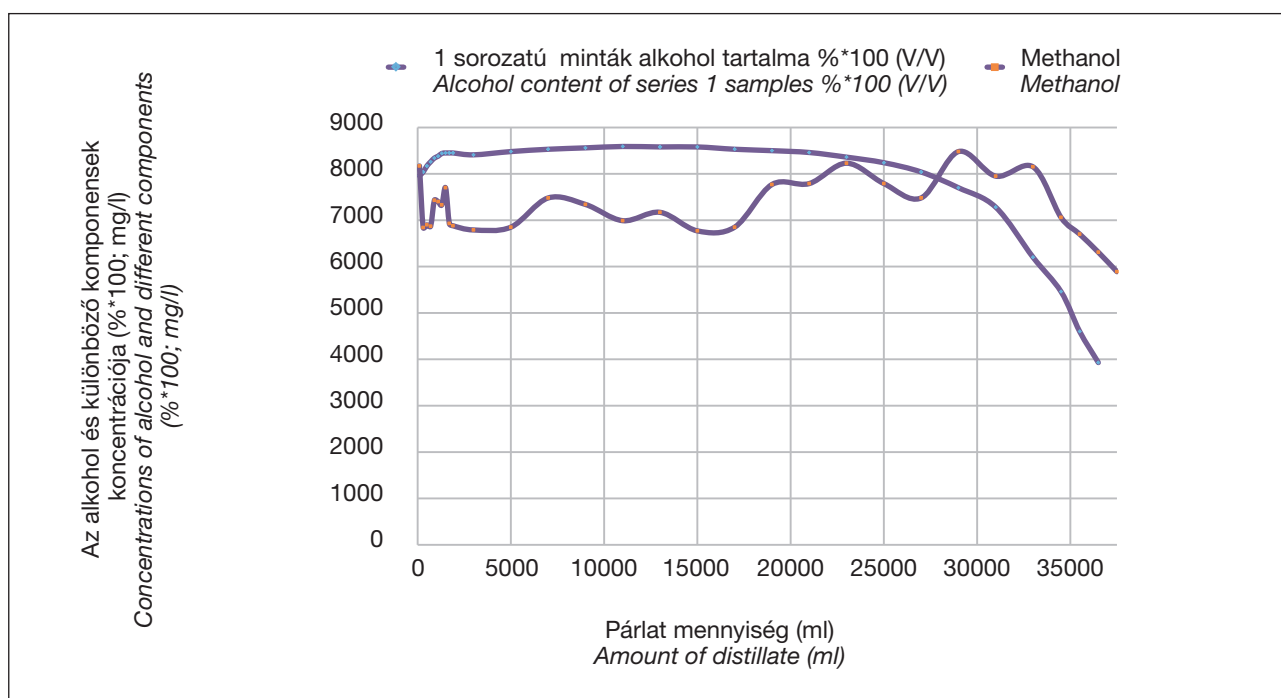
7. Irodalom

- [1] Európai Parlament és a Tanács (2008): 110/2008/EK rendelete a szeszes italok meghatározásáról, megnevezéséről, kisereléséről, címkézéséről és földrajzi árujelzőinek oltalmáról, valamint az 1576/89/EK tanácsi rendelet hatályon kívül helyezéséről
- [2] A Bizottság (2000): 2870/2000/EK rendelete a szeszesitalok elemzésére vonatkozó közösségi referenciamódszerek megállapításáról
- [3] Dr. Korány Kornél, Csóka Mariann, Majoros Emese (2006): Sárgabarack-gyümölcs,- pálinka és -szeszesital aromatulajdonságainak feltérképezése GC-MS vizsgálatokkal. Élelmiszervizsgálati Közlemények 2. füzet, 77-84.
- [4] <http://www.thegoodscentscompany.com/> (Hozzáférés 2013.02.10.)
- [5] Tibor Cserhati (2010): Chromatography of Aroma Compounds and Fragrances
- [6] Henk Maarse (1991): Volatile Compounds in Foods and Beverages
- [7] A.J.Wiley and Sons, Inc. Publication (2010.): Handbook of fruits and vegetable Flavors, New jersey, Canada
- [8] Soltész M. (1998.): Gyümölcsfajta-ismeret és használat. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- [9] George.A. Burdock (2009.): Feneroli's Handbook of Flavor ingredients CRS. Press. Taylor and Francis Group, London, New York
- [10] Háger-Veress Ádám (2012): Agárdi szakmai napok – Vilmoskörte aromatikája – előadás
- [11] W.Schwab,[et al.] (1990): Glycosidically bound aroma components from sour cherry – Phytochemistry, Vol.29. pp.607-612
- [12] Alan. J. Buglass (2010.): Handbook of Beverages Technical, analytical and Nutritional Aspects, Department of Chemistry, KAIST, Republic of Korea
- [13] E.D.louw, K.i.Theron (2012): Volatile dynamics during maturation, ripening and cold storage of three Japanese plum cultivars (Prunus salicina Lindl.) – Postharvest Biology and Technology 70 (2012) 13-24.
- [14] Incilay Gokbulut, Ihsan Karabulut (2012): SPME-GC-MS detection of volatile compounds in apricot varieties – Food Chemistry 132 (2012) 1098-1102.
- [15] H.M. Solis-Solis, [et al.] (2007): Characterization of aroma potential of apricot varieties using different extraction techniques - Food Chemistry 105 (2007) 829-837.

