

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Petra Cesar
7438/BT

**FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE VOĆNIH
RAKIJA**

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 studij Biotehnologija

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Fizikalno – kemijske karakteristike voćnih rakija

Petra Cesar, 0058211265

Sažetak: Voćne rakije su jaka alkoholna pića koja se mogu proizvesti iz raznog voća koje služi kao sirovina. Nakon procesa prerade sirovine, fermentacije, destilacije i odležavanja dobiva se konačni proizvod određenih karakteristika. Provedba svakog od navedenih procesa utječe na kvalitetu proizvoda, što se prvenstveno odnosi na aromu voćne rakije. Glavne komponente arome su hlapljivi spojevi koji su za potrebe ovog rada eksperimentalno određeni. Cilj rada bio je odrediti fizikalno-kemijske karakteristike uzoraka voćnih rakija-koncentraciju ukupnih kiselina, metanola, viših alkohola i estera te usporediti dobivene rezultate s njihovom senzorskom analizom. Od dvadeset analiziranih voćnih rakija u tri uzorka koncentracije ukupnih kiselina i metanola bile su više od propisanih Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima.

Ključne riječi: fizikalno–kemijske karakteristike, hlapljive komponente, senzorska analiza, voćne rakije

Rad sadrži: 33 stranice, 4 slike, 10 tablica, 28 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Mrvčić

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

Datum obrane: 15.9.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

**University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**University undergraduate study Biotechnology
Department of food Engineering**

Laboratory for Fermentation and Yeast Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

PHISICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF FRUIT BRANDIES

Petra Cesar, 0058211265

Abstract: Fruit brandies are spirit drinks produced from raw material-various types of fruits. Product with specified characteristic is obtained after processes of refining raw material, fermentation, distillation and maturation. Performance of each procedure has impact on quality of product, primarily on it`s aroma. Main aroma components are volatile compounds determined experimentally for purposes of this work. The aim of this work was to define chemical and phisical characteristic of 20 samples of fruit brandies: concentration of total acids, methanol, higher alcohols and esters and to compare results with sensoric analysis of this samples. Methanol concentration was in three samples of fruit brandies higher than maximum allowable in Rulebook of spirit drinks.

Keywords: fruit brandies, phisical and chemical characteristic, sensoric analysis, volatile coponents

Thesis contains: 32 pages, 4 figures, 10 tables, 28 references

Original in: Croatian

Mentor: Jasna Mrvčić, PhD

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

Defence date: 15.9.2020.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Jaka alkoholna pića.....	2
2.2. Voćne rakije.....	3
2.3. Proizvodnja voćnih rakija.....	3
2.3.1. Priprema sirovine	4
2.3.2. Alkoholno vrenje	7
2.3.3. Destilacija	8
2.3.4. Princip destilacije	9
2.3.5. Frakcijska destilacija.....	11
2.3.6. Odležavanje ili starenje (maturacija)	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali	14
3.1.1. Uzorci rakija	14
3.1.2. Kemikalije	15
3.2. Metode rada	16
3.2.1. Određivanje ukupnih kiselina	16
3.2.2. Određivanje estera i viših alkohola plinskom kromatografijom.....	16
3.3. Identifikacija i kvantifikacija spojeva.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. Kiseline.....	20
4.2. Metanol	22
4.3. Viši alkoholi.....	24
4.4. Esteri.....	26
5. ZAKLJUČAK	30
6. LITERATURA	31

1. UVOD

Voćne rakije su jaka alkoholna pića karakterističnog voćnog okusa. Voćna rakija karakteristična za neko podneblje ponajprije ovisi o tipu voća koje uspijeva na njemu. Tako su za prostor Republike Hrvatske i susjednih zemalja tipične rakije od jabučastog voća- jabuka i krušaka, koštunjavog voća- šljiva, marelica, bresaka, višanja, trešanja, a nešto rjeđe od bobičastog voća kao što su aronija, kupine, maline i grožđe. Voćne rakije od grožđa mogu se dobiti destilacijom prevrele groždane komine (komovica) ili od prevrelog soka od grožđa (lozovača).

Jedinstven i osebujan okus jakih alkoholnih pića ovisi o koncentraciji i vrsti prisutnih hlapivih komponenti. U usporedbi sa ostalim jakim alkoholnim pićima, voćne rakije sadrže najviše koncentracije hlapivih komponenti. Kako bi omjer svih prisutnih komponenti arome bio povoljan, svaki od postupaka proizvodnje mora biti pravilno proveden.

U ovom radu opisan je postupak pripreme voćnih rakija te postupak i rezultati određivanja fizikalno-kemijskih svojstava 20 uzoraka voćnih rakija. Uzorci rakija podjeljeni su u skupine prema sirovinama na rakije od jabuke, rakije od grožđa (rakije od vina i od grožđanog koma), rakije od bobičastog voća i na ostale rakije (rakija od smokve, trešnje, marelice i aronijinog tropa). Analiza fizikalno-kemijskih karakteristika obuhvaća određivanje udjela ukupnih kiselina, koncentracije metanola, viših alkohola i estera u spomenutim uzorcima. Dobiveni rezultati analize uspoređeni su s rezultatima senzorske analize.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića su alkoholna pića namijenjena za ljudsku potrošnju, imaju najmanje 15% vol. alkohola i posebna senzorska svojstva. Obično se dijele na prirodna jaka alkoholna pića, umjetna jaka alkoholna pića i aromatizirana vina (Stehlik-Tomas, 2010).

Prirodna jaka alkoholna pića karakterizira specifična aroma iz sirovine. U njihovoj proizvodnji zabranjen je dodatak bilokakvih sastojaka (šećera, škrobnog sirupa, etanola, umjetnih boja i aroma). Sirovina iz koje se dobiva ova vrsta pića najprije prolazi proces alkoholne fermentacije koju slijedi destilacija. Prema sirovini se prirodna jaka alkoholna pića mogu proizvesti dijele se na žitne rakije (gin, vodka), šećerne rakije (rum) i voćne rakije (šljivovica, viljamovka). Voćne i šećerne rakije proizvode se iz sirovine koja se sastoji od fermentabilnih šećera koje kvasac tijekom fermentacije može prevesti do alkohola etanola. Za razliku od njih, sirovine za žitne rakije sadrže nefermentabilne šećere. Kako bi se alkoholna fermentacija mogla provesti, potrebno je uvesti dodatni postupak-ošećerenje komine.

Umjetna jaka alkoholna pića sadrže prirodnu aromu sirovine iz kojih potječu ali, za razliku od prirodnih alkoholnih pića, ta sirovina nije prošla proces alkoholne fermentacije nego maceracije. Prilikom maceracije se sirovina (uglavnom biljna) miješa sa etanolom poljoprivrednog podrijetla. Prednost ove vrste rakija jest što ne sadrže neželjene gorke sastojke kao što su patočna ulja i aldehidi te što se u njih po želji mogu dodati razne aromatične komponente. Umjetno jako alkoholno piće koje se proizvodi u Hrvatskoj je zadarski maraskino.

Aromatizirana vina proizvode se maceracijom mirodija u vinu. U ovu vrstu jakih alkoholnih pića dozvoljeno je dodavati šećer, vinski destilat ili mošt kako bi se dobilo piće željenih karakteristika. Najpoznatiji među aromatiziranim vinima je vermut koji se priprema maceracijom bilja u bijelom vinu, a razlikuje se ovisno o količini dodanog šećera.

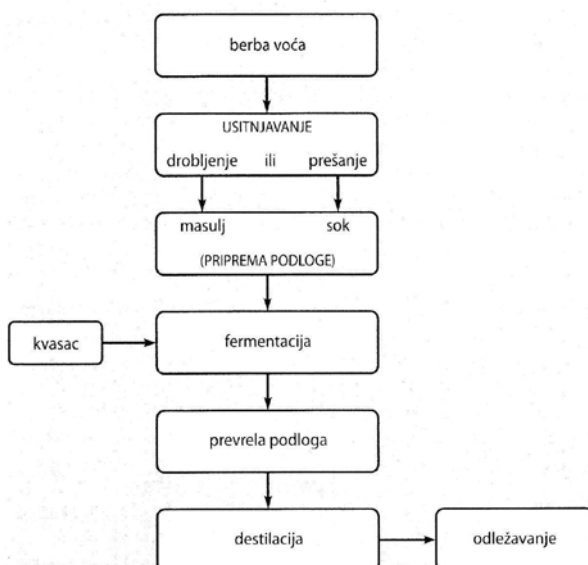
2.2. Voćne rakije

Rakija od voća je jako alkoholno piće proizvedeno isključivo alkoholnom fermentacijom i destilacijom mesnatih plodova voća ili mošta od voća, bobica ili zelenih dijelova (sa ili bez koštica) (Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, Prilog 2). Prema istom Pravilniku određeno je da je minimalna koncentracija alkohola u gotovom proizvodu 37,5% vol.

Sirovine za proizvodnju voćnih rakija mogu biti bilo koji zreli voćni plodovi koji sadrže dovoljno šećera koji se može prevreti u alkohol uz pomoć kvasaca. Najčešće korištena sirovina su jezgričavi plodovi poput jabuke, dunje, smokve ili kruške. Nešto rjeđe upotrebljava se koštunjčavo voće kao što su breskve, marelice, šljive, višnje i trešnje, dok se rakije od bobičastog voća (kupina, malina, ribiz, borovnica, jagoda) proizvode uglavnom za suvenire. Najvažnija karakteristika sirovine je aroma koju daje konačnom proizvodu. Ovisno o geografskom položaju, različite zemlje za proizvodnju voćnih rakija koriste voće koje uspijeva u tom području. U Hrvatskoj se tako najčešće proizvode šljivovica, vilijamovka, vinjak, lozovača i komovica. Na razini Europske Unije zaštićene voćne rakije su Hrvatska stara šljivovica i Slavonska šljivovica. Njih karakterizira poseban, točno propisan način proizvodnje, odležavanja, skladištenja i dr.

2.3. Proizvodnja voćnih rakija

Proizvodnja voćnih rakija od ploda u tehnološkoj zrelosti do konačnog proizvoda, voćne rakije prikazan je na Slici 1.



Slika 1. Opća shema proizvodnje voćnih rakija

Zahtjevi za kvalitetu voća za pečenje rakija su: visoki sadržaj šećera, određeni stupanj dozrelosti voća za preradu u kominu, očuvana aroma tipična za vrstu te čisto voće, bez lišća, trave, zemlje i sličnih primjesa. Tijekom cijelog tehnološkog procesa pripreme voćnih rakija pozornost je upravo na ove zahtjeve (Banić, 2006).

Najvažniji sastojci voća su: šećeri, bjelančevine, vitamini, organske kiseline kao što su limunska, jabučna, vinska, octena, aromatična ulja, alkoholi i tanini. Neki od njih prikazani su u Tablici 1, ovisno o vrsti voća.

Tablica 1. Prosječan kemijski sastav pojedinih voćnih vrsta (Banić M., 2006)

Voće	Ukupni šećeri (%)	Ukupne kiseline (%)	Bjelančevine (%)	Mineralne tvari (%)
Šljive	16	0,90	0,75	0,62
Kruške	9	0,20	0,35	0,30
Marelice	6,5	1,15	1,15	0,55
Breskve	7,5	0,70	0,90	0,55
Borovnice	5,2	1,35	0,75	0,70
Jagode	6,0	1,10	0,55	0,70
Maline	5,2	1,45	0,40	0,45

2.3.1. Priprema sirovine

Najčešće se upotrebljava voće koje nije prikladno za dulje skladištenje zbog oštećenja ili prezrelosti. Ono u sebi sadrži niže koncentracije aromatičnih tvari i šećera ali je konačni proizvod solidne kvalitete. Ukoliko je voće pritom trulo ili pljesnivo rakija poprima neugodne arome. Pri proizvodnji vrhunskih rakija voće koje se koristi bere se u fazi fiziološke zrelosti te ono ne smije biti oštećeno. Takvo voće skladišti se dok ne sazrije do faze tehnološke zrelosti. U fazi tehnološke zrelosti okus je najkvalitetniji, koncentracija šećera je najviša (zbog razgradnje složenih šećera), trpkost je smanjena zbog razgradnje tanina, a također voće sadrži najveće količine aromatičnih tvari. Iznimka je kruška viljamovka koja sadrži najviše aromatičnih tvari i šećera kada je prezrela pa je i rakija od takvih plodova veće kvalitete.

Bitan pojam vezan uz sirovinu je randman. To je količina rakije koju je moguće dobiti iz 100 kg sirovine. Randman za pojedinu sirovinu prikazan je u Tablici 2.

Tablica 2. Randman rakije za pojedinu sirovinu (Jović, 2011)

Vrsta voća	Sadržaj šećera		100% alk./100kg voća		50% rakije (l)
	Variranje	Prosječno	Variranje	Prosječno	
Jabuka	6-15	10	3-6	5	10
Kruška	6-14	9	3-6	5	10
Kajsija	4-14	7	3-7	4	8
Breskva	7-12	8	-	4,5	9
Trešnja	6-18	11	4-9	6	12
višnja	7-14	9	3-7	5	10
Šljiva	8-15	10	4-8	6	12
Malina	4-56	5,5	-	3	6
Ribizl	4-9	-	-	3,5	7
Kupina	4-7	5,5	-	3,5	7
Grožđe	9-19	14	4-10	8	16
Komina	-	-	3,3-3,8	3,5	6-7
Vinski talog	-	-	5,5-6,6	5,5	11
Vino	-	-	10-12	10	20

Nakon branja voće se ispire vodom, a zatim usitnjava, odn. mulja. Muljanjem se iz voća ispuštaju šećeri zbog čega je fermentacija puno brža. Također, iz sirovine izlaze i aromatične tvari od kojih se neke otapaju u soku i kasnije, voćnom vinu. Bobičasto voće se uglavnom melje ručno dok se za ostalo voće primjenjuju mlinovi. Prije samog muljanja potrebno je ukloniti peteljke kako se gorke tvari iz njih ne bi otopile u voćnom vinu te kasnije utjecale i na okus rakije. Osim bolje kvalitete voćnog vina, uklanjanjem peteljke postiže se i bolje iskorištenje vrionih posuda. U proizvodnji rakije od koštunjavog voća (breskve, marelice, dunje) trebalo bi izvaditi koštice prije samog muljanja jer polomljene koštice utječu na povećanu koncentraciju cijanovodične kiseline u destilatu. Danas na tržištu postoje muljače s ugrađenim umetcima koji istovremeno usitnjavaju voće, uklanjaju peteljku i neoštećenu

košticu. Također se mogu koristiti i pasirke i ocjeđivači. Pasirke su uređaji za fino mljevenje i dobivanje kaše uz istovremeno uklanjanje koštice.

Da bi se neka sirovina uopće iskoristila u proizvodnji voćnih rakija potrebno je da sadrži zadovoljavajuću količinu suhe tvari. Minimalna koncentracija suhe tvari za pojedino voće prikazano je u Tablici 3. Suha tvar voća dijeli se prema svojoj topljivosti u vodi, odn. Voćnom soku. Netopiva suha tvar podrazumijeva sjemenke, koštice i djelomično pokožicu. S druge strane, suhu tvar topivu u vodi čini voćna pulpa koja se sastoji od brojnih sastojaka koji voću, a kasnije i rakiji daju karakteristična svojstva. Neki od njih su proteini, šećeri, vitamini, kiseline i anorganske tvari. Treba istaknuti kako su fosfor i dušik iz ploda hranjivo za kvasce tijekom fermentacije pa je njihova koncentracija vrlo bitna za odvijanje ovog procesa.

Tablica 3. Minimalan sadržaj suhe tvari potreban za preradu

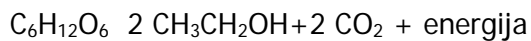
Voćna vrsta	SM (%)
Jagoda	6
Malina, borovnica	7
Kupina	8
Dunja, breskva, marelica	9
Jabuka, kruška	10
Višnja, šljiva	12
Grožđe	15

Suha tvar topiva u vodi naziva se ekstrakt. Izražava se kao količina ukupnih šećera i mjeri se saharometrom (areometrom), refraktometrom i moštnom vagom. U menzuru s voćnim sokom ili kominom se uroni saharometar i očitava se vrijednost na mjernoj skali. Poželjno je da saharometar sadrži termometar i da se očitavanje vrši pri temperaturi na kojoj je saharometar baždaren. U slučaju da je temperatura očitavanja viša/niša od one pri kojoj se uređaj izbaždario tada se očitanoj vrijednosti doda/oduzme 0,06% za svaki stupanj razlike temperature. Mjerenje refraktometrom temelji se na mjerenju kuta svjetlosti. Najpraktičnija izvedba ovog uređaja je u obliku dugačke cijevi s okularom i prizmom na stražnjem kraju cijevi. U unutrašnjosti cijevi nalazi se mjerna skala. Na prizmu se stavlja nekoliko kapi komine ili soka te se okretanjem prstena koji se nalazi kraj okulara namješta jasnoća vidnog

polja. Na mjernoj skali pojave se svjetlo i tamno polje, a očitana vrijednost je ona na prijelazu tih dvaju polja.

2.3.2. Alkoholno vrenje

Alkoholno vrenje ili fermentacija je biokemijski proces prelaska šećera (monosaharida) u alkohol etanol uz oslobađanje ugljikovog dioksida i toplinske energije. Opisuje se sljedećom jednadžbom:



Vrlo je bitno da se alkoholno vrenje brzo pokrene kako ne bi došlo do razvoja drugih, nepoželjnih mikroorganizama. Anaerobni uvjeti će inaktivirati aerobne mikroorganizme, a ostale će inaktivirati visoka koncentracija etanola. Ipak, strani mikroorganizmi u velikoj količini mogu utjecati na okus jer se njihovom lizom oslobađaju neželjeni sastojci. Osim što je egzoterman, proces fermentacije je i anaeroban. Provode ga stanice kvasca; dio njih se već nalazi na pokožici ploda (divlji kvasci), a dio se dodaje u kominu prije fermentacije (selekcionirani kvasci).

Sam proces započinje spontano djelovanjem različitih sojeva kvasaca, najčešće iz rodova kao što su *Debaryomyces*, *Hanseniaspora*, *Pichia*, *Kloeckera*, *Metschnikowia*, *Saccharomyces*, *Torulospora* i *Zygosaccharomyces* koji se nalaze na pokožici ploda. Rast takvih kvasaca limitiran je na 2 do 3 dana dok ne uginu zbog osmotskog šoka ili previsoke koncentracije etanola (Lee i sur, 2011).

Među nabrojenim sojevima ističe se *Saccharomyces* zbog najveće tolerancije na povišenu koncentraciju etanola i relativno velike brzine previranja šećera. Stoga se stanice ovog soja selekcioniraju i koriste kao komercijalni pripravci. U tom slučaju radi se o kontroliranoj fermentaciji kojom se dobiva produkt ujednačene kvalitete. Selekcionirane stanice omogućuju još bržu fermentaciju, tolerantnije su na više osmotske tlakove i koncentracije etanola te omogućuju sintezu nusproizvoda kao što su viši alkoholi koji doprinose aromi destilata. Šećeri koje je *Saccharomyces cerevisiae* sposoban razgraditi procesom fermentacije nazivaju se fermentabilni. Biokemijskim reakcijama glikolize i oksidativne dekarboksilacije se oni prevode do piruvata koji se onda pomoću enzima alkohol dehidrogenaze prevodi u etanol. Tijekom samog procesa koncentracija fermentabilnih šećera pada dok istovremeno koncentracija etanola raste. Ustaljena koncentracija etanola je pokazatelj završetka fermentacije. Jedini nedostatak soja *Saccharomyces cerevisiae* jest

nemogućnost previranja nefermentabilnih šećera. Kako bi se oni razgradili do monosaharida dodaju se enzimski (amilolitički) pripravci.

Vrionici se izrađuju od polimernih materijala kao što su polietilen visoke gustoće (HDPE) ili poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima, nehrđajući čelik i betonski vrionici (u velikim mjerilima). Oni trebaju biti zatvoreni kako bi se stvorili anaerobni uvjeti u kojima bi kvasac mogao prevreti šećere do alkohola. Jedini otvor na posudi je onaj koji omogućuje izlaz ugljikovog dioksida iz vrionika. Na taj otvor stavlja se vreljnjača koja omogućuje izlaz CO₂ uz istovremeno sprječavanje ulaska zraka i zadržavanje anaerobnih uvjeta.

Trajanje vrenja ovisi o nekoliko čimbenika. Najznačajniji su temperatura, pripremljenost komine (finoća komine) kao i vrsta voća. U najpovoljnijem slučaju vrenje voćne komine traje 2 tjedna. Može trajati od 3 do 6 tjedana, a nekada i više. Ako se pri vrenju rabi enzimski pripravak, tada vrenje traje 14 do 20 dana (Banić, 2006).

Destilacija se može provoditi tek kad sav šećer prevre u alkohol. Kraj vrenja određuje se mjerenjem koncentracije ekstrakta već navedenim uređajima.

2.3.3. Destilacija

Nakon završene fermentacije slijedi najvažniji postupak u cijelom tehnološkom procesu proizvodnje rakije – destilacija. Proces destilacije je potrebno provesti odmah nakon završene fermentacije ili najkasnije 2-3 tjedna nakon fermentacije, kako bi se spriječilo djelovanje plijesni i bakterija koje uzrokuju kvarenje komine (Grba, 2009). Destilacija je po definiciji metoda odjeljivanja komponenti iz smjese dviju ili više tekućina koja se temelji na razlici u hlapljivosti, točnije temperaturi vrelišta pojedine komponente. S obzirom da etanol ima nižu točku vrelišta (78,3°C), on isparava prije vode i nakon hlađenja ukapljuje u drugoj posudi stvarajući destilat. Kada se prevrela komina zagrije na temperaturu vrelišta vode (100°C) tada i ona počne isparavati i prelaziti u destilat. Prema tome, destilat na početku sadrži najveće koncentracije etanola, a daljnjim provođenjem postupka njegova se koncentracija smanjuje zbog sve intenzivnijeg isparavanja vode. Ako se želi dobiti rakija s velikim udjelom alkohola temperatura destilacije se ne smije pojačavati jer će destilat sadržavati velike koncentracije vode. Najveća koncentracija etanola koja se može dobiti u destilatu je 96,4 % vol. Tijekom cijelog procesa destilacije koncentracija etanola u plinovitoj fazi je veća nego u tekućoj. Međutim, nakon što koncentracija etanola u tekućoj fazi prijeđe 96,4% vol. koncentracija etanola je ista u obje faze. Zbog toga nije moguće postići veću koncentraciju etanola u destilatu i u konačnom proizvodu.

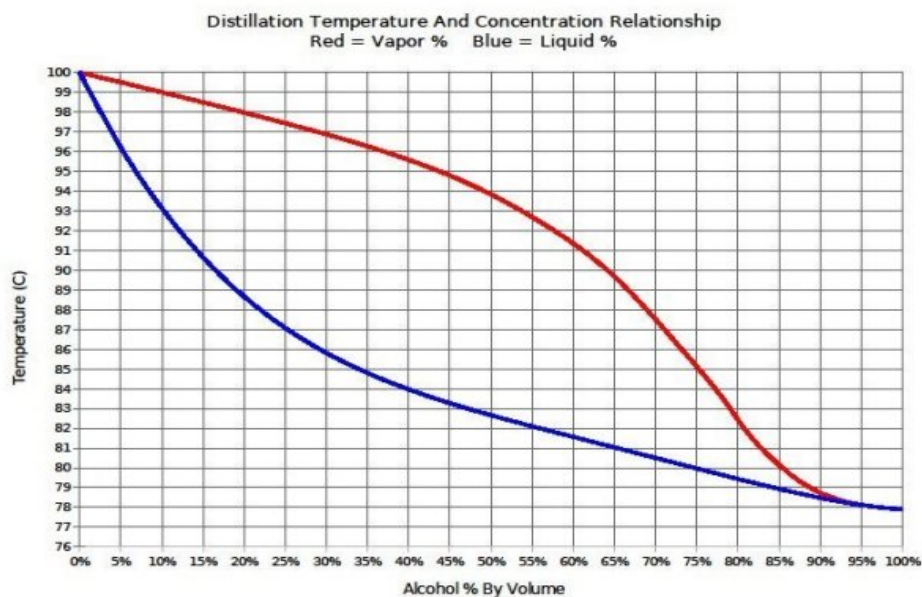
Osim vode i etanola, poželjno je da destilat sadrži i određen udio komponenata iz prevrele voćne komine koje doprinose okusu, mirisu i aromi konačnog proizvoda. Neke od njih su alkoholi, esteri, eteri, aldehidi, ketoni, terpeni, kiseline i eterična ulja. Iako se u destilatu pojavljuju u vrlo niskom udjelu (izražava se u mg/kg), izazivaju jak osjetni efekt. O omjeru etanola, vode i primjesa ovise specifične karakteristike voćnih rakija.

Uređaji u kojima se provodi destilacija, tj. peče rakija nazivaju se kotlovi. Kotlovi za kućnu proizvodnju sastoje se od kotla s dijelom za destilaciju i dijelom za zagrijavanje, kape (klobuka ili poklopca), cijevi od poklopca do hladila (parovodna cijev) i hladila s predloškom (Banić, 2006). Kotao se najčešće izrađuje od bakra, a nešto rjeđe od nehrđajućeg čelika ili inoxa. Zbog visoke toplinske vodljivosti bakar je dobar vodič topline (koeficijent toplinske vodljivosti, λ , iznosi 395 W/K*m) pa brzo preuzima toplinsku energiju pare i predaje je okolini. Otporan je na kiseline što je vrlo poželjna karakteristika s obzirom da se pH prevrelih voćnih komina kreće između 2,5 i 4,5. Bakar je jedina kovina na koju se veže sumporovodik (H_2S), jedan od neželjenih sastojaka prevrele komine. Osim toga, sudjeluje u konverziji sastojaka komine djelujući kao katalizator.

Destilacija prevrele komine mora se provoditi polagano kako se u destilatu ne bi našli spojevi koji bi narušili aromu rakije, a samim time i njezinu kvalitetu.

2.3.4. Princip destilacije

Prilikom zagrijavanja smjese tekućina pojedine komponente isparavaju na temperaturi koja odgovara njihovoj temperaturi vrelišta. Ona se postiže kada se parcijalni tlak pare komponente iznad smjese izjednači s atmosferskim tlakom. Iz toga proizlazi da tekućine nižeg vrelišta isparavaju pri nižim temperaturama u odnosu na one višeg vrelišta. Nastale pare se hlade i kondenziraju na drugom mjestu te se nazivaju destilat. U parnoj fazi se nalazi više komponente nižeg vrelišta, dok se istovremeno u tekućoj fazi povećava sadržaj komponente višeg vrelišta (Slika 2).



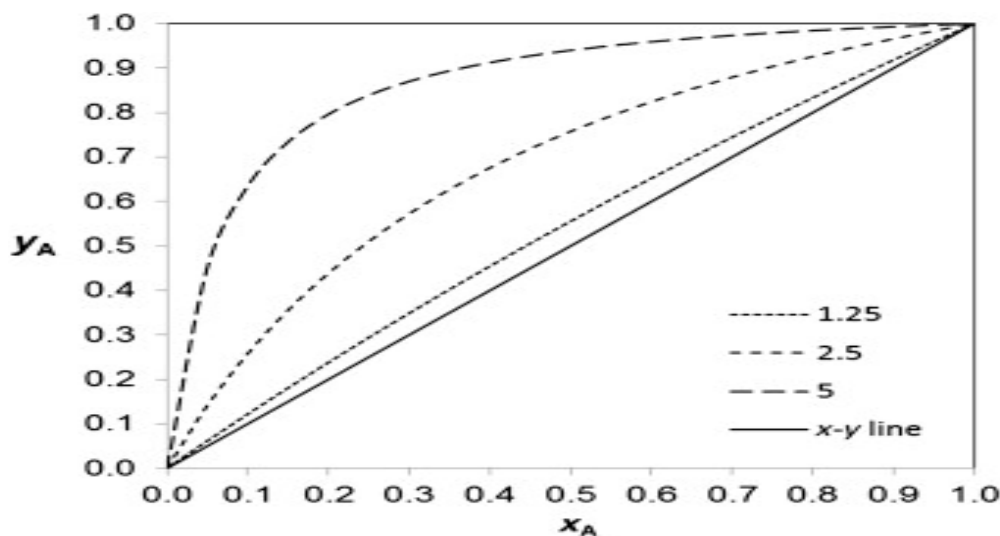
Slika 2. Ovisnost temperature i volumnog postotka alkohola tijekom destilacije (<https://homedistiller.org/forum/viewtopic.php?f=1&t=75378&start=30>)

Koliko će biti lagano ili teško razdvojiti sastojke dvokomponentne smjese ovisi o njihovoj razlici hlapivosti, odnosno o razlici između njihovih točaka vrelišta. Mjera razlike hlapivosti dviju komponenata definirana je kao relativna hlapivost:

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

Formula za relativnu hlapivost komponenanata A i B

Pri tome su Y_A i Y_B molarni udjeli komponenata A i B u parnoj fazi, a X_A i X_B molarni udjeli komponenata A i B u tekućoj fazi. Vrijednosti bliže 1 označavaju da su komponente smjese sličnije i da ih je zbog slične temperature vrelišta teže razdvojiti destilacijom. S druge strane, vrijednost relativne hlapivosti iznad 1 označava da se radi o lakše hlapivim komponentama te da će razdvajanje biti olakšano. Koliko će neke komponente biti u parnoj, a koliko u tekućoj fazi moguće je prikazati grafički za pojedine vrijednosti relativne hlapivosti. Na Slici 3 je prikazana ta ovisnost molarnog udjela alkohola etanola u parnoj i tekućoj fazi tijekom provođenja destilacije. Iz grafa je vidljivo da pri višim vrijednostima relativne hlapivosti molarni udio etanola raste u parnoj, a smanjuje se u tekućoj fazi.



Slika 3. Graf molarnog udjela etanola u parnoj i tekućoj fazi za vrijednosti relativne hlapivosti $\alpha=1,25$, $\alpha=2,5$ i $\alpha=5$

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123865472000041>)

U postupku proizvodnje voćnih rakija najčešće se provode dvije destilacije. Prva destilacija već je opisana, a dobiveni proizvod naziva se meka rakija. U sljedećem koraku provodi se destilacija meke rakije čime nastaje tzv. prepečenica. Bitno je naglasiti da se odvojeno destilira rakija dobivena iz srednje frakcije (srce) i pomiješanog prvijenca i patoke. Cilj druge destilacije je dodatno pročišćavanje meke rakije kroz ponovno odvajanje frakcija te povećanje volumnog udjela alkohola.

2.3.5. Frakcijska destilacija

Prilikom destilacije sav destilat dijeli se na tri osnovne frakcije: prvijenac, srce i patoku.

Prva frakcija (Prvijenac)

Prva frakcija prepoznatljiva je po mutnoj bijeloj boji, neugodnom mirisu i niskoj koncentraciji alkohola etanola. Jak, oštar i neugodan miris potječe od komponenata koje imaju nisku točku vrelišta te isparavaju na početku procesa destilacije. To su aldehidi, ketoni, viši alkoholi, metanol i esteri (etil-acetat). Također, udio alkohola etanola je na početku destilacije nizak te raste s vremenom. Pri nižem udjelu etanola je topljivost komponenata

lošija što uzrokuje mutan i bjelkast destilat. Produljenjem destilacije se udio etanola povećava, a koncentracija neželjenih komponenata smanjuje pa destilat postaje sve bistriji. Pri 70-75% vol. se prekida sa odvajanjem frakcije prvijenca te se on baca zbog brojnih neželjenih karakteristika.

Srednja frakcija (Srce)

Srednja frakcija je najkvalitetniji dio destilata. Sadrži visoku koncentraciju etanola u kojem su otopljene ugodne i voćne komponente arome. Vrlo je čistog okusa te bez oštrih aroma iz prvijenca (Spaho, 2017). Za točno određivanje i odvajanje frakcije srca od ostalih, manje kvalitetnih frakcija potrebno je znanje i iskustvo osobe koja spravlja rakiju. Određivanje srca od sljedeće frakcije, patoke određuje se mjerenjem alkohola u destilatu i njegovim degustiranjem. Naime, srednja frakcija počinje se skupljati od kad njegov volumni udio dosegne vrijednost 60-75% vol. i završava kad padne na 40-45% vol.

Ako se patoka ne počne na vrijeme odvajati, u frakciju srca prelaze viši alkoholi i esteri, koji uglavnom daju rakiji neugodan i napadan ton na patoku. Pored toga, viši alkoholi jako opterećuju jetru i glavni su uzročnici teškog mamurluka pri konzumiranju relativno veće količine rakije. Viši alkoholi prisutni u manjoj količini doprinose kvaliteti pića, ali ih sasvim dovoljna količina prijeđe u rakiju. Ukoliko se patoka ne odvaja, pored viših alkohola, u srednju frakciju prelaze hlapljive kiseline u većoj količini pa se dobiva rakija kiselijeg okusa. Te kiseline mogu biti uzročnici kasnijeg mućenja rakije (<https://www.ekocrep.eu/vocne-rakije/>).

Zadnja frakcija (Patoka)

Treći tok ili patoka mora se odvojiti od srednje frakcije kada ona počne sadržavati neugodne masne i uljaste komponente. U toj frakciji, glavni nosač je voda u kojoj su otopljene visokomolekulske komponente koje su uglavnom neugodne te mogu davati karakterističan miris (Spaho, 2017). Za razliku od prvijenca, patoka se može skupiti te ponovno destilirati jer sadrži relativno visoke koncentracije alkohola i spojeva koji se nalaze u frakciji srca.

Destilacija se prekida kada alkoholmetar uronjen u destilat pokaže nulu ili dok njegova temperatura ne bude 94°C. Svježi destilat je oštrog i neharmoničnog okusa i mirisa.

2.3.6. Odležavanje ili starenje (maturacija)

Za kvalitetnu rakiju važno je provesti dozrijevanje (odležavanje) frakcije srca i to, po mogućnosti, u drvenim bačvama. Tijekom ovog procesa odvijaju se važni fizikalno – kemijski i biokemijski procesi. Tijekom odležavanja dolazi do bistrenja, poboljšavanja okusa te povećavanja količine aromatičnih i mirisnih tvari (Rupert, 2017).

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima odležavanje se definira kao prirodan proces oplemenjivanja u destilatu, odnosno jakom alkoholnom piću u odgovarajućim posudama kako bi se poboljšala senzorska svojstva gotovog proizvoda. Tijekom maturacije dolazi do raznih procesa koji utječu na promjenu boje i arome konačnog proizvoda. Pritom se radi o promjeni kvaterne komponente arome voćne rakije.

Tijekom maturacije, acetaldehid se proizvodi direktno iz etanola nakon čega se oksidira u octenu kiselinu i njegova reakcija s etanolom rezultira proizvodnjom acetala (Mangas i sur., 1996). Koncentracija metanola tijekom dozrijevanja pada, najvjerojatnije kao posljedica simultanih procesa: difuzije, evaporacije, oksidacije u formaldehid, esterifikacije i prelaska u acetal. Koncentracija furfurala također pada tijekom odležavanja. Osim toga, dolazi do esterifikacije viših alkohola pri čemu nastaju esteri ugodnog mirisa.

Posuda u kojoj se provodi odležavanje ovisi od voćne vrste od koje rakija potječe. Šljivovica, rakija od bresaka, kajsija, jabuka, vinjak, a ponekad lozovača i komovica obično dozrijevaju u drvenim posudama. Pri tome poprimaju zlatnožutu boju i ugodan okus i aromu. Kruškovača, trešnjevača, višnjevača i ponekad rakija od kajsija se čuvaju u posudama od kojih ne mogu poprimiti boju. Uglavnom se koriste posude od stakla, nehrđajućeg čelika, plastike ili od drveta jasena (<https://www.ekocrepe.eu/vocne-rakije/>).

Drvene posude najčešće se izrađuju od hrastovine u kojoj su najznačajniji sastojci lignin, celuloza, hemiceluloza i taninski sastojci. Navedeni sastojci nisu hlapljivi pa u destilat prelaze ekstrakcijom. Na taj način rakija poprima ugodniji i harmoničan miris i okus. Ukoliko se radi o staklenim ili posudama od nekog drugog materijala moguće je u njih dodati drvene dašćice kako bi došlo do ekstrakcije kao i kod drvenih posuda.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorci rakija

Prilikom izrade ovog rada korišteno je 20 uzoraka voćnih rakija (Tablica 4). Njihovo prodrijetlo nije samo Hrvatsko, već oni potječu i iz susjednih zemalja, što je prikazano na Slici 4.



Slika 4. Geografski prikaz država iz kojih su prikupljeni uzorci uz pripadajući broj uzoraka

Uzorcima je određena koncentracija ukupnih kiselina, metanola, viših alkohola i estera. Pri tome su ukupne kiseline određene titracijom sa NaOH, dok su metanol, viši alkoholi i esteri određeni plinskom kromatografijom.

Tablica 4. Popis analiziranih voćnih rakija s pripadajućom oznakom

Ime voćne rakije	Oznaka uzorka	Alkohol (% v/v)
Komovica barique	V1	40
Lozovača	V2	44,7
Rakija od vina	V3	42
Vinjak stari	V4	40
Kum-lozova rakija	V5	49
Jabukovača	J6	42
Jabukovača-domaća rakija	J7	40
Prirodna rakija-jabuka	J8	42
Rakija od jabuke	J9	40
Rakija od jabuke	J10	40
Calvados	C11	43
Rakija od kajsija	Kaj12	42
Kupinovača (čačanska i divlja)	Kup13	42
Kupinovača (čačanska i divlja)	Kup14	40
Rakija od malina	M15	40
Rakija od smokve	S16	45
Trešnjevača	T17	40
Voćna rakija od aronije	A18	42
Rakija od aronijinog tropa	A19	45
Kajsija	Kaj20	43

3.1.2. Kemikalije

- Destilirana voda
- 0,1 M otopina natrijavog hidroksida (NaOH)
- Fenolftalein (C₂₀H₁₄O₄; Mr 318,33)

3.2. Metode rada

3.2.1. Određivanje ukupnih kiselina

Princip metode

Metoda određivanja ukupnih kiselina temelji se na određivanju organskih i anorganskih kiselina neutralizacijom s lužinom. Neutralizacija se provodi titracijom s otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) uz fenolftalein kao indikator. Titracija se provodi do promjene boje otopine iz bezbojne u ružičastu.

Postupak određivanja

U Erlenmeyerovu tikvicu doda se 20 mL uzorka i 2 kapi fenolftaleina. Titracija se provodi sa 0,1 M otopinom NaOH do promjene boje u blago ružičastu. Ukoliko se radi o intenzivno obojenim uzorcima titracija se provodi tako dugo dok se ne zamijeti promjena u tamno smeđu. Iz očitano volumena utrošene lužine moguće je izračunati količinu ukupnih kiselina prema formuli:

Ukupne kiseline = $f \cdot 6 \cdot V(\text{utrošenog NaOH na titraciju}) \cdot 100/20\text{mL}$

Pri čemu je f faktor razrjeđenja. Ukupne kiseline izražavaju se u g/hL apsolutnog alkohola.

3.2.2. Određivanje estera i viših alkohola plinskom kromatografijom

Princip metode

Metoda se temelji na razdvajanju sastojaka smjese na temelju različite raspodjele između dviju faza koje se međusobno ne miješaju. Pritom je nužno da su sastojci smjese koji se žele analizirati hlapljivi pri radnim temperaturama uređaja-kromatografa. On se sastoji se od injektora, kolone, termostata i detektora. Uzorak se u uređaj unosi kroz injektor koji uzorak

prevodi u plinovito stanje i miješa ga sa inertnim plinom koji služi kao mobilna faza. Plin koji se najčešće koristi u tu svrhu je helij, a mogu se koristiti i vodik, dušik, ugljikov dioksid i argon. Plin iz injektora ulazi u dugačku, metalnu i termostatiranu cijev koja se naziva kolona. Na inertnu krutu podlogu unutar kolone nanesen je tanak sloj aktivnog ugljena, teflona, poroznog polimera, silikagela ili dijatomejske zemlje koji služe kao stacionarna faza. Tijekom prolaska kroz kolonu sastojci smjese se raspodjeljuju između mobilne i stacionarne faze. Stupanj razdvajanja ovisi o afinitetu analita za stacionarnu fazu i tlaku pare analita. Kroz kolonu će se brže kretati komponente koje imaju manji afinitet za stacionarnu fazu jer ih pri njihovom prolasku kroz kolonu ona neće zadržavati. S druge strane, komponente s većim afinitetom za stacionarnu fazu će se dulje zadržati u koloni i iz tog razloga će kasnije stići na detektor. Tlak pare analita ovisi o temperaturi kolone. Ukoliko je temperatura kolone konstantna radi se o izotermnoj GC, dok se kod programne GC temperatura kolone povećava kontinuirano ili stupnjevito. Koliko će se neka komponenta zadržati na koloni ovisi o duljini i promjeru kolone, tipu i debljini stacionarne faze na unutarnjoj stijenci kolone te o temperaturi kolone. Ukoliko su navedeni čimbenici postavljeni ispravno, pojedine komponente će zbog različite brzine kretanja stizati do detektora u različitom vremenu. Detektor se nalazi na izlazu iz kolone i detektira pojedinu komponentu na temelju nekog fizikalno-kemijskog svojstva. Dobiveni signal pretvara u električni signal koji je proporcionalan količini detektirane komponente. Takav signal prenosi se do sustava za snimanje i obradu podataka. Pomoću računalnog softvera se stvara kromatogram koji prikazuje intenzitet odgