

Određivanje udjela metanola u voćnim rakijama od šljive, jabuke i kruške

Despot, Ana Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:159:698803>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Ana Marija Despot

0058210642

**ODREĐIVANJE UDJELA METANOLA U VOĆNIM RAKIJAMA OD ŠLJIVE,
JABUKE I KRUŠKE**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Proizvodnja jakih alkoholnih pića

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Mrvčić

Zagreb, 2021.

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

ODREĐIVANJE UDJELA METANOLA U VOĆNIM RAKIJAMA OD ŠLJIVE, JABUKE I KRUŠKE

Ana Marija Despot, 0058210642

Sažetak: Voćne rakije su jaka alkoholna pića dobivena alkoholnom fermentacijom šećera iz voća. Karakteristika voćnih rakija je aroma koja potječe od upotrijebljene sirovine. Sirovini za destilaciju ne smiju se dodavati etilni alkohol poljoprivrednog podrijetla, tvari arome i šećer. Nakon pravilno provedenog proizvodnog procesa, dobiva se proizvod specifičnih karakteristika. Cilj ovog rada bio je odrediti udio metanola u voćnim rakijama od šljive, kruške i jabuke. Od dvadeset i tri analiziranih uzoraka voćnih rakija, u jednom uzorku (Š7 – rakija od šljiva) koncentracija metanola bila je viša od maksimalno dopuštene koncentracije propisane Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009).

Ključne riječi: voćne rakije, udio metanola, jabuka, kruška, šljiva

Rad sadrži: 26 stranica, 6 tablica, 13 slika, 16 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Mrvčić

Datum obrane:

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Universtiy undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering

Laboratory for Fermentation and Yeast Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

DETERMINATION OF METHANOL CONTENT IN PLUM, APPLE AND PEAR BRANDIES

Ana Marija Despot, 0058210642

Abstract: Fruit brandies are spirits produced by fruit sugar fermentation. The characteristic of fruit brandies is the aroma that originates from the raw material used. Ethyl alcohol of agricultural origin, flavorings and sugar may not be added to the raw material intended for distillation. At the end of the properly performed production process, a product with specified characteristics is obtained. The aim of this study was to determine the methanol content in apple, pear and plum brandies. The methanol concentration in one sample was higher than the maximum concentration allowed in the rules and regulations for spirits.

Key words: fruit brandies, methanol content, apple, pear, plum

Thesis contains: 26 pages, 6 tables, 13 figures, 16 references

Original in: Croatian

Mentor: Jasna Mrvčić, Full Professor

Defence date:

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Jaka alkoholna pića.....	2
2.2. Klasifikacija jakih alkoholnih pića.....	2
2.3. Voćne rakije.....	3
2.4. Proces proizvodnje voćne rakije.....	4
2.4.1. Priprema sirovine.....	4
2.4.2. Alkoholna fermentacija.....	5
2.4.3. Destilacija.....	6
<i>Princip destilacije.....</i>	<i>6</i>
<i>Dvostruka destilacija u alambik kotlu.....</i>	<i>8</i>
2.5. UV-VIS spektrofotometrija.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. Materijali.....	12
3.1.1. Uzorci rakija.....	12
3.1.2. Kemikalije.....	15
3.1.3. Otopine.....	15
3.2. Metode rada.....	15
3.2.1. Određivanje metanola.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	18
4.1. Metanol.....	18
5. ZAKLJUČAK.....	24
6. LITERATURA.....	25

1. UVOD

Proizvodnja jakih alkoholnih pića destilacijom započela je u 11. stoljeću kada je pronađena mogućnost kondenzacije lakše hlapivih spojeva hlađenjem (Grba i Stehlik-Tomas, 2010). U kategoriju jakih alkoholnih pića ubrajaju se pića koja sadrže minimalno 15 % vol. alkohola. S obzirom na raznolikost i brojnost, alkoholna pića se, ovisno o autoru, svrstavaju u mnogobrojne skupine. Najjednostavnija podjela jakih alkoholnih pića je ona na destilirana pića te na likere i miješana jaka alkoholna pića. Destilirana pića sadrže 30-45 % vol. i u ovu skupinu ubrajaju se voćne, žitne i šećerne rakije te rakije od grožđa. Likeri i miješana jaka alkoholna pića sadrže minimalno 15 % vol. alkohola i 100 grama šećera po litri proizvoda.

Konzumacija alkoholnih pića sastavni je dio hrvatske kulture i vezana je uz razne prigode. Pritom su voćne rakije vrlo cijenjene, a odlikuju se specifičnim mirisom i bogatim okusom koji potječu iz sirovina korištenih za proizvodnju. Slijedeće faze karakteristične su za proizvodnju voćnih rakija: priprema sirovine (otkoštičavanje, muljanje, gnječenje), odabir i priprema kvasca, fermentacija, destilacija, dorada i zrenje proizvoda. Naizgled jednostavan proizvodni proces mora se provoditi pažljivo kako bi se dobio proizvod vrhunske kvalitete. Odgovarajuća alkoholna jakost i kvaliteta konačnog proizvoda osigurava se provođenjem procesa dvostruke destilacije kojom se uklanjaju nepoželjne komponente. Međutim, tradicionalna proizvodnja često podrazumijeva korištenje nekvalitetnog, prezrelog i pljesnivog voća te provođenje procesa jednostruke destilacije. Ovakvim proizvodnim procesom dobiva se voćna rakija slabije kvalitete koja može sadržavati nepoželjne komponente u koncentracijama višim od dopuštene, kao što je metanol. Metanol je jednostavan alkohol koji nije produkt alkoholne fermentacije već je sastavni dio voća. Produkt je djelovanja enzima pektinaza.

U ovom radu opisan je postupak proizvodnje voćnih rakija te postupak i rezultati određivanja udjela metanola u dvadeset i tri uzorka voćnih rakija. Uzorci voćnih rakija podijeljeni su u 3 skupine prema voću od kojih su proizvedeni na rakije od jabuke, rakije od šljiva te rakije od krušaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jaka alkoholna pića

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009), jaka alkoholna pića su pića koja sadrže minimalno 15 % vol. alkohola, a dobivaju se: direktno destilacijom prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla koja sadrže šećer ili su prethodno ošćerena sa ili bez dodavanja aroma; i/ili maceriranjem aromatskog bilja i plodova i/ili dodavanjem šećera, aroma i drugih sladila etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla. Jaka alkoholna pića dobivaju se i miješanjem jakog alkoholnog pića s: jednim ili više jakih alkoholnih pića; etilnim alkoholom poljoprivrednog podrijetla, destilatom poljoprivrednog podrijetla; jednim ili više alkoholnih pića; jednim ili više pića.

Etilni alkohol poljoprivrednog podrijetla je rafinirani alkohol dobiven destilacijom i rektifikacijom prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla čija alkoholna jakost iznosi minimalno 96 % vol. Ne smije se osjetiti drugačiji okus i miris od onoga koji potječe od upotrijebljenih sirovina te ne smije sadržavati furfural. Za proizvodnju jakih alkoholnih pića ne smije se koristiti alkohol koji nije poljoprivrednog podrijetla (NN 61/2009).

2.2. Klasifikacija jakih alkoholnih pića

Jaka alkoholna pića proizvode se alkoholnom fermentacijom. Alkoholnu fermentaciju čine biokemijske reakcije u kojima se šećer prevodi do etanola i ugljikovog dioksida. Izvori šećera su voće i škrobne sirovine u kojima se škrob hidrolizom prevodi do fermentabilnih šećera. Ovisno o vrsti sirovine i načinu proizvodnje, jaka alkoholna pića podijeljena su u 3 skupine: prirodna jaka alkoholna pića, umjetna jaka alkoholna pića i aromatizirana vina (Grba i Stehlik-Tomas, 2010).

Prirodna jaka alkoholna pića proizvode se destilacijom prevrele voćne, žitne ili šećerne komine bez ikakvih dodataka, odnosno u tako proizvedena pića ne smiju se naknadno dodavati: umjetne arome i boje, šećeri i druga sladila, etilni alkohol poljoprivrednog podrijetla te biljni proizvodi koji su ekstrahirani etilnim alkoholom poljoprivrednog podrijetla. Karakteristika prirodnih jakih alkoholnih pića upravo je primarna aroma koja potječe od upotrijebljene sirovine. Ovisno o vrsti upotrijebljene sirovine, prirodna jaka alkoholna pića dijele se u 3 skupine: voćne rakije (šljivovica, jabukovača, kruškovača), šećerne rakije (rum) i žitne rakije (viski, gin, vodka).

U skupinu umjetnih jakih alkoholnih pića spadaju alkoholna pića koja se proizvode maceracijom biljnih plodova, cvjetova i/ili listova u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla ili destilacijom macerata. Maceracija predstavlja postupak potapanja krutih tvari u tekućinu kako bi se ekstrahirale tvari arome, boje i okusa. S obzirom da se maceracija vrši u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla, takva pića ne sadržavaju aldehide ni patočna ulja. Tako dobivena pića sadrže sve karakteristike sirovina iz kojih su proizvedena i ne smiju sadržavati štetne tvari. Primjer umjetnog jakog alkoholnog pića je Himbeergeist – destilat macerata maline koji se proizvodi u Švicarskoj.

Aromatizirana vina proizvode se dodatkom prirodnih aroma, prirodnih aromatskih pripravaka te aromatičnih biljaka i njihovih plodova. U aromatiziranom vinu odnos osnovnog vina i dodataka treba iznositi najmanje 75 % : 25 % u korist osnovnog vina (Pravilnik o proizvodnji vina, 2005).

2.3. Voćne rakije

Voćne rakije proizvode se destilacijom prefermentirane voćne komine. Voće koje se koristi za proizvodnju voćnih rakija bere se u fazi tehnološke zrelosti jer je tada sortna aroma najizraženija, a odnos kiselina i šećera je optimalan. Prezrelo, oštećeno i pljesnivo voće nepoželjno je za proizvodnju jer sadrži manju količinu šećera te nepoželjnu aromu (Banić, 2006). Za proizvodnju kvalitetne voćne rakije koristi se samo zrelo i neoštećeno voće koje sadrži dovoljnu količinu šećera koje kvasac može fermentirati - fermentabilni šećer. Voće koje se koristi za proizvodnju rakija dijeli se u nekoliko kategorija (Tablica 1). Najvažniju karakteristiku voćnih rakija predstavlja primarna aroma, odnosno aroma koja potječe od same sirovine. Tvari arome čine 0,5 % – 1,5 % u ukupnom sastavu, a čine ih spojevi: aldehidi, ketoni, esteri, laktoni, karboksilne kiseline, alkoholi, eterična ulja, terpeni te spojevi slični voskovima i smolama (Mrvčić, 2021).

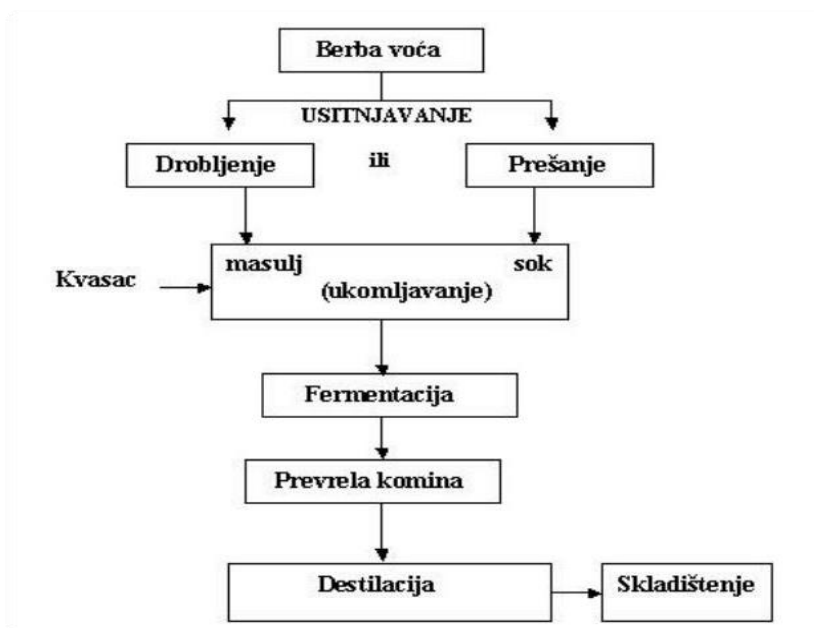
Tablica 1. Voće za proizvodnju voćnih rakija

Vrsta voća za proizvodnju voćnih rakija	Sirovine
Jezgričavo voće	Jabuka, kruška, dunja
Koštunjičavo voće	Marelica, trešnja, šljiva
Jagodasto voće	Jagoda, malina, kupina, borovica
Južno voće	Smokva, rogač, naranča, kivi

Konačan proizvod mora sadržavati minimalno 37,5 % vol. te se ne smije aromatizirati. Rakija od voća treba sadržavati minimalno 200 grama po hektolitr hlapivih tvari preračunato na 100 % vol. alkohola i u slučaju rakija dobivenih iz koštunjičavog voća ne smije sadržavati više od 7 grama po hektolitr cijanovodične kiseline preračunato na 100 % vol. alkohola (NN 61/2009).

2.4. Proces proizvodnje voćne rakije

Karakteristični koraci koji se primjenjuju u proizvodnji različitih vrsta voćnih rakija su sljedeći: berba i priprema sirovine, priprema kvasca, alkoholna fermentacija, destilacija te dozrijevanje i starenje destilata. Blok shema proizvodnje voćnih rakija prikazana je na Slici 1.



Slika 1. Blok shema proizvodnje voćnih rakija
(Grba i Stehlik-Tomas, 2010)

2.4.1. Priprema sirovine

Berba plodova odvija se u fazi tehnološke zrelosti, uz izuzetak kruške sorte Williams koja se bere u fazi fiziološke zrelosti te se skladišti do faze tehnološke zrelosti. Plodovi se mogu brati ručno ili strojno. Ručno branje karakteristično je za manje proizvođače, dok je strojno branje karakteristično za industrijske pogone i veća gospodarstva. Nakon berbe, plodovi se usitnjavaju u mlinovima za voće i muljaju na muljačama.

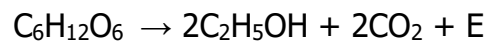
Pri branju plodova krušaka i jabuka potrebno je ukloniti peteljke. Peteljke sadržavaju nepoželjne spojeve koji tijekom destilacije prelaze u destilat dajući mu neugodnu aromu. U vrionik se ne stavljaju cijeli plodovi voća jer bi se voćni sok sporije otpuštao, pretvorba svog šećera u alkohol tijekom vrenja bila bi onemogućena, a alkoholna fermentacija odvijala bi se vrlo sporo. Usitnjavanje i muljanje plodova provodi se kako bi: prinos alkohola nakon provedene alkoholne fermentacije bio veći, udio kiselina bio manji i proces alkoholne fermentacije trajao kraće (Banić, 2006).

Prilikom proizvodnje šljivovice, u masulju se ne smije nalaziti više od 5 % izdrobljenih koštica. Jezgre koštica voća sadrže glikozid amigdalinalin čijom razgradnjom nastaje cijanovodik. Cijanovodična kiselina u koncentracijama većim od dopuštene šljivovici daje gorak okus i miris po košticama te predstavlja zdravstveni rizik za konzumaciju. Cijanovodična kiselina u koncentraciji većoj od 100 mg po litri 100 %-tnog alkohola može imati smrtonosni učinak na ljudski organizam.