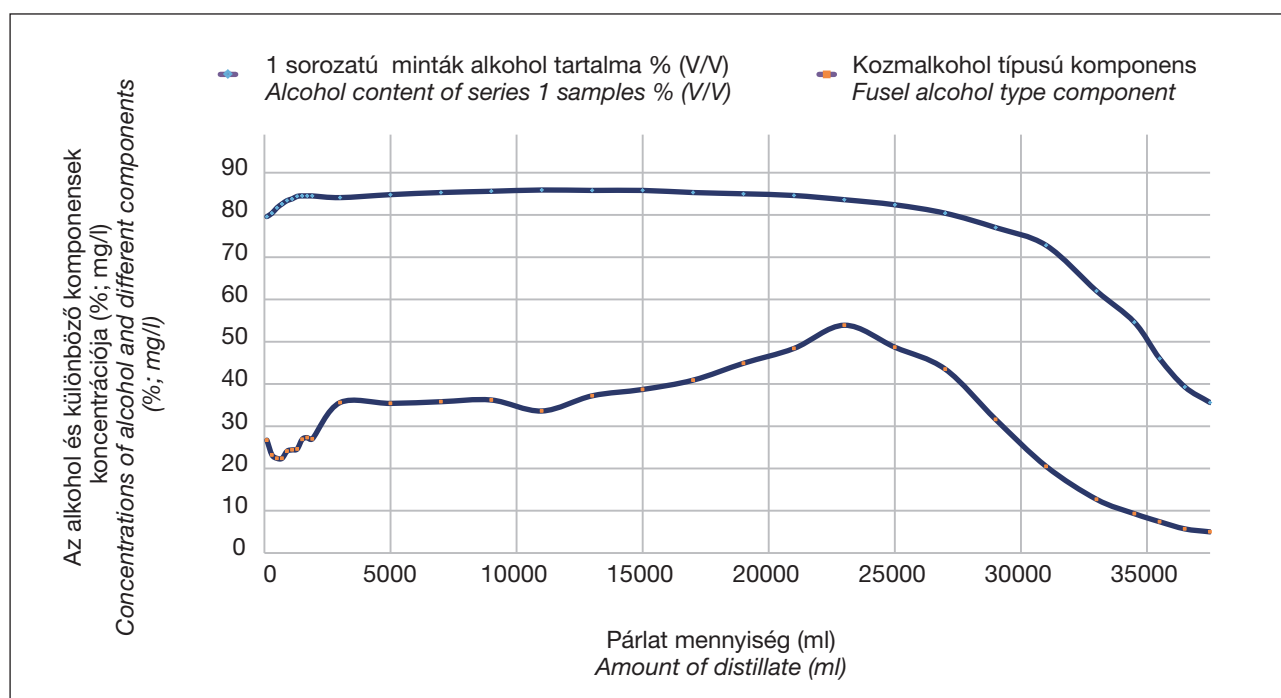


5. ábra. „B4” típusú lepárlási görbe. Az „A” típusú görbénél kevésbé meredeken esve, általában a középpárlat közepéig csökken.

