

Fizikalne, kemijske i senzorske karakteristike voćnih rakija s područja Like

Cvetković, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:481631>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno – biotehnološki fakultet
Preddiplomski studije Prehrambena tehnologija

Tea Cvetković

7348/PT

FIZIKALNE, KEMIJSKE I SENZORSKE KARAKTERISTIKE
VOĆNIH RAKIJA S PODRUČJA LIKE
ZAVRŠNI RAD

Predmet: Proizvodnja jakih alkoholnih pića

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Mrvčić

Zagreb, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno – biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vrenja i kvasca

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

FIZIKALNE, KEMIJSKE I SENZORSKE KARAKTERISTIKE VOĆNIH RAKIJA S PODRUČJA LIKE

Tea Cvetković, 005820210273

Sažetak: Voćne rakije se mogu proizvoditi od svih vrsta voća koje sadrže šećer iz kojeg kvasci sintetiziraju etanol tijekom alkoholne fermentacije. Najpogodnije vrste voća za proizvodnju rakije su jabučaste (jabuke i kruške) i koštičave vrste (šljive, trešnje, višnje, marelice i breskve). U nekim zemljama rakija se proizvodi i od bobičastog voća (maline, ribizl, kupine itd.). Cilj ovog rada bio je odrediti fizikalno – kemijske parametre: koncentraciju ukupnih kiselina i estera, volumne udjele etanola i metanola, pH vrijednosti i senzorska svojstva voćnih rakija te usporediti kako fizikalno – kemijski parametri utječu na senzorska svojstva uzoraka.

Ključne riječi: voćne rakije, šljivovica, senzorska analiza, fizikalno – kemijska svojstva voćnih rakija

Rad sadrži: 38 stranica, 8 slika, 8 tablica, 27 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Mrvčić

Pomoć pri izradi: mag. ing. Karla Hanousek Čiča, asistent

Datum obrane: 15.06.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Fermentation and Yeast Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

PHISICAL, CHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF FRUIT BRANDIES FROM LIKA

Tea Cvetković, 005820210273

Abstract: Fruit brandies can be made from all fruit species that have their own sugar which is converted to alcohol during the alcoholic fermentation. The most suitable fruit species for the production of brandy are apple (apples and pears) and stone fruits (plums, cherries, apricots and peaches). In some countries brandy is also made from berries (raspberries, currants, blackberries, etc.). The aim of this study was to determine the physical and chemical properties of fruit brandies and liquors, which are: concentration of total acids and esters, volume of ethanol and methanol, pH. Also, the goal was to determine sensory properties of fruit brandies and compare how physical and chemical properties affect sensory characteristics.

Key words: fruit brandy, plum brandy, sensory analysis, physical and chemical properties of fruit brandies

Thesis contains: 38 pages, 8 figures, 8 tables, 27 references

Original in: Croatian

Mentor: Jasna Mrvčić, PhD

Technical support and assistance: mag. ing. Karla Hanousek Čiča, Assistant

Defence date: 15.06.2020.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Jaka alkoholna pića.....	2
2.2. Voćne rakije.....	3
2.2.1. Šljivovica	3
2.2.2. Berba	3
2.2.3. Muljanje	4
2.2.4. Fermentacija.....	5
2.3. Destilacija.....	6
2.3.1. Princip destilacije.....	6
2.3.2. Destilacija u alambic kotlu	8
2.3.3. Prvi tok (Prvijenac).....	9
2.3.4. Srednji tok (Srce)	10
2.3.5. Treći tok (Patoka).....	10
2.4. Senzorska analiza	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Materijali	13
3.1.1. Uzorci rakija.....	13
3.1.2. Kemikalije.....	14
3.1.3 Otopine	15
3.2. Metode rada.....	15
3.2.1. Određivanje pH	15
3.2.2. Određivanje ukupnih kiselina	15
3.2.3. Određivanje volumnog udjela etanola po Matrin – Dietrichu	16
3.2.4. Određivanje ukupnih estera.....	16
3.2.5. Određivanje metanola.....	18
3.2.6. Senzorska analiza	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Fizikalno – kemijske karakteristike voćnih rakija	21
4.1.1. Etanol.....	21
4.1.2 Metanol	22
4.1.3. Esteri	23
4.1.4. Kiseline.....	23

4.2 Rezultati senzorske analize uzoraka.....	24
4.3. Usporedba fizikalno – kemijskih parametara sa senzorskom analizom	27
5. ZAKLJUČAK.....	30
6. LITERATURA.....	31

1. UVOD

Jaka alkoholna pića su pića namijenjena za ljudsku potrošnju, s posebnim senzorskim svojstvima koja sadrže minimalno 15% vol. alkohola (NN 06/2009). Dijelimo ih na prirodna jaka alkoholna pića u koja ubrajamo rakije od voća, žitne te šećerne rakije, umjetna jaka alkoholna pića koja se proizvode maceracijom bilja i aroma u destilatu JAP-a te aromatizirana vina koja se proizvode maceracijom aromatičnih biljaka u vinu (NN 06/2009).

U Republici Hrvatskoj, voćne rakije su vrlo cijenjene na tržištu jakih alkoholnih pića. Proizvode se od svih vrsta voća, a posebno od šljiva, krušaka, jabuka i od voćnih ostataka ili ostataka od prerade voća. Rakija se proizvodi na jednostavnim ili složenijim uređajima za destilaciju sa ili bez kolona, rektifikacije ili drugih dodataka. U ovom radu bit će objašnjena proizvodnja voćnih rakija na primjeru rakije šljivovice koja je tradicionalna hrvatska rakija.

U ovom radu opisan je postupak proizvodnje voćnih rakija te rezultati fizikalno – kemijskih ispitivanja i senzorske analize provedeni na 7 različitih uzoraka šljivovice te još 4 različite voćne rakije s područja Like. Analiza parametara obuhvaćala je određivanje koncentracija ukupnih kiselina, pH, volumne udjele etanola i metanola te koncentracija estera prema opisanim metodama. Provedena je i senzorska analiza uzoraka te su izmjereni fizikalno – kemijski parametri uspoređeni sa senzorskom analizom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića su pića namijenjena za ljudsku potrošnju, s posebnim senzorskim svojstvima koja sadrže minimalno 15% vol. alkohola. JAP mogu biti proizvedena izravno tj. destilacijom, sa ili bez dodatka aroma, prirodno prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla, maceracijom ili sličnom preradom bilja u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla ili destilatima poljoprivrednog podrijetla te dodatkom aroma, šećera ili drugih sladila. Također, mogu biti proizvedena miješanjem jakog alkoholnog pića s jednim ili više drugih jakih alkoholnih pića ili etilnim alkoholom poljoprivrednog podrijetla ili destilatima poljoprivrednog podrijetla ili drugim alkoholnim pićima (NN 06/2009).

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009), etilni alkohol koji se koristi u proizvodnji jakih alkoholnih pića i svih njihovih sastojaka te koji se koristi za razrjeđivanje ili otapanje bojila, aroma ili drugih dopuštenih aditiva koji se koriste u proizvodnji mora biti poljoprivrednog podrijetla. Dodani etanol smije imati minimalnu alkoholnu jakost od 96%. Jaka alkoholna pića ne smiju sadržavati alkohol sintetičkog podrijetla niti neki drugi alkohol koji nije poljoprivrednog podrijetla.

Ovisno o tehnološkom postupku proizvodnje, jaka alkoholna pića svrstavamo u 3 kategorije: prirodna jaka alkoholna pića, umjetna jaka alkoholna pića i aromatizirana vina (Grba i Stehlik-Tomas, 2010).

Prirodna jaka alkoholna pića proizvode se destilacijom i alkoholnom fermentacijom prirodne sirovine, a karakterizirana su specifičnom aromom koja potječe iz sirovine iz koje je proizvedeno piće, te nije dozvoljen dodatak alkohola i aroma. Ovisno iz koje se sirovine proizvodi, prirodna jaka alkoholna pića se dijele na voćne rakije (jabukovača, viljamovka), žitne rakije (vodka, whiskey) i šećerne rakije (rum).

Umjetna jaka alkoholna pića proizvode se maceracijom biljnih sirovina u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i destilacijom macerata, gdje se kasnije destilat miješa s etilnim alkoholom i aromatskim spojevima. Sadrže prirodnu aromu biljke koja je korištena u maceraciji i ne sadržava štetne i gorke supstance koje se ne destiliraju.

Aromatizirana vina proizvode se maceracijom aromatičnih biljaka. Vino koje se koristi za pripremu aromatiziranog vina mora, prije samog postupka obogaćivanja, biti prisutno u završnom proizvodu najmanje 75% (Grba i Stehlik-Tomas, 2010).

2.2. Voćne rakije

Voćne rakije se mogu proizvoditi od svih vrsti voća koje sadrže šećer iz kojeg kvasci metaboliziraju etanol tijekom alkoholne fermentacije. Najpogodnije vrste voća za proizvodnju rakije su jabučaste (jabuke i kruške) i koštičave vrste (šljive, trešnje, višnje, marelice i breskve). U nekim zemljama rakija se proizvodi i od bobičastog voća (maline, ribizl, kupine itd.). Lozovača i komovica se proizvode od prevrele komine grožđa ili komine od grožđa koje zaostaju u proizvodnji vina.

2.2.1. Šljivovica

Šljivovica se proizvodi destilacijom prevrele komine šljive. Karakterističnih je senzorskih svojstava i prepoznatljive arome. Uz etanol i vodu kao osnovne elemente sastava, šljivovica sadrži brojne sastojke čija koncentracija varira prosječno od 0,5 do 1% ovisno o sirovinskom sastavu, načinu protjecanja alkoholnog vrenja kao i primijenjenom postupku destilacije (Tešević i sur., 2005).

U proizvodnji šljivovice je dozvoljena uporaba karamela kao bojila u količini quantum satis. Sorte koje se koriste za proizvodnju šljivovice su požegača (mađarka ili bistrica), čačanska rodna, čačanska rana, čačanska ljepotica, stanley, itd. (Nikićević i sur., 2018).

2.2.2. Berba

Voće za proizvodnju rakije bere se u punoj tehnološkoj zrelosti jer u tom stadiju voće sadrži maksimalnu količinu šećera i najizraženiju sortnu aromu koja je vrlo važna za svaku voćnu rakiju. Za proizvodnju voćnih rakija uglavnom se koristi voće koje nije prikladno za duže čuvanje i skladištenje, prezrelo, oštećeno i manje kvalitetno. Trulo i pljesnivo voće znatno umanjuje kvalitetu rakije jer dolazi do prelaska stranih mirisa u rakiju za vrijeme destilacije.