Najčešće sorte koje se koriste za proizvodnju rakija od šljiva su: Bistrica, Čačanska rana, Čačanska rodna i Stanely. Za proizvodnju rakija od jabuka koriste se sorte: Budimka, Kolačarka, Tetovka, Idared, Zlatni delišes. Sorte koje se uzgajaju za proizvodnju rakija od krušaka su: Karamanka, Ječmenka, Takuša, Williams (Lučić, 1987).

2.4.2. Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija složen je biokemijski proces tijekom kojeg se šećeri prevode u etilni alkohol i ugljikov dioksid pomoću mikroorganizama (najčešće kvasca). Procesom glikolize kroz 10 međusobno povezanih enzimskih reakcija glukoza se prevodi u dvije molekule piruvata. U anaerobnim uvjetima, molekula piruvata dekarboksilira u acetaldehid pomoću enzima piruvat-dekarboksilaze. U sljedećem koraku dolazi do redukcije acetaldehida u etanol. Reakciju redukcije acetaldehida u etanol katalizira enzim alkohol dehidrogenaza. Pojednostavljeno, alkoholna fermentacija prikazuje se sljedećom jednačinom:



Uz etanol i ugljikov dioksid, tijekom alkoholne fermentacije nastaju i nusprodukti metabolizma kvasca: glicerol, acetaldehid, diacetil, octena kiselina, esteri, viši alkoholi. Glicerol je slatkasta, viskozna tekućina poželjna u voćnim kominama i vinu. Kvasac na stvaranje glicerola troši oko 2,5 % ukupnog šećera. Acetaldehid, diacetil i patočna ulja nepoželjni su produkti vrenja jer pridonose neugodnom mirisu i nepoželjnoj aromi destilata.

Ukoliko se vrenje ne provodi ispravno, njihova koncentracija u voćnoj komini raste što može uzrokovati inhibiciju kvasca. Acetaldehid je poželjan u niskim koncentracijama zbog stvaranja acetala koji pridonose cvjetnoj noti pića (Banić, 2006). Patočna ulja nastaju tijekom burne fermentacije pri višim temperaturama. Esteri nastaju tijekom alkoholnog vrenja i poželjne su komponente jer destilatu daju ugodnu aromu i okus.

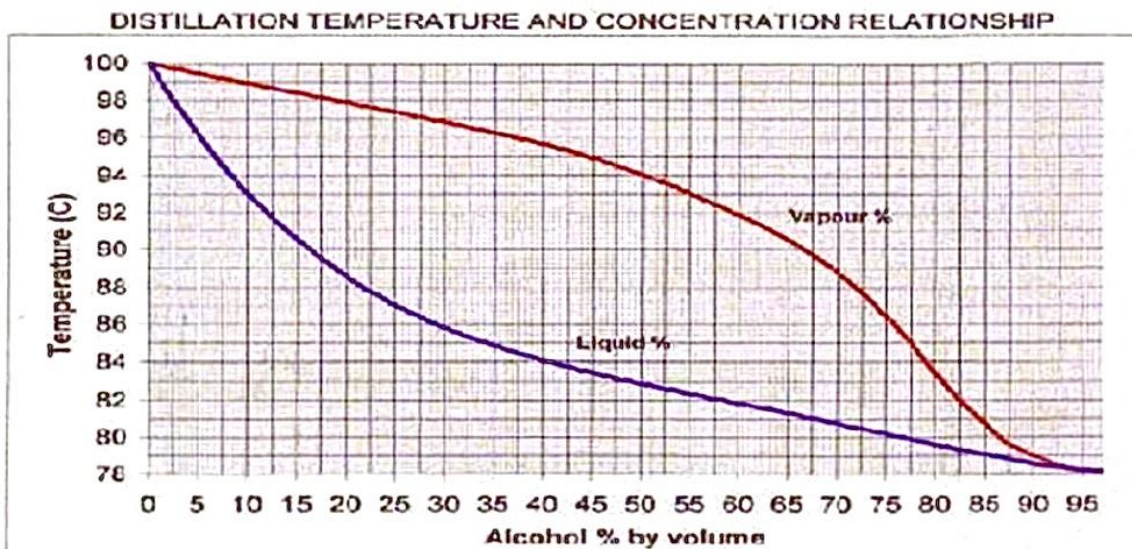
Vrijeme trajanja alkoholne fermentacije ovisi o količini šećera prisutnoj u plodovima voća, temperaturi na kojoj se fermentacija provodi te količini prisutnog kvasca. Fermentacija jabučne i komine od krušaka pri temperaturi 15-20°C traje između 2-3 tjedna, dok fermentacija komine od šljiva pri istoj temperaturi traje oko 4 tjedna. Fermentacija završava kada je koncentracija šećera u voćnoj komini manja od 0,3 % (Grba i Stehlik-Tomas, 2010). Poželjno je da se fermentacija voćne komine provodi duže vrijeme pri nižim temperaturama (10-15°C) kako bi se spriječio razvitak nepoželjnih nusprodukata metabolizma kvasca.

Kvasci su jednostanični mikroorganizmi veličine 5-10 µm i pripadaju carstvu gljiva. Ovisno o primijenjenoj vrsti kvasca, razlikuju se spontana i kontrolirana fermentacija. Spontanu fermentaciju provode kvasci koji su prirodno prisutni na sirovini te se uz njih najčešće nalaze razne bakterije i plijesni. Takvi kvasci nazivaju se „divljim“ kvascima; njihov rast i razvitak ovisi o vremenskim uvjetima. Stoga se spontana fermentacija odvija vrlo sporo. S druge strane, kontroliranu fermentaciju provode čiste kulture mikroorganizama, a najčešće se upotrebljava kvasac *Saccharomyces cerevisiae* jer posjeduje svojstva poželjna za proizvodnju jakih alkoholnih pića: u potpunosti fermentira glukozu, fruktozu, manozu, maltozu i saharozu, maltotriozu fermentira djelomično, a rafinozu sporije; visoko je tolerantan na etanol; vrlo brzo fermentira šećere do etanola i CO₂. Kvasac *S. cerevisiae* najbolje raste i razvija se na: temperaturi 20-30°C, pogoduje mu kiselo pH područje između 4-5 i anaerobni uvjeti.

2.4.3. Destilacija

Princip destilacije

Destilacija je fizikalno-kemijski proces kojim se tekuća smjesa hlapivih komponenata zagrijavanjem u destilacijskom uređaju prevodi u plinovito stanje, a zatim hlađenjem nastale pare kondenziraju i prelaze u destilat. Princip destilacije temelji se na različitoj hlapivosti komponenata u tekućoj smjesi pri istoj temperaturi. Temperatura vrelišta kapljevine postiže se kada se parcijalni tlak kapljevine izjednači s atmosferskim tlakom. Stoga kapljevine s višim tlakom para, odnosno nižim vrelištem hlape pri nižoj temperaturi. Zbog ovog razloga, para iznad dvokomponentne smjese uvijek će biti bogatija komponentom nižeg vrelišta (Slika 2).



