

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno – biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Miriam Cikron

7459/PT

ANALIZA HLAPLJIVIH KOMPONENATA RAKIJA OD KRUŠKE I DUNJE

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

ANALIZA HLAPLJIVIH KOMPONENATA RAKIJA OD KRUŠKE I DUNJE

Miriam Cikron, 0058211202

Sažetak: Kruška i dunja su voće koje se u Hrvatskoj često koristi za proizvodnju rakija. Konačni proizvodi su kruškovača i dunjevača – voćne rakije koje se dobivaju destilacijom prefermentirane komine voća. Dunja se bere u fazi tehnološke zrelosti, a kruška u fazi fiziološke zrelosti (5-10 dana prije tehnološke zrelosti) i skladišti do tehnološke zrelosti u cilju dozrijevanja. Cilj ovog rada bio je analizirati hlapljive komponente rakija kruške i dunje. Određene su koncentracije etanola i metanola te viših alkohola i estera u 15 različitih uzoraka kruškovača i dunjevača.

Ključne riječi: voćne rakije, destilacija, kruškovača, dunjevača, hlapljive komponente

Rad sadrži: 30 stranica, 9 tablica, 4 slike, 17 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Mrvčić

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

Datum obrane:

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**

VOLATILE COMPONENTS ANALYSIS OF PEAR AND QUINCE BRANDIES

Miriam Cikron, 0058211202

Summary: Pear and quince are fruits that are often used in Croatia for brandy production. The final products are "kruškovača" and "dunjevača" — fruit brandies that are obtained by distilling the pre-ferment fruit pomace. Quince is harvested at the stage of technological maturity, and pears at the stage of physiological maturity (5-10 days before technological maturity) and stored until technological maturity for the purpose of maturation. The aim of this work was to analyze the volatile components of pear and quince brandies. Concentrations of ethanol, methanol, higher alcohols and esters in 15 different samples of pear and quince brandies were determined.

Key words: fruit brandies, distillation, pear brandy, quince brandy, volatile components

Thesis contains: 30 pages, 9 tables, 4 figures, 17 references

Original in: Croatian

Mentor: Jasna Mrvčić, PhD

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

Defence date:

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Jaka alkoholna pića.....	2
2.2. Kategorije jakih alkoholnih pića.....	3
2.3. Voćne rakije.....	4
2.3.1. Priprema sirovine.....	4
2.3.2. Alkoholna fermentacija.....	9
2.3.3. Destilacija	10
2.3.4. Dozrijevanje ili starenje.....	14
2.4. Plinska kromatografija.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali	18
3.2. Metode rada.....	19
3.2.1. Određivanje ukupnih kiselina	19
3.2.2. Analiza hlapljivih komponenata rakija plinskom kromatografijom	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Etanol.....	21
4.2. Kiseline.....	22
4.3. Metanol	22
4.4. Viši alkoholi i esteri	24
5. ZAKLJUČAK.....	28
6. LITERATURA	29

1. UVOD

Najpogodnije voćne vrste 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, ribizle, kupine, itd.). Lozovača i komovica se proizvode od prevrelog masulja grožđa ili komine od grožđa koje zaostaju u proizvodnji vina. Lozovača je rakija od fermentiranog nacijeđenog masulja, a komovica je rakija od ocijeđenog koma. U Republici Hrvatskoj, voćne rakije su vrlo cijenjene na tržištu jakih alkoholnih pića. Rakije se proizvode na jednostavnim ili složenijim uređajima za destilaciju sa ili bez kolona. Prema Pravilniku o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (NN 06/2009) jaka alkoholna pića su pića namijenjena za ljudsku potrošnju, s posebnim senzorskim svojstvima koja sadrže minimalno 15 % vol. alkohola.

Viljamovka je kasna ljetna sorta kruške koja je otkrivena kao slučajni sjemenjak u Engleskoj oko 1796. godine. Cvjeta u kasno proljeće (mala vjerojatnost mraza), a zrije u drugoj polovici kolovoza. Bere se u fazi fiziološke zrelosti (5-10 dana prije tehnološke zrelosti) i skladišti do tehnološke zrelosti u cilju dozrijevanja. Viljamovka je standard prema kojoj se ocjenjuju druge kruške npr. za neku sortu kruške kažemo da dozrijeva 14 dana poslije viljamovke. Meso ploda je svijetložute boje, vrlo sočno, topivo u ustima, karakteristične muškatne arome. Rakija viljamovka ima najizraženiju aromu od svih ostalih voćnih rakija.

Dunjevača je voćna rakija dobivena alkoholnom fermentacijom i destilacijom svježih plodova dunje, sa ili bez sjemenki. Dunja redovito rađa svake godine jer rijetko strada od proljetnih mrazeva za razliku od ostalih plodova voća. Osim zdravog i ukusnog soka, od dunje se može pripremiti velik broj slatkih prerađevina uključujući i rakiju dunjevaču.

U ovom radu opisan je postupak proizvodnje rakije kruškovače i dunjevače te su dati rezultati analize hlapljivih komponenata 9 uzoraka kruškovače te 6 uzoraka dunjevače.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića (JAP) u smislu Pravilnika o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09) su alkoholna pića:

- namijenjena za ljudsku potrošnju;
- koja imaju posebna senzorska svojstva;
- koja sadrže minimalno 15 % vol. alkohola;
- koja su proizvedena izravno:
 - destilacijom, sa ili bez dodavanja aroma, prirodno prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla
 - maceracijom ili sličnom preradom bilja u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i/ili u destilatima poljoprivrednog podrijetla, i/ili u jakim alkoholnim pićima
 - dodavanjem aroma, šećera ili drugih sladila sadržanih u Prilogu 1. točki 3. ovoga Pravilnika i/ili drugih poljoprivrednih proizvoda i/ili prehrambenih proizvoda etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i/ili destilatima poljoprivrednog podrijetla i/ili jakim alkoholnim pićima u smislu ovoga Pravilnika
- JAP koja su proizvedena miješanjem jakog alkoholnog pića s jednim ili više:
 - drugih jakih alkoholnih pića
 - etilnim alkoholom poljoprivrednog podrijetla ili destilatima poljoprivrednog podrijetla
 - drugih alkoholnih pića
 - pića

2.2. Kategorije jakih alkoholnih pića

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

- prirodna jaka alkoholna pića
- umjetna jaka alkoholna pića
- aromatizirana vina

Prirodna JAP su pića dobivena alkoholnom fermentacijom i destilacijom prirodne sirovine, a aroma potječe iz sirovine iz koje je proizvedeno piće. Prirodna rakija je bistra, bezbojna, mora imati miris i okus karakterističan na sirovinu od koje potiče (šljivovica, konjak, kalvados, viski, tekila). U proizvodnji tih pića nije dozvoljena uporaba šećera, škrobnog sirupa ili sirovina na bazi škroba kao ni dodavanje sirovog i rafiniranog etilnog alkohola, biljnih proizvoda koji su ekstrahirani rafiniranim etilnim alkoholom, umjetne boje i arome. Dozvoljeni dodatci jesu „šećerni kuler“, karamel koji se koristi isključivo za prilagodbu boje tih jakih alkoholnih pića. Prema vrsti sirovina od kojih se proizvode, prirodne rakije su: voćne rakije (viljamovka, dunjevača), rakije od grožđa, žitne te šećerne rakije.

Umjetna JAP proizvode se maceracijom biljnih sirovina u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla kako bi se ekstrahirale komponente okusa i arome i destilacijom macerata, gdje se kasnije destilat miješa s etilnim alkoholom i aromatskim spojevima. Ta pića sadrže prirodnu aromu biljke koja je korištena u maceraciji i ne sadržava štetne i gorke supstance koje se ne destiliraju. S obzirom da se maceracija proizvodi u rafiniranom alkoholu poljoprivrednog porijekla, ne sadrže aldehide ni patočna ulja (smjesu viših alkohola). U ovu grupu pića spada poznati maraskino destilat koji se dobiva destilacijom macerata ploda višnje maraske i macerata lišća i mladih grančica. U Švicarskoj je poznato piće proizvedeno maceracijom malina (Himbeergeist), dok je u Francuskoj omiljeno piće Cassis (proizvedeno maceracijom crnog ribizla).