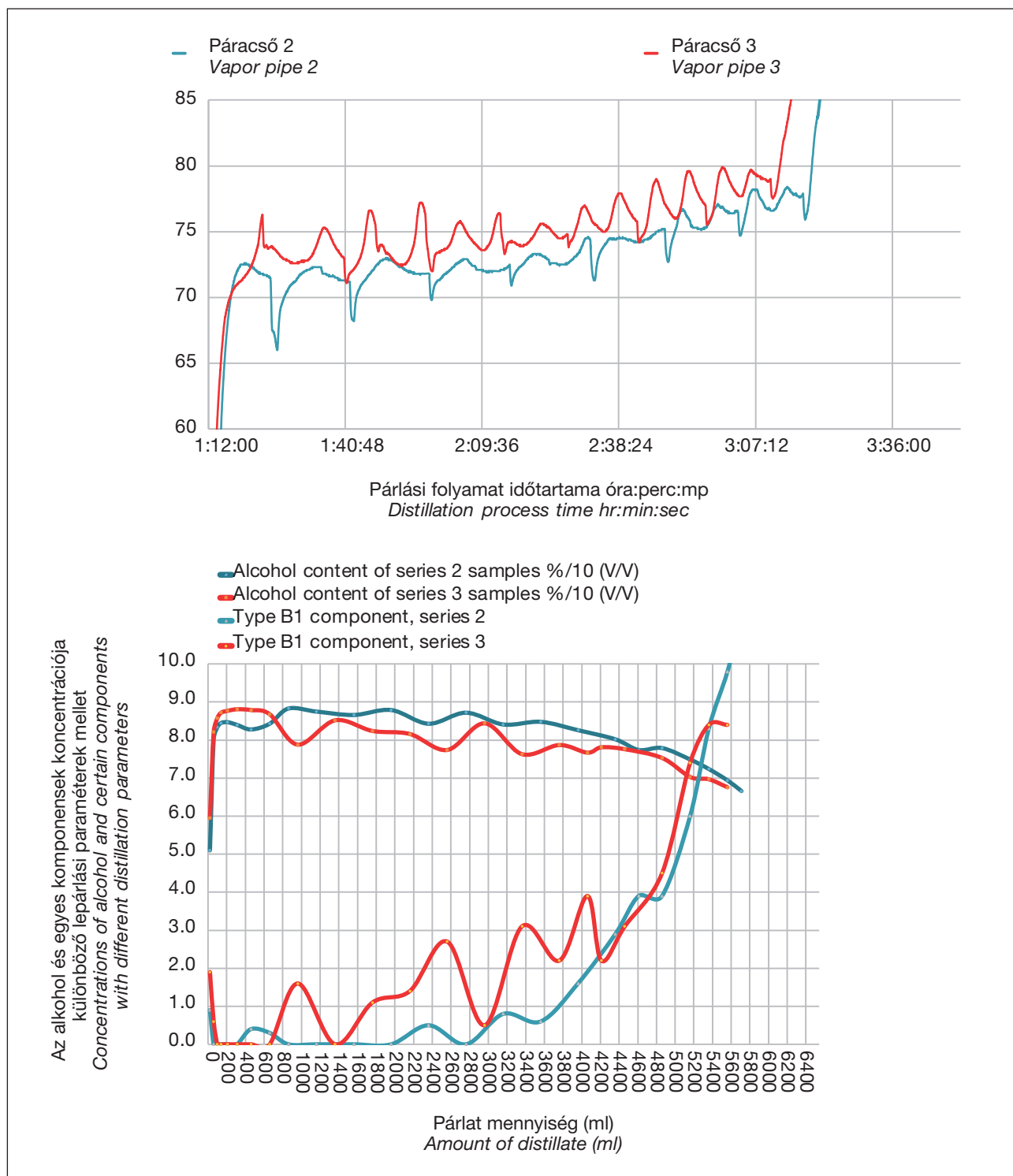
Figure 5. Type „B4” distillation curve. It drops less sharply than the type „A” curve, generally until the middle of the hearts.



6. ábra. Metanol lepárlási görbe. Az előpárlati szakasztól kezdve közel állandó értéken marad.
A jelleggörbe az utópárlat elválasztás felé haladva enyhén emelkedhet.
Figure 6. Methanol distillation curve. Starting with the heads stage, it remains almost constant.
The curve can rise slightly towards the end-cut.