Slika 2. Ovisnost koncentracije alkohola i temperature tijekom destilacije
(Lukin P., 2018)

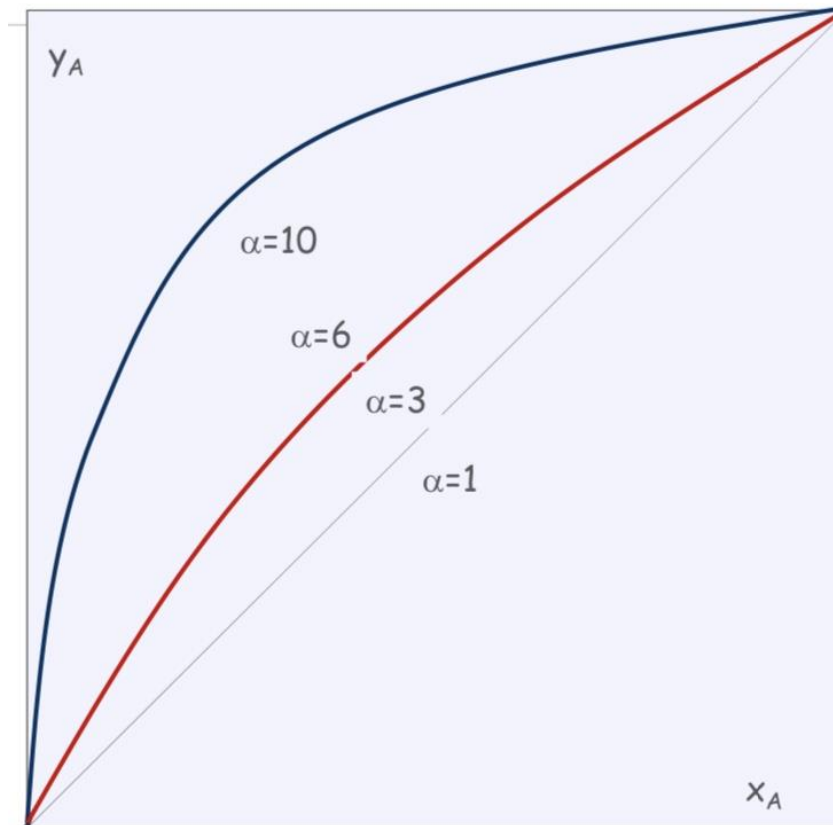
Etanol vrije na temperaturi 78,3°C, a voda na 100°C. Točka ključanja smjese etanola i vode ovisi o njihovom udjelu u smjesi. Što je u smjesi više etanola, točka ključanja biti će niža, a para iznad tekućine biti će bogatija etanolom zato što etanol ima veći tlak para od vode te lakše isparava. Etanol se može koncentrirati destilacijom do trenutka postizanja jednakog udjela etanola u tekućoj smjesi i destilatu. Pri temperaturi ključanja od 78,15°C, udio etanola u destilatu iznosi 95,57 %, a u smjesi iznosi 95,57 %, odnosno koeficijent isparavanja etanola jednak je 1 (Lučić, 1987). Cilj destilacije kod proizvodnje jakih alkoholnih pića je izdvojiti etanol u povoljnom omjeru s primjesama, tako da destilatu zajedno daju potrebnu kvalitetu i karakteristike specifične za dobiveni proizvod.

Relativna hlapivost važan je parametar destilacije, a predstavlja mjeru razlike hlapivosti između dvije komponente. Označava koliko je lagano, tj. otežano provesti određenu separaciju te se definira na sljedeći način:

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

gdje su X_A i X_B molarni udjeli komponenata A i B u kapljevinu, a Y_A i Y_B molarni udjeli komponenata A i B u pari. Ako je vrijednost α blizu 1, tada komponente imaju slične karakteristike tlaka para, tj. bliske temperature vrelišta te će ih biti teško separirati destilacijom.

Ovisnost molarnog udjela neke komponente u pari o molarnom udjelu komponente u kapljevine prikazuje Slika 3.



Slika 3. Ovisnost molarnog udjela komponente Y_A u pari o molarnom udjelu komponente X_A u kapljevine (Sander A., 2021)

U Hrvatskoj i zemljama jugoistočne Europe tradicionalno se provodi jednostruka destilacija voćnih rakija u bakrenim alambik kotlovima. Dvokratnom destilacijom u alambik kotlu dobivaju se voćne rakije vrhunske kvalitete.

Dvokratna destilacija u alambik kotlu

Alambik kotao sastoji se od sljedećih dijelova: kotao s ložištem (dio za zagrijavanje prevrele komine), kapa, parovodna cijev (lula), hladilo s predloškom (Slika 4). Najprikladniji materijal za izradu kotla za pečenje rakije jest bakar. Bakar je dobar vodič topline, otporan je na kiseline i druge tvari sadržane u voćnoj komini, tijekom destilacije uklanja sumporne spojeve, osobito sumporovodik koji ima miris po trulim jajima. Sumporovodik se veže na bakar pri čemu se razvija crna obloga. Debljina dna kotla mora iznositi barem 5 mm kako bi se spriječilo zagorijevanje voćne komine tijekom zagrijavanja, a samim time i lošija kvaliteta destilata.



Slika 4. Alambik kotao (Anonymous 1, 2021.)

Destilaciju je najpoželjnije provesti odmah nakon završene fermentacije ili najkasnije 2-3 tjedna nakon provedenog alkoholnog vrenja kako bi se spriječilo kvarenje komine djelovanjem bakterija i plijesni (povećava se koncentracija cijanovodične kiseline i dolazi do nastanka octene kiseline iz alkohola).

Prva destilacija

Cilj prve destilacije je koncentriranje etanola i odvajanje hlapivih od nehlapivih tvari. Kotao se puni prevrelom voćnom kominom do maksimalno 2/3 volumena. Preostala trećina volumena ostavlja se prazna kako bi se spriječilo kipljenje komine nakon početka ključanja. Važno je zagrijavanje provoditi lagano kako bi destilat počeo polako izlaziti iz hladila (Banić, 2006). Prva destilacija je završena kada udio alkohola u izlaznom destilatu iznosi između 2-3 % vol., a dobiveni destilat naziva se sirovi destilat ili meka rakija koja sadrži između 20-30 % vol. alkohola. Dobivena meka rakija većim dijelom sadrži alkohol i vodu, a manjim dijelom poželjne tvari arome te druge poželjne i nepoželjne tvari kao što su acetaldehid, patočna ulja. Sirovi destilat obično je neugodnog mirisa i nije bistar.

Druga destilacija

Cilj druge destilacije je daljnje koncentriranje i pročišćavanje etanola i poboljšanje svojstava meke rakije. Provodi se kao frakcijska destilacija – odvajaju se frakcije prvijenca (prvi tok), srca (srednji tok) i patoke (krajnji tok).

Prvijenac sadrži najveći udio alkohola, ali i lako hlapive štetne spojeve. Nakon prvijenca hvata se srednji tok koji predstavlja kvalitetnu frakciju, a u krajnjem toku nalaze se teže hlapive komponente.

Prvi tok (prvijenac)

U prvijencu najvećim udjelom nalaze se nepoželjni spojevi koji destilatu daju oštar i neugodan miris, a to su: acetaldehid i etil acetat. Ukoliko je etil acetat prisutan u većim koncentracijama, destilat će poprimiti miris na ljepilo. Etilni i metilni-alkohol prisutni su u svim tokovima, a najveće koncentracije imaju upravo u prvijencu. Metilni alkohol vrlo je otrovan spoj, stoga su zbog sigurnosti za konzumaciju zakonski propisane maksimalno dozvoljene koncentracije u jakim alkoholnim pićima. Prvi tok predstavlja 0.5 % volumena meke rakije ili se, prema Baniću, kraj frakcije prvijenca može odrediti organoleptički – izostankom lošeg mirisa i okusa počinje se hvatati frakcija srca.

Srednji tok (frakcija srca)

Jačina alkohola u destilatu na početku frakcije srca iznosi između 70-80 % vol. Srednji tok predstavlja glavnu frakciju jer se u njoj nalaze poželjni sastojci i poželjne arome koje konačnom proizvodu daju karakterističan okus i miris voćne rakije; uz to frakcija srca bogata je i etanolom. Smatra se da se srednji tok prekida kada jačina alkohola u izlaznom destilatu pri proizvodnji rakija od šljiva i trešanja iznosi 50 % vol., a kod rakija od jabuka i krušaka oko 45 % vol. Do povišene koncentracije nepoželjnih patočnih ulja u srednjem toku dolazi kada alkoholna jakost u izlaznom destilatu padne ispod 42 % vol. Stoga je važno alkoholnu jakost mjeriti kontinuirano kako bi se spriječilo miješanje frakcije srca i patoke (Banić, 2006).