Aromatizirana vina se proizvode iz prirodnih vina uz dodatak etanola, šećera, kiselina te ekstrakta dobivenog maceracijom aromatičnih biljaka. U ovu vrstu pića spadaju vermut (u bijelo vino se uroni lanena vreća u kojoj se nalaze mirodije dunje, naranča, gorušica i maceracija se proizvodi nekoliko puta) te bermet (crno aromatizirano vino, gorko slatkastog okusa, potječe od raznih mirisnih tvari biljnog porijekla). Posebnu grupu ovih pića čine gorki likereri (amaro). 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).

2.3. Voćne rakije

Voćne rakije su proizvedene isključivo destilacijom prefermentirane komine voća ubranog u tehnološkoj zrelosti kada je optimalan odnos šećera, kiseline i tvari arome. Sirovine za proizvodnju voćnih rakija jesu i svježe i suho voće s dovoljnom količinom fermentabilnih šećera (fermentabilni šećeri su šećeri koje kvasac može fermentirati). Najvažnija karakteristika voćnih rakija je aroma koja potječe od sirovine (primarna aroma JAP) koja se razvija tijekom sazrijevanja voća. Voćna rakija mora imati naziv onog voća od kojeg je proizvedena. Minimalna količina alkohola voćnih rakija je 37,5 % vol. (NN 61/09). Voćne rakije dijele se na rakije od: koštuničavog voća (šljiva, marelica, trešnja), jezgričavog voća (jabuka, dunja, kruška) i od bobičastog voća (borovnica, ribiz, kupina). Lozovača i komovica se proizvode od prevrele komine grožđa koja zaostaje kao najvažniji nusproizvod proizvodnje vina. Standard kvalitete u proizvodnji voćnih rakija podrazumijeva sirovinu visoke kvalitete, kontroliranu fermentaciju (selekcionirani kvasci), destilaciju što prije po završetku alkoholne fermentacije te čistoću pogona.

2.3.1. Priprema sirovine

Viljamovka

Viljamovka (Slika 1) je kvalitetna i najrasprostranjenija sorta kruške na svijetu, a kod nas je vodeća sorta. Bere se u fazi fiziološke zrelosti i skladišti do tehnološke zrelosti u cilju dozrijevanja. Daje rakiju izvanredne kvalitete. Plod teži oko 190-200 g, kruškastog je oblika s izraženim neravninama. Meso ploda je na početku zrenja zelene boje, a u fazi tehnološke zrelosti slamnato-žute boje. Od svih voćnih rakija ima najizraženiju aromu koja potječe od sirovine. Viljamovka je voćna rakija dobivena alkoholnom fermentacijom i destilacijom od krušaka sorte William, sa ili bez sjemenki, do najviše 86 % vol. alkohola tako da miris i aroma destilata potiču isključivo od destiliranih sirovina (Nikićević i sur., 2018). Ostale sorte koje se koriste za proizvodnju kruškovače su: Boskova tikvica (belgijska sorta), Kleržo (francuska), Kaluđerka (francuska), Karamanka (autohtona sorta), Krasanka (francuska) (Nikićević i sur., 2018).



Slika 1. Kruška viljamovka (Anonymous 1)

Boskova tikvica

Boskova tikvica je sorta belgijskog porijekla koja je otkrivena kao slučajni sjemenjak. Sazrijeva krajem mjeseca rujna te se skladišti u hladnjači do kraja prosinca. Meso ploda je vrlo sočno, karakteristične arome te prosječne mase 200-250 g. Kvaliteta ploda je visoka, najbližija plodu viljamovke. Daje visokokvalitetnu rakiju (Nikićević i sur., 2018).

Kleržo

Kleržo je sorta francuskog porijekla koja je otkrivena kao slučajni sjemenjak 1838. godine te je rasprostranjena u cijelom svijetu. Sazrijeva početkom rujna a skladišti se do siječnja. Plod je krupan, trbušasto-kruškastog oblika s karakterističnom kratkom, krivo nasađenom peteljkom. Daje kvalitetnu rakiju (Nikićević i sur., 2018).

Kaluđerka

Kaluđerka je sorta francuskog porijekla koja je otkrivena kao slučajni sjemenjak 1760. godine. Raširena u Europi. Sazrijeva početkom listopada, a skladišti se do veljače. Plod je krupan, izduženo-kruškastog oblika te većina njih ima smeđu mrlju koja se pruža duž cijelog ploda. Daje visokokvalitetnu rakiju (Nikićević i sur., 2018).

Karamanka

Karamanka je stara autohtona sorta, nepoznatog porijekla. Sazrijeva u drugoj polovici listopada te se skladišti 2-3 tjedna. Plod je srednje krupan, nepravilne površine te se na pokožici javljaju sitne mnogobrojne smeđe puči. Daje kvalitetnu rakiju (Nikićević i sur., 2018).

Krasanka

Krasanka je sorta francuskog porijekla koja je otkrivena kao spontani sjemenjak krajem 18. stoljeća. Pored viljamovke je jedna od najraširenijih sorti u svijetu. Sazrijeva u drugoj polovici listopada te se skladišti do travnja. Izražen je polimorfizam oblika s dominantnim okruglastim

oblikom. Pokožica je debela, zelene boje u tehnološkoj zrelosti a žute boje u punoj zrelosti. Daje kvalitetnu rakiju (Nikićević i sur., 2018).

Berba

Plodovi kruške viljamovke beru se u periodu fiziološke zrelosti (5-10 dana prije tehnološke zrelosti) kada plod dostiže svoju veličinu te je postignuta određena količina fermentabilnog šećera, arome i kiseline, a skladišti se do tehnološke zrelosti u cilju dozrijevanja. Krušku viljamovku je najbolje brati kada je plod zeleno-žućkaste boje jer se tada može lako odvojiti od peteljke. Tijekom dozrijevanja kruške dolazi do porasta koncentracije šećera (hidrolize preostale količine škroba, a tijekom hidrolize škroba dolazi i do hidrolize celuloze, hemiceluloze, pektinskih materijala i drugih sastojaka) te dolazi do razgradnje tanina (smanjenje trpkosti). Uslijed ovih promjena voće postaje mekše, dobiva karakterističnu boju i aromu. Ako se plodovi prerano beru, neće doći do navedenih promjena nakon samog branja te će viljamovka ostati nezrela sa znatno manje šećera i arome. Nezreli plodovi daju destilat neugodnog okusa uzrokovanog heksanolom koji nastaje iz linolne kiseline (C18:2) prisutne u većoj količini u nezrelim plodovima (green note). Trulo i pljesnivo voće znatno umanjuje kvalitetu rakije jer dolazi do prelaska stranih mirisa u rakiju za vrijeme destilacije.

Pranje i sušenje plodova

Prije skladištenja potrebno je kruške oprati vodom. Pranjem vodom uklanja se s površine plodova zemlja i druge mehaničke nečistoće, koje mogu u daljnjem postupku dati rakiji nepoželjne mirise i smanjiti kvalitetu rakije. Isto tako se pranjem s površine plodova uklanjaju razni štetni mikroorganizmi kao što su primjerice divlji kvasci i bakterije koji bi mogli loše djelovati na vrenje tj. dovesti do kvarenja masulja krušaka. Nakon pranja potrebno je kruške osušiti.