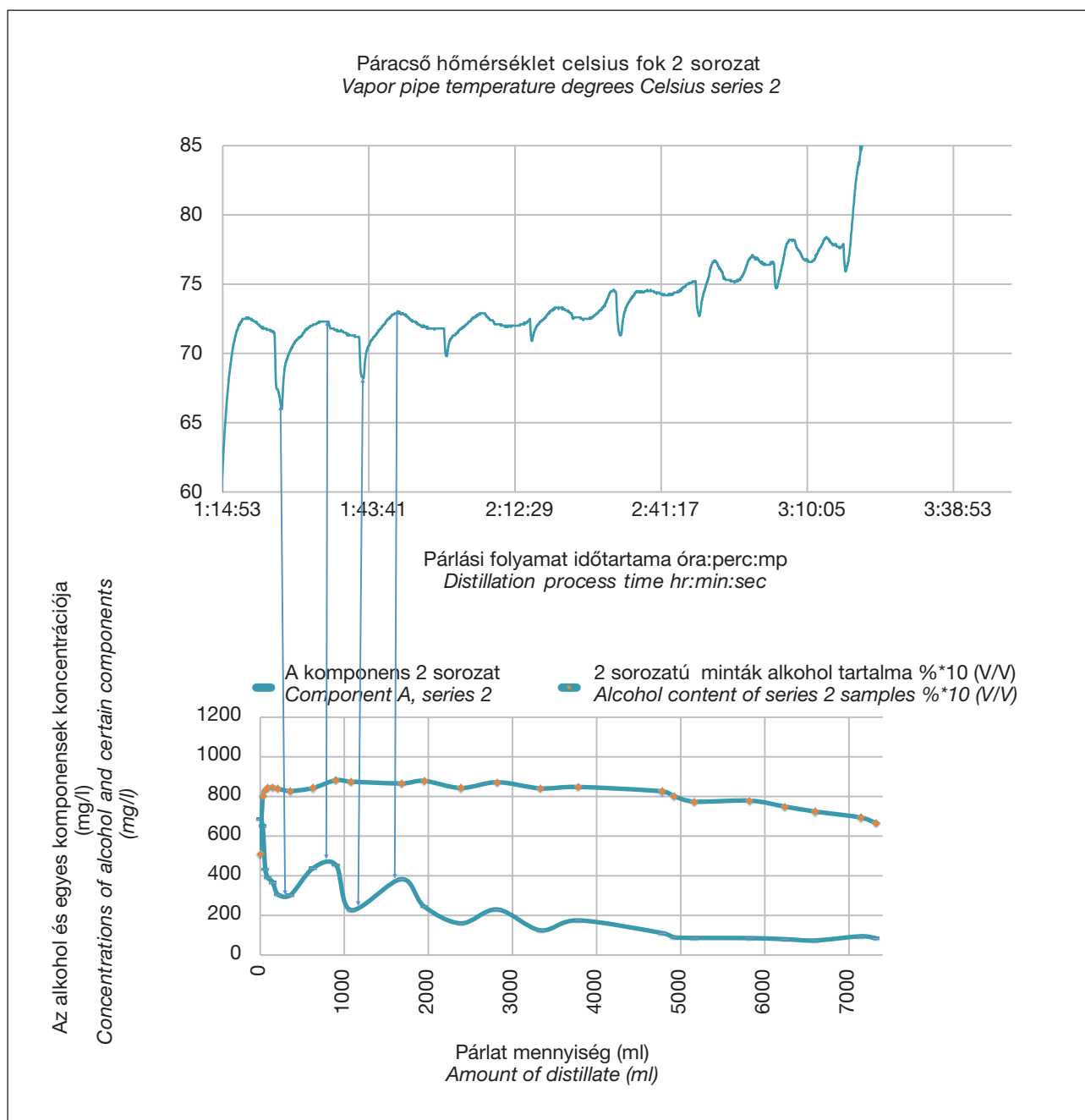
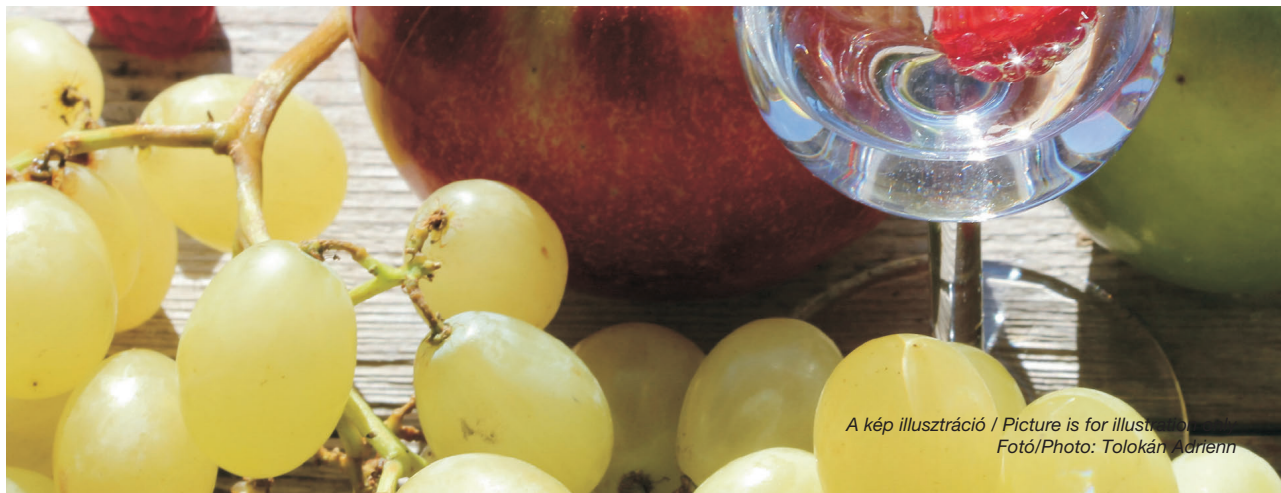
7. ábra. Kozmaalkohol típusú lepárlási görbe. Közel egyenletes értéken marad a jelleggörbe a középpárlati szakasz feléig-kétharmadáig, majd az alkoholgörbe csökkenését követve enyhén esik.
Figure 7. Fusel alcohol type distillation curve. The curve remains approximately constant until the middle/two thirds of the hearts, and then it drops gently, following the drop in the alcohol curve.



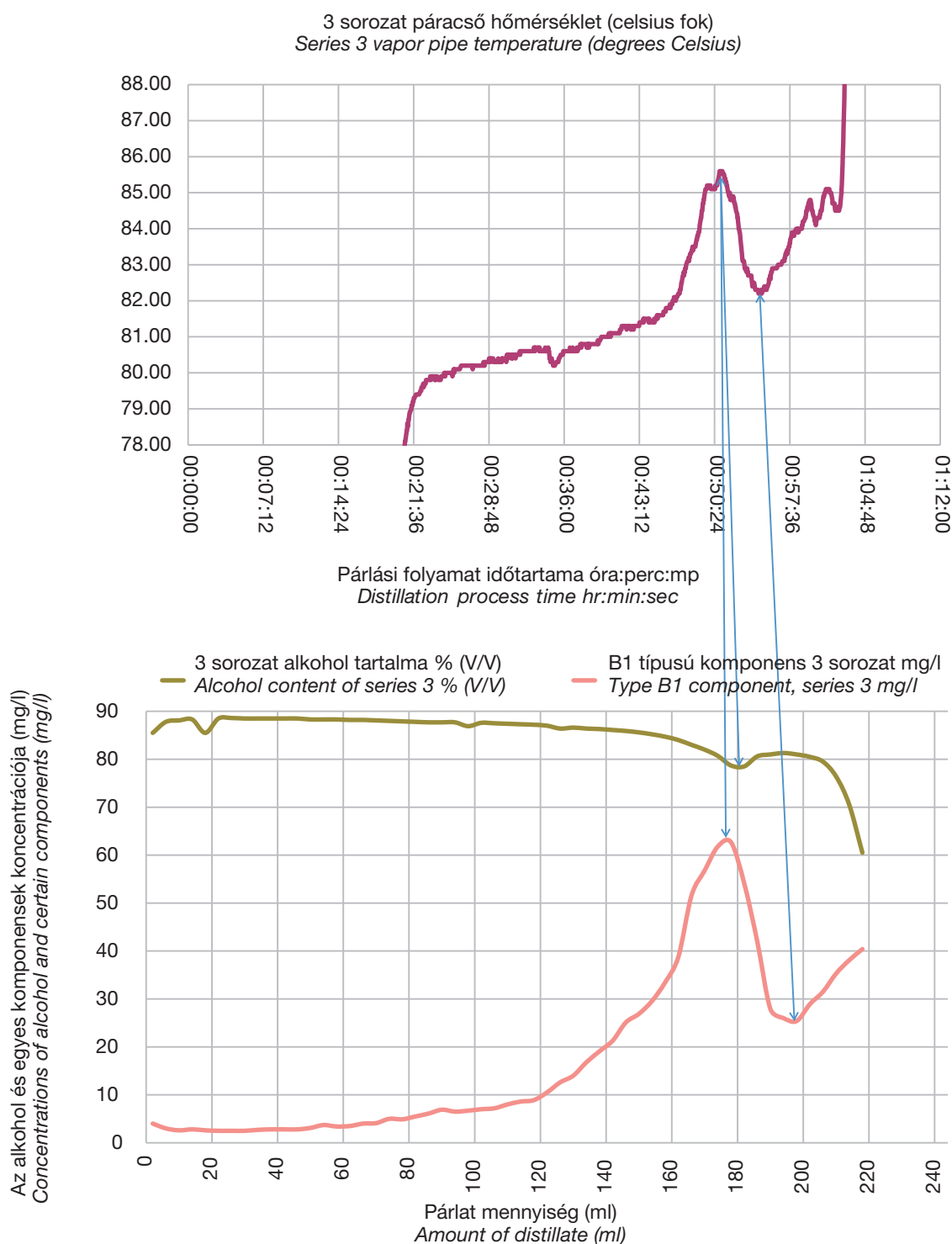
8. ábra. A deflegmáció mértékének növekedésekor a vizsgált illékony komponens koncentrációja csökken a középpárlatban
Figure 8. With increasing dephlegmation degree, the concentration of the volatile component analyzed decreases in the hearts



A kép illusztráció / Picture is for illustration only
Fotó/Photo: Tolokán Adrienn



9. ábra. A párcső hőmérsékletének szabályozásával összefüggő deflegmációs mérték változására az illékony komponens is változással reagál. Az összetartozó pontokat nyilak jelölik.
Figure 9. The volatile component reacts to the change in the dephlegmation degree, related to the vapor pipe temperature regulation. Corresponding points are indicated by arrows.



10. ábra. A deflegmáció mértékének ugrásszerű változása jelentősen megváltoztathatja az adott komponensre jellemző lepárlási görbét.
Az összetartozó pontokat nyilak jelölik.

Figure 10. A sudden change in the dephlegmation degree can alter significantly the distillation curve characteristic of the given component.
Corresponding points are indicated by arrows..

ÚJ

BC

TEMPO BC

Bacillus cereus csoport
megszámlálására 22 órán belül

**AOAC és ISO 16140
validált**

tempo™
THE 1st AUTOMATED QUALITY INDICATOR SOLUTION



Minden körülmények között megbízható minőségellenőrzésre van szüksége?

TEMPO® biztosítja

- • • • a személyzet irányításának optimalizálását
- • • • a munkaterhelés változékonyságának kezelését
- • • • a pontos és időszerű eredményt
- ■ ■ ■ a nyomon követhetőséget



TEMPO az innovatív megoldás minőségi mutatók meghatározására élelmiszerekben és környezeti mintákban

bioMérieux Hungária Kft.
1138 Budapest, Váci út 175.