Krajnji tok (patoka)

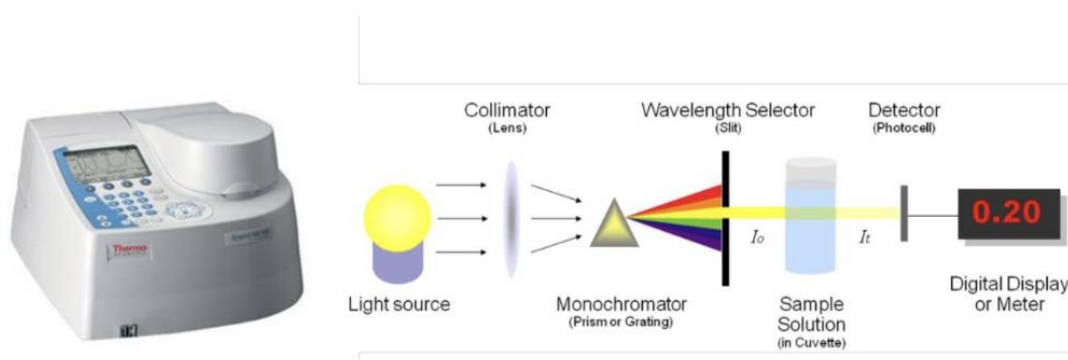
Treći tok predstavlja smjesu teže hlapivih spojeva i spojeva topivih u vodi (viši alkoholi, viši esteri, furfural i kiseline). Prosječna alkoholna jakost u krajnjem toku iznosi 20 % vol. te se zbog postizanja što boljeg iskorištenja patoka može ponovno destilirati (Banić, 2006). Patoka se sakuplja sve dok alkoholna jakost u izlaznom destilatu padne na 4-5 % vol.

2.5. UV-VIS spektrofotometrija

Spektrofotometrijske metode temelje se na principu apsorpcije zračenja određene valne duljine u UV ili vidljivom dijelu spektra od strane molekula koje su prirodno prisutne u uzorku ili su nastale nekom reakcijom. Ultraljubičasti dio spektra nalazi se između 200-400 nm, dok se vidljivi dio spektra proteže između 400-800 nm.

U kontekstu analize udjela metanola, metanol se oksidira do formaldehida koji u reakciji sa Schiffovim reagensom daje otopinu plavog obojenja. Dijelovi molekule odgovorni za specifičnu vidljivu boju reakcijske smjese nazivaju se kromoforima, a intenzitet razvijenog obojenja proporcionalan je koncentraciji analita (u ovom slučaju metanola) u uzorku. Spektrofotometrom provodi se mjerenje razvijenog obojenja (Komes, 2021).

Osnovni dijelovi spektrofotometra su: izvor svjetlosti, monokromator, detektor i držač uzorka. Uzorci se prije analize smještaju u kivete koje mogu biti plastične ili od kvarcnog stakla. Shematski prikaz principa rada spektrofotometra prikazan je na Slici 5.



Slika 5. Shematski prikaz rada spektrofotometra (Komes D., 2021)

Spektrofotometar uspoređuje intenzitet upadnog svjetla i intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak. Mjerenje spektrofotometra temelji se na Lambert-Beer-ovom zakonu opisanog jednadžbom:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

gdje je: I intenzitet svjetla prošlog kroz analizirani uzorak, I_0 intenzitet upadnog svjetla, ε molarni apsorpcijski koeficijent, l debljina kivete, c molarna koncentracija. Apsorbancija A predstavlja količinu apsorbirane svjetlosti. Vrijednosti ε i l su konstantne tijekom analize, stoga je vidljivo da se apsorbancija linearno povećava s povećanjem koncentracije analita.

Spektrofotometrijsko mjerenje provodi se u području linearnosti metode i instrumenta kako bi vrijedio Lambert-Beer-ov zakon. Važan parametar tijekom spektrofotometrijskog mjerenja predstavlja valna duljina λ . Ovisno o analitu, odabire se valna duljina maksimuma apsorpcijskog spektra kako bi se osigurala najveća osjetljivost metode, odnosno najveća promjena apsorbcije za malu promjenu koncentracije (Komes, 2021).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorci rakija

Pri izradi ovog rada korištena su 23 različita uzorka voćnih rakija (Tablice 2, 3 i 4). U svim uzorcima (Slike 6, 7, 8 i 9) volumni udjeli metanola određeni su spektrofotometrijski, mjerenjem apsorbance pri 590 nm (ISO 1388-7:1981).

Tablica 2. Popis analiziranih uzoraka šljivovica s pripadajućom oznakom

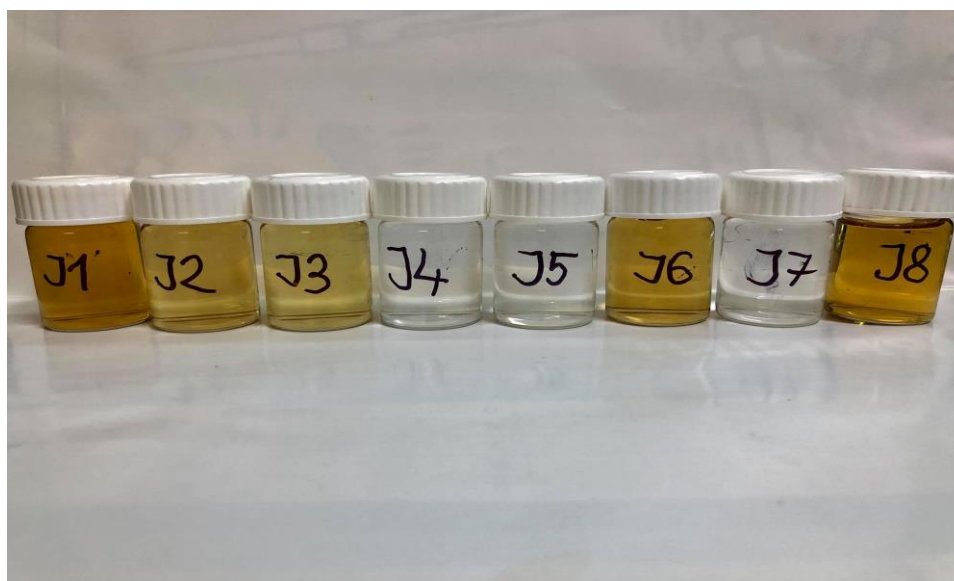
IME VOĆNE RAKIJE	OZNAKA UZORKA	ALKOHOL (% v/v)	OPASKA
Šljivovica	Š1	40	Obojena, odležala
Šljivovica barrique	Š2	47,5	Obojena, odležala
Slavonska šljivovica	Š3	40	Obojena, odležala
Šljivovica barrique	Š4	40	Obojena, odležala
Hrvatska stara šljivovica	Š5	40	Obojena, odležala
Šljivovica	Š6	45	Neobojena
Šljivovica	Š7	44	Neobojena



Slika 6. Uzorci šljivovica

Tablica 3. Popis analiziranih uzoraka jabukovača s pripadajućom oznakom

IME VOĆNE RAKIJE	OZNAKA UZORKA	ALKOHOL (% v/v)	OPASKA
Rakija od jabuke	J1	40	Obojena, odležala
Jabuka barrique	J2	40	Obojena, odležala
Rakija od jabuka	J3	43	Obojena, odležala
Jabukovača	J4	40	Neobojena
Jabukovača	J5	39	Neobojena
Jabukovača	J6	43	Obojena, odležala
Fina rakija jabukovača	J7	40	Neobojena
Banatski kalvados	J8	41	Obojena, odležala



Slika 7. Uzorci jabukovača

Tablica 4. Popis analiziranih uzoraka rakija viljamovki i rakija od kruške s pripadajućom oznakom

IME VOĆNE RAKIJE	OZNAKA UZORKA	ALKOHOL (% v/v)	OPASKA
Viljamovka	V1	40	Nebojena
Fina rakija viljamovka	V2	40	Nebojena
Viljamovka	V3	42	Nebojena
Viljamovka	V4	40,80	Nebojena
Viljamovka	V5	40	Nebojena
Viljamovka	V6	39,50	Nebojena
Voćna rakija kruška	K1	43	Nebojena
Rakija od kruške tepke	K2	47	Nebojena



Slika 8. Uzorci rakija viljamovka



Slika 9. Uzorci rakija od kruške

3.1.2. Kemikalije

- Schiffov reagens
- metanol ($\gamma=10$ g/L)
- destilirana voda

3.1.3. Otopine

- 30%- tni etanol
- otopina kalijevog permanganata ($\gamma=10$ g/L)
- oksalna kiselina ($\gamma=50$ g/L)

3.2. Metode rada

3.2.1. Određivanje metanola

Princip metode

Princip metode zasniva se na oksidaciji metanola, prisutnog u uzorku, u formaldehid s otopinom kalijevog permanganata. Reakcijom formaldehida sa Schiffovim reagensom nastaje plavo obojeni kompleks čiji intenzitet obojenja ovisi o koncentraciji metanola u uzorku.

Postupak određivanja (ISO 1388-7:1981)

Uzorke rakija potrebno je razrijediti. Razrjeđenje uzorka priprema se tako da se u odmjernu tikvicu od 10 mL otpipetira volumen uzorka rakije koji odgovara volumenu 3 mL bezvodnog etanola. Nakon što se u odmjernu tikvicu otpipetira odgovarajući volumen uzorka rakije, tikvica se nadopuni destiliranom vodom do oznake. Volumen uzorka rakije koji je potrebno razrijediti izračunava se prema formuli (1) :

$$v_1 = \frac{c_2 \times v_2}{c_1} \quad (1)$$

gdje je:

c_2 – 30 %, koncentracija etanola

v_2 – 10 mL, volumen odmjerne tikvice

c_1 – koncentracija uzorka analizirane rakije

U čistu epruvetu otpipetira se 1 mL razrijeđenog uzorka i 5 mL kalijevog permanganata. Takva otopina se promiješa i ostavi se stajati 10 minuta na sobnoj temperaturi. Zatim je potrebno dodati 2 mL oksalne kiseline i pažljivo promiješati.

Dodatkom oksalne kiseline dolazi do promjene boje otopine iz crvene u bezbojnu. Nakon toga, potrebno je dodati 5 mL Schiffovog reagensa, otopina se promiješa i ostavi stajati 1 sat u mraku na sobnoj temperaturi.

Nakon jednog sata, očitava se apsorbancija pri 590 nm na UNICAM Helios β spektrofotometru. Izmjerena apsorbancija unese se u jednadžbu baždarnog pravca (2) i izračuna se koncentracija metanola u 30 % uzorku. Na kraju, dobivena vrijednost preračuna se na 100 %-tni etanol i na hL apsolutnog alkohola.

Baždarni dijagram (Slika 10) konstruira se na temelju dobivenih vrijednosti apsorbancije otopina metanola poznatih koncentracija. U volumetrijsku tikvicu od 100 mL doda se 1 g apsolutnog metanola i razrijedi se 30 % -tnim etanolom do oznake. 1 mL ove standardne otopine sadrži 10 g/L apsolutnog metanola u 30 % -tnom etanolu. Za izradu baždarnog dijagrama potrebno je pripremiti 5 razrjeđenja koja odgovaraju koncentraciji: 1, 2, 3, 5, 7 g/L metanola u 30 % -tnom etanolu. Na osi ordinata unose se vrijednosti apsorbancije pri 590 nm, a na osi apscisa označavaju se poznate koncentracije metanola. Konstrukcijom baždarnog dijagrama dobiva se jednadžba pravca (2):

$$y = 0,0431x - 0,0471 \quad (2)$$

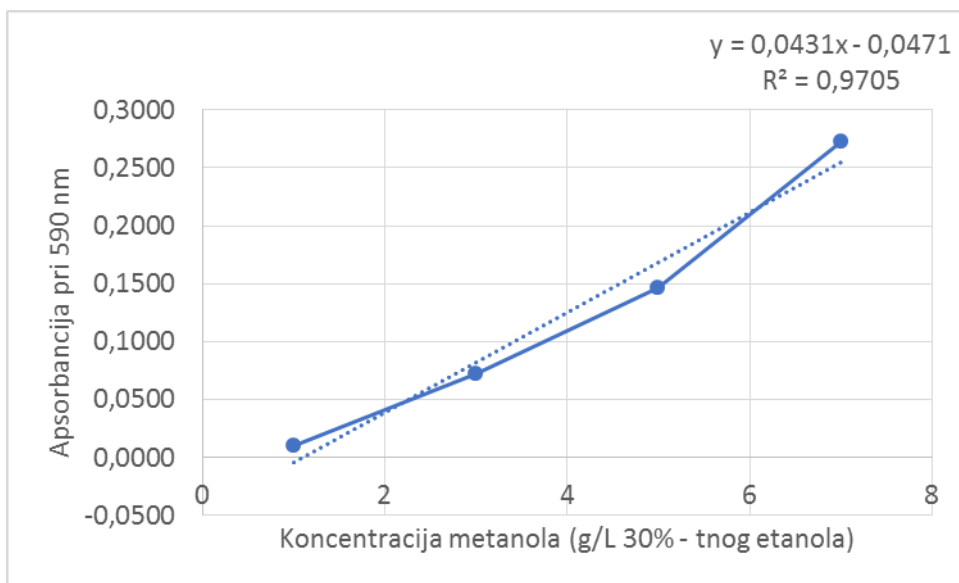
gdje je:

x – koncentracija metanola (g/L) u 30% -tnom etanolu

y - dobivena vrijednost apsorbancije za analizirani uzorak

Dobivenu vrijednost koncentracije metanola potrebno je pomnožiti s faktorom 333,33 jer se koncentracija metanola izražava u gramima po hektolitrapsolutnog alkohola (g/hL a.a.). Stoga se konačna koncentracija metanola izračunava na sljedeći način (3):

$$x = \frac{y + 0,0471}{0,0431} \times 333,33 \quad (3)$$



Slika 10. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije metanola u uzorku

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je provesti kemijsku analizu uzoraka voćnih rakija kako bi se dobili podatci o ispravnosti i kvaliteti analiziranih uzoraka. Nakon provedene kemijske analize uzoraka voćnih rakija šljive, jabuke i kruške, rezultati su obrađeni pomoću programa Excel i prikazani pomoću tablica i grafikona.

4. 1. Metanol

Metanol je najjednostavniji alkohol, bezbojna, hlapljiva i zapaljiva tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Cortés i sur., 2011). Metanol nastaje hidrolizom pektina. Pektin je heteropolisaharid čiju okosnicu čine D-galakturonske kiseline povezane α -(1->4) glikozidnom vezom. Djelovanjem enzima pektin-metilesteraza (PME) dolazi do hidrolize pektina, pri čemu nastaje pektinska kiselina i metanol (Botelho i sur., 2020). Koncentracija metanola u jakim alkoholnim pićima proporcionalna je količini pektina koju sadrži polazna sirovina. Metanol je iznimno otrovan. Prekomjerna konzumacija dovodi do oštećenja mrežnice oka, sljepoće i smrti. Upravo iz ovog razloga vrlo je važno poznavati čimbenike koji utječu na koncentraciju metanola u jakim alkoholnim pićima te poštovati maksimalnu dopuštenu koncentraciju metanola.

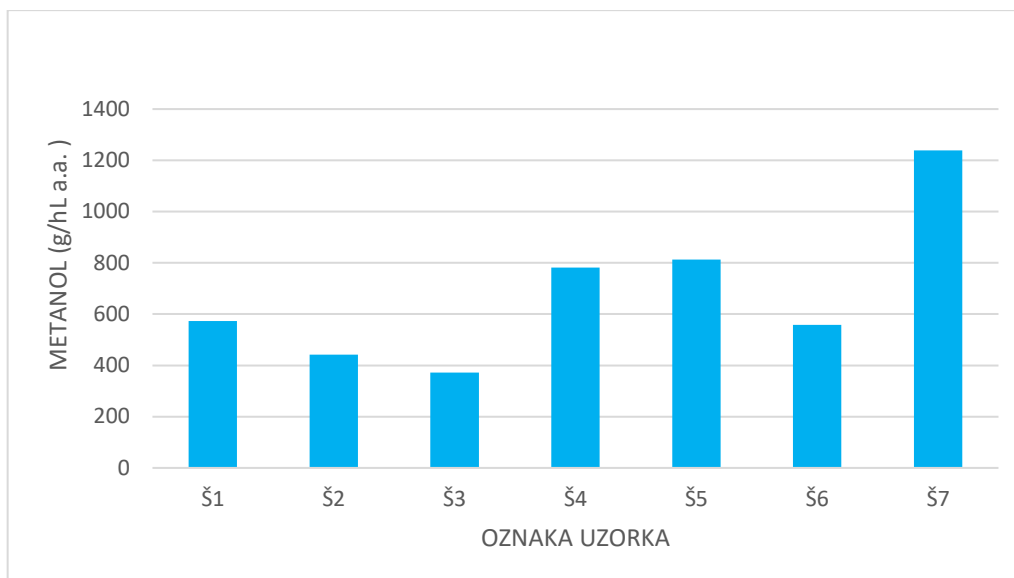
Uredbom Europske Unije 2019/787 (Europski parlament i Vijeće EU, travanj 2019.) propisana je maksimalna dozvoljena koncentracija metanola u voćnim rakijama (Tablica 5). Sadržaj metanola u rakiji od voća iznosi najviše 1000 grama po hektolitr preračunato na 100% vol. alkohola. Od analiziranih uzoraka voćnih rakija, iznimka su voćne rakije od jabuke (*Malus domestica* Borkh), šljive (*Prunus domestica* L.) i kruške (*Pyrus communis* L.) za koje maksimalna dopuštena koncentracija metanola iznosi 1200 g/hL a.a. Za voćnu rakiju proizvedenu od kruške sorte Williams (*Pyrus communis* L. cv „Williams“) maksimalna dopuštena koncentracija metanola iznosi 1350 g/hL a.a.

Tablica 5. Dopusštene koncentracije metanola u voćnim rakijama prema Uredbi Europske Unije 2019/787 (Europski parlament i Vijeće EU, travanj 2019.)

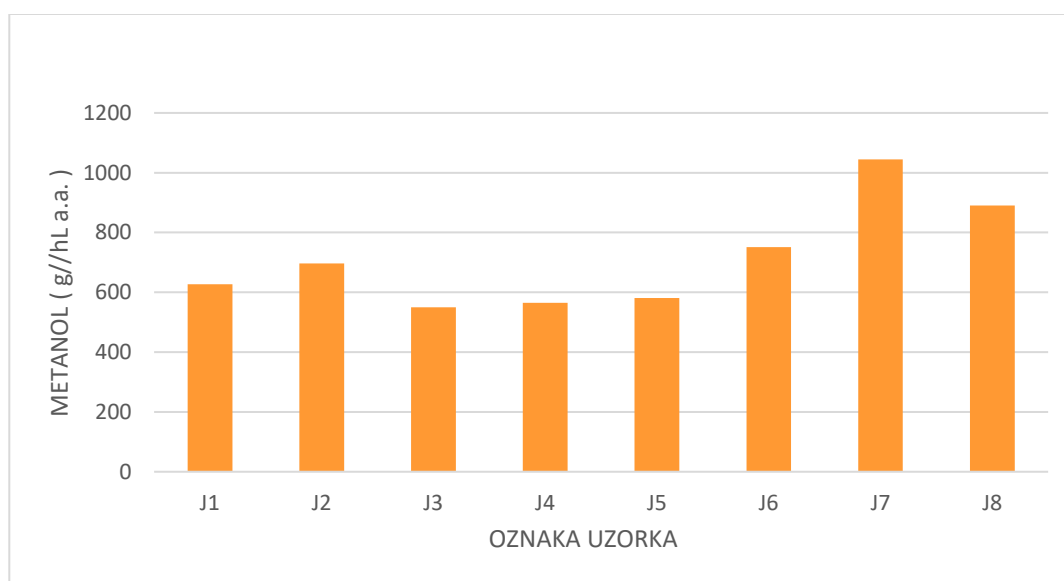
KATEGORIJE JAKIH ALKOHOLNIH PIĆA	MAKSIMALAN SADRŽAJ METANOLA g/hL a.a
Rakija od vina	200
Rakija od groždane komine ili komovica	1000
Rakija od voćne komine	1500
Rakija od voća	1000
Izuzetak: šljiva (<i>Prunus domestica</i> L.), mirabel (šljiva žutica, <i>Prunus domestica</i> L. subsp. <i>syriaca</i> (Borkh) Janch. Ex. Mansf.), plava šljiva (<i>Prunus domestica</i> L.), jabuka (<i>Malus domestica</i> Borkh.), kruška (<i>Pyrus communis</i> L.), malina (<i>Rubus ideaus</i> L.), kupina (<i>Rubus fruticosus</i> auct. Aggr.), marelica (<i>Prunus armeniaca</i> L.), breskva (<i>Prunus persica</i> (L.) Batsch;	1200
Izuzetak: dunja (<i>Cydonia oblonga</i> Mill.), borovica (<i>Juniperus communis</i> L.), kruška sorte Williams (<i>Pyrus communis</i> L. cv „Williams“), crni ribiz (<i>Ribes nigrum</i> L.), crveni ribiz (<i>Ribes rubrum</i> L.), bobice bazge (<i>Sambucus nigra</i> L.),oskoruša (<i>Sorbus aucuparia</i> L.)	1350

Tablica 6. Koncentracija metanola u analiziranim uzorcima voćnih rakija sa statističkom obradom podataka

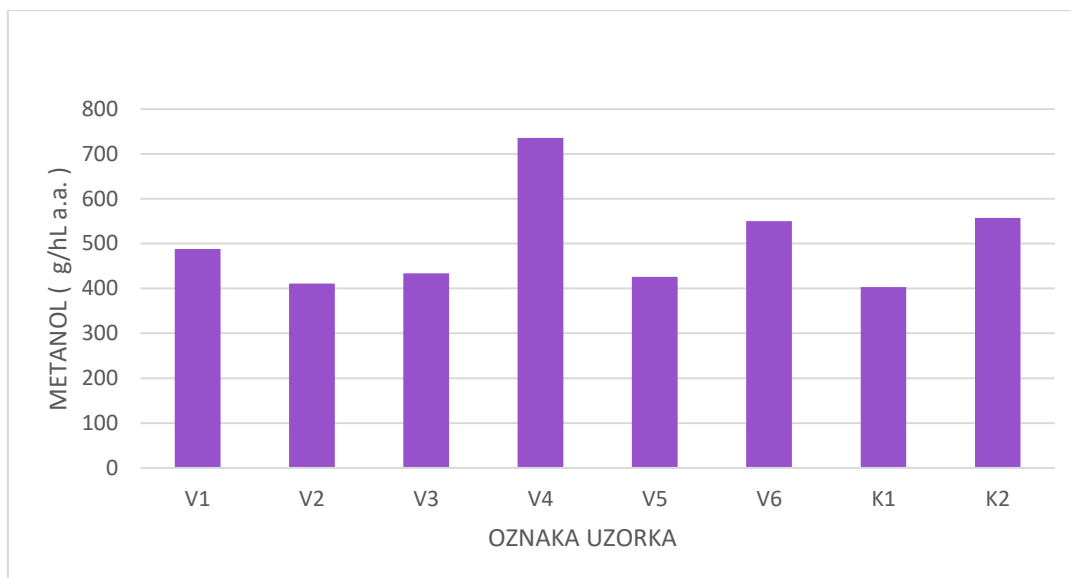
VRSTA RAKIJE	OZNAKA UZORKA	KONCENTRACIJA METANOLA (g/hL apsolutnog alkohola)
RAKIJA OD ŠLJIVE	Š1	573,08
	Š2	441,60
	Š3	372,00
	Š4	781,90
	Š5	812,83
	Š6	557,61
	Š7	1238,20
	Srednja vrijednost	682,46 ± 293,74
RAKIJA OD JABUKE	J1	627,22
	J2	696,82
	J3	549,88
	J4	565,35
	J5	580,81
	J6	750,95
	J7	1044,85
	J8	890,17
	Srednja vrijednost	713,26 ± 175,85
RAKIJA OD KRUSKE	V1	488,01
	V2	410,67
	V3	433,87
	V4	735,50
	V5	426,14
	V6	549,88
	K1	402,93
	K2	557,61
		Srednja vrijednost