Za proizvodnju vrhunske rakije potrebno je uzimati samo tehnološki zrelo, neoštećeno i dobro čuvano voće. Prezrelo, oštećeno i pljesnivo voće sadrži manje šećera i ima lošu aromu, pošto prezrelo voće brzo gubi aromatične komponente. Izuzetak od ovog pravila čine šljive i kruške viljamovke čiji prezreli plodovi sadrže više aromatičnih materija i daju kvalitetniju rakiju (Nikićević, 2018).

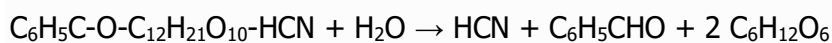
Primjerice, berba plodova šljive obavlja se u periodu tehnološke zrelosti kada je postignuta maksimalna količina fermentabilnog šećera te je postignut skladan odnos šećera, mirisa i kiselina. Kod sorte požegača siguran znak tehnološke zrelosti ploda je kad mezokarp oko koštice počne tamniti. Plod šljive sadrži 10-16% šećera, bogat je vitaminima A i B te mineralnim tvarima, posebno kalijem. Uz marelicu, šljiva je jedino voće kojem je iskoristiv svaki dio ploda.

Stadij blage prezrelosti je idealan za proizvodnju rakije, tada se plod lako odvaja od peteljke, a berba se obavlja potresanjem stabla. Berba plodova može se obaviti ručno ili strojno. Nedostatak strojnog branja je što među plodovima ima grančica i lišća, koje je onda potrebno odvojiti ventilatorima koji su postavljeni ispod trake ili prethodnim špricanjem lišća određenim preparatima nakon čega ono otpadne te se sam proces berbe olakšava (Nikićević i sur., 2018).

2.2.3. Muljanje

Fermentacija cijelih plodova je usporena, naročito ako su nešto čvršći, pa često traje i po nekoliko mjeseci, zbog čega se dobiva manje iskorištenje alkohola i više hlapljivih kiselina. Muljanjem sirovine za proizvodnju voćnih rakija postiže se brži početak i završetak vrenja, dobiva se veće iskorištenje alkohola, a manje hlapljivih kiselina. Na primjeru proizvodnje rakije od šljiva preporučuje se muljanje posebnim muljačama, ili muljačama koje se koriste za muljanje grožđa, čiji su valjci obloženi gumom, a razmak između valjaka je takav da se koštice šljive ne lome, jer bi rakija imala jači miris i ukus na košticu i povećanu koncentraciju cijanovodične kiseline koja joj osjetno smanjuje kvalitetu.

Cijanovodična kiselina se u sjemenkama koštičavog voća nalazi u sastavu amigdalina. Pri vrenju komine, u prisustvu kiselina ili prisutnog specifičnog enzima emulzina, amigdalina se razlaže na benzaldehid, cijanovodičnu kiselinu i glukozu:



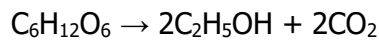
Ukoliko ima više koštice u komini, bit će i više cijanovodične kiseline i ona će imati izraženiji miris i ukus na košticu. Da koncentracija HCN-a u rakiji ne bi bila iznad dopuštene koštica se ne drobi prilikom prerade, a ponekad ju je potrebno i odstraniti.

Izmuljani plodovi stavljaju se u posude za vrenje. Berbu i muljanje treba provoditi tako da se posuda za vrenje napuni za dan ili najviše dva dana, kako bi vrenje teklo ravnomjerno. Iz muljače se komina prebacuje pumpom u posudu za vrenje (Jović, 2006).

2.2.4. Fermentacija

Dobivena komina puni se u posude za fermentaciju do oko 75% njihove zapremine. Prazan prostor u posudama se ostavlja da komina ne iskipi iz posude u tijeku vrenja.

Alkoholna fermentacija predstavlja proces pretvorbe šećera, aktivnošću kvasaca, u alkohol i ugljični dioksid. Ovaj proces može se prikazati sljedećom jednadžbom:



Osnovni faktori koji utječu na proces fermentacije su: kvasci i temperatura.

Kvasci su jednostanični mikroorganizmi koji pripadaju carstvu gljiva. Široko su rasprostranjeni u prirodi pa ih ima i na plodovima voća s plijesnima i bakterijama. Kvasci koji su prirodno prisutni u sirovini nazivaju se „divlji“ kvasci. Fermentacija u prisustvu ovih kvasaca naziva se spontana. Uloga kvasaca u procesu vrenja je da metaboliziraju sav šećer u komini u alkohol, sa što manje nepoželjnih nusprodukata, te da sudjeluju i pomognu pri stvaranju potrebnih aroma koje daju dobar okus i miris destilata. Postoje i kvasci koji imaju nepovoljan utjecaj na kominu jer stvaraju malo alkohola i razaraju neke vrijedne sastojke komine, a na površini komine može doći do stvaranja sivobijele pokožice. Razmnožavanje ovih kvasaca sprječava se dodatkom selekcionirane kulture kvasaca ili stvaranjem anaerobnih uvjeta. Da bi se spriječio razvoj divljih kvasaca mora se dodati 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. Aktivnost kvasaca prestaje pri koncentraciji alkohola od 14 do 15% u komini. Samo neki posebni sojevi kvasca podnose alkohol do koncentracije od 18% (Banić, 2006).

Temperatura komine značajno utječe na proces vrenja. Vrenje je egzoterman proces, što znači da se tijekom vrenja oslobađa toplina. Optimalna temperatura za aktivnost kvasaca i provođenje alkoholnog vrenja je 15-22 °C. Temperature ispod 15 °C mogu prekinuti alkoholnu fermentaciju. Postoje posebne vrste kvasaca koji su aktivni i na temperaturama do 5 °C, ali i ovi kvasci sporije djeluju na nižim temperaturama, pa se preporučuje da se i oni upotrebljavaju pri temperaturama od 15-17 °C. Na temperaturi 40 °C prestaje aktivnost kvasaca, a odumiru na 60 °C (Banić, 2006). Što je temperatura viša fermentacija je brža, ali odvijanje fermentacije na višim temperaturama nema prednosti. Nije poželjno da u prostoriji bude značajnije variranje temperature.

Vrlo je važno da komina što prije počne fermentirati, kako bi se spriječilo odvijanje štetnih mikrobioloških procesa uzrokovanih mješovitom mikroflorom bakterija kvasaca i plijesni prisutnih na voću, koji bi znatno umanjili kvalitetu destilata. Razlikuju se tri faze alkoholne fermentacije: početak vrenja, burno ili glavno vrenje i doviranje ili tiho vrenje. U početnoj fazi kvasac se počinje razmnožavati i oslobađa se vrlo mala količina ugljičnog dioksida. Etanol se također sintetizira u vrlo maloj količini. Bitno je da u ovoj fazi ne dođe do značajnijih oscilacija u temperaturi. U toku burnog vrenja doći će do sinteze alkohola u velikoj količini te dolazi do intenzivnog oslobađanja CO₂, uslijed čega se čvrsti dijelovi komine dižu na površinu tvoreći klobuk, a često se stvara i pjena, što nije poželjno. U ovoj fazi oslobađa se i toplina, što doprinosi povišenju temperature komine. U završnoj fazi proces se usporava zbog smanjene količine šećera u komini te povišene koncentracije etanola, uslijed čega se i oslobađa i znatno manje ugljičnog dioksida. Ipak, pri procjeni kraja fermentacije treba biti oprezan i najbolje je materijal ostaviti dan ili dva duže nakon procjene o završetku procesa vrenja (Banić, 2006.).

2.3. Destilacija

Destilacija je po definiciji tehnika razdvajanja homogene smjese dviju ili više kapljevine različitih vrelišta na pojedine komponente.

Zagrijavanjem smjese u kotlu ili destilacijskoj koloni do vrenja nastaje para bogatija sastavnicom nižega vrelišta koja je u dinamičkoj ravnoteži s kapljevitom fazom tj. otopinom. Odvođenjem pare koja se kondenzira pri vrhu kolone ili u posebnom hladilu, kapljevita se faza uz porast temperature vrenja obogaćuje sastavnicom višega vrelišta. Destilaciju možemo provesti kontinuirano ili diskontinuirano. Za proizvodnju voćnih rakija koristimo diskontinuiranu destilaciju. Postoje dva najčešća postupka koja se koriste u proizvodnji voćnih rakija, a to su francuski i njemački stil. Francuski stil koristi tradicionalni bakreni alambic kotao, a njemački koristi destilacijski aparat s kraćom kolonom i deflegmatorom. Neovisno o stilu kojim se proizvođač koristi, destilaciju je potrebno provoditi sporo kako ne bi došlo do zagorijevanja prevrele komine u kotlu i gubitka komponenata arome (Nikićević i sur., 2018).

2.3.1. Princip destilacije

Destilacija se temelji upravo na različitim temperaturama vrelišta komponenata u smjesi. Temperaturu vrelišta kapljevine postiže kada se njen parcijalni tlak izjednači s atmosferskim pa će kapljevine s višim tlakom para tj. nižim vrelištem hlapiti pri nižim temperaturama nego one s nižim tlakom para. Radi toga će para iznad dvokomponentne smjese sadržavati uvijek više onu komponentu koja ima veći tlak para.

