مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الصحية المجلد (38) العدد (3) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Health Sciences Series Vol. (38) No. (3) 2016

تحديد المحتوى من الميتانول في بعض المشروبات الكحولية (النبيذ والعرق) المحضرة بالطرق المحلية التقليدية

الدكتور معروف الخير*
الدكتور مفيد ياسين**
هلا معروف***

(تاريخ الإيداع 1 / 3 / 2016. قُبِل للنشر في 31 / 5 /2016)

□ ملخّص □

يعد العرق والنبيذ من المشروبات الكحولية شائعة التناول في سورية، غير أن هذه المشروبات غالباً ما تنتج دون مراقبة لدورة التصنيع من حيث التخمير والتقطير، مما يعرض متناوليها لخطر التسمم بمادة الميتانول، وهذا ما يؤكد ضرورة إخضاع إنتاجها للمراقبة الشديدة. يهدف هذا البحث إلى تحديد تركيز الميتانول في المشروبات الكحولية النبيذ والعرق المحضرة بالطرق المحلية التقليدية، والتحقق من مطابقتها للمواصفة القياسية السورية. حيث تم تحليل العينات باستخدام الطريقة اللونية (كطريقة مرجعية) التي تعتمد على القياس بمجال الأشعة المرئية عند طول موجة (575 nm) باستخدام مقياس الطيف الضوئي (spectrophotometer)، ثم تمت مقارنة النتائج مع المواصفة القياسية السورية رقم /2478/ لعام /2003/، حيث تم اختبار 50 عينة من النبيذ والعرق المحضرة بالطرق المحلية التقليدية. أظهرت هذه الدراسة التباين في تركيز الميتانول، كما أظهرت ضرورة تطبيق نظام مراقبة لتوفير جودة هذا المشروبلت الشعبية.

الكلمات المفتاحية: المشروبات الكحولية، العرق، النبيذ، الميتانول، الطريقة اللونية.

*أستاذ – قسم الكيمياء التحليلية والغذائية– كلية الصيدلة– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية
**أستاذ – قسم الكيمياء التحليلية والغذائية– كلية الصيدلة– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
***طالبة دراسات عليا (ماجستير)– قسم الكيمياء التحليلية والغذائية– كلية الصيدلة– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الصحية المجلد (38) العدد (3) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Health Sciences Series Vol. (38) No. (3) 2016

Determination of methanol in some alcoholic beverage Prepared by Traditional local methods

Dr. Marouf Alkhayer [*]
Dr. Moufid Yassin [**]
Hla Marouf [***]

(Received 1 / 3 / 2016. Accepted 31 / 5 / 2016)

□ ABSTRACT □

The Arak and Wine are common alcoholic spirits in Syria**.** However, those spirits are often produced outside the controls of the manufacturing cycle in terms of fermentation and distillation, thus exposing the consumers to risk of methanol poisoning, which confirms the need to submit their production to the control as extremely essential. The aim of this study to determination of methanol in some alcoholic beverage prepared by traditional local methods in order to verify conformity of local Alcohol Syrian standard specification. The samples were tested by using colorimetric method as official methods depending on the measurement using spectrophotometer at (575 nm).In comperation with the standard Syrian specifications number /2478/ year (2003), there were fifty test samples (Arak and Wine) collected from locally available. The study showed the amount of variation in the concentration of methanol depending on the difference in the method of preparation fermenting grapes. furthermore the importance of applying the control system to provide the quality of those popular spirits.

Keywords: spirits, wine, arak, methanol, colorimetric method.

[*] **Professor, Analytical chemistry and food Department, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[**] **Professor, Analytical chemistry and food Department, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Lattakia, Syria**.
[***] **Postgraduate Student, Analytical chemistry and food Department, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Lattakia, Syria**

مقدمة :

تشكل المشروبات الكحولية مصدراً غنياً بالطاقة، حيث أن الطاقة التغذوية للايتانول مرتفعة (29 كيلوجول/ الغرام أو 7 كيلو كالوري/ الغرام) (Belitz et al., 2009)، غير أنها تعد فقيرة بالمغذيات الأساسية. يتم إنتاج المشروبات الكحولية بعملية التخمر الكحولي للمحاليل السكرية (Olmi et al., 2007)، والسكريات البسيطة القابلة للتخمر إما أن تكون موجودة، أو أن يتم إنتاجها من المواد الأولية الداخلة بعملية التخمر (Belitz et al., 2009). وتعتبر البيرة والنبيذ من أكثر المشروبات الكحولية أهمية حيث كانت معروفة من قبل الحضارات القديمة ومن ثم تم ادخال إجراءات التقطير للمشروبات الكحولية (Belitz et al., 2009)، حيث يتم إنتاج النبيذ من عصير العنب (Hassan, 2009). أما العرق فيتم إنتاجه من تقطير المشروبات الكحولية (Cabaroglu et al., 2012).