Slika 11. Grafički prikaz koncentracije metanola u uzorcima rakija od šljive



Slika 12. Grafički prikaz koncentracija metanola u uzorcima rakija od jabuke



Slika 13. Grafički prikaz koncentracija metanola u uzorcima rakija od kruške

Koncentracija metanola za rakije od šljiva iznosila je u prosjeku $682,46 \pm 293,74$ g/hL a.a. Vidljivo je da samo uzorak Š7 s koncentracijom metanola od 1238,20 g/hL a.a. odstupa od maksimalne dopuštene vrijednosti koja za rakiju od šljiva iznosi 1200 g/hL a.a. . Analizirani uzorci rakija od šljive, osim uzorka Š7, sadrže metanol u dopuštenoj koncentraciji kako navode Kostik i sur. (2013) u čijem je radu analizirano 30 uzoraka rakija od šljive, a koncentracije metanola kretale su se između 245 i 1903 g/hL a.a. Uz uzorak Š7 povećanu koncentraciju metanola sadrži i uzorak Š5. Uzrok tome može biti veći udio pektina u plodu šljive, što rezultira i većim udjelom metanola u konačnom proizvodu.

Koncentracija metanola kod uzoraka rakija od jabuke kretala se između 549,88 i 1044,85 g/hL a.a. što je u skladu s pravilnikom te kako navode Januszek i sur. (2020) u čijem radu svih 10 uzoraka rakije od jabuke zadovoljava propisanu koncentraciju. U uzorcima rakija od kruški koncentracija metanola kretala se između 402,93 i 735,50 g/hL a.a. što je u skladu s Uredbom Europske Unije 2019/787. Povišenu koncentraciju metanola imaju uzorci J7 i J8 te uzorak V4.

U radu Botelho i sur. (2020) opisuju se faktori koji utječu na promjenu koncentracije metanola u jakim alkoholnim pićima, a to su: priprema polazne sirovine, procesi fermentacije i destilacije, starenje i dozrijevanje destilata. Enzimi pektinaze omogućuju ravnomjeran raspad voća i olakšavaju ekstrakciju voćnog soka. Međutim, tretiranje plodova jabuka pektinazama rezultiralo je povišenom koncentracijom metanola u rakiji od jabuke.

Nasuprot tome, spontanom fermentacijom koju provode autohtone vrste kvasca i bez primjene pektinaza u voćnoj komini od jabuke dobiven je destilat smanjenog udjela metanola. Ukoliko su alkoholna pića dobivena fermentacijom čvrstih dijelova voća i/ili biljaka, sadržavati će viši udio metanola. Udio metanola tijekom destilacije varira, ali s tendencijom blagog smanjenja. Također, važno je i pravilno odvajanje frakcija prvijenca, srca i patoke s ciljem sprječavanja prelaska nepoželjnih komponenti u konačan proizvod, odnosno destilat. Dozrijevanje označava provođenje prirodnog procesa oplemenjivanja destilata kako bi se poboljšala senzorska svojstva proizvoda, a Botelho i sur. (2020) navode da se tijekom dozrijevanja smanjuje udio metanola u destilatu zbog oksidacije metanola.

5. ZAKLJUČAK

Koncentracije metanola u analiziranim voćnim rakijama odgovaraju vrijednostima propisanim Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09), osim za uzorak rakije od šljive Š7 čija je koncentracija metanola od 1238,20 g/hL a.a veća od dopuštenih 1200 g/hL a.a za rakiju od šljiva. Koncentracija metanola za rakije od šljiva iznosila je u prosjeku $682,46 \pm 293,74$ g/hL a.a. Koncentracija metanola u rakijama od jabuka prosječno je iznosila $713,26 \pm 175,85$ g/hL a.a, dok je za kruškovače prosječno iznosila $500,57 \pm 112,53$ g/hL a.a.

6. LITERATURA

1. Anonymous 1, <<https://www.agroklub.com/poljoprivredni-oglasnik/oglas/kazan-za-rakiju-hobby-101301/26750/>> Pristupljeno 23.05.2021.
2. Banić M. (2006) Rakije, whisky i liker, 1. izd., Gospodarski list, Zagreb, str. 30-57.
3. Botelho G., Anjos O., Estevinho L.M., Caldeira I. (2020) Methanol in grape derived, fruit and honey spirits: A critical review on source, quality control, and legal limits. *Processes* **8**: 1-21.
4. Cortes S. Rogriguez R., Salgado J.M., Domingues J.M. (2011) Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds. *Food control* **22**: 673-680.
5. Europski parlament i Vijeće Europske unije: Uredba (EU) 2019/787 Europskog parlamenta i Vijeća od 17. travnja 2019. o definiranju, opisivanju, prezentiranju i označivanju jakih alkoholnih pića, upotrebi naziva jakih alkoholnih pića u prezentiranju i označivanju drugih prehrambenih proizvoda, zaštiti oznaka zemljopisnog podrijetla za jaka alkoholna pića, upotrebi etilnog alkohola i destilata poljoprivrednog podrijetla u alkoholnim pićima te stavljanju izvan snage Uredbe (EZ) br. 110/2008. Službeni list Europske unije 2019.
6. Grba S., Stehlik-Tomas V. (2010) Proizvodnja jakih alkoholnih pića, U: Kvasci u biotehnoškoj proizvodnji, 1. izd., Ranić, I., ur., Plejada d.o.o., Zagreb, str. 229-264.
7. ISO 1388-7:1981, Ethanol for industrial use – Methods of test – Part 7: Determination of methanol content (methanol contents between 0,01 and 0,20 % (V/V) – Photometric method.
8. Januszek M., Satora P., Tarko T. (2020) Oenological characteristics of fermented apple musts and volatile profile of brandies obtained from different apple cultivars. *Biomolecules* **10**: 1-16.
9. Komes D. (2021) Laboratorijske vježbe iz predmeta kemija i tehnologija ugljikohidrata i konditorskih proizvoda – vježba 2, str. 3-4.
10. Kostik V., Memeti S., Bauer B. (2013) Gas-chromatographic analysis of some volatile congeners in different types of strong alcoholic fruit spirits. *Journal of hygienic engineering and design* **4**: 98-102.

11. Lučić R. (1987) Proizvodnja jakih alkoholnih pića, 1.izd., Nolit, Beograd, str.102-105, str. 242-273.
12. Lukin P. : Fizikalno-kemijska karakterizacija destilata jabuke. Završni rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2018.
13. Mrvčić J. (2021) Voćne rakije 1, <www.pbf.hr> Pristupljeno 10.05.2021.
14. Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (2009) Narodne novine **61** (NN 61/2009).
15. Pravilnik o proizvodnji vina (2005) Narodne novine **2** (NN 2/2005).
16. Sander A. (2021) Destilacija, <www.fkit.unizg.hr> Pristupljeno 23.05.2021.

Izjava o izvornosti

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

A. M. Despot

ime i prezime studenta