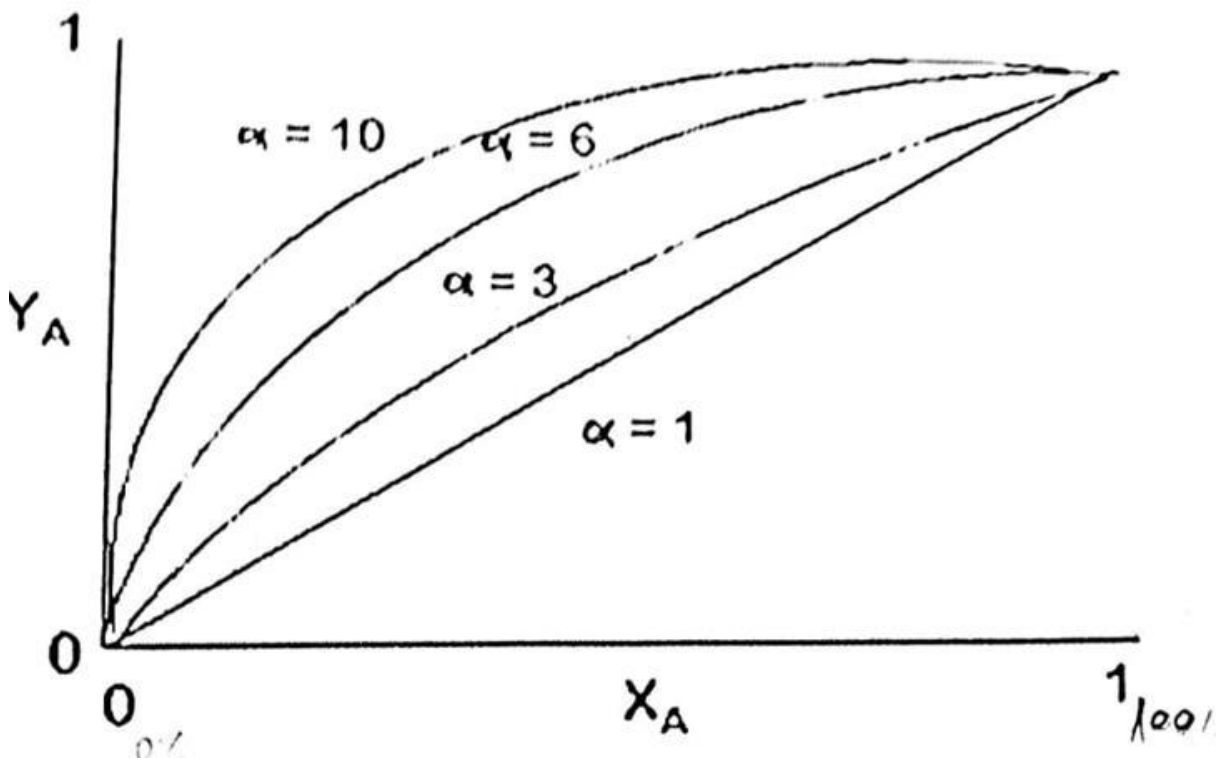
Razdvajanje dvije ili više komponenti u smjesi temelji se na parcijalnim tlakovima komponenata u smjesi, prema Daltonovom zakonu parcijalnog tlaka i relativne hlapivosti, ukupan tlak jednak je zbroju pojedinačnih tlakova komponenata smjese:

$$p_{uk} = \sum p_a$$

Relativna hlapivost je mjera razlike hlapivosti tj. točki vrelišta dviju komponenata te pokazuje koliko je lako ili teško odvojiti jednu komponentu od druge, a definira se na sljedeći način:

$$\alpha = \frac{\frac{Y_A}{X_A}}{\frac{Y_B}{X_B}}$$

gdje su Y_A i Y_B molarni udjeli komponenata A i B u pari, a X_A i X_B molarni udjeli komponenata A i B u kapljevinu. Kako bi razdvajanje komponenata bilo čim jednostavnije, vrijednost α ne smije biti 1, jer u tom slučaju komponente A i B imaju slične karakteristike pare i blisku temperaturu vrelišta čime je separacija vrlo otežana. Kod lakše hlapivih komponenti, gdje je $\alpha > 1$, razdvajanje je olakšano. Ovisnost molarnog udjela neke komponente u pari o molarnom udjelu komponente u kapljevinu se može prikazati grafički:



Slika 1. Graf relativne hlapljivosti i molarnog udjela komponente u pari

Iz grafa (Slika 1.) se može primijetiti da povećanjem relativne hlapljivosti komponente raste i molarni udio komponente u pari (Nikićević i sur., 2018).

2.3.2. Destilacija u alambic kotlu

Zemlje jugoistočne Europe tradicionalno koriste alambic kotao za proizvodnju rakija. Koristi se u malim destilerijama ili kod malih proizvođača voćnih rakija. Sastoji se od grijača, kotla, glave, lule i kondenzatora (slika 2.). U alambic kotlu se uvijek provodi dvokratna destilacija jer se jednom destilacijom teško postiže željena alkoholna jačina rakije. Nekada je potrebno obaviti i više od dvije destilacije, ako se radi rakija od voća s manjim udjelom šećera (Nikićević i sur., 2018).



Slika 2. Alambic kotao

(<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fkazandzijskaradnja.com%2F&psig=AQVaw0snbLB3eVIDKK3o250vS-0&ust=1592824941120000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCNi24b7lkuoCFQAAAAAdAAAAABAD>)

U prvoj destilaciji cilj je izvući što više alkohola iz fermentirane komine. Skupljeni destilat nakon prve destilacije nazivamo sirovom rakijom, tj. sirovim destilatom. Koncentracija alkohola u sirovom destilatu kreće se 15 – 25% vol. alkohola, a koliki će biti postotak alkohola u završnom proizvodu ovisi o količini šećera koje je bilo u voću. Ako se u prevreloj komini nalazi previše octene kiseline, u prvoj destilaciji potrebno je odbaciti dio prvijenca (Nikićević i sur., 2018).

Cilj druge destilacije je postizanje željene koncentracije alkohola i arome rakije koja se proizvodi. Ova destilacija se provodi kao frakcijska destilacija, tj. izdvajaju se frakcije prvijenca, srca i patoke. Na ovom kotlu, odbaci se 1 – 2% destilata (prvijenca) od ukupne količine prevrele komine. Količina prvijenca ovisit će i o čistoći fermentirane komine. Ako prilikom fermentacije nije došlo do stvaranja veće količine octene kiseline ili do mliječno kiselinskog vrenja zbog prisutnosti bakterija mliječne kiseline, može se izdvojiti i manja količina prvijenca (<1%). Prilikom izdvajanja prvijenca, potrebno je provesti senzorsku procjenu kako bi se izdvojila prava količina prvijenca. Zbog visoke koncentracije štetnih sastojaka prvijenca, potrebno ga je pravilno izdvojiti. Frakcija srca se počinje destilirati s volumnim udjelom alkohola 60 – 70%, ovisno koliko je alkohola nastalo u alkoholnoj fermentaciji, ali i o jačini zagrijavanja kotla. Ova frakcija se sakuplja sve dok na izlazu iz kotla koncentracija alkohola ne

padne ispod 40%. Frakcija srca se od patoke može odvojiti i kada destilat dostigne 50% alkoholne jakosti, tada će količina destilata biti manja, a alkoholna jakost veća. Prema istraživanju (Spaho i sur., 2013) u slučaju destilacije šljivovice sorte požegača, koja je aromatičnija, preporučuje se odvajanje patoke kada alkoholna jakost dostigne 45 – 50%, dok je za sortu stanley, koja je manje aromatična, bolji rezultat postignut kod odvajanja patoke kad alkoholna jakost padne na 40%. Dakle, ranijim izdvajanjem patoke, tj. kada alkoholna jakost bude 50%, dolazi do gubitka komponenata arome (Nikićević i sur., 2018).

Šljivovica se u zemljama Balkana uobičajeno proizvodi u jednostavnom alambic kotlu, ali bez dvostruke destilacije. Jednokratnu destilaciju s izdvajanjem frakcija se može obavljati kod šljivovice zbog visokog udjela šećera u plodu šljive. Tako dobivena šljivovica odlikuje se jakom aromom, ali i visokom koncentracijom estera, aldehida i viših alkohola koji stvaraju intenzivnu neharmoničnu aromu (Tablica 1.). Dvokratnom destilacijom dobiva se rakija veće alkoholne jakosti, ali značajno niže koncentracije ostalih kemijskih komponenata, osim metanola. To znači da je pročišćenija od negativnih aromatskih komponenti, jer navedene aromatske komponente tvore rakiju dobrog okusa, mirisa i arome, samo ako su u manjim količinama. Veće izdvajanje metanola događa se zato što on s etanolom stvara azeotropnu smjesu, pa ako se izdvaja više etanola, izdvojiti će se i više metanola (Spaho i sur., 2013).

Tablica 1. Kemijski sastav šljivovice nakon jednokratne i dvokratne destilacije (Spaho i sur., 2013)

Broj destilacija	Alkohol % v/v	Ukipne kis. g/L	Aldehidi mg/L a.a.	Esteri mg/L a.a.	Viši alkoholi mg/L a.a.	Metanol % v/v a.a.
Jednostruka	43,80	1,39	448,19	6611,40	477,39	0,84
Dvostruka	60,60	0,36	209,68	3243,00	3264,11	1,03

2.3.3. Prvi tok (Prvijenac)

Prvijenac je smjesa hlapljivih sastojaka, acetona, acetaldehida, etil – acetata i alkohola etanola. Također, u prvijencu je u najvećoj koncentraciji prisutan i metanol, otrovan spoj čija je koncentracija u proizvodu zakonski propisana. Miris prvog toka je oštar te može imati miris na maslac i ljepilo (visoka koncentracija estera etil – acetata). Frakcija prvijenca se ne preporučuje koristiti u ponovnoj destilaciji zbog velike količine štetnih sastojaka koji bi se ponovno izdvajali

na samom početku druge destilacije te zbog negativnih aromatskih komponenata, osim u slučaju proizvodnje jabukovače kod koje se na samom početku destilacije počinju izdvajati tipični voćni esteri jabuke (Nikićević i sur., 2018).

2.3.4. Srednji tok (Srce)

Srce je glavna frakcija koja se počne destilirati nakon što se izdvoje oštri i neugodni mirisi prvijenca. Odlikuje se visokom koncentracijom alkohola, ali sadrži sve ugodne aromatske komponente. U srednjem toku osjećaju se voćni esteri te je ugodnog mirisa i okusa. Ova frakcija sadrži komponente arome sirovine koje će finalnom proizvodu dati osobnost i karakterističan miris i okus voćne rakije (Nikićević i sur., 2018). Srednjem toku je potrebno mjeriti alkoholnu jakost cijelo vrijeme kako ne bi došlo do miješanja srca s negativnim aromatskim komponentama patoke. Destilat srca počinje s alkoholnom jakosti od 70-80 %vol. Kada alkoholna jakost destilata na izlazu iz kondenzatora padne na 55% vol, kod destilata od višanja i trešanja ili 45% vol. kod krušaka, šljiva i jabuka, potrebno je početi skupljati zadnji tok (patoku) u odvojenu posudu.

2.3.5. Treći tok (Patoka)

Posljednja frakcija ima neugodan miris mokrog kartona, vlažnih čarapa ili životinjskog krzna. Čine ju uglavnom viši alkoholi, viši esteri i kiseline. Pri kraju destilacije patoka postaje замуćena zbog slabe topljivosti kemijskih komponenata u vodi. Patoka u sebi i dalje sadrži visoki udio etanola, ali i nekih drugih aromatskih komponenata koji se mogu iskoristiti te se ne odbacuje nego se može spojiti sa srednjom frakcijom te ponovo destilirati (Nikićević i sur., 2018).