Skladištenje

Nakon pranja i sušenja krušaka, potrebno je kruške skladištiti do tehnološke zrelosti u cilju dozrijevanja kako bi za to vrijeme došlo do stvaranja optimalnog odnosa arome, šećera i kiseline. Tijekom dozrijevanja kruške u potpunosti omekšaju. Pri tome je važno da meso ne bude tamno oko sjemene lože.

Muljanje plodova

Muljanjem sirovine za proizvodnju voćnih rakija postiže se brži početak i završetak vrenja, dobiva se veće iskorištenje alkohola, a manje hlapljivih kiselina. Muljanje plodova krušaka nije potrebno ako su kruške dozrijevale 2-4 tjedna, jer tada kruške potpuno omekšaju i lako otpuštaju sok. Ako se preskočila faza dozrijevanja, tada je potrebno muljanje krušaka. U fermentoru ne smiju biti cijeli plodovi jer bi oni sporo otpuštali sok zbog čega bi se alkoholna fermentacija sporo odvijala, a šećer se ne bi mogao u potpunosti prevesti u alkohol. Plodovi se usitnjavaju i muljaju na mlinovima. Izmuljani plodovi prebacuju se pumpom u fermentor.

Dunja (dunjevača)

Pretpostavlja se da dunja (*Pirus cidonia vulgaris*) porijeklom potječe iz Kavkaza i Andaluzije dok se danas najviše proteže Mediteranom u vinogradarskoj zoni umjerenog kontinentalnog podneblja. Postoji oko 500 sorti dunje, od kojih se u proizvodnji nalazi oko tridesetak sorti. Za industrijsku preradu od značaja su sorte pravilnog oblika sa što manje površinskih neravnina. Dunja najčešće sadrži 7-15 % šećera, 11,3-22 % suhe tvari, 0,6-1,8 % ukupnih kiselina, 0,7-1,9% pektinskih tvari, a prosječna masa iznosi 150-1050 g ovisno o sorti. Plodovi dunje sazrijevaju u listopadu i studenom. Dunjevača je voćna rakija dobivena destilacijom i alkoholnom fermentacijom svježih plodova dunje, sa ili bez sjemenki, do najviše 86 % vol. alkohola tako da miris i aroma destilata potječu isključivo od destiliranih sirovina. Od 100 kg dunje može se dobiti 4-6 L rakije (45 % vol. alkohola) ili 2-3 L (apsolutnog alkohola). Poznato je oko trideset sorti, od kojih je u široj proizvodnji samo nekoliko: leskovačka, vranjska i šampion (Nikićević i sur., 2018).

Leskovačka

Ova sorta (Slika 2) zahtjeva povoljne klimatske uvjete, plodno podneblje i dovoljno vlage za svoj rast. Sazrijeva sredinom listopada te se dugo skladišti. Ima plod jabučastog oblika, srednje veličine, vrlo sočan i ugodnoga mirisa. Ova sorta daje rakiju vrhunske kvalitete.



Slika 2. Leskovačka dunja (Anonymous 2)

Tehnološki postupak proizvodnje rakije dunjevače

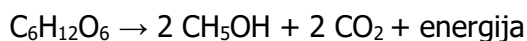
Proizvodnja rakije dunjevače započinje berbom plodova u njihovoj tehnološkoj zrelosti kada je optimalan odnos šećera, kiseline i tvari arome. Zbog većeg prinosa same sirovine, tijekom destilacije potrebno je prevreloj komini dodati 20 % vode te šećer u granicama od 5-10 %. Prerada plodova dunje može se provoditi po tzv. hladnom i toplom postupku. Hladni postupak je bolji jer ne dolazi do izdvajanja velike količine prirodnih sastojaka ploda dunje. Plodovi dunje koji nisu dovoljno zreli imaju manje šećera i arome te će prinos takve sirovine biti manji i dobit će se rakija lošije kvalitete. Za kvalitetnu rakiju potrebno je da plodovi budu dovoljno zreli, zdravi i čisti. Nakon berbe samoga ploda on se ne smije dugo skladištiti jer brzo trune. Plodove je potrebno oprati vodom. Pranjem vodom uklanja se s površine plodova zemlja i druge mehaničke nečistoće, koje mogu u daljnjem postupku dati rakiji nepoželjne mirise i smanjiti kvalitetu rakije. Isto tako pranjem se s površine plodova uklanjaju razni štetni mikroorganizmi kao što su primjerice divlji kvasci i bakterije koji bi mogli loše djelovati na vrenje tj. dovesti do kvarenja masulja. Nakon pranja potrebno je dunje osušiti. Nakon pranja slijedi mljevenje na mlinovima čekićarima (Slika 3) koji se koriste za jabučasto voće. Ne smije se samljeti ništa suviše jer bi to loše utjecalo na kvalitetu rakije.



Slika 3. Mlinovi čekićari (Anonymous 3)

2.3.2. Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija (alkoholno vrenje) je biokemijski proces u kojem uz prisustvo kvasca dolazi do razgradnje glukoze i ostalih monosaharida, pri čemu nastaje etanol i CO₂. Reakcija fermentacije se može opisati sljedećom jednadžbom:



Alkoholna fermentacija se odvija u anaerobnim uvjetima. Osnovni faktori koji utječu na proces fermentacije su: kvasci i temperatura. Kvasac *Saccharomyces cerevisiae* jednostanični je organizam i vrlo je otporan na različite uvjete te brzo provodi fermentaciju, zbog čega se najčešće primjenjuje prilikom alkoholne fermentacije (Lučić, 1987). Selektionirani kvasac daje bolji destilat te je bogatiji višim alkoholima. Temperatura komine značajno utječe na proces vrenja. Vrenje je egzoterman proces, što znači da se tijekom vrenja oslobađa toplina (jednadžba 1). Fermentabilni šećeri (monosaharidi, disaharidi te maltotrioza) nizom oksidoredukcijskih reakcija kataliziranih enzimima iz kvasca (glikoliza) razgrađuju do pirogroždane kiseline, koja djelovanjem enzima piruvat-dekarboksilaze otpušta ugljikov dioksid (CO₂) i prelazi u acetaldehid, iz kojega, uz enzim alkohol-dehidrogenazu, nastaje etilni alkohol. Fermentabilni šećeri su šećeri koje kvasac može fermentirati jer mana *Saccharomyces cerevisiae* je što ne može previrati polisaharide te ih je potrebno hidrolizirati do glukoze uz pomoć slada ili amilolitičkih enzima. Oko 95 % šećera pretvara se u alkohol i ugljikov dioksid (CO₂), a ostatak se troši na rast kvaščevih stanica i nusprodukte alkoholne fermentacije.

Nusprodukti alkoholne fermentaciju su glicerol, karbonilni spojevi, organske kiseline, metanol, viši alkoholi („patočna ulja“), masne kiseline te esteri kao poželjni nusprodukt alkoholne fermentacije koji ima presudan utjecaj na aromu prevrele komine. Fermentacija može biti spontana i kontrolirana. Spontanu fermentaciju provode različiti mikroorganizmi prisutni u sirovini, a kontroliranu fermentaciju provode inokulirani, selekcionirani kvasci.

Vrlo je važno da komina što prije počne fermentirati, kako bi se spriječilo odvijanje štetnih mikrobioloških procesa, koji bi znatno umanjili kvalitetu destilata. Također, važno je da se vrenje kruškovog masulja ne odvija previše burno, kako ne bi došlo do znatnog gubitka poželjnih aroma i time do lošije kvalitete rakije nakon destilacije. Zbog toga temperatura za vrijeme vrenja ne smije prelaziti iznad 18-20 °C kako bi se što bolje sačuvale arome u masulju. Tijekom alkoholne fermentacije nastaje sav alkohol (15-18 % vol.) te se proizvod naziva prevrela komina.

Specifično za sortu kruške viljamovke, nakon usitnjavanja, a prije početka alkoholne fermentacije potrebno je zakiseliti sirovinu jer viljamovka sadrži mali udio kiseline. Također je poželjno dodati amonijev sulfat ili diamonijev fosfat s obzirom da je komina kruške siromašna dušikovim spojevima što usporava fermentaciju ako hranjivo nije dodano.

2.3.3. Destilacija

Destilacija se može provesti kontinuirano ili diskontinuirano. Za proizvodnju voćnih rakija koristi se diskontinuirana destilacija. 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. Destilacija je proces separacije u kojemu se hlapljivi sastojci tekućine zagrijavanjem prevode u plinovito stanje, a zatim hlađenjem te pare kondenziraju u destilat koji sadrži najvećim dijelom etanol i vodu, a manjim dijelom druge primjese. Dolazi do razdvajanja smjese hlapljivih tvari na osnovu njihove različite hlapljivosti. Glavni sastojci prevrele voćne komine su uvijek voda i etanol. Budući da alkohol i voda imaju različita vrelišta (alkohol vrije pri 78,3 °C, a voda pri 100 °C), uvijek će pri zagrijavanju prevrele komine više isparavati alkohola u odnosu na vodu jer je njegovo vrelište niže. Ako se zagrijavanje pojačava i temperatura diže do vrelišta vode, isparavat će sve više vode. Zbog toga prejako zagrijavanje komine nije potrebno jer se želi dobiti destilat sa što većim sadržajem alkohola. Istovremeno s isparavanjem alkohola i vode isparavaju i druge hlapljive tvari komine.

Hlapljive tvari s nižim vrelištem od alkohola, kao što su primjerice acetaldehid i esteri octene kiseline, isparavaju odmah na početku zagrijavanja. One hlapljive tvari koje imaju vrelište više od vrelišta alkohola isparavaju kasnije pri višim temperaturama (npr. patočna ulja). Za destilaciju su se najbolje pokazali bakreni kotlovi koji najbolje provode toplinu, uklanjaju sumporne spojeve, otporni su na kiseline te sudjeluju u transformacijama spojeva tijekom destilacije (katalizator). Spojevi koji nastaju tijekom destilacije čine tercijarnu komponentu arome jakih alkoholnih pića.

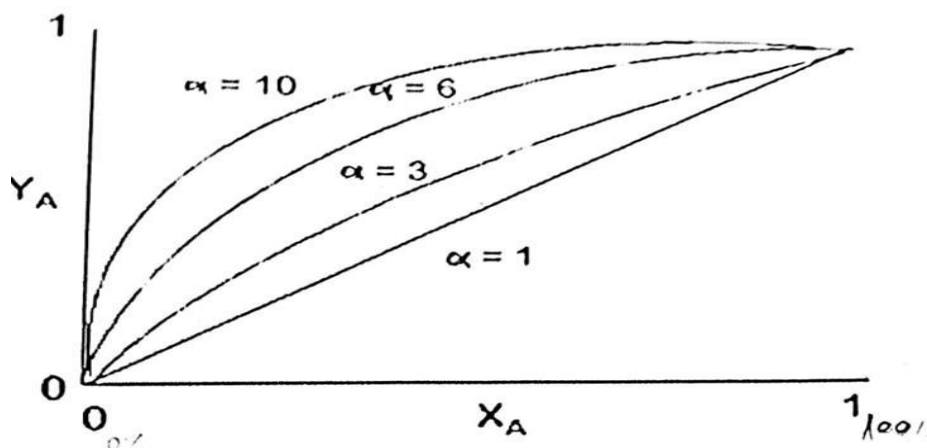
Princip destilacije

Destilacija se temelji na različitim temperaturama vrelišta komponenata u smjesi. Cilj destilacije je izdvojiti etanol u povoljnom omjeru s primjesama, tako da zajedno destilatu daju karakteristike koje su potrebne za proizvod i kvalitetu. Temperaturu vrelišta kapljevine postiže kada se njen parcijalni tlak pare izjednači s atmosferskim tlakom pa će s tim kapljevine s višim tlakom para tj. nižim vrelištem hlapiti pri nižim temperaturama nego one s nižim tlakom para. Zbog toga će para iznad dvokomponentne smjese sadržavati uvijek više onu komponentu koja ima veći tlak para. Važna vrijednost kod destilacije je relativna hlapljivost. Relativna hlapljivost je mjera razlike hlapljivosti između dvije komponente, odnosno označava koliko je lagano ili teško provesti određenu separaciju te se definira na sljedeći način:

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

Formula za relativnu hlapivost komponente A u odnosu na komponentu 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 kapljevine. Ako je α bliska 1 onda komponente imaju slične karakteristike tlaka para, odnosno bliske temperature vrelišta pa će ih biti teško separirati destilacijom. Kod lakše hlapivih komponenti, gdje je $\alpha > 1$, razdvajanje je olakšano. Ovisnost molarnog udjela neke komponente u pari o molarnom udjelu komponente u kapljevine se može prikazati grafički:



Slika 4. Graf relativne hlapivosti i molarnog udjela komponente u pari (www.pbf.hr)

Iz grafa (Slika 4) je vidljivo da povećavanjem relativne hlapivosti komponente raste i molarni udio komponente u pari (Nikićević i sur., 2018).

Frakcijska destilacija

Svaka komponenta prisutna u prevreloj komini sadržana je u jednoj od 3 frakcije koje se prilikom destilacije razdvajaju: prvijenac, srce i patoka.

Frakcija prvijenca (prvi tok)

Povećanjem temperature u kotlu najprije dolazi do hlapljenja komponenti s nižim točkama vrelišta koje se sakupljaju u prvoj frakciji tj. prvijencu. Zbog prisutnih aldehida, ketona ali i povećane koncentracije metanola i estera (etil-acetat), prvijenac ima oštar i neugodan miris. Kod voćnih rakija prvijenac iznosi 1-1,5 % od ukupnog volumena destilata. Frakcija se skuplja od početka ukapljivanja para do 65-70 % vol. alkohola (Pieper, 1993). Frakcija prvijenca se može i ne mora odvojiti u prvoj destilaciji no najčešće se ne preporučuje koristiti u drugoj destilaciji zbog velike količine štetnih sastojaka koji bi se ponovno izdvajali na samom početku druge destilacije te zbog negativnih aromatskih komponentata.

Frakcija srca (srednji tok)

Srce je glavna, kvalitetna frakcija koja se počne destilirati nakon što se izdvoje oštri i neugodni mirisi prvijenca. Odlikuje se visokom koncentracijom alkohola (etanola) i sadrži poželjne aromatske komponente. Ova frakcija sadrži komponente arome sirovine koje će finalnom proizvodu dati 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, ovisno o koncentraciji alkohola u prevreloj komini, odnosno koncentraciji šećera

u voću. Kada alkoholna jakost destilata na izlazu iz cijevi kondenzatora padne na 55 % vol. kod destilata od višanja i trešanja ili 45 % vol. kod krušaka, šljiva i jabuka, potrebno je početi skupljati treći tok (patoku) u odvojenu posudu. Navedene alkoholne vrijednosti nisu strogo definirane i razlikuju se od destilerije do destilerije.

Frakcija patoke (krajnji tok)

Posljednja frakcija tj. patoka sakuplja se kada je koncentracija etanola ispod 42 vol. %. U ovoj frakciji se nalaze vodena para i teško hlapljive komponente neugodnog mirisa (viši alkoholi, kiseline i esteri).

Nakon završene destilacije, željena rakija je frakcija srce (srednja frakcija) koju je potrebno „korigirati“ miješanjem s demineraliziranom vodom na konzumnu vrijednost.