وجد أن زيادة حجم متوسط استهلاك الفرد من المشروبات الكحولية يزيد من خطر حدوث الأمراض الرئيسية التالية: سرطان الفم و البلعوم، و سرطان المري، و سرطان الكبد، و سرطان الثدي، و الإكتئاب الشديد وحيد القطب، و الصرع، والأمراض الناجمة عن تعاطي الكحول، ارتفاع ضغط الدم، تليف الكبد، حيث أن هذه الإصابات تعتمد على نمط الشرب وعلى متوسط حجم استهلاك الفرد من الكحول. إن معظم تأثيرات الكحول تكون ضارة، ولكن وفي بعض أنماط الشرب نلاحظ تأثيرات مفيدة للمشروبات الكحولية.(Rehm et al., 2003)

يتواجد الميتانول في بعض المشروبات الكحولية إما عن طريق الغش حيث تتم إضافته إلى المشروبات الكحولية (Nagarajan et al., 2006)، أو أن يتواجد كمنتج ثانوي لعملية التخمير حيث أن كميته تزداد تبعاً للتخزين في ظروف غير ملائمة (Karimi et al., 2008). يتشكل الميتانول نتيجة للتحلل الأنزيمي للبكتين بواسطة أنزيمات البكتين متيل أستراز(Hagerman et al., 1986; Cabaroglu et al., 2011).

أما عن التركيب العضوي للميتانول فيعد هذا الكحول من أبسط الكحولات وهو سائل عديم اللون، ذو رائحة مقبولة وطعم لاذع، وهو سريع التطاير، ومنحل في الماء (Cabaroglu et al., 2011). وطرق التسمم بالميتانول إما أن تكون عن طريق الإستنشاق، أو عن طريق التعرض الجلدي (Paasma et al., 2009)، وأكثرها شيوعا عن الطريق الهضمي. إذ أن ابتلاع 15 مل من ميتانول 40% قد يؤدي الى الموت. ومن الناحية النظرية وعلى فرض أن امتصاص الميتانول تام فإن ابتلاع 0.25 مل / كغ من الميتانول النقي سوف يؤدي إلى تأثيرات شديدة السمية et Delirrad al.,2012).

يتم استقلاب الميتانول في الكبد بواسطة أنزيمات الكحول دي هيدروجيناز لتعطي فورم ألدهيد الذي يستقلب إلى حمض النمل بواسطة أنزيمات الفورم ألدهيد ديهدروجيناز، وإن حمض النمل هو المسؤول عن السمية الحادة وعن أعراض التسمم بالميتانول (Mcmartin et al., 1980) وتبدأ ملامح التسمم بالميتانول بأعراض تتجلى بحالة سكر وتركين للجملة العصبية المركزية وتحدث بعد ذلك أعراض متأخرة. حيث يؤدي استقلابه وتحوله لحمض النمل إلى تأثيرات واضحة على البصر (Delirrad et al.; Liu et al,1998)، والجملة العصبية (ley et al.,1983)، وجهاز الهضم

(Delirrad etal.,2012; Nagarajan et al., 2006).

كما تتأثر تراكيز الميتانول في المشروبات الكحولية بعدة عوامل منها: درجة الحموضة أثناء التخمير، وأنواع العوامل المسببة للتخمر، والفترة الزمنية الفاصلة بين التخمير والتقطير (Nikićević1 et al., 2005)، ونوع المواد

الأولية الداخلة في التخمير ، وعدد مرات التقطير (Cabroglu, 2005) و المعالجة الحرارية لعصير العنب قبل التخمير (Kana et al., 2007).

وهناك العديد من الطرق التي يتم بواسطتها تحديد تركيز الميتانول (Zhang et al., 2010)، ومن هذه الطرق المستخدمة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC High Performance Liquid (Chromatography)

(Uchida et al., 2008)، ويمكن أيضاً تحديد تركيزه عن طريق الكروماتوغرافيا الغازية Gas (Ghromatography)

Min chang et al., 2007)،. كما يمكن حساب تركيز الميتانول بالطريقة الأنزيمية ((Meng Choong, 2004)

(Zhang et al., 2010). (AOACو في ISO و حددت الطريقة اللونية كطريقة مرجعية في

وفي هذه الدراسة تم استخدام الطريقة اللونية للكشف عن الميتانول بالتفاعل مع حمض كروموتروبي حيث تتم أكسدة الميتانول إلى فورم ألدهيد والذي يتفاعل مع حمض الكروموتروبي بوجود حمض الكبريت ليعطي معقداً بلون بنفسجي تقاس امتصاصيته عند طول موجة 575 نانومتر (Dhar et al., 2013).

حددت المواصفة القياسية السورية الصادرة عام / 2003/ بأن التركيز الأعلى المسموح به من الميتانول في المشروبات الكحولية (العرق) يجب ألا يتجاوز 200 ميلي غرام / 100 مل كحول مطلق.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

يعتبر الميتانول المتشكل أثناء عملية التخمر اللاهوائي للمواد السكرية المستخدمة في صناعة المشروبات الكحولية ذو تأثيرات سمية وضارة لصحة المستهلك، حيث أن لمستويات الميتانول المرتفعة في المشروبات الكحولية تأثيراً مباشراً على حياة المستهلك.

أهداف البحث:

يهدف هذا البحث المنجز إلى تحديد تركيز الميتانول في المشروبات الكحولية (النبيذ والعرق) المحضرة بالطرائق المحلية التقليدية، وتقييم طرق التخمير والتقطير المتبعة محلياً لإنتاج العرق والنبيذ من حيث المحتوى من الميتانول.

طرائق البحث ومواده

❖ **المواد والأجهزة والأدوات:**

استخدمت مجموعة من التجهيزات المتوفرة في مخابر كلية الصيدلة وتضم هذه التجهيزات ميزان حساس ذو حساسية 0.0001 غرام (Precisa XB220A)، مقياس الطيف الضوئي (Jasco V-530nm)، المبخر الدوار (Bucci حمام مائي(ESM-3711-H)، ودورق الكثافة (MC pycnometer).

واستخدمت المواد التالية: الملح الصودي لحمض الكروموتروبي (Qualikems)، برمنغنات البوتاسيوم (Archit chem)، ميتا بيسلفيت الصوديو م (Riedel-de Haën)، وحمض الفوسفور(BDH)، وحمض الكبريت(CHEMLAB)، وميتانول عياري (BDH) وماء مقطر.

❖ **العينات المدروسة:**

جمعت خمسين عينة عرق ونبيذ من مناطق ريفية مختلفة من ريف مدينة اللاذقية، وقسمت المناطق التي جمعت منها العينات إلى A, B, C, D. تم جمع عينات العرق أثناء التخمير، وعند أول تقطير، وعند ثاني تقطير، وعند ثالث تقطير، وجمعت عينات النبيذ أثناء التخمير، وعينات النبيذ النهائي. حيث كان لدينا 26 عينة (عرق ونبيذ) تم جمعها في الفترة الواقعة بين الشهر 9 / 2014 والشهر 11 / 2014. وجمعت 24 عينة (عرق ونبيذ) في الفترة الواقعة بين الشهر 9 / 2015 وبين الشهر 10/ 2015، وتم تحليل العينات بين الشهر 9 /2015 وبين الشهر 11/ 2015. حفظت جميع العينات المدروسة في درجة حرارة البراد حتى إجراء التحليل عليها.

❖ **الطرائق التحليلية:**

استخدمت الطريقة اللونية لتحديد الميتانول والتي تعتمد على استخدام جهاز spectrophotometer وقياس الامتصاصية عند طول موجة 575 نانو متر، ثم تم حساب تراكيز الميتانول مقدرة بالغرام / 100 لتر كحول مطلق بتطبيق المعادلة التالية: (Dhar et al., 2013) (Indian standard alcoholic drinks methods of test, 2005)

$$\text{Methanol}_{(gr/100L)} = A2 \times C \times D \times 1\,000 \times 100 \times 100 / A1 \times S$$

حيث:

A2: امتصاصية محلول العينة مع العياري.

C: تركيز محلول الميتانول العياري مقدرا بالغرام / الميلي.

D: معامل التمديد للعينة.

A1: امتصاصية العياري للميتانول.

S: النسبة المئوية للايتانول في العينة (V/V).

❖ **تقطير العينات وحساب النسبة المئوية للايتانول باستخدام دورق الكثافة:**

(Lachenmeier,2007)

إن حجم العينة المستخدم في التقطير هو 200 مل. حيث تم تقطير عينات النبيذ جميعها (أثناء التخمير، النهائي) وعينات العرق أثناء التخمير باستخدام المبخر الدوار ، وجمع حوالي 150 مل من القطارة، ثم تم قياس النسبة المئوية للكحول في جميع العينات المدروسة باستخدام دورق الكثافة، حيث وزن دورق الكثافة وهو جاف ونظيف وسجل وزنه (W)، ثم ملئ دورق الكثافة بعينة الكحول المراد معرفة النسبة المئوية للايتانول فيها وتم قياس وزنه فكان (W1)، وبعد ذلك نظف دورق الكثافة وجفف وملئ بالماء المقطر ثم تم وزنه (W2) لتحسب بعد ذلك الكثافة الظاهرية للعينات وفق القانون

$$\text{Specific grafity} = W1-W / W2-W$$

مع الأخذ بعين الإعتبار درجة الحرارة المجرى عندها القياس وتمت مقارنة هذه النتائج مع الجداول الموضوعة في المواصفة القياسية السورية الصادرة عام /2012/ ليتم على أساسها تعيين النسبة المئوية للايتانول.

وتمت دراسة دقة الطريقة التحليلية من خلال دراسة تكرارية الطريقة خلال يوم واحد وخلال عدة أيام. أثناء دراسة تكرارية الطريقة خلال يوم واحد: تم قياس تركيز الايتانول باستخدام دورق الكثافة في إحدى عينات العرق المأخوذة أثناء التخمير حيث كررت التجربة ست مرات في نفس اليوم وفقاً للخطوات الموضحة في الفقرة السابقة، ثم

حسب المتوسط الحسابي والإنحرف المعياري والإنحراف المعياري النسبي. وأثناء دراسة دقة الطريقة التحليلية من خلال دراسة تكرارية الطريقة خلال عدة أيام: تم قياس تركيز الايتانول في إحدى عينات العرق المأخوذة خلال التخمير ست أيام مختلفة وفقاً للخطوات الموضحة في الفقرة السابقة، بحيث جرى قياس الايتانول في اليوم نفسه الذي حضرت فيه العينة بالمبخر الدوار، ثم حسب المتوسط الحسابي للتراكيز الستة الناتجة والانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي.

❖ **تحديد المحتوى من الميتانول في عينات النبيذ والعرق:**

تم تطبيق الطريقة اللونية لتحديد تركيز الميتانول في عينات النبيذ والعرق حيث أخذ 1 مل من كل من العينات المقطرة ومددت بعض العينات بالماء المقطر وسجل معامل التمديد، ثم أضيف 1مل من المحلول العياري للميتانول ذو التركيز 0.00025 غرام/ مل، وأضيف بعد ذلك 2 مل من برمنغنات البوتاسيوم 3 % (3 غرام من برمنغنات البوتاسيوم و 15 مل من حمض الفوسفور وأكملت حتى 100 مل بالماء المقطر)، وبعد ذلك تركت العينات لمدة 30 دقيقة، ثم أزيل لونها بمحلول ميتا بيسلفيت الصوديوم (10 غرام ميتا بيسلفيت الصوديوم أكملت حتى 100 مل ماء مقطر)، ثم أضيف مع التبريد 4 مل من حمض الكروموتروبي (1.25غرام من الحمض مع 25 مل من الماء المقطر وأكمل حتى 100 مل بحمض الكبريت المركز)، ليضاف ببطء 12 مل من حمض الكبريت مع التبريد وسخن بعد ذلك المزيج في حمام مائي 80 درجة سلسيوس لتقاس بعد ذلك الامتصاصية عند 575 نانو متر ويحسب تركيز الميتانول مقدراً بالغرام / 100 لتر كحول مطلق من المعادلة السابقة، ولقياس امتصاصية العياري نضع 2 مل من العياري ثم تضاف الكواشف تبعا للخطوات الموضحة سابقاً.

ويتم تحضير العياري من الميتانول بتركيز 0.00025 غرام / مل بأخذ 1 غرام من الميتانول العياري في بالون معايرة سعة 250 مل، ثم يكمل بالايتانول 40% حتى خط العيار، يؤخذ من هذا المحلول 12.5 مل إلى بالون معايرة سعة 100 مل ويكمل بالايتانول 40% حتى خط العيار(المحلول الأم) فيكون كل 1 مل من هذا المحلول يحتوي على 0.0005 غرام من الميتانول. يؤخذ 50 مل من المحلول الأم ويوضع في بالون المعايرة ويكمل الى خط العيار بالايتانول 40% فنكون قد حصلنا على محلول للميتانول بتركيز 0.00025 غرام /مل.

وتمت دراسة دقة الطريقة التحليلية من خلال دراسة تكرارية الطريقة خلال يوم واحد وخلال عدة أيام. أثناء دراسة تكرارية الطريقة خلال يوم واحد: تم قياس تركيز الميتانول في إحدى عينات العرق المستخدمة حيث كررت التجربة ست مرات في نفس اليوم وفقاً للخطوات الموضحة في الفقرة السابقة، ثم حسب كلاً من المتوسط الحسابي والإنحرف المعياري والإنحراف المعياري النسبي. وأثناء دراسة دقة الطريقة التحليلية من خلال دراسة تكرارية الطريقة خلال عدة أيام: تم قياس تركيز الميتانول في إحدى عينات العرق خلال ست أيام مختلفة وفقاً للخطوات الموضحة في الفقرة السابقة، بحيث جرى قياس الميتانول في اليوم نفسه الذي حضرت فيه العينة ثم حسب المتوسط الحسابي للتراكيز الستة الناتجة والانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي.

النتائج والمناقشة:

كان المتوسط الحسابي لتراكيز الايتانول أثناء تكرار التجربة ست مرات في اليوم نفسه (0.3 ±10.82) %نسبة مئوية حجمية . والإنحراف المعياري النسبي (3.6 %) في حين كان المتوسط الحسابي لتراكيز الايتانول أثناء تكرار التجربة ست مرات في ست أيام مختلفة (0.63 ±10.68)%نسبة مئوية حجمية. أما الإنحراف المعياري النسبي (

5.9 %). واعتماداً على نتائج تكرارية الطريقة التحليلية خلال يوم واحد و خلال عدة أيام يمكننا القول بأن دقة الطريقة مقبولة لأن الإنحراف المعياري النسبي في كلتا الحالتين أقل من 10 % وبعد التأكد من دقة هذه الطريقة تم اعتمادها لقياس تراكيز الايتانول في 50 عينة من النبيذ والعرق المحضرة بالطرق المحلية التقليدية.

وأثناء قياس تركيز الميتانول في العينات المدروسة كان المتوسط الحسابي لتراكيز الميتانول أثناء تكرار التجربة ست مرات في اليوم نفسه (1.01± 81) مغ/100 مل كحول مطلق. والإنحراف المعياري النسبي (1.2 %) في حين كان المتوسط الحسابي لتراكيز الميتانول أثناء تكرار التجربة ست مرات في ست أيام مختلفة (0.7± 81.35) مغ/100مل كحول مطلق. أما الإنحراف المعياري النسبي (0.9%). واعتماداً على نتائج تكرارية الطريقة التحليلية خلال يوم واحد و خلال عدة أيام يمكننا القول بأن دقة الطريقة مقبولة لأن الإنحراف المعياري النسبي في كلتا الحالتين أقل من 10 % وبعد التأكد من دقة هذه الطريقة تم اعتمادها لقياس تراكيز الميتانول في 50 عينة من النبيذ والعرق المحضرة بالطرق المحلية التقليدية.

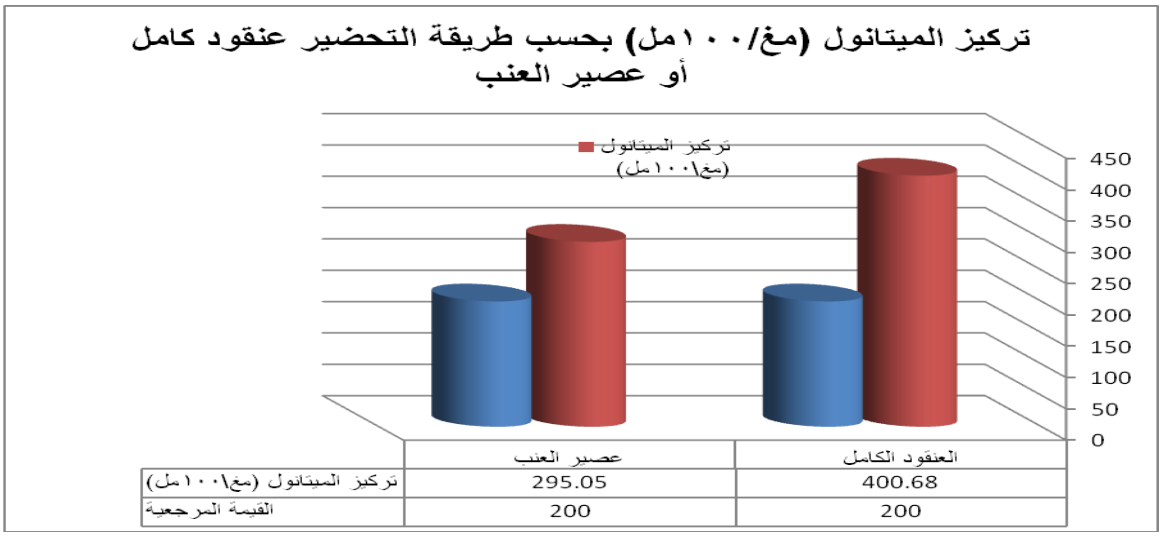
أظهرت النتائج تبايناً في تراكيز الميتانول و الايتانول في عينات العرق والنبيذ المحضرة بالطرق المحلية التقليدية. حيث تجاوزت 24 عينة من حيث محتواها من الميتانول الحد المسموح به من قبل المواصفة القياسية السورية لعام /2003/ وبإجراء الدراسات الإحصائية المناسبة (اختبار ستيودنت) على العينات المذكورة عند مستوى دلالة % 5 ومجال ثقة %95 تم رفض 23 عينة منها لوجود فروق ذات قيمة احصائية بين القيمة المحسوبة والقيمة الجدولية وكان محتوى العينات من الايتانول و الميتانول كما هو موضح في الجدول (1)

الجدول (1) : تراكيز الايتانول(V/V)% والميتانول مغ/100 مل كحول مطلق في العينات المدروسة

رقم العينة	ايتانول % (v/v)	تركيز الميتانول مغ /100 مل كحول مطلق	رقم العينة	ايتانول % (v/v)	تركيز الميتانول مغ /100 مل كحول مطلق
1	10.5	1034.1	26	11.04	68.3
2	40.7	239.4	27	9.03	629.0
3	50.04	196.0	28	45.08	129.4
4	60.03	81.2	29	50.04	106.6
5	17.39	1095.0	30	59.04	49.7
6	49.09	250.3	31	16.88	594.5
7	58.01	174.9	32	43.06	181.6
8	12.55	1064.4	33	56.51	124.3
9	53.08	338.2	34	11.57	321.3
10	11.95	643.6	35	41.69	151.6
11	50.86	212.5	36	11.98	534.7
12	58.03	101.5	37	46.23	199.9
13	70.12	43.0	38	51.95	148.8

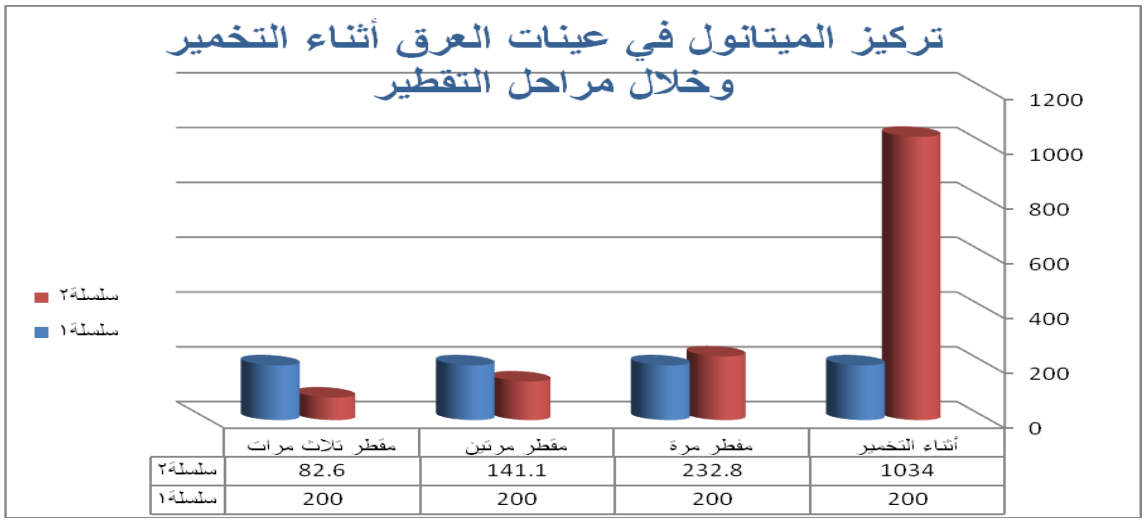
979.5	11.11	39	1065.2	13.07	14
318.1	44.46	40	379.7	47.1	15
156.6	58.13	41	120.9	59.07	16
64.4	70.04	42	732.9	6.03	17
718.1	9.38	43	156.9	8.15	18
142.9	46.45	44	550.8	7.9	19
295.3	4.18	45	117.1	15.64	20
120.1	10.68	46	1269.2	5.21	21
232.3	4.98	47	129.6	12.28	22
106.2	11.95	48	612.8	7.24	23
165.7	6.03	49	98.1	12.71	24
97.9	12.81	50	543.0	4.03	25

وقد تباينت تراكيز الميتانول في جميع العينات بسبب الإختلاف في أعراف التخمير (العنقود الكامل، عصير العنب) حيث وجد ارتفاع في كمية الميتانول في العينات التي استخدم فيها عنقود العنب كاملاً أثناء التخمير عن العينات المستخدم فيها عصير العنب أثناء التخمير بسبب ارتفاع نسبة البكتين في عنقود العنب عنه في العصير حيث ينتج الميتانول من البكتين بفعل البكتين متيل استيراز (Cabaroglu et al, 2011)، وكان متوسط تركيز الميتانول في العينات التي استخدم فيها العنقود بأكمله في التخمير هو 400.68 مغ/100 مل كحول مطلق، في حين كان متوسط تركيز الميتانول في العينات التي استخدم فيها عصير العنب هو 295.05 مغ/ 100 مل كحول مطلق.



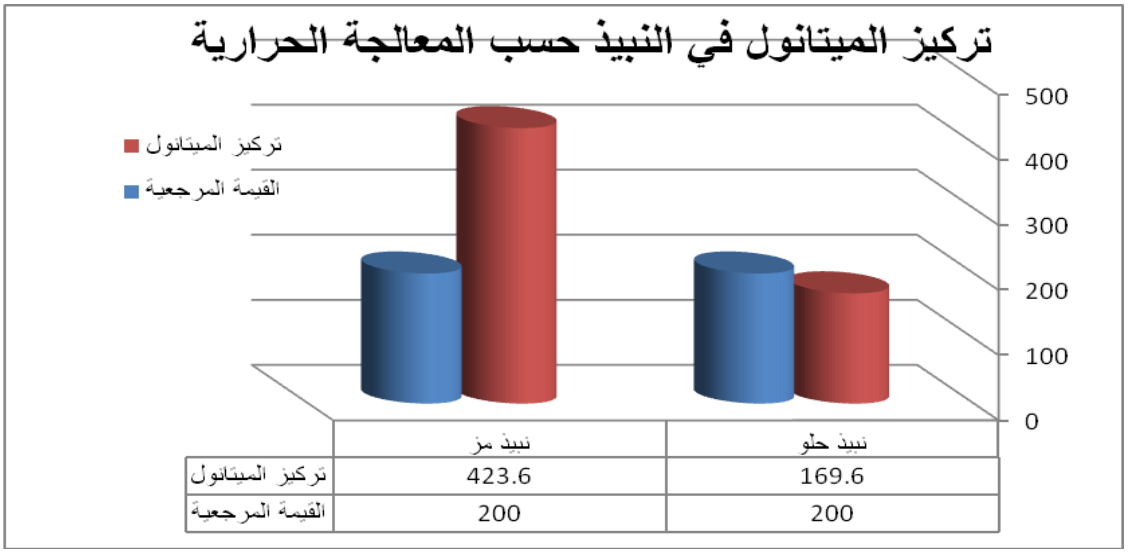
الشكل (1) : تركيز الميتانول مغ/100 مل كحول مطلق عند استخدام العنقود كامل أو عصير العنب أثناء التخمير

كما لوحظ تناقص في كمية الميتانول عند تكرار التقطير (Cabroglu, 2005) حيث انخفض تركيز الميتانول في عينات العرق المقطرة ثلاث مرات عن تركيزه في عينات العرق المقطرة مرتين. كما انخفض تركيز الميتانول في عينات العرق المقطرة مرتين عن تركيزه في عينات العرق المقطرة مرة واحدة. وهذا يوضح بأنه يمكن اتباع التقطير المتكرر كأسلوب للتقليل من كمية الميتانول حيث كان متوسط تركيز الميتانول في العينات أثناء التخمير 1034 مغ/100 مل كحول مطلق. أما في عينات العرق المقطر مرة واحدة 232.8 مغ/100مل كحول مطلق. وفي عينات العرق المقطرة مرتين 141.1 مغ/100 مل كحول مطلق. وفي المقطر ثلاث مرات 82.6 مغ/100 مل كحول مطلق وهذا أمكن تفسيره باختلاف القطبية بين الايتانول والميتانول حيث أن الايتانول الأقل قطبية والأكثر درجة غليان(78,3) يتقطر أولاً بينما الميتانول الأكثر قطبية والأقل درجة غليان(64,8) يبقى مع الماء(Versini et al. 1996) كما هو موضح في الشكل(2)



الشكل (2) : تركيز الميتانول مقدرا ب مغ/100 مل كحول مطلق تبعا لمراحل التقطير المختلفة

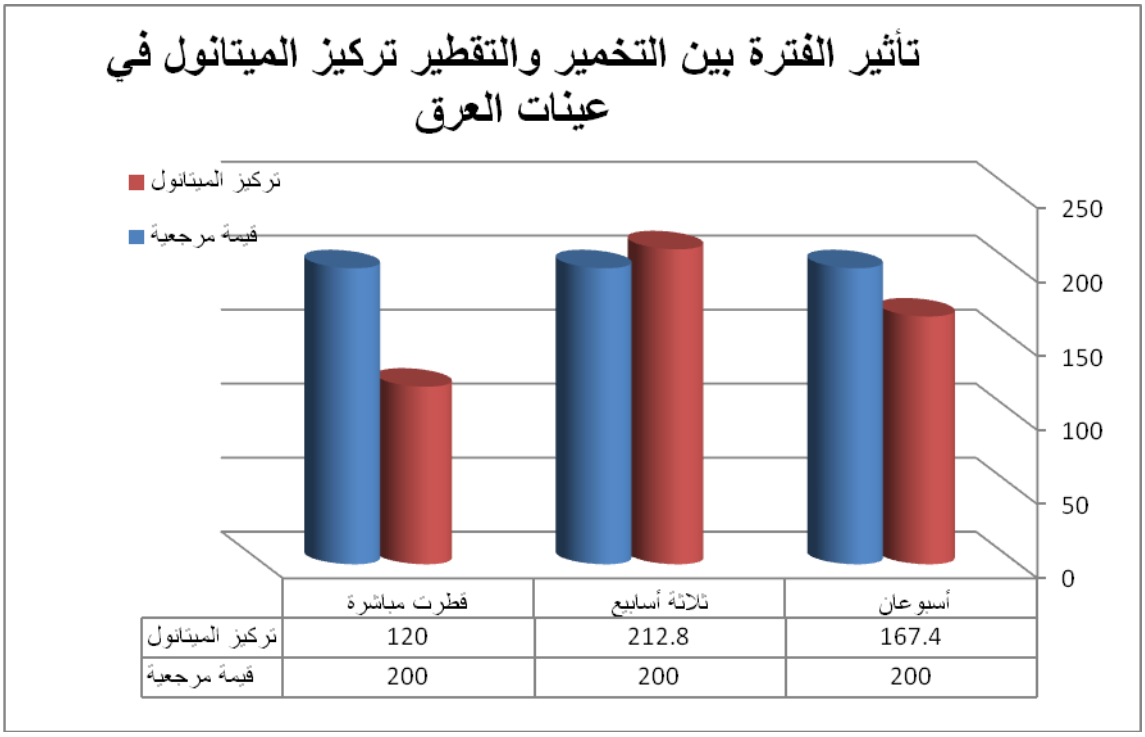
تأثر تركيز الميتانول في النبيذ (النهائي، أثناء التخمير) بالمعالجة الحرارية لعصير العنب المستخدم في التخمير. ففي النبيذ الحلو الذي تم فيه غلي عصير العنب قبل التخمير كان متوسط تركيز الميتانول فيه 169.6 مغ/100 مل كحول مطلق . أما في النبيذ المز الذي لم يخضع عصير العنب المعد للتخمير لمعالجة حرارية كان متوسط تركيز الميتانول فيه هو 423.6 مغ/ 100 مل كحول مطلق. ومن هنا نلاحظ تأثير المعالجة الحرارية لعصير العنب على تركيز الميتانول في المنتج (Cabroglu, 2005) كما هو موضح في الشكل (3)



الشكل (3) : تركيز الميتانول مغ/100مل كحول مطلق تبعاً للمعالجة الحرارية

ولدراسة تأثير توزع المناطق الجغرافية على تركيز الميتانول الناتج في عينات النبيذ والعرق تم إجراء اختبار استيودنت لمتوسط تراكيز العينات من الميتانول بحسب توزعها الجغرافي في المناطق A,B,C,D ، وتم اجراء اختبار ستيودنت عند مستوى دلالة % 5 ومجال ثقة % 95 وجد أنه لا فروق هامة احصائياً بين القيمة المحسوبة والقيمة الجدولية أي أن تركيز الميتانول لا يتأثر بتوزع المناطق الجغرافية.

فعند دراسة تأثير الفترة الزمنية بين التخمير والتقطير وجد أنه كلما زادت الفترة الزمنية بين التقطير والتخمير ارتفع تركيز الميتانول. حيث حسب المتوسط الحسابي للميتانول في العينات التي قطرت مباشرة كان 120 مغ/100 مل كحول مطلق، أما العينات التي كانت المدة الزمنية بين التخمير والتقطير أسبوعان كان المتوسط الحسابي لتركيز الميتانول 167.4 مغ/100مل كحول مطلق، والعينات التي كانت الفترة الزمنية بين التخمير والتقطير فيها ثلاث أسابيع كان المتوسط الحسابي لتركيز الميتانول فيها 212.8 مغ/100 مل كحول مطلق الشكل(4). ويعود ذلك لاستمرار نشاط أنزيمات البكتين متيل أستراز و تحلل البكتين لإنتاج الميتانول (Nikićević1 et al., 2005).



الشكل (4) : تأثير الفترة بين التخمير والتقطير على تركيز الميتانول

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

تباينت نسب الميتانول في عينات النبيذ والعرق المحضرة بالطرق المحلية التقليدية ووجد أن:

- ❖ تركيز الميتانول مغ/ 100 مل كحول مطلق زادت في أغلب العينات المدروسة عن الحد الأعلى المسموح به 200 مغ / 100 مل كحول مطلق وذلك بحسب المواصفة القياسية السورية.
- ❖ لا أثر للتوزع الجغرافي لمناطق إنتاج المشروبات الكحولية على كمية الميتانول الناتجة.
- ❖ إطالة المدة الزمنية بين التخمير والتقطير يترافق مع زيادة في كمية الميتانول الناتجة.
- ❖ تخمير عنقود العنب كاملاً يترافق مع مستوى عالي من الميتانول.
- ❖ زيادة عدد مرت التقطير يترافق مع مستوى أقل من الميتانول.
- ❖ المعالجة الحرارية لعصير العنب المعد للتخمير في صناعة النبيذ ترافقت مع مستوى أقل من الميتانول.

التوصيات:

- ❖ يفضل استخدام عصير العنب في التخمير بدلاً من عنقود العنب، واتخاذ إعادة تقطير العرق كوسيلة لتخفيض مستوى الميتانول، وتعريض عصير العنب المستخدم في صناعة النبيذ للمعالجة الحرارية قبل البدء بعملية التخمير
- ❖ يفضل تقطير العرق بعد التخمير مباشرة.
- ❖ متابعة الدراسة من أجل الكشف عن نواتج ثانوية أخرى متواجدة في المشروبات الكحولية.
- ❖ توعية المواطنين إلى مخاطر التسمم بالميتانول وما يترافق معه من تأثيرات صحية.

❖ دراسة تأثير عوامل أخرى على كمية الميتانول الناتجة في المشروبات الكحولية المحضرة بالطرق المحلية التقليدية.

❖ ضرورة اجراء مراقبة دورية لعينات العرق الموجودة والمحضرة بالطرق المحلية لخطورة احتوائها على تراكيز مرتفعة من الميتانول.

المراجع

- BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. *Food chemistry, 4th revised and extended edition*, Germany, Vol. 19, 2009, 892-937.
- CABAROGLU. T. *Methanol contents of Turkish varietal wine effect of processing.* Food control, Vol 16,2005, 177-181.
- CABAROGLU. T; YILMAZTEKIN. M. *Methanol and Major Volatile Compounds of Turkish Raki and Effect of Distillate Source. JOURNAL* of the institute of brewing, vol 111, 2011, 98-105.
- DHAR, P; DAS, C;BANERJEE, S; MAZUMDER,s. production of banana alcohol and utilization of banana residue. IJRET, vol 2, 2013,466-470
- .DELIRED, M; MOHAMMADI, D; GHASEMPOUR, Z; HAMZEHZADEH, A; HASSANZADAZA, H; ROSHANI, Y; FOROUZAN, RS; S. *Determination of Methanol Content in Herbal Distillates Produced in Urmia Using Spectrophotometry.* Iranian Journal of Toxicology, Vol 6, No 16, 2012, 595-598..
- HAGERMAN. A; AUSTIN. P. *Continuous Spectrophotometric Assay for Plant Pectin Methyl Esterase.* Agric, 1986, 440-444.
- KANA. K; KANELLAK. M; PAPADIMITRIOU. A; KOUTINAS. A. *Cause of and methods to reduce methanol content of Tsicoudia, Tsipouro and Ouzo*. International Journal of Food Science & Technology, vol 26, 2007, 241-247**.**
- KARIMI, G; HASSANZADEH, M; SHAHIDI, N;SAMIE Z. *Quantitative Determination ofMethanol in Plant Water Produced in Mashhad by Spectrophotometry Method.*Journal of Medicinal Plants, vol 25, 2008, 56-65
- LIU. J; DAYA. R; CARASQUILLO. O , KALES. S. *Prognostic factors in patients with Methanol poisoning.* ClinToxicol J. 1998, 36:175-181.
- LACHENMEIER. D. *Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra*. Food Chemistry, Vol 101, 2007, 825-832.
- LEY. CO; GALI. G. *Parkinsonia syndrome after methanol intoxication.* Eur. Neur,Vol 22, 1983, 405-409.
- MIN CHANG. M; MING JIANG . C; YI HO, Y. CHUAN SHEN. H. *Convenient quantification of methanol in juices by methanol oxidase in combination with basic fuchsin.* food chemistry.vol 100, 2007, 412-418.
- MCMARTIN, E; AMBER, J; TEPHLY, R; Methanol poisoning in human subjects role for formic acid accumution in metabolic acidocis. AMJ. MED, vol 68, 1980,414-418.
- NAGARAJAN. R; MEHROTRA. R; BAJAJ. M. *Quantitative analysis of methanol anadulterant in alcoholic beverages, using attenuated total reflectance spectroscopy.*Journal of scientific & industrial research, Vol.65(5), 2006, 416.
- NIKIĆEVIĆ1,W; TEŠEVIĆ,V. *Possibilities for methanol content reduction in plum brandyn.* Iran Journal of Agricultural Sciences, Vol. 50,2005, 49_62.

- OlMI,R; MERICA,V; IGNSTI,W; PIRIORI,S; EMIESSI,R. *Monitoring alcoholicfermentation bymicrowave dielectric spectroscopy.* Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy, Vol. 41, No. 3, 2007, 39-50.
- PAASMA. R; HOVDA. KE; JACOBSEN. D. *Methanol poisoning and long term sequelae–a six years follow-up after a large methanol outbreak.* BMC clinical pharmacology, Vol 9 (1), 2009, 1-5.
- REHM. J.; ROOM. R.; GRAHAM. K.; MONTEIRO. M.; GMEL. G.; SEMPOS. G. .*The relationship of average volume of alcohol consumption and patterns of drinking to burden of disease*. Addiction, vol 98,2003, 1209- 1228.
- TAGAMI, K.; UCHIDA, S. *Online stable carbon isotope ratio measurement in formic acid, acetic acid, methanol and ethanol in water by high performance liquid chromatography–isotope ratio mass spectrometry.* Analytica Chimica Act, VOL 614, 2008, 165-172.
- VERSINI. G; ADAM.L. *A study on the possibilities to lower the content of methyl-alcohol in eaux-de-viede fruits***.** European commission,1996,1-133
- WANG, L.; WANG, T.; CHOONG, M. *A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography.* Journal of Food Composition and Analysis,VOL 17, 2004, 187-196.
- ZHANG,Y; ZHAN, Y; MIN LI, Q; ZHEN DU, X. A. *Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium Nitroprusside as Spectroscopic Probe.* Journal Chinese Chemical Society,Vol 57, 2010, 230-235.
- Bureau of Indian Standards. Indian standard alcoholic drinks methods of test. second revision. 2005.