Tel.: (36) 1 231-3050
Fax.: (36) 1 231-3059

email: info.hu@biomerieux.com
www.biomerieux.com


BIOMÉRIEUX
INDUSTRY

PIONEERING DIAGNOSTICS

The effect of dephlegmation on the relative volatility of fruit spirit components

Keywords:

brewing palinka, dephlegmation, main aroma of palinka, gamma-decalactone, allyl alcohol, distillation curve, heads, tails, fusel alcohols, vapor pipe

1. Summary

With the support of the National Research, Development and Innovation Fund, within the framework of the KMR-2 project, a research was carried out by WESSLING Hungary Kft. between 2013 and 2015, in connection with changing the distillation parameters of fruit spirits, among other things. Within the framework of the research, characteristic volatile components of different fruits (apples, pears, sour cherries, apricots and plums) were investigated. It was determined that, during distillation, the different components are transferred into the distillate according to typical distillation curves, so they can be grouped easily according to their propensity to be enriched in the vapor phase at the end of the vapor pipe in the heads, hearts or the tails phase. When analyzing sample fractions taken systematically during the distillation, a clear correlation could be demonstrated between the change in the partial condensation used in the distillation, the so-called dephlegmation degree, and the change in the relative volatility of the volatile components entering the distillate from the vapor phase during distillation. When the dephlegmation degree decreased, of the components analyzed, the relative volatility of methanol compared to ethanol decreased, while it increased for all other components analyzed, i.e., the concentration of the volatile components entering the distillate during the preparation of fruit spirits will be higher or, in other words, the fruity character will be more intense if the dephlegmation degree is lower. Given the results of the project, it becomes possible to influence the distillate composition consciously by changing the distillation parameters.

2. Selection of the components to be analyzed and the measurement method

When determining the range of volatile components to be analyzed, several factors were taken into consideration. On the one hand, components that are relevant from the point of view of meeting legal requirements of fruit spirits, such as methanol [1] and 9 other legally prescribed components [2] were analyzed. On the other hand, those components were selected which can be considered main aromas of the fruits investigated, i.e., which have a major effect on the development of the characteristic smell and taste specific of the fruit for the consumer, such as gamma-decalactone in the case of apricots [3], [4],

[5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Furthermore, among the components to be analyzed were also included several compounds that can indicate distillation errors, such as 2-phenylethanol and allyl alcohol.

When selecting the components that can be considered main aromas, the scientific literature, as well as the results of our own previous research and of studies carried out by external experts were used.

In total, approximately 75 to 80 compounds – a different number for each fruit – were analyzed by a GC-MS method.

¹ WESSLING Hungary Kft.

Distillate fractions were analyzed, based on the Annex to Commission Regulation No 2870/2000 [2], by a method developed by WESSLING Nonprofit Kft., suitable for the quantitative determination of the volatile components of fruit spirits to be analyzed:

Measurement technique: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

Sample amount: 1 µl distillate, 1:100 split

Injector: split/splitless liner filled with glass wool, 240 °C

Carrier gas: Helium, 1 ml/min, constant flow rate

Gas chromatography column: ZB-Wax 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm

Temperature program: 40 °C (2.5 min), 8 °C/min to 170 °C, 35 °C/min to 240 °C (3.25 min)

Transfer line temperature program: 170 °C (18.5 min), 35 °C/min to 240 °C (3.5 min)

Ion source temperature: 230 °C

Quadrupole analyzer temperature: 150 °C

Ionization energy: 70 eV

Detection: selective ion monitoring (SIM)

3. Basic principles for the preparation of test samples

There were two objectives for the preparation of the fraction samples tested. On the one hand, we wanted to determine the distillation curves related to the relative volatility of the individual components, and on the other hand, we focused on the dependence of the curves on the dephlegmation degree.

The method of preparation of the test samples was as follows: several (2 to 4) distillation procedures were carried out in a series, on the same distillation apparatus, starting with homogeneous, fermented mash prepared from a single fruit species. The only difference between distillation procedures of the same series was that different dephlegmation degrees were created by changing a single distillation parameter. This way, the concentration change of the components found in the fraction samples of the given distillation procedure can be related to the change in the dephlegmation degree.

Taking into consideration that, during distillation, volatile components enter the vapor phase from the fruit mash based on their relative volatility compared to ethanol, samples were taken during distillation from the distillate fraction in a way to ensure obtaining val-

uable information for the entire distillation procedure. At the beginning of the distillation, in the so-called heads phase, samples were taken more frequently, so that conclusions could be drawn from concentration data still changing in an exponential fashion for certain components.

During distillation, the composition of the fruit spirit changes in accordance with the actual dephlegmation degree – i.e., in close connection with the amount of material recondensing from the vapor phase into the liquid phase by way of partial condensation. There are several distillation parameters suitable for influencing the dephlegmation degree, such as changing the heating intensity, or the temperature or the mass flow of the cooling water entering the dephlegmator. The change in the ethanol concentration of the resulting distillate is closely related to the dephlegmation degree, and the same relationship can be demonstrated in the case of the change of the dephlegmation degree and the vapor pipe temperature as well.

4. Classification of the distillation curves

In the series of experiments, roughly 2000 distillate fractions were prepared in 40 distillation procedures on three different pieces of distillation apparatus, providing a statistically significant database after the measurements and the evaluation. Although the dephlegmation degree was changed in different ways on the different pieces of distillation apparatus, the same conclusions could be drawn in each case, regarding the characteristic distillation properties of the individual components.

Plotting the average concentrations of the volatile components that could be detected in the individual distillate fractions in a coordinate system where the concentration of the given component (mg/l) and the concentration of ethanol (%) were shown on the vertical axis and the resulting distillate volume (ml) on the horizontal axis, a distillation curve is obtained. Distillation curves of the same component obtained from different distillation series are similar in nature, although their shape can vary significantly, as a function of the dephlegmation degree connected to the given apparatus and the given distillation procedure.

If similar conditions are ensured during different distillation processes, in terms of the dephlegmation degree, the shapes of the curves connected to the individual components will be similar, regardless of the distillation apparatus. This characteristic curve, showing concentration changes in the distillate fractions from the heads to the tails, can be classified according to its shape.

Below are shown typical curves, based on which general statements can be made about the distillate components that can be classified into a given type. The curves presented will form in the case of a delib-

erately chosen dephlegmation target function, where the temperature of the vapor pipe increases during the distillation procedure with a constant slope.

Below are shown diagrams, similar in shape to theoretical curve types, that were plotted based on actual distillation results, obtained on a column-type distillation apparatus (**Figures 1-7**). Sharp breaks in the case of the curves in the examples – mainly in the first third of the distillation – are related to the regulation of the distillation apparatus.

Type „A” components are so-called heads-type components, i.e., their concentration drops sharply after the appearance of the heads, such as in the case of ethyl acetate (**Figure 1**).

It is characteristic of components with a type „B1” distillation curve that their concentration in the vapor phase increases around the end-cut, therefore, it depends on the correct determination of the end-cut, to what extent they can influence the composition of the hearts (**Figure 2**).

The concentration of components condensing according to the type “B2” distillation curve is highest in the middle third of the hearts. Their quantities in the hearts are not influenced significantly by changing either the begin-cut or the end-cut (**Figure 3**).

Type „B3” and „B4” curves are similar in nature. The main difference between them is that, in the case of the „B3” type, the concentration of the given components in the distillate drops after a short, sharply rising stage, while in the case of the „B4” type, there is no rising stage at the beginning of the distillation (**Figures 4 and 5**).

The concentration of methanol remains approximately constant during the distillation. The methanol concentration of the hearts cannot be influenced significantly by changing the begin-cut and the end-cut. (**Figure 6**).

Fusel alcohols, such as 1-propanol, 1-butanol, etc., behave similarly during the distillation (**Figure 7**).

5. The effect of the dephlegmation degree on changes in the curves

Curves that are different from those corresponding to the linearly rising vapor pipe temperature target function can be created during the distillation, by changing the dephlegmation degree. The goal of changing the curve is usually to achieve higher concentrations of certain aroma components in the hearts, thereby providing a more intense odor and taste, characteristic of the given fruit species. In other cases, it could also be an objective to reduce the concentration of unwanted components in the hearts.

Based on conclusions that can be drawn from analy-

ses dealing with changes in the dephlegmation degree, the following general rules can be formulated, regarding distillation parameters and distillate composition:

- The system's reaction to an increase in the dephlegmation degree during the distillation will be a decrease in the vapor pipe temperature and, at the same time, the alcohol content of the distillate fraction corresponding to the given period of time, i.e., the alcohol yield increases.
- The system's reaction to a decrease in the dephlegmation degree during the distillation will be an increase in the vapor pipe temperature and, at the same time, the alcohol content of the distillate fraction corresponding to the given period of time, i.e., the alcohol yield decreases.
- The concentration of methanol increases, if the dephlegmation degree increases.
- The behavior of all other volatile components tested is the opposite of that of methanol, i.e., the concentration of the components in the distillate fraction corresponding to the given period of time will be higher, if the dephlegmation degree decreases, than it would have been if the dephlegmation degree had remained the same.
- Excessive reduction of the dephlegmation degree could be accompanied by such a decrease in the alcohol yield in the hearts, which could make the entire process uneconomical.
- The average concentration of fusel alcohols in the hearts increases if the dephlegmation degree decreases.
- To regulate the dephlegmation degree, a system should be used which causes only a slight hysteresis of only a few tenths of a degree Celsius relative to the planned temperature of the vapor pipe. Otherwise, the concentrations of the components to be influenced will react with large fluctuations, and so not only the effect of the change in the vapor pipe temperature planned for the entire distillation process, but also the effect of large amplitude fluctuations due to the inertia of the regulation will prevail.

To confirm the above rules, a few typical diagrams are shown:

Figure 8 shows that a higher concentration in the case of a type B1 component was caused by the lower dephlegmation value set in series 3, while the average alcohol yield for the hearts was lower than in series 2. Fluctuations in the component concentrations depicted coincide with those of the alcohol curve, but they occur in the opposite direction. Changes corresponding to changes in the vapor pipe

temperature, which, in turn, are related to changes in the dephlegmation degree, can be traced all the way through in changes in the concentration of the given component.

In **Figure 9**, the effect of the large fluctuations, which can be traced in the temperature of the vapor pipe, is shown by connecting the corresponding extreme values. It is clear that changes in the dephlegmation degree within a short period of time – for example, a sudden change in the heating intensity in the case of a wood-burning distillation apparatus, where wood is placed intermittently in the furnace, or when, during regulated distillation, the cooling water to achieve the cooling of the dephlegmator starts intermittently – the actual concentrations of the distillate components also show significant fluctuations, which causes the actual distillation curve to deviate from the theoretical distillation curve corresponding to steady dephlegmation.

Figure 10 shows a typical example of how the concentration of a main aroma, important to us, can be adversely affected by a sudden increase in the dephlegmation degree during distillation. In the top part of the figure, the vapor pipe temperature, changing proportionally to the dephlegmation degree, is shown. In the bottom part of the figure, changes in the alcohol content of the distillate and the concentration of a type B1 component are shown. Important corresponding points are connected by arrows. A steep drop in the vapor pipe temperature indicates that there was a sudden increase in the dephlegmation, as a result of which – unlike the theoretical distillation curve characteristic of the type B1 component – what happened was not that the concentration of the type B1 component rose sharply towards the end-cut separation point, but, because of the strong increase in the dephlegmation degree, the concentration of the given components started to drop sharply. Therefore, a lot less aroma component could enter the hearts, than would have been there, had the dephlegmation degree remained steady.

6. Conclusions

The role of the dephlegmation degree in the development of the quality of fruit spirits can be summarized as follows: a tastier, better smelling product with a higher main aroma concentration can be prepared from a fruit mash raw material of given composition, if the distillation is carried out with a not too strong dephlegmation. Another advantage of the lower dephlegmation degree is that the methanol concentration of the product will also be lower. Besides these advantages, a disadvantage is that, for the hearts, the alcohol yield will be slightly lower than it would be if a stronger dephlegmation had been applied.

7. References

- [1] Európai Parlament és a Tanács (2008): 110/2008/EK rendelete a szeszes italok meghatározásáról, megnevezéséről, kiszerezéséről, címkézéséről és földrajzi árujelzőinek oltalmáról, valamint az 1576/89/EK tanácsi rendelet hatályon kívül helyezéséről
- [2] A Bizottság (2000): 2870/2000/EK rendelete a szeszesitalok elemzésére vonatkozó közösségi referenciamódszerek megállapításáról
- [3] Dr. Korány Kornél, Csóka Mariann, Majoros Emese (2006): Sárgabarack-gyümölcs,- pálinka és –szeszesital aromatulajdonságainak feltérképezése GC-MS vizsgálatokkal. Élelmiszervizsgálati Közlemények 2. füzet, 77-84.
- [4] <http://www.thegoodscentscompany.com/> (Acquired: 10.02.2013.)
- [5] Tibor Cserhati (2010): Chromatography of Aroma Compounds and Fragrances
- [6] Henk Maarse (1991): Volatile Compounds in Foods and Beverages
- [7] A.J.Wiley and Sons, Inc. Publication (2010.): Handbook of fruits and vegetable Flavors, New jersey, Canada
- [8] Soltész M. (1998.): Gyümölcsfajta-ismeret és használat. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- [9] George.A. Burdock (2009.): Feneroli's Handbook of Flavor ingredients CRS. Press. Taylor and Francis Group, London, New York
- [10] Hágér-Veress Ádám (2012): Agárdi szakmai napok – Vilmoskörte aromatikája – előadás
- [11] W.Schwab,[et al.] (1990): Glycosidically bound aroma components from sour cherry – Phytochemistry, Vol.29. pp.607-612
- [12] Alan. J. Buglass (2010.): Handbook of Beverages Technical, analytical and Nutritional Aspects, Department of Chemistry, KAIST, Republic of Korea
- [13] E.D.louw, K.i.Theron (2012): Volatile dynamics during maturation, ripening and cold storage of three Japanese plum cultivars (Prunus salicina Lindl.) – Postharvest Biology and Technology 70 (2012) 13-24.
- [14] Incilay Gokbulut, Ihsan Karabulut (2012): SP-ME-GC-MS detection of volatile compounds in apricot varieties – Food Chemistry 132 (2012) 1098-1102.
- [15] H.M. Solis-Solis, [et al.] (2007): Characterization of aroma potential of apricot varieties using different extraction techniques - Food Chemistry 105 (2007) 829-837.