Destilacija viljamovke

Dvokratna destilacija se sastoji od prve i druge destilacije. Kod prve destilacije najprije se napuni kotao cca 2/3 volumena prevrelom kominom nakon fermentacije. Cilj prve destilacije je koncentriranje etanola te odvajanje krutih sastojaka. Uz vodu i alkohol, isparavaju i sve ostale hlapljive tvari (različitom dinamikom). Kod viljamovke, tijekom prve destilacije frakcija prvijenca se ne odvaja, kako bi se sačuvalo što više aroma. Proizvod prve destilacije je „meka rakija“. Koliki će biti postotak alkohola u proizvedenoj rakiji ovisi o količini šećera koje je bilo u voću. Druga destilacija započinje punjenjem kotla cca 2/3 volumena destilatom iz prve destilacije te se provodi kao frakcijska destilacija odnosno izdvajaju se frakcije prvijenca, srce i patoke. Frakcija prvijenac se odbaci kada se sakupi 0,5-1,5 % volumena meke rakije. Frakcija srca se počinje destilirati s volumnim udjelom alkohola 55-60 %. Ova frakcija se sakuplja sve dok koncentracija alkohola ne padne ispod 45 %. Nepoželjne frakcije mogu se skupiti i redestilirati posebno pri čemu dobijemo viljamovku lošije kvalitete. Proizvod druge destilacije naziva se „prepečenica“.

Destilacija dunjevače

Bez obzira koji tip aparata ili uređaja se koristi za destilaciju uvijek je obavezno izdvajanje sporednih frakcija. Optimalna koncentracija etanola kod dunjevače je 45 % vol. jer bi niža koncentracija etanola stvorila tupi okus rakije, a pri većoj koncentraciji ne bi došli do izražaja aromatični sastojci rakije.

2.3.4. Dozrijevanje ili starenje

Dozrijevanje ili starenje provodi se u svrhu poboljšavanja senzorskih svojstava i oplemenjivanja destilata kroz nekoliko mjeseci do desetak godina. Sirovi destilat rakije ima oštru, neharmoničnu aromu te je potrebno dozrijevanje i stabilizacija. Što je dozrijevanje duže, to će i rakija biti bolja. Starenje i dozrijevanje destilata se smatra pozitivnim jer dolazi do razgradnje i promjene nepoželjnih sastojaka u destilatu. Dozrijevanje viljamovke se provodi u staklenim bocama cca 60 dana prilikom čega raste koncentracija etil-estera masnih kiselina (proces oksidacije i esterifikacije). Rakija od kruške nikada ne dozrijeva u drvenim bačvama jer njena primarna aroma nije u skladu s komponentima ekstrahiranim iz drveta. Viljamovka mora biti bistra i čista. Arome u rakiji viljamovki su osjetljive na svjetlo, toplinu i kisik. Zbog toga se preporučuje skladištenje u tamnim i zatvorenim spremnicima i pri temperaturi od oko 15 °C. Rakija dunjevača može biti bezbojna ili zlatno-žute boje (odležana u hrastovim bačvama i do nekoliko godina). Ukoliko dođe do замуćenja prilikom svođenja etanola na konzumnu vrijednost (40-45 % vol.) dodatkom demineralizirane vode, čime se smanjuje topljivost viših alkohola, estera, masnih kiselina, eteričnih ulja, itd., potrebna je hladna stabilizacija kroz 24-48 sati pri temperaturama ispod 0 °C nakon čega slijedi filtracija i ambalažiranje.

2.4. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je najprimjenjivija tehnika za odjeljivanje i kvantitativno određivanje hlapljivih spojeva. Sastojci smjese se nakon otapanja prevode u plinovito stanje te se raspodjeljuju između SF i MF. SF je kruti adsorbens (GSC, gas-solid chromatography) ili tekućina (GLC, gas-liquid chromatography) vezana za čvrsti nosač adsorpcijom ili kemijskom vezom, a MF je kemijski inertni plin (carrier gas), plin nositelj čija je funkcija transportirati analit kroz zagrijanu kolonu. Brzinu prolaska analita kroz kolonu određuje omjer njegove raspodjele između plinovite MF i imobilizirane SF.

Faktori koji utječu na djelotvornost odjeljivanja plinskom kromatografijom:

- 1) Hlapljivost analita: hlapljivije komponente gibaju se brže kroz kolonu u odnosu na manje hlapljive komponente
- 2) Polarnost analita i kolone: svi sastojci u smjesi gibaju se sporije kroz polarniju kolonu, najpolarniji sastojak giba se najsporije
- 3) Temperatura kolone: povećanjem temperature povećava se brzina gibanja svih komponenti u uzorku
- 4) Brzina protoka inertnog plina: povećanjem protoka inertnog plina ubrzava se putovanje svih komponenti kroz kolonu
- 5) Duljina kolone: dulje kolone zahtijevaju dulje vrijeme elucije, omogućavaju bolje razdjeljivanje

Princip rada

Organski spojevi se razdvajaju na temelju različite raspodjele između MF i SF. Najprije se rasplinuti uzorak injektira u kromatografsku kolonu, zatim se uzorak giba kroz kolonu nošen plinom nositeljem (MF) te se komponente iz uzorka, nakon izlaska iz kolone, detektiraju pikovima na kromatogramu. Uređaj se sastoji od nekoliko glavnih komponenti: injektora (za unošenje uzorka), kolone, detektora i termostata (sprječava pregrijavanje kolone). Analiza započinje unosom male količine uzorka (uzorak rakije viljamovke ili dunjevače) u injektor u koji se unosi uzorak. Injektor rasplinjuje uzorak i miješa ga s inertnim plinom (MF) na početku kolone koja je postavljena u termostatirani prostor. Na kraju kolone MF s odijeljenim analitom prolazi kroz detektor te se komponente iz uzorka detektiraju pikovima na kromatogramu.

Postupak određivanja

Inertni plin koji se koristi u postupku plinske kromatografije mora biti kemijski inertan. Regulatorima tlaka regulira se brzina protoka MF te se ona može izmjeriti jednostavnim mjeračem protoka s mjehurićem sapunice (vrijeme tokom kojeg se mjehurić pomakne između dviju oznaka u bireti preračuna se u brzinu protoka). Mala količina viljamovke, odnosno dunjevače mikrolitarskom se štrcaljkom unese kroz membranu u zagrijani dio uređaja smješten na vrhu kolone (temperatura mora biti bar 50 °C viša od vrelišta najmanje hlapljivog sastojka čime se osigurava trenutačno isparavanje uzorka). Postoje punjene i kapilarne kolone. Punjene kolone su napunjene sitnozrnatim punilom ili čvrstim nosačem na koji je nanesen tanki sloj stacionirane tekuće faze. Čvrsti nosač u punjenoj koloni nosi tekuću SF koja je nanesa tako da osigura što veću dodirnu površinu s MF te se izrađuje iz posebno obrađene prirodne dijatomejske zemlje. Djelotvornost kolone povećava se sa smanjenjem promjera zrna punila. Kapilarne kolone izrađuju se iz stakla, stijenka staklene cijevi nagrižena je jakim kiselinom kako bi se dobila gruba površina na koju će se SF jače vezati, čelika, aluminijska, bakra i plastike. Smanjenjem unutarnjeg promjera i produljenjem kolone postiže se bolje razdjeljivanje. Za kapilarne kolone potrebno je manje uzoraka, bolje je odjeljivanje te je analiza brža i detektira se veća količina pikova. Kolona je smještena u termostatiranom prostoru kromatografa radi održavanja temperature u granicama nekoliko desetinki stupnja, a u cilju postizanja preciznosti. Pri izotermnom programiranju termostata, temperatura kolone je konstantna tokom cijelog procesa odjeljivanja dok pri programiranom termostatiranju kolone se temperatura povisuje kontinuirano ili skokovito kako napreduje separacija. Detektori su smješteni na kraju kolone, pokazuju brz odaziv na male promjene koncentracije sastojaka tokom njihovog eluiranja iz kolone. Konvertiraju detektirane promjene u električni signal koji se ispisuje kao kromatogram.

Tekuće stacionarne faze u GLC

Tekuća SF vezana je ili adsorbirana na površini kapilarne kolone ili na čvrstom nosaču unutar punjene kolone. Polarnost SF mora odgovarati polarnosti sastojaka uzoraka rakija, te u tom slučaju redosljed elucije ovisi o vrelištu sastojaka. Polarne SF sadrže -CN, -CO i -OH i poliesterske skupine, a polarni spojevi su esteri, ketoni i aldehidi. Nepolarne SF su bazirane na ugljikovodicima i dialkil-siloksanima, a nepolarni spojevi su zasićeni ugljikovodici. Polarniji sastojci smjese se jače vežu za polarnu SF uslijed čega se produljuje njihovo vrijeme zadržavanja na koloni, odnosno brže eluiraju s kolone s nepolarnom SF.

Primjena plinske kromatografije

Plinska kromatografija ima dvostruku funkciju, služi za odjeljivanje sastojaka smjese te za kvalitativnu identifikaciju. Plinska kromatografija, u odnosu na većinu drugih spektroskopskih metoda, prilično je ograničena u smislu kvalitativne analize (koristi se za određivanje nečistoća u organskim spojevima, ona se pojavljuju kao dodatni pikovi), taj nedostatak se nastoji prevladati kombiniranjem s IR, NMR ili MS.

Plinskom kromatografijom razdvojile su se hlapljive komponente rakija od kruške i dunje. Signal se sa detektora prenosi na računalo koji ga prevodi u digitalni oblik i bilježi kao pik na kromatogramu. Vrijeme zadržavanja komponenti pruža kvalitativne podatke i ono će za pojedinu komponentu uvijek biti isto pri istim kromatografskim uvjetima. Površina pika se određuje integriranjem površine ispod pika pomoću računala i ono pruža kvantitativne podatke.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Uzorci rakija

Pri izradi ovog rada korišteno je 15 različitih uzoraka voćnih rakija (Tablica 1). U svim uzorcima određena je koncentracija ukupnih kiselina i alkoholna jakost te je provedena analiza hlapljivih komponenata rakija od dunje i kruške plinskom kromatografijom.

Kemikalije

- destilirana voda
- 0,1 mol/L otopina natrijevog hidroksida (NaOH)
- Fenolftalein ($C_{20}H_{14}O_4$; Mr 318,33)

Tablica 1. Popis analiziranih uzoraka

Oznaka uzorka	Kategorija	Napomena	Alkoholna jakost (% vol.)
V1	Rakija od kruške	viljamovka	40 %
V2	Rakija od kruške	-	42 %
V3	Rakija od kruške	viljamovka	42 %
V4	Rakija od kruške	viljamovka	40 %
V5	Rakija od kruške	viljamovka	37,5 %
V6	Rakija od kruške	viljamovka	40,8 %
V7	Rakija od kruške	-	40 %
V8	Rakija od kruške	viljamovka	47 %
V9	Rakija od kruške	viljamovka	40 %
D1	Rakija od dunje	-	43 %
D2	Rakija od dunje	-	40 %
D3	Rakija od dunje	-	42 %
D4	Rakija od dunje	-	40 %
D5	Rakija od dunje	Obojena, odležana	40 %
D6	Rakija od dunje	Obojena, odležana	40 %

3.2. Metode rada

3.2.1. Određivanje ukupnih kiselina

Princip metode

Princip metode za određivanje ukupnih kiselina temelji se na titraciji alkoholnih pića s 0,1 mol/L otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) uz fenolftalein kao indikator. Metoda se temelji na neutralizaciji svih slobodnih organskih i anorganskih kiselina u uzorku te se primjenjuje za određivanje ukupnih kiselina kod svih vrsta alkoholnih pića.

Postupak određivanja

U Erlenmayerovu tikvicu doda se 50 mL uzorka voćne rakije (osim u slučaju uzorka D6 kada se doda 20 mL uzorka rakije dunje) te 4 kapi indikatora fenolftaleina. Uzorak se titrira 0,1 M otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) do promjene boje iz bezbojnog u ružičasto odnosno do točke ekvivalencije. Kod intenzivno obojenih uzoraka dolazi do promjene boje iz smeđe-zlatne do narančaste boje. Na osnovu lužine za titraciju, izrazi se količina ukupne kiseline kao mg octene kiseline po L pića te se računa po formuli:

$$\text{ukupne kiseline} = f * 6 * V(\text{NaOH utrošeno na titraciju})\text{mL} * \frac{1000}{50 \text{ mL}}$$

gdje je: f = faktor razrjeđenja (u našem slučaju iznosi 1)

3.2.2. Analiza hlapljivih komponenata rakija plinskom kromatografijom

Princip metode

Hlapljive komponente u rakijama određivane su pomoću plinskog kromatografa Perkin Elmer Autosystems XL GC opremljenog s plameno-ionizacijskim detektorom (FID) Perkin-Elmer, SAD i sustavom za uzimanje uzoraka Perkin Elmer Headspace Sampler 40XL, SAD.

Priprema uzoraka

U HSS vialu otpipetira se 10 mL razrijeđenog uzorka za analizu (4 mL originalnog uzorka rakije otpipetirano je u odmjernu tikvicu od 50 ml te je dodano 500 µL internog standarda (1-butanol, 100 x razrijeđen). Viale su zatvorene čepovima sa silikonskom septom te stavljene u autosampler. Uzorak se zagrijava na 80 °C tijekom 20 min kako bi se postiglo isparavanje hlapivih spojeva, koje se potom prebacuju u injektor plinskog kromatografa gdje se provodi analiza. Vrijeme injektiranja iznosilo je 0,05 min, a temperatura igle i „transfer line-a“ bile je 100°C odnosno 110 °C. Kao mobilna faza korišten je helij pod tlakom od 25 psi (172369 Pa).

Kromatografska analiza provedena je na kapilarnoj koloni ZB-5MS (Zebron, Phenomenex) duljine 60 m, promjera 0,25 mm s debljinom stacionarne faze 0,50 μm prema temperaturnom programu: 5 min na 35°C, 2 min na 60°C te 7 min na 180°C. Brzina zagrijavanja između navedenih temperatura iznosila je 10°C/min. Za detekciju je korišten FID (Flame Ionization Detector) detektor čija je temperatura iznosila 250°C.

Identifikacija i kvantifikacija spojeva

Identifikacija i kvantifikacija pojedinačnih ispitivanih spojeva provedena je usporedbom vremena zadržavanja razdvojenih spojeva (R_t) (Tablica 2) s vremenom zadržavanja standarda. Kvantifikacija hlapljivih spojeva provedena je računalnom analizom podataka dobivenih nakon kromatografske analize pomoću metode internog standarda. Kvantitativne vrijednosti pojedinačnih ispitivanih hlapljivih spojeva izračunate su iz jednadžbi baždarnih pravaca pripadajućih standarda.

Tablica 2. Retencijska vremena (R_t) određivanih hlapljivih spojeva i internog standarda

	Spoj	R_t/min
1	metanol	4,14
2	2-metil-1-propanol	8,23
3	3-metil-1-butanol	12,26
4	n-propanol	6,37
5	etil-oktanoat	24,25
6	2-butanol	7,46
7	2-metil-1-butanol	12,43
8	1-butanol (IS)	9,51
9	etil-butirat	14,49
10	etil-acetat	7,71
11	izoamil-acetat	16,80
12	etil-heksanoat	19,95
13	etil-oktanoat	24,24

4. REZULTATI I RASPRAVA

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 kemijske analize uzoraka voćnih rakija kruške i dunje, rezultati su obrađeni pomoću programa Excel te prikazani pomoću tablica.