2.4. Senzorska analiza

Kvaliteta jakih alkoholnih pića predstavlja vrlo kompleksan pojam. Uz kemijski sastav pića, najveći značaj se pridaje njihovim senzorskim karakteristikama kao jednog od najvažnijeg faktora kvalitete. Odrediti kvalitetu nekog jakog alkoholnog pića i pri tome ga numerički ocijeniti jest izuzetno teško, s obzirom na to da ocjena kao takva mora obuhvaćati sve karakteristike nekog jakog alkoholnog pića te u obzir uzeti i fizikalno kemijske analize, obavljene prije samog senzorskog ocjenjivanja (Nikićević i sur., 2018).

Prema definiciji Internacionalnog standarda ISO 5492 senzorska analiza predstavlja znanstvenu disciplinu koja se bavi ispitivanjem organoleptičkih osobina proizvoda koji se mjere

osjetom vida, sluha, njuha, okusa i dodira. Kada je riječ o jakim alkoholnim pićima, pod sensorikom se podrazumijeva opisivanje ili ocjenjivanje njihovih osobina osjetilima (Nikićević i sur., 2018).

Bistrina

Bistrina je u neposrednoj vezi s čistoćom i nijansom boje te doprinosi sveukupnoj vizualnoj ocjeni rakije. Rakiju prema bistrini i mutnoći možemo karakterizirati kao: izrazito mutnu s talogom, jako mutnu, mutnu, magličasto mutnu, opalescentnu, neznatno opalescentnu, bistru i kristalno bistru. Pri vizualnom kontaktu s ocjenjivanim uzorkom pića, ocjenjivač mora obratiti pažnju na glicerinske suze koje upućuju na pravilnost obavljene fermentacije i destilacije te je važan faktor punoće voćne rakije prilikom ocjenjivanja okusa voćne rakije (Nikićević i sur., 2018).

Boja

Boja predstavlja značajan parametar kvalitete pića i u direktnoj je vezi sa saznanjem je li ocjenjivano piće starilo određen period u bačvi ili nije. Jako alkoholno piće prema boji može biti: bezbojno, blijedo, slamnasto žuto, limun žuto, svijetlo žuto, žuto, oker žuto, žuto zelenkasto, zlatno žuto, jantarno, jantarno žuto, tamno jantarno, zelenkasto, zeleno, zelenkasto žuto, maslinasto zeleno, petrolej zeleno, ciglasto, boje višnje itd. (Nikićević i sur., 2018).

Tipičnost

Ovaj parametar je uveden kako bi se jasno ocijenila specifična tj. karakteristična svojstva mirisa i okusa koja su sinonim za određene kategorije jakih alkoholnih pića, imajući u vidu raznolikost tehnološkog procesa proizvodnje različitih tipova i grupa jakih alkoholnih pića. Piće može biti nesvojstveno i svojstveno, tj. je li miris i okus rakije odgovaraju mirisu i okusu sirovine od koje je rakija napravljena (Nikićević i sur., 2018).

Miris

Miris predstavlja jednu od najvažnijih karakteristika koji direktno utječu na krajnju ocjenu kvalitete pića. Miris jakog alkoholnog pića može se podijeliti u četiri grupe, ovisno o porijeklu i vremenu formiranja. Osnovni miris jakog alkoholnog pića i njihova najizrazitija specifičnost potječe od tzv. primarnih mirisnih karakteristika, među kojima je najviše estera, aldehida, viših alkohola i terpenskih alkohola. Primarni miris dopunjuju sekundarne mirisne karakteristike koje nastaju za vrijeme alkoholne fermentacije i čuvanja prevrele komine do destilacije. Ovdje ulogu u formiranju mirisa imaju i spontana mikroflora te selekcionirani kvasci koji sudjeluju u alkoholnoj fermentaciji. Tercijarne mirisne karakteristike formiraju se tijekom destilacije, a

njihova dinamika prelaska u destilat ovisi o mnogo faktora, od kojih je najznačajniji temperatura vrelišta svakog sastojka u smjesi, tipu destilacijskog kotla koji se koristi, topljivosti komponenata u etanolu, načinu provedbe destilacije i međusobne interakcije pojedinih sastojaka alkoholno – vodene smjese. Kvarterne mirisne komponente formiraju se tijekom starenja destilata u drvenoj, hrastovoj bačvi tijekom određenog perioda.

Imajući u vidu prisustvo određeni nedostataka, mana i primjesa u kemijskom sastavu, miris JAP-a može biti: esterski (miris na lak ili ljepilo), patočni (oštar na alkohol), zeljast, pljesniv, zagoreni, na užeglo ulje, kiselkast, metalni, naftni itd.

Miris se još karakterizira prema tipičnosti te intenzivnosti, a može biti: odbojan, dopadljiv, intenzivan, neintenzivan, nježan, lijep, bogat, siromašan, raskošan, kompleksan, snažan, muškati, ... (Nikićević i sur., 2018).

Okus

Okus je najvažniji parametar kvalitete nekog jakog alkoholnog pića. Zbog svoje kompleksnosti potrebno je odrediti primjerene termine kojima će se opisati okus koji se ocjenjuje. Prema dojmu kojeg ocjenjivač stječe za vrijeme i poslije gutanja, jako alkoholno piće možemo okarakterizirati sljedećim terminima: prazan okus, praznjikav, srednje pun, pun, izrazito pun, uljast, trpkast, opor, neharmoničan, srednje harmoničan, harmoničan, petrolejski, sapunast, medni, voćni, lepršav, gumast, nerazvijen, po zagorenom, kiseo, izrazito kiseo itd. (Nikićević i sur., 2018).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorci rakija

Pri izradi ovog rada korišteno je 11 različitih uzoraka voćnih rakija s područja Like. U svim uzorcima (Slika 3., 4.) određeni su pH, koncentracija ukupnih kiselina i estera, volumni udjeli etanola i metanola te je provedena senzorska analiza. Prilikom određivanja fizikalno – kemijskih parametara uzorka J1 korišten je destilat uzorka rakije od jabuke zbog intenzivne boje uzorka koja je smetala pri određivanju ukupnih kiselina i ukupnih estera.



Slika 3. Uzorci šljivovica



Slika 4. Uzorci voćnih rakija

Tablica 2. Popis dostavljenih i analiziranih uzoraka s pripadajućom oznakom

Oznaka uzorka	Kategorija	Napomena	Mjesto proizvodnje
Š1	Rakija od šljive		Lika, 2018.
Š2	Rakija od šljive	obojana, odležala	Lika, 2018.
Š3	Rakija od šljive	obojana, odležala	Lika, 2018.
Š4	Rakija od šljive	obojana, odležala	Lika, 2018.
Š5	Rakija od šljive		Lika, 2018.
Š6	Rakija od šljive		Lika, 2018.
K1	Rakija od kruške		Lika, 2018.
DNJ1	Rakija od dunje		Lika, 2018.
DR1	Rakija od drena		Lika, 2018.
J1	Rakija od jabuke	obojana, odležala	Lika, 2018.
Š7	Rakija od šljive	obojana, odležala	Lika, 2018.

3.1.2. Kemikalije

- destilirana voda
- alkalna voda
- kalijev bikromat p.a., Gram – mol, Zagreb
- natrijev tiosulfat p.a., Gram – mol, Zagreb
- kalij jodid p.a., Gram – mol, Zagreb
- fenolftalein
- fosforna kiselina
- sulfitna kiselina p.a., Gram – mol, Zagreb
- Schiffov reagens
- metanol
- oksalna kiselina 2 – hidrat, p.a., Gram – mol, Zagreb

3.1.3 Otopine

- titrival 0,1 M (NaOH), p.a., Gram – mol, Zagreb
- titrival 0,1 M (HCl), p.a., Gram – mol, Zagreb
- otopina permanganat fosforne kiseline
- otopina škroba, koncentracije 2%
- 30%- tni etanol
- 15%- tni etanol

3.2. Metode rada

3.2.1. Određivanje pH

Prije početka provedbe analize, elektrodu pH-metra (Schott CG 842, Njemačka) potrebno je kalibrirati prema uputama. Analiza se provodi tako da se elektroda pH-metra uroni u uzorak te se očita vrijednost pH na zaslonu kada se ona ustali. Zatim je elektrodu potrebno isprati destiliranom vodom i posušiti staničevinom prije sljedećeg mjerenja.

3.2.2. Određivanje ukupnih kiselina

Princip metode

Metoda se temelji na neutralizaciji svih slobodnih organskih i anorganskih kiselina u uzorku, titracijom s otopinom natrijeva hidroksida uz indikator fenolftalein do promjene boje iz bezbojne u ružičastu.

Postupak određivanja

U Erlenmayerovu tikvicu doda se 50 mL uzorka voćne rakije te 4 kapi indikatora fenolftalein. Uzorak se titrira 0,1 M otopinom natrijevog hidroksida do promjene boje iz bezbojnog u ružičasto. Za intenzivno obojene uzorke, analizu je potrebno izvršiti na destilatu tog uzorka zbog nemogućnosti uočavanja promjene boje indikatora. Ukupne kiseline izražavaju se u g/hL apsolutnog alkohola te se računaju po formuli:

$$\text{ukupne kiseline} = f * 6 * V(\text{NaOH utrošeno na titraciju}) * \frac{100}{50 \text{ mL}}$$

gdje je: f = faktor razrjeđenja

3.2.3. Određivanje volumnog udjela etanola po Matrin – Dietrichu

Princip metode

U prisutnosti sumporne kiseline s kalijevim bikromatom dolazi do oksidacije etanola u octenu kiselinu, pri čemu se oksidacija ne nastavlja s obzirom na to da je octena kiselina pri tim uvjetima stabilna. Preostali kalijev bikromat reagira s dodanim kalijevim jodidom pri čemu nastaje elementarni jod koji se, uz škrob kao indikator, titrira natrijevim tiosulfatom (Kretschmar, 1955).

Postupak određivanja

Uzorke rakija je potrebno razrijediti 50 puta. 1 mL razrijeđenog uzorka u kojem se određuje volumni udio etanola dodaje se u 10 mL alkalne vode. Aparatura se spoji tako da „most“ bude uronjen u 20 mL otopine kalijeva bikromata, pri čemu dolazi do promjene boje uslijed miješanja kondenziranih para etanola iz uzorka s kalijevim bikromatom. Promjenom boje iz narančaste u zeleno – narančastu smjesa u epruveti stoji 1 minutu te se destilacija prekida. Uzorak iz epruvete se hladi na sobnu temperaturu te se u njega dodaje kalijev jodid na vrhu špatule i 1 mL 2%-tne otopine škroba kao indikator nakon čega se uzorak titrira natrijevim tiosulfatom do promjene boje u tirkizno - zelenu. Za ovu analizu potrebno je pripremiti slijepu probu u koju se dodaje destilirana voda umjesto uzorka, te se destilacija provede na isti način kao i za uzorak te se titrira natrijevim tiosulfatom uz dodatak kalijevog jodida i 1 mL 2%-tne otopine škroba kao indikator. Količina etanola u uzorku određuje se pomoću formule:

$$EtOH (\%) = \frac{(V(Na_2S_2O_3, slijepa proba) - V(Na_2S_2O_3, uzorak)) * 0,146}{V(uzorak)} * r$$

gdje je: r = stupanj razrjeđenja, koji je u ovom slučaju 50

3.2.4. Određivanje ukupnih estera

Princip metode

Ukupni esteri se određuju neutralizacijom kiselina i hidrolizom estera u lužnatoj sredini te retitracijom otopinom klorovodične kiseline.

Postupak određivanja

U tikvicu s okruglim dnom otpipetira se 50 mL uzorka razrijeđenog na 30%, 10 mL 0,1 M otopine natrijeva hidroksida i 4 kapi fenolftaleina kao indikatora pri čemu dolazi do ružičastog obojenja. Nakon toga, uzorak je potrebno kuhati 30 minuta uz povratno hladilo, pri tome treba paziti da se ne obezboji. Ako dođe do obezbojenja otopine, originalni uzorak je potrebno razrijediti na 15% te ponoviti postupak. Nakon 30 minuta tikvicu s uzorkom je potrebno ohladiti na sobnu temperaturu te titirati 0,1 M otopinom klorovodične kiseline do promjene boje iz ružičaste u bezbojnu.

Za ovu analizu potrebno je pripremiti slijepu probu. Otpipetira se 50 mL 30% apsolutnog alkohola u tikvicu s okruglim dnom ili 15% ako je uzorke trebalo razrijediti na 15%, 10 mL 0,1M otopine natrijeva hidroksida i fenolftaleina te se ponovi postupak destilacije s povratnim hladilom. Slijepa proba se titrira 0,1 M otopinom klorovodične kiseline do promjene boje iz ružičaste u bezbojnu.

Za uzorke rakija koji su odležali u bačvi (intenzivne boje) prije provedbe postupka određivanja ukupnih estera, potrebno je provesti redestilaciju uzoraka te analizu ukupnih estera izvršiti na dobivenom destilatu, zbog nemogućnosti uočavanja promjene boje indikatora u originalnom uzorku.

Ukupni esteri se prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009) izražavaju u mg/hL apsolutnog alkohola (izraženi kao etilacetat), a izračunavaju se prema utrošku otopine natrijevog hidroksida za neutralizaciju i hidrolizu estera te iz utroška otopine klorovodične kiseline za titraciju. Računaju se prema formuli:

$$Ukupni\ esteri = (B - V(HCl, uzorak)) - (B - V(HCl, slijepa\ proba)) * 8,8 * 20 * \frac{100}{r}$$

gdje su:

- B – količina dodane 0,1 M otopine NaOH
- V(HCl, slijepa proba) – količina dodane 0,1M HCl za titraciju slijepa probe, gdje je 1 mL 0,1 M otopine NaOH odgovara 8,8 mg etilacetata
- 20 – faktor preračunavanja na litru proizvoda (50 mL * 20 = 1L)
- r – postotak na koji je uzorak razrijeđen
- 100/r – faktor preračunavanja na apsolutni alkohol

3.2.5. Određivanje metanola

Princip metode

Princip se zasniva na oksidaciji metanola u kiseloj sredini do formaldehida. Za određivanje formaldehida koriste se kolorimetrijske metode, jer formaldehid s odgovarajućim reagensima daje obojeni kompleks čiji intenzitet ovisi o koncentraciji metanola u uzorku.

Postupak određivanja

Uzorke je potrebno razrijediti na 30% destiliranom vodom u odmjernu tikvicu od 100 mL na sljedeći način:

$$\frac{\text{postotak na koji razrjeđujemo uzorak}}{\text{volumni udio etanola u uzorku}} * 100 = R$$

gdje je:

R – volumen uzorka koji je potrebno dodati u odmjernu tikvicu od 100 mL (ostatak je potrebno nadopuniti destiliranom vodom)

Potrebno je pripremiti otopinu permanganat – fosforne kiseline tako da se u odmjernoj tikvici od 100 mL, 1 g KMnO_4 i 10 g H_3PO_4 ($\gamma = 1,7 \text{ g/mL}$) otopi u oko 50 mL destilirane vode te nadopuni do oznake ($10 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 5,85 \text{ mL H}_3\text{PO}_4$)

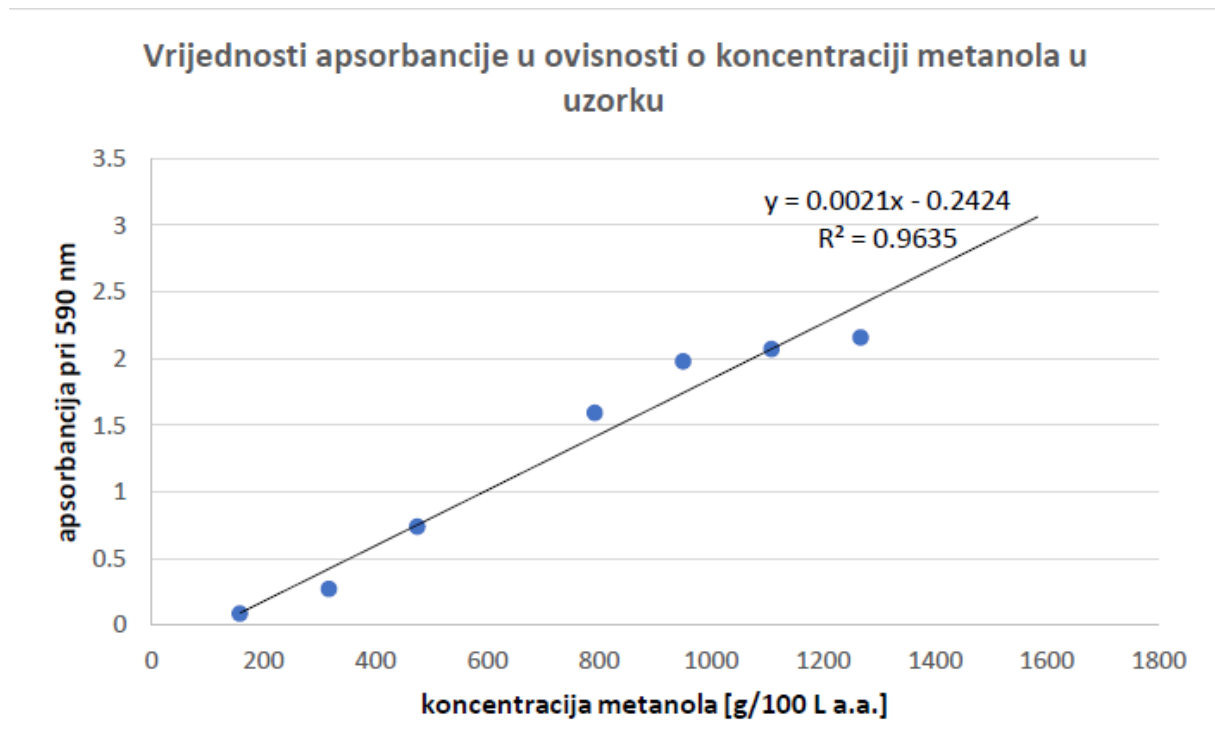
Otopina oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) priprema se tako da se u odmjernu tikvicu od 100 mL 1 g kristalne oksalne kiseline otopi u 50 mL destilirane vode i u ovu otopinu se oprezno doda 50 mL H_2SO_4 ($\gamma = 1,84 \text{ g/mL}$)

U čistu epruvetu potrebno je otpipetirati 0,2 mL razrijeđenog uzorka i 5 mL permanganat fosforne kiseline. Takvu otopinu potrebno je ostaviti da stoji na sobnoj temperaturi 15 minuta, nakon čega je potrebno dodati 2 mL oksalne kiseline. Epruvetu je potrebno promućkati pri čemu dolazi do promjene boje iz crvene u bezbojnu. Nakon toga dodaje se 5 mL Schiffovog reagensa, otopina se promućka i ostaje stajati 2 sata na sobnoj temperaturi. Dobiveno obojenje, nakon 2 sata, očitava se pri 590 nm na spektrofotometru.

Iz dobivenih vrijednosti apsorbancije moguće je odrediti koncentraciju metanola u frakcijama destilata pomoću baždarnog dijagrama. Baždarni dijagram konstruira se na osnovu podataka apsorbancije otopina poznate koncentracije metanola, pripremom osnovne otopine 1%-tnog metanola otopljenog u 2,5%-tnom etanolu od koje se pripreme standardne otopine koje sadrže različite koncentracije metanola. Na apscisi se označava koncentracija metanola, a na ordinati

vrijednosti apsorbancije (Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i vršenja kemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića, 1987).

Iz konstruiranog baždarnog dijagrama (Slika 5.) odnosno iz dobivene jednadžbe pravca može se očitati koncentracija metanola u uzorku (x) ako imamo apsorbanciju (y), gdje se koncentracija metanola izražava u gramima po 100 litara apsolutnog alkohola.



Slika 5. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije metanola u uzorku

3.2.6. Senzorska analiza

Senzorskom ocjenjivanju uzoraka prethodi fizikalno-kemijska analiza. Senzorsko ocjenjivanje ne obavlja se za uzorke koji, na temelju fizikalno-kemijske analize, ne ispunjavaju uvjete sukladno odgovarajućim pravnim propisima.

Za senzorsko ocjenjivanje korištene su tradicionalne staklene čaše u obliku tulipana. Uzorci su senzorski ocjenjivani prema OIV metodi 100 bodova pri čemu je ocjenjivan vanjski izgled, miris, okus i aroma u ustima. Prilikom ocjenjivanja vanjskog izgleda posebno su se ocjenjivale bistrina i boja rakije, kod mirisa i okusa tipičnost, kvaliteta, intenzitet i postojanost (Tablica 3.) Na temelju zbroja ocjena uzorci su svrstani u pojedine kategorije (Tablica 4.).

Tablica 3. Primjer ocjenjivačkog listića za metodu 100 bodova

Ocjenjivač	Br.	Uzorak	Br.	Kategorija	Br.		
		Odličan	Vrlo dobar	Dobar	Zadovoljava	Neprihvatljivo	Primjedba
Izgled	Bistroća	5	4	3	2	1	
	Boja	5	4	3	2	1	
Miris	Tipičnost	6	5	4	3	2	
	Kvaliteta	15	13	11	9	7	
	Intenzitet	9	7	5	3	1	
Okus	Tipičnost	8	7	6	5	4	
	Kvaliteta	20	18	14	10	6	
	Postojanost	12	10	8	6	4	
Karakterističnost + opći dojam		20	18	14	10	6	
UKUPAN ZBROJ BODOVA		100	86	68	50	32	
Isključenost zbog velikog nedostatka							

Potpis ocjenjivača:

Potpis predsjednika komisije:

Tablica 4. Minimalni broj bodova za pojedine kategorije jakih alkoholnih pića

Minimalni broj bodova za pojedine kategorije kvalitete	
Najmanje 92 boda	Veliko zlato
Najmanje 85 bodova	Zlatna medalja
Najmanje 82 boda	Srebrna medalja
Najmanje 80 bodova	Brončana medalja
< 80 bodova	Zahvalnica

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalno – kemijske karakteristike voćnih rakija

Cilj ovog rada je bio provesti kemijsku analizu uzoraka voćnih rakija kako bi se dobili podatci o ispravnosti i kvaliteti analiziranih uzoraka koji su proizvedeni destilacijom prevrele voćne komine. Nakon provedene fizikalno – kemijske analize uzoraka voćnih rakija, rezultati su obrađeni pomoću programa Excel te prikazani u tablici (Tablica 5.).

Tablica 5. Koncentracija metanola, etanola, ukupnih estera, ukupnih kiselina te pH izmjeren u uzorcima voćnih rakija

Oznaka uzorka	Metanol [g/hL a. a.]	Ukupni esteri [mg/hL a. a.]	Ukupne kiseline [g/hL a. a.]	EtOH [%]	pH
Š1	880,67	7689,16	154,20	40,88	3,42
Š2	614,00	2141,33	21,00	37,60	3,76
Š3	709,24	4429,33	70,80	42,71	3,63
Š4	677,33	4840,00	93,00	44,17	3,67
Š5	705,43	5544,00	113,40	41,25	3,60
Š6	687,33	4077,33	65,40	39,06	3,62
K1	283,52	3938,33	21,00	37,50	3,81
DNJ1	127,33	1056,00	6,00	39,06	4,28
DR1	365,90	2816,00	43,80	45,26	4,01
J1	292,57	2874,67	100,80	39,79	3,54
Š7	728,76	6570,67	129,00	44,53	3,44

4.1.1. Etanol

Etanol je bezbojna neutralna tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Pine, 1994). Kvasci sintetiziraju etanol iz šećera prilikom alkoholne fermentacije. Prema literaturi Hagmann (2000) i Lučić (1986), koncentracija etanola je veća u frakciji prvijenca nego u frakciji srca, jer su na početku destilacije pare zasićenije alkoholom. Etanol reagira s kiselinama čime nastaju esteri ili s aldehidima čime nastaju acetali i poluacetali. Alkoholna jakost (ili količina alkohola

izražena u % vol.) jest omjer volumena alkohola prisutnog u proizvodu i ukupnog volumena proizvoda na 20°C, izražen u postotku (NN 172/2004).

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima, za rakiju od voća alkoholna jakost je minimalno 37,5%. Iz rezultata je vidljivo (Tablica 5.) kako svi uzorci rakija zadovoljavaju propisanu vrijednost alkoholne jakosti. Koncentracije etanola za rakije od šljive, jabuke i kruške (Tablica 5.) niže su od onih koje navodi Rusu Coldea i sur. (2011) u 26 ispitanih uzoraka voćnih rakija te prosječna izmjerena koncentracija etanola u uzorcima iznosi 51,21% za rakiju od šljive, 45,05% za rakiju od kruške te 50,24% za rakiju od jabuke. Kako navode Dimitrov i Ivanova (2016) koncentracija etanola u šljivovici iznosila je 45,38% što je u skladu s rezultatima prikazanim u Tablici 5. te je također u skladu s rezultatima koji su navedeni u radu Miličević i sur. (2012). Volumni postotak etanola u uzorku rakije od dunje (DNJ1) značajno odstupa od rezultata koje navode Agalarov i sur. (2017), u njihovim uzorcima izmjereni postotci etanola kretali su se od 55% do 75%. Konzumna koncentracija etanola u pravilu ovisi o proizvođaču, a smatra se da koncentracija etanola u voćnim rakijama ne bi trebala biti veća od 40 % vol/vol.

4.1.2 Metanol

Metanol je neutralna, bezbojna i zapaljiva tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Cortes i sur, 2009). Nastaje razgradnjom pektina u pokožici ploda djelovanjem enzima pektin – esteraza. Prema definiciji pektini su polimeri sastavljeni od D-galakturonske kiseline čije su karboksilne skupine djelomično esterificirane metilnim alkoholom. Pektin – esteraze hidroliziraju metilnu estersku skupinu, pri čemu nastaje metanol i slobodne jedinice D – galakturonske kiseline. Prisutnost metanola u ograničenim količinama dokazuje prirodnost proizvoda, međutim u većim količinama postaje toksičan, stoga je bitno pratiti njegovu koncentraciju u destilatu. Metanol vrije pri 64,7 °C zbog čega je u najvećoj koncentraciji prisutan u prvijencu tj. prvoj frakciji. Ovisno o vrsti voća tj. o količini pektina u pokožici ploda, potrebno je izdvojiti određen volumen na početku destilacije kako bi se izbjegla povišena koncentracija metanola u rakiji.

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima, maksimalna dopuštena koncentracija metanola za voćne rakije iznosi 1000 g/hL a.a., iznimno za rakiju od šljive i jabuke do 1200 g/hL a.a.. Iz rezultata (Tablica 5.) je vidljivo kako svi analizirani uzorci šljivovice sadrže metanol u dopuštenoj koncentraciji kako navode Paunović i Daničić (1967), Filajdić i Djuković (1973), Lachenmeier i Musshoff (2004), Tupajić i sur. (2006), Dimitrov i Ivanova (2016), Dimitrov i sur. (2016) te Miličević i sur. (2012). Koncentracija metanola kod uzoraka ostalih vrsta rakija iznosila je od 127,33 do 880,67 g/hL a.a što je također u skladu s pravilnikom te kako navodi

Rusu Coldea i sur. (2011) u čijem su radu svih 26 ispitivanih uzoraka rakije od šljive, kruške i jabuke zadovoljavaju propisanu koncentraciju metanola, također u uzorku rakije od dunje, koncentracija metanola je u skladu s koncentracijom koju navode Agalarov i sur. (2017). Viši udio pektina u plodu šljive doprinosi i većoj koncentraciji metanola u uzorcima rakije od šljiva, što je i vidljivo iz prikazanih rezultata analize (Tablica 5.). Također, kako je opisano u radu Nikićević i Tešević (2005), koncentracija metanola u uzorcima ovisi i o pH plodova šljive, načinu provedbe fermentacije te vremenu koje prođe između završetka fermentacije i destilacije.

4.1.3. Esteri

Esteri su organski spojevi koji nastaju povezivanjem alkohola s kiselinama, pri čemu se odcjepljuje voda (Jäger, 2006). Glavni su nositelji arome u jakim alkoholnim pićima. S obzirom na to da se u komini nalazi najviše etanola i octene kiseline, njihovom reakcijom nastaje etil – acetat. Najzastupljeniji ester u jakim alkoholnim pićima je etil – acetat te se on izdvaja u prvoj frakciji tj. u prvijencu (Nikićević i sur., 2018). U malim količinama ima pozitivan utjecaj na aromu rakije i doprinosi njenoj kompleksnosti, dok u velikim količinama označava da je došlo do kvarenja komine bakterijama octene kiseline tijekom fermentacije ili da frakcioniranje nije pravilno provedeno.

Koncentracija estera u uzorcima rakija od šljive značajno su više nego vrijednost koncentracije estera u radu Dimirov i Ivanova (2016), što ukazuje da su uzorci rakija ispitivani u ovom radu prošli proces starenja jer prilikom odležavanja dolazi do nastanka estera u visokoj koncentraciji što i pridonosi karakterističnoj aromi šljivovice (Apostolopolou et al., 2005).

4.1.4. Kiseline

Kiseline potječu iz sirovine, a budući da octena kiselina čini 60-90% ukupne kiselosti (Nykanen i Nykanen, 1991), kiseline se u jakim alkoholnim pićima izražava u obliku octene kiseline. Ovisno o vrsti sirovine i udjelu šećera u njoj, načinu fermentacije i destilacije ovisi količina octene kiseline u svakoj frakciji. Koncentracija ukupnih kiselina određena je metodom neutralizacije i trebala bi, prema Lučiću (1986), rasti tijekom procesa destilacije obzirom na to da su to teško hlapive tvari. Koncentracije ukupnih kiselina u analiziranim uzorcima izrazito variraju kao što se navodi i u radu Nykanen i Suomalainen (1983).

4.2 Rezultati senzorske analize uzoraka

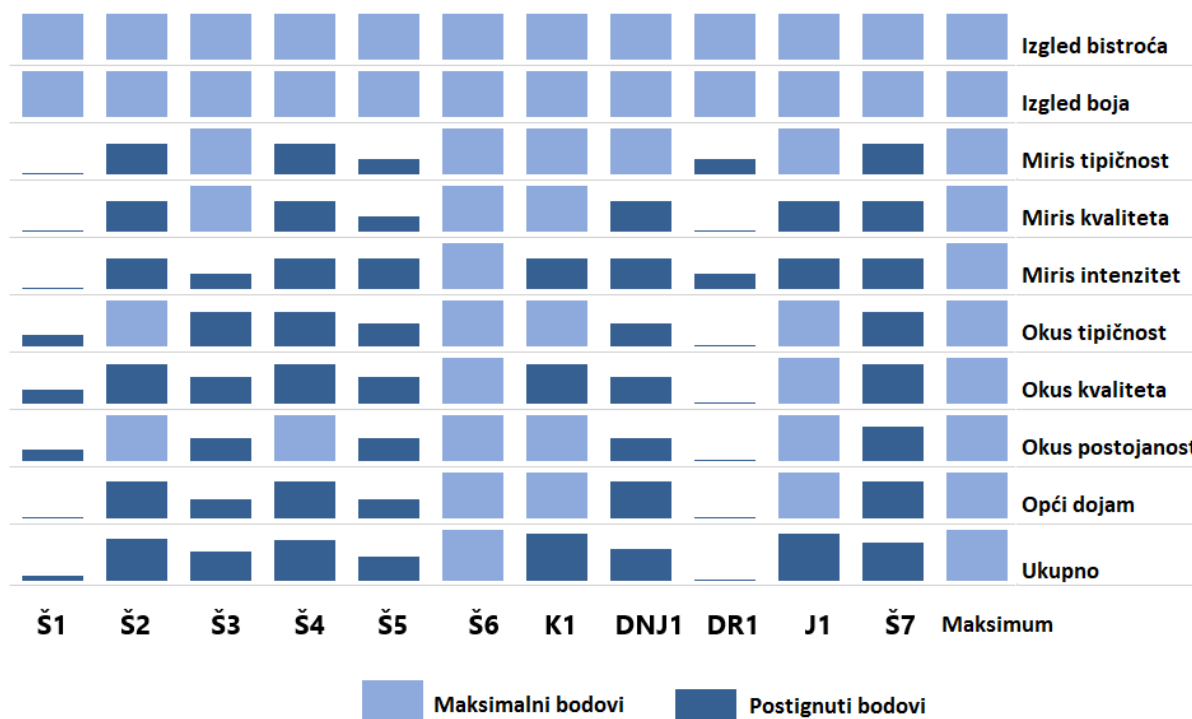
Nakon provedene senzorske analize uzoraka voćnih rakija, ocjene su upisane u odgovarajuće tablice za metodu 100 bodova. Prikazani su rezultati najbolje (Tablica 6.) i najlošije (Tablica 7.) ocijenjene voćne rakije te su pojedinačne ocjene zbrojene i dodijeljene pripadajuće nagrade (Tablica 8.). Također, rezultati senzorske analize svih parametara uzoraka rakija prikazani su grafički u stupićastom dijagramu koji daje usporedbu pojedinog ocijenjenog parametra senzorske analize svih uzoraka voćnih rakija s njegovom maksimalnom mogućnom ocjenom (Slika 6.).

Tablica 6. Pojedinačne ocjene za najbolje ocijenjeni uzorak (uzorak Š6)

Ocjenjivač	Br.	Uzorak	Br.	Kategorija	Br.		
		Odličan	Vrlo dobar	Dobar	Zadovoljava	Neprihvatljivo	Primjedba
Izgled	Bistroća	5					
	Boja	5					
Miris	Tipičnost	6					
	Kvaliteta	15					
	Intenzitet	9					
Okus	Tipičnost	8					
	Kvaliteta	20					
	Postojanost	12					
Karakterističnost + opći dojam		20					
UKUPAN ZBROJ BODOVA		100					

Tablica 7. Pojedinačne ocjene za najlošije ocjenjeni uzorak (uzorak Š1)

Ocjenjivač	Br.	Uzorak	Br.	Kategorija	Br.		
		Odličan	Vrlo dobar	Dobar	Zadovoljava	Neprihvatljivo	Primjedba
Izgled	Bistroća	5					
	Boja	5					
Miris	Tipičnost			4			
	Kvaliteta				9		
	Intenzitet			5			
Okus	Tipičnost					4	
	Kvaliteta					6	
	Postojanost					4	
Karakterističnost + opći dojam					10		
UKUPAN ZBROJ BODOVA		52					



Slika 6. Grafički prikaz rezultata senzorske analize uzoraka rakija

Sve analizirane rakije ocijenjene su maksimalnim mogućim brojem bodova za parametar izgleda (Slika 6.), s obzirom na to da nisu uočene nikakve nepoželjne mutnoće. Sve ispitivane rakije koje su odležale u bačvi, a to su uzorci Š2, Š3, Š4, J1 i Š7 ocijenjene su visokim brojem bodova, izuzev rakije Š3 čiji je intenzitet obojenja bio najslabiji.

Najbolje ocijenjena rakija je rakija od šljive (Š6) koja je pokazala najbolja senzorska svojstva od svih ispitivanih uzoraka.

Najslabija senzorska svojstva pokazala je rakija od šljive (Š1) koja je imala izrazit miris i okus po ljepilu. Također, rakija od drena je zbog svog izrazito neugodnog mirisa i okusa ocijenjena manjim brojem bodova i dodijeljena joj je zahvalnica (Tablica 8.).

Tablica 8. Rezultati senzorskih analiza uzoraka

Oznaka uzorka	Kategorija	Bodovi	Kategorija kvalitete
Š1	Rakija od šljive	52	Zahvalnica
Š2	Rakija od šljive	91	Zlatna medalja
Š3	Rakija od šljive	79	Zahvalnica
Š4	Rakija od šljive	90	Zlatna medalja
Š5	Rakija od šljive	74	Zahvalnica
Š6	Rakija od šljive	100	Veliko zlato
K1	Rakija od kruške	96	Veliko zlato
DNJ1	Rakija od dunje	82	Srebrna medalja
DR1	Rakija od drena	56	Zahvalnica
J1	Rakija od jabuke	96	Veliko zlato
Š7	Rakija od šljive	88	Zlatna medalja

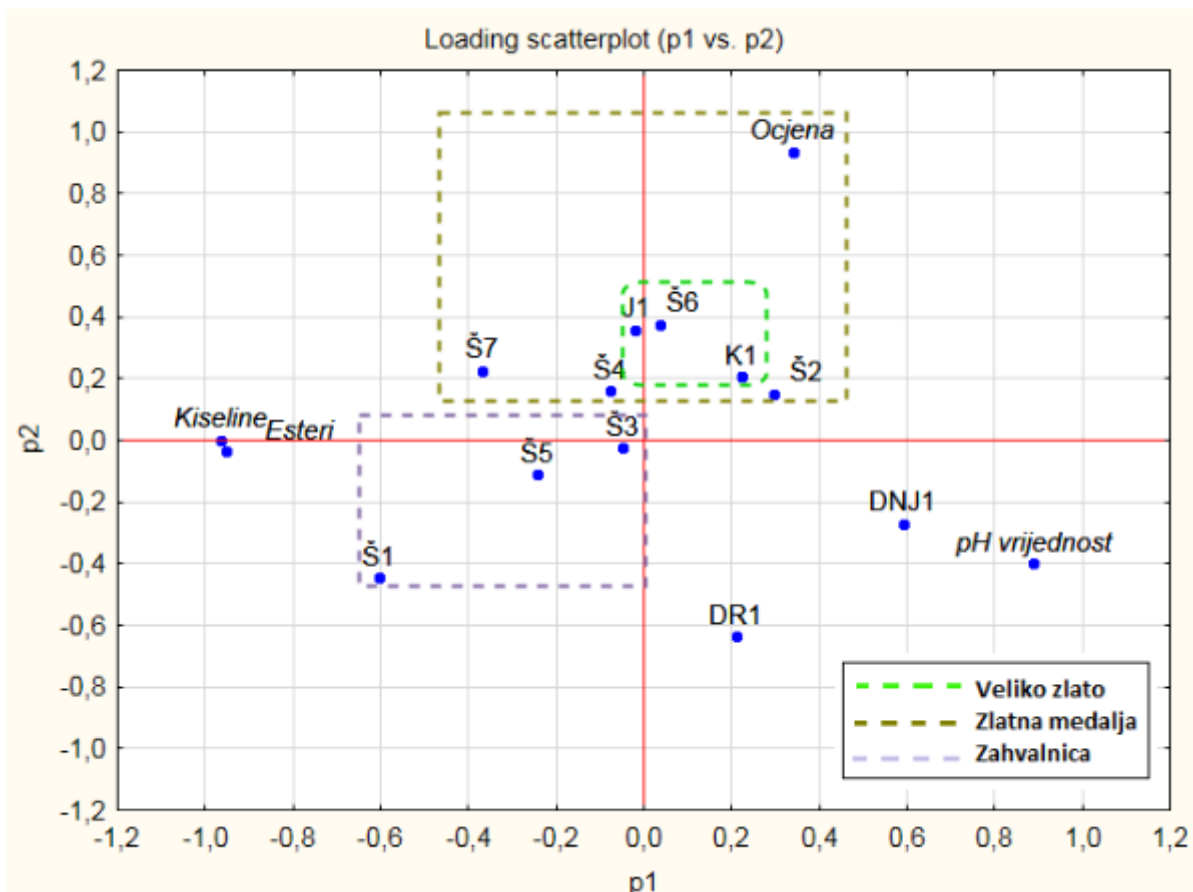
4.3. Usporedba fizikalno – kemijskih parametara sa senzorskom analizom

Usporedbom fizikalno kemijskih i senzorskih karakteristika, vidljivo je kako visoka koncentracija ukupnih kiselina te niža pH vrijednost nepovoljno utječu na okus voćne rakije (Slika 7.). Iznimka je uzorak J1 koji je ocijenjen velikim zlatom, unatoč tomu što je u tom uzorku izmjerena koncentracija ukupnih kiselina 100,80 g/hL a.a., što je znatno viša koncentracija u odnosu na uzorke broj Š6 i K1. Uzorak J1 je rakija od jabuke, čija sirovina prirodno ima više kiselina u odnosu na sirovine od kojih su proizvedene rakije od šljiva (Š6) i rakije od kruške (K1). Uzorak J1 stario je u bačvi što je također pridonijelo visokoj senzorskoj ocjeni, s obzirom na to da starenjem u bačvi dolazi do stvaranja estera i kiselina koji nastaju kao rezultat procesa hidrolize, ekstrakcije i esterifikacije tijekom odležavanja i daju poželjne senzorske karakteristike destilatu (Slika 8.). Kod uzorka rakije od dunje (DNJ1) izmjerene su najmanje koncentracije estera i ukupnih kiselina u odnosu na ostale ispitivane uzorke i najviša pH vrijednost, što je narušilo senzorske karakteristike mirisa i okusa ove rakije te je dobila srebrnu medalju za senzorsku ocjenu (Slika 7.).

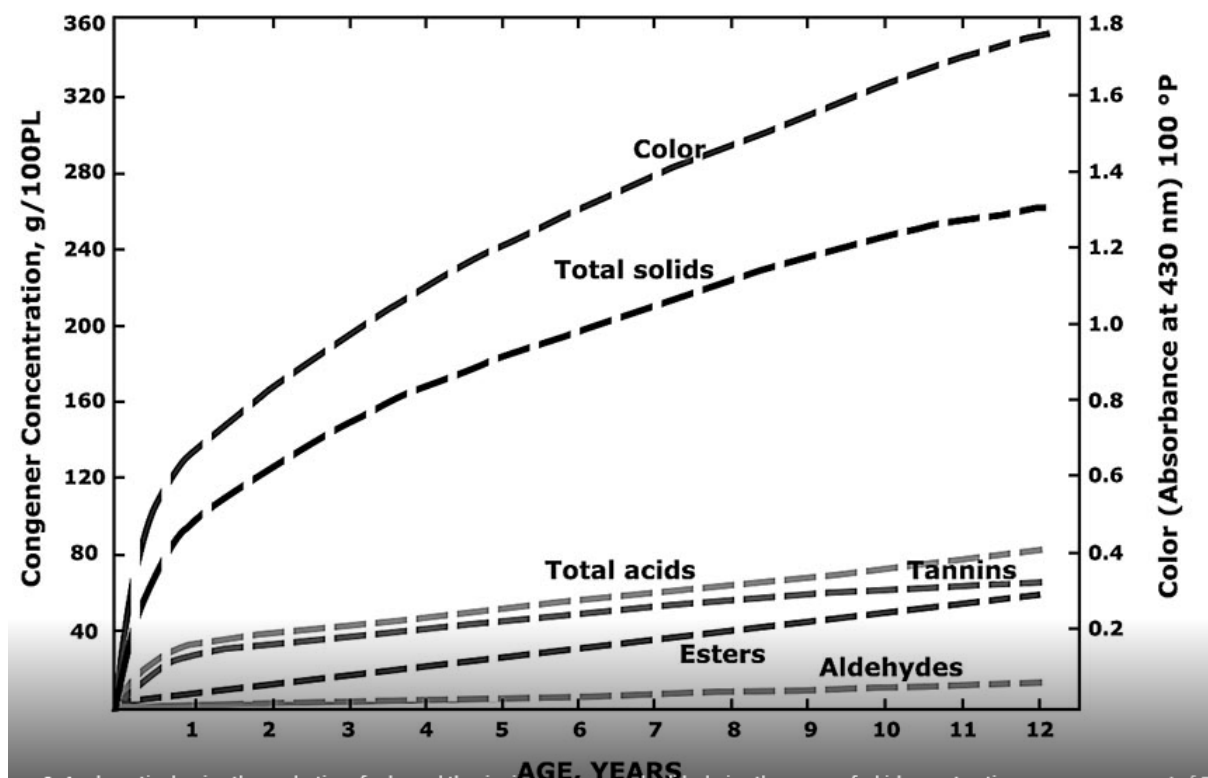
Uzorak Š6, pokazao je najbolja senzorska svojstva od svih 11 analiziranih uzoraka. Uspoređujući fizikalno – kemijske karakteristike uzorka Š6 s ostalim analiziranim uzorcima rakija od šljive, vidljivo je da koncentracija estera i ukupnih kiselina nisu previsoke u odnosu

na ostale rakije od šljive, iznose 4077,33 g/hL a. a. za estere i 65,4 g/hL a.a. za ukupne kiseline, što se prema senzorskoj ocjeni (Tablica 8.) vidi da je optimalna koncentracija. Isto tako, previsoka koncentracija estera, preciznije etil – acetata koji u većim koncentracijama rakiji daje miris po ljepilu, te se izrazito osjetio kod uzorka broj Š1, (čija je koncentracija estera iznosila 7689,16 mg/hL a.a.) pa je ocijenjen s najmanjim brojem bodova (Slika 7.). Kako je prikazano u radovima P. Tupajić i sur. (2006) i Miličević i sur. (2012) najmanjim brojem bodova ocijenjena šljivovica s najvišom koncentracijom estera izraženih kao etil – acetat. Iz grafičkog prikaza (Slika 7.) možemo vidjeti da je uzorak Š1 koji je imao najvišu koncentraciju kiselina i estera te najmanju pH vrijednost, ocijenjen najmanjim brojem bodova. Unatoč visokoj koncentraciji estera (6570,67 mg/hL a.a.), uzorak Š7 je dobio zlatnu medalju. S obzirom na to da su svi uzorci odležali jednako vrijeme, no uzorak Š7 je stario u bačvi, pokazao je bolja senzorska svojstva unatoč visoko izmjerenoj koncentraciji estera, zbog razvijanja tercijarne arome koja nastaje kao rezultat procesa hidrolize, ekstrakcije i esterifikacije tijekom odležavanja i daju poželjne senzorske karakteristike destilatu (Slika 8.).

U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podatci o kemijskom sastavu i njegovom utjecaju na senzorska svojstva rakije od drena.



Slika 7. Grafički prikaz odnosa rezultata senzorskih analiza i analize ukupnih kiselina i ukupnih estera



Slika 8. Ovisnost koncentracije komponenata tercijarne arome o vremenu starenja rakije u drvenoj bačvi (<https://distilling.com/distillermagazine/eighty-years-of-rapid-maturation-studies>)

5. ZAKLJUČAK

1. Koncentracije etanola i metanola u analiziranim voćnim rakijama odgovaraju vrijednostima propisanim Pravilnikom, a kreću se u rasponu od 37,5% do 45,26% za koncentraciju etanola te od 127,33 g/hL a. a. do 999,33 g/hL a.a. za koncentraciju metanola.
2. Što je niži pH rakije, to će koncentracija ukupnih kiselina biti veća.
3. Senzorski najbolje ocijenjeni uzorci su rakija od šljive (Š6), rakija od kruške (K1) te rakija od jabuke (J1) u kojima se koncentracija ukupnih kiselina kreće u rasponu od 21,00 g/hL a. a. do 100,80 g/hL a. a. te koncentracija estera od 2874,67 mg/hL a. a. do 4077,33 mg/hL a. a.
4. Uzorci koji su odležavali u drvenoj bačvi imaju veću koncentraciju estera i kiselina no unatoč tome ocijenjeni su visokim ocjenama budući da ovi spojevi nastaju kao rezultat procesa hidrolize, ekstrakcije i esterifikacije tijekom odležavanja i daju poželjne senzorske karakteristike destilatu.
5. Od jedanaest ocjenjivanih uzoraka čak sedam uzoraka postiglo je dovoljan broj bodova da se kategorizira u kategorije od Srebrne medalje do Velikog zlata, pri čemu su čak tri uzorka ocijenjena najvišom ocjenom Veliko Zlato. To potvrđuje da proizvođači s ličkog područja proizvode voćne rakije koje se odlikuju vrhunskom kvalitetom.

6. LITERATURA

1. Agalarov R., Ragimov R., Gasanov R., (2017) Characterisation Of Traditional Fruit Brandy Produced In Azerbaijan, *Advances in Biology & Earth Sciences* **2** , str. 263 – 270
2. Apostolopoulou A. A, Flouros A. I., Demertzis P. G., AkridaDemertzi K. (2005) Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. *Food Control* **16** , str. 157-164
3. <<https://www.tehnologijahrane.com/wp-content/uploads/2013/06/Pravilnik-o-metodama-uzimanja-uzoraka-prilog.pdf> >, pristupljeno 15. Listopada 2019
4. Banić M. (2006) *Rakije,whisky i liker*, Gospodarski list, Zagreb
5. Cortes S. Rogriguez R., Salgado J.M., Domingues, J.M. (2009) Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds. *Food control* **22**, str. 673-680
6. Dimitrov D. i Ivanova S. (2016) Aromatic Profile of Bulgarian Grape and Fruit (Plum) Brandies, *Annals. Food Science and Technology*
7. Dimitrov D., Yoncheva T., Haygarov V. (2016) Evaluation The Risk Of Toxic Compounds Formation In Grape And Fruit Brandies, *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*
8. <<https://distilling.com/distillermagazine/eighty-years-of-rapid-maturation-studies>>, pristupljeno 7. travnja 2020
9. Filajdić M. i Djuković J. (1973) Gas-chromatographic Determination of Volatile Constituents In Yugoslav Plum Brandies, *J. Sci. Fd Agric.*, **24**, 835842
10. Grba S., Stehlik-Tomas V. (2010) *Proizvodnja jakih alkoholnih pića*, Plejada d.o.o., Zagreb, str. 229-264
11. Ilčić R., Jović S., Nikićević N., <<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnologija-proizvodnje-vocnih-rakija>>, pristupljeno 2. studenog 2019.
12. Jäger P. (2006) *Das Handbuch der Edelbranntweine, Schnäpse, Liköre*, Leopold Stocker Verlag, Graz.
13. Kretschmar H. (1955) *Hefe und alcohol*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, str. 579-600.
14. Lachenmeier D.W. i Musshoff F. (2004) Begleitstoffgehalte alkoholischer Getränke, *Rechtsmedizin*, **14**, str. 454 - 462

15. Nikićević N. i Tešević V. (2005) Possibilities For Methanol Content Reduction In Plum Brandy, *Journal of Agricultural Sciences* **50**, str. 49 - 6
16. Nikićević N., Spaho N., Djukić – Ratković D., Popović B., Urošević I., (2018), *Proizvodnja voćnih rakija vrhunskog kvaliteta*, Drugo dopunjeno izdanje Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Samostalna izdavačka agencija NIK-PRESS, Beograd
17. Nykaken L., Nykaken I., Maarse H. (1991) *Distilled beverages, U: Volatile compounds in Food and Beverages*. New York: Marcel Decker, str. 547-580
18. Nykänen L. i Suomalainen H. (1983) *Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages*, ed. by Nykänen L., Kluwer Academic Publishers, Holland
19. Milićević B., Lukić I., Babić J., Šubarić D., Milićević R., Ačkar Đ., Milićević D., (2012) *Aroma and Sensory Characteristics of Slavonian Plum Brandy*
20. Paunović R. i Daničić M. (1967) *Vinarstvo i tehnologija jakih alkoholnih pića*, Zadruga knjiga, Beograd
21. Pine S. (1994) *Organska kemija, Školska knjiga*, Zagreb
22. Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i vršenja hemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića (1987) *Službeni list Socijalističke Federativne Republike Jugoslavije* **70**, Beograd, (Sl. list SFRJ 70/1987)
23. Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima NN 172/2004 (8.12.2004.), NN 06/2009, NN 61/2009
24. Rusu Coldea R. T. E., Socaciu C., Pârv M., Vodnar D., (2011) *Gas-Chromatographic Analysis of Major Volatile Compounds Found in Traditional Fruit Brandies from Transylvania*, *Horti Agrobo*, **39** str. 109-116
25. Spaho N., Dürr P., Grba S., Velagić – Habu I. E., Blesić M. (2013) *Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties*, *J. Inst. Brew.*, **19** str. 48 – 56
26. Tupajić P., Čmelik Z., Družić J. (2006) *Kakvoća rakija proizvedenih od šljive (Prunus domestica) kultivara Elena, Top i Felsina*, *Pomologia Croatica* **12**, str. 263 – 269
27. Tešević V., Nikićević N., Jovanović A., Djoković D., Vujisić Lj., Vičković I., Bonić M. (2005) *Volatile Components from Old Plum Brandies*, *Food Technol. Biotechnol.* **43**, str, 367 – 372

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Tea Geković

ime i prezime studenta