Pomoću plinske kromatografije odredio se udio metanola, 1-propanola, 2-butanola, 2-metil-1-propanola, 3-metil-1-butanola, 2-metil-1-butanola, etil-acetata, etil-butirata, izoamil-acetata, etil-heksanoata te etil-oktanoata koji se nalaze u analiziranim uzorcima. Identifikacija pojedinih komponenti je izvršena na temelju njihova vremena zadržavanja. Nakon što je određena površina pika, izračunaju se koncentracije za odgovarajuće spojeve i uzorke te se dobiveni rezultati preračunaju u g/hL a.a. uzevši u obzir alkoholnu jakost (%) svakog pojedinog uzorka. Nakon provedene analize uzoraka voćnih rakija, rezultati su obrađeni pomoću programa Excel te su prikazani pomoću tablica.

4.1. Etanol

Etanol je bezbojna neutralna tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Pine, 1994). Kvasci sintetiziraju etanol iz šećera prilikom alkoholne fermentacije. 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 pri 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 1) kako svi uzorci rakija zadovoljavaju propisanu vrijednost alkoholne jakosti.

4.2. Kiseline

U jakim alkoholnim pićima, najzastupljenija je octena kiselina koja u većini slučajeva čini više od 90 % ukupne kiselosti. Ima karakterističan kiseli okus i jak miris. Povišen udio octene kiseline pokazatelj je mikrobiološkog kvarenja i može izrazito negativno utjecati na aromu alkoholnog pića, a doprinosi i nastajanju povišenih i neželjenih udjela etil acetata. Koncentracije ukupnih kiselina u analiziranim uzorcima izrazito variraju kao što se navodi i u radu Nykänen i Suomalainen (1983). U Tablici 3 su prikazani rezultati određivanja ukupnih kiselina analiziranih uzoraka opisnom metodom.

Tablica 3. Koncentracija ukupnih kiselina analiziranih uzoraka

viljamovka	mL NaOH	mL NaOH	mg octene kis./L pića	mg octene kis./L pića	sr.vrijednost (mg octene kis./L pića)
	1. titracija	2. titracija	1. titracija	2. titracija	
V1	3,2	3,2	384	384	384
V2	5,2	5,15	624	618	621
V3	1,8	1,75	216	210	213
V4	1,9	1,9	228	228	228
V5	4,65	4,65	558	558	558
V6	2,55	2,55	306	306	306
V7	13,5	13,5	1620	1620	1620
V8	7,5	7,5	900	900	900
V9	1,1	1,1	132	132	132
dunja	mL NaOH	mL NaOH	mg octene kis./L pića	mg octene kis./L pića	sr.vrijednost (mg octene kis./L pića)
	1.titracija	2.titracija	1.titracija	2.titracija	
D1	4,9	5	588	600	594
D2	0,65	0,65	78	78	78
D3	0,4	0,4	48	48	48
D4	2,65	2,65	318	318	318
D5	1,5	1,5	180	180	180
D6	0,65	0,65	195	195	195

4.3. Metanol

Metanol je neutralna, bezbojna i zapaljiva tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Cortés i sur., 2011). Metanol nastaje enzimskom razgradnjom pektina i nema značajan utjecaj na aromu destilata. Općenito, koncentracija metanola u rakiji je povezana s količinom pektina prisutnom u voću koje se koristilo za proizvodnju alkoholnog pića te je pogodna za dokazivanje autentičnosti jakih alkoholnih pića od voća (Lukić, 2008). Zbog toksičnosti metanola, propisana

je maksimalna dozvoljena koncentracija metanola, koja prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (MPRRR, 2009b) i Uredbi Europske Unije br. 110/2008 (Europski parlament i Vijeće EU, 2008) iznosi 1000 grama po hektolitru preračunato na 100 % vol. alkohola. Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (Tablica 4), 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., a za rakiju od kruške viljamovke do 1350 g/hL a.a.. Iz rezultata dobivenih plinskom kromatografijom (Tablica 5) je vidljivo kako svi analizirani uzorci sadrže metanol u dopuštenoj koncentraciji. Koncentracija metanola kod uzoraka rakije od dunje također je u skladu s Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09) te je u skladu s koncentracijom koju navode Agalarov i sur. (2017).

Tablica 4. Dopuštene koncentracije metanola u voćnim rakijama prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09)

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

Tablica 5. Rezultati koncentracije metanola u analiziranim uzorcima voćnih rakija dobiveni plinskom kromatografijom

Oznaka uzorka	Metanol (g/hL a.a.)	Oznaka uzorka	Metanol (g/hL a.a.)
V1	1117,39	D1	508,59
V2	870,08	D2	302,17
V3	788,13	D3	382,68
V4	1271,38	D4	428,99
V5	1240,19	D5	356,52
V6	777,72	D6	392,75
V7	927,17		
V8	812,21		
V9	804,89		

4.4. Viši alkoholi i esteri

Viši alkoholi

Vrlo važnu skupinu alkohola koji doprinose aromi rakije čine viši alkoholi. To su alkoholi s više od dva ugljikova atoma. Koncentracija tih alkohola u destilatima ovisi o sorti voća, temperaturi i vremenu trajanja fermentacije te o primijenjenoj destilacijskoj tehnici. Neki od predstavnika viših alkohola u rakiji su 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol čiji su podaci o koncentraciji u analiziranim uzorcima dati u Tablici 6 i Tablici 8.

Koncentracija 1-propanola i 2-butanola u uzorcima rakija od kruška je bila niža u ispitivanim uzorcima u ovom radu nego u radu Rusu Coldea i sur. (2011). Koncentracija 1-propanola iznosila je 26,70 g/hL a.a. do 86,86 g/hL a.a., dok je koncentracija 2-butanola iznosila 1,57 g/hL a.a. do 273,82 g/hL a.a. pri čemu možemo zaključiti da rakija od kruške označena oznakom V7 odstupa od dobivenih vrijednosti ostalih uzoraka rakija od kruške. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podatci o koncentraciji preostalih viših alkohola prisutnih u uzorcima rakija od kruške.

Koncentracija 1-propanola i 2-butanola u uzorcima rakija od dunje je bila viša u ispitivanim uzorcima u ovom radu nego u radu Rufa Agalarov i sur. (2017). Koncentracija 1-propanola iznosila je 26,34 g/hL a.a. do 69,01 g/hL a.a., dok je koncentracija 2-butanola iznosila 2,63 g/hL a.a. do 180,69 g/hL a.a. pri čemu možemo zaključiti da rakija od dunje označena oznakom D1 odstupa od dobivenih vrijednosti ostalih uzoraka rakija od dunje. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podatci o koncentraciji preostalih viših alkohola prisutnih u uzorcima rakija od dunje.

Esteri

Esteri nastaju u procesu alkoholne fermentacije, a povezuju se sa ugodnom voćnom i cvjetnom aromom. Većina estera ima nisku točku vrelišta pa je potrebno kontrolirati postupak destilacije kako bi se zadržali u poželjnim koncentracijama. Za alkoholna pića su najvažniji acetatni esteri, tj. esteri različitih alkohola i octene kiseline. Najzastupljeniji ester iz ove skupine u analiziranim uzorcima je etil-acetat kao što je vidljivo iz Tablice 7 i Tablice 9. Niži udjeli etil-acetata doprinose aromi destilata voćnim mirisom, dok su visoke koncentracije pokazatelj produljenog skladištenja sirovog materijala i vjerojatnog mikrobiološkog kvarenja bakterijama octene kiseline i mogu uzrokovati miris ljepila. Omjer ukupnih estera i etil acetata se koristi kao indikator kvalitete JAP. Što je omjer veći, gotovi proizvod je kvalitetniji (Banović, 2016; Lukić, 2008; Spaho, 2017). Od ostalih acetatnih estera u alkoholnim pićima najzastupljeniji su esteri octene kiseline i viših alkohola (izoamil-acetat, izobutil-acetat, heksil-acetat, 2-feniletal-acetat) koji uglavnom imaju cvjetnu i voćnu aromu. Osim acetatnih estera poželjni su i etilni esteri masnih kiselina srednjeg lanca koji nastaju tijekom fermentacije sirovog materijala i nositelji su voćne i cvjetne arome.

Koncentracija etil-acetata u uzorcima rakija od kruške iznosila je od 41,42 g/hL a.a. do 379,66 g/hL a.a. što je u skladu kako navodi Rusu Coldea i sur. (2011) u čijem su radu ispitivana 4 uzorka rakije od kruške. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podatci o koncentraciji preostalih estera prisutnih u uzorcima rakija od kruške.

Koncentracija etil-acetata u uzorcima rakija od dunje je bila niža u ispitivanim uzorcima u ovom radu nego u radu Rufa Agalarov i sur. (2017). Koncentracija etil-acetata iznosila je od 52,09 g/hL a.a. do 232,33 g/hL a.a., pri čemu rakija od dunje označena oznakom D1 odstupa od dobivenih vrijednosti te koncentracija etil-acetata iznosi 650,31 g/hL a.a.. Koncentracija etil-butirata u uzorcima rakija od dunje je bila viša u ispitivanim uzorcima u ovom radu nego u radu Rufa Agalarov i sur. (2017), pri čemu je iznosila od 0,20 g/hL a.a. do 0,55 g/hL a.a. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podatci o koncentraciji preostalih estera prisutnih u uzorcima rakija od dunje.

Tablica 6. Udio viših alkohola u uzorcima kruškovače (g/hL a.a.)

oznaka uzorka	1-propanol	2-butanol	2-metil-1-propanol	3-metil-1-butanol	2-metil-1-butanol
V1	43,14	1,57	93,95	214,90	59,81
V2	51,31	122,92	55,52	101,42	36,15
V3	37,02	1,50	50,96	74,87	20,34
V4	37,26	1,58	105,35	93,34	25,50
V5	27,87	1,68	86,08	143,56	41,49
V6	61,82	1,58	45,82	117,75	28,74
V7	86,86	273,82	27,64	27,93	9,29
V8	26,70	4,47	41,13	84,19	26,08
V9	28,61	1,58	48,88	119,21	29,62

Tablica 7. Udio estera u uzorcima kruškovače (g/hL a.a.)

oznaka uzorka	etil-acetat	etil-butirat	isoamil-acetat	etil-heksanoat	etil-oktanoat
V1	64,20	0,07	0,27	1,94	0,83
V2	299,09	*	0,46	1,44	*
V3	75,40	0,06	0,25	1,42	*
V4	101,26	0,07	0,27	1,63	*
V5	84,68	0,07	0,21	1,80	*
V6	41,42	0,06	1,00	1,73	*
V7	379,66	0,09	0,23	1,92	*
V8	323,18	0,09	0,46	1,44	*
V9	57,78	*	0,35	1,37	*

*ispod granica detekcije

Tablica 8. Udio alkohola u uzorcima dunjevače (g/hL a.a.)

Oznaka uzorka	1-propanol	2-butanol	2-metil-1-propanol	3-metil-1-butanol	2-metil-1-butanol
D1	38,06	180,69	67,54	134,86	55,49
D2	30,45	6,75	105,51	372,61	93,42
D3	38,98	2,63	80,90	142,34	47,89
D4	69,01	46,65	77,77	225,69	54,76
D5	26,34	10,01	59,74	181,62	44,84
D6	35,06	4,69	88,86	242,04	67,39

Tablica 9. Udio estera u uzorcima dunjevače (g/hL a.a.)

Oznaka uzorka	etil-acetat	etil-butirat	isoamil-acetat	etil-heksanoat	etil-oktanoat
D1	650,31	0,55	1,23	1,84	0,58
D2	46,19	0,20	0,20	1,91	0,55
D3	232,33	0,23	0,49	1,38	2,31
D4	126,57	0,42	0,67	2,33	2,11
D5	52,09	0,21	0,29	2,20	2,18
D6	139,01	0,20	0,46	1,98	1,06

5. ZAKLJUČAK

1. Koncentracije etanola u analiziranim voćnim rakijama odgovaraju vrijednostima propisanim Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09), za kruškovače kreću se u rasponu od 37,5 % do 47 %, dok se za dunjevače kreću u rasponu od 40 % do 43 %.
2. Koncentracije metanola u analiziranim voćnim rakijama odgovaraju vrijednostima propisanim Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09), za viljamovke kreću se u rasponu od 777,72 g/hL a.a. do 1271,38 g/hL a.a., dok se za dunjevače kreću u rasponu od 302,17 g/hL a.a. do 508,59 g/hL a.a.
3. Koncentracije etil-acetata i viših alkohola, propan-1-ola, 2-metilpropan-1-ola i 3-metilbutan-1-ola nisu regulirane zakonom niti su u literaturi pronađene definirane granice vrijednosti, ali su uglavnom u skladu s rezultatima drugih autora.

6. LITERATURA

1. Agalarov, R., Ragimov, R., Gasanov, R. (2017) Characterisation Of Traditional Fruit Brandy Produced In Azerbaijan, *Advances in Biology & Earth Sciences*, **2**: 263 – 270.
2. Anonymous 1, <https://www.agroportal.hr/vocarstvo/27498> Pristupljeno 09.03.2020.
3. Anonymous 2, <https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/dunja-5/> Pristupljeno 11.03.2020.
4. Anonymous 3, <https://www.eurometal-mio.com/kategorija-proizvoda/mlinovi-cekicari-i-krunjaci/> Pristupljeno 11.03.2020.
5. Banović, N: Kvaliteta rakije loze proizvedene pri različitim uvjetima fermentacije od sorte grožđa Izabela. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
6. Cortés, S. Rodríguez, R., Salgado, J.M., Domínguez, J.M. (2011) Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds. *Food Control*, **22(5)**: 673-680.
7. Europski parlament i Vijeće Europske unije: Ispravak Uredbe (EZ) br. 110/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 15. siječnja 2008. o definiciji, opisivanju, prezentiranju, označavanju i zaštiti zemljopisnih oznaka jakih alkoholnih pića i stavljanju izvan snage Uredbe Vijeća (EEZ) br. 1576/89. Službeni list Europske unije 62:171-209, 2008.
8. Grba, S., Stehlik-Tomas, V. (2010) Proizvodnja jakih alkoholnih pića, Plejada d.o.o., Zagreb, str. 229-264.
9. Lukić, I: Karakterizacija sortnih rakija komovica na osnovi sastava hlapivih spojeva arome. Doktorski rad, Prehrambeno-tehnoški fakultet Osijek, Osijek, 2008.
10. MPRRR, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o jakim alkoholnim pićima. Narodne novine 61/09, 2009b.
11. 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 NIKPRESS, Beograd
12. Nykänen, L., Suomalainen, H. (1983) Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages, ed. by Nykänen L., Kluwer Academic Publishers, Holland
13. Pieper, J. Bruchmann, E.E., Kolb, E. (1993): Technologie der Obstbrennerei, Ulmer, Stuttgart.
14. Pine, S. (1994) Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb

15. Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima NN 172/2004 (8.12.2004.), NN 06/2009, NN 61/2009
16. Rusu Coldea, T.E., Socaciu C., Pârv, M., Vodnar, D. (2011) Gas-Chromatographic Analysis of Major Volatile Compounds Found in Traditional Fruit Brandies from Transylvania, *Not Bot Horti Agrobo* **39**: 109-116.
17. Spaho, N. (2017) Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. U: Distillation-Innovative Applications and Modeling. Mendes, M.F., ur., InTech, str. 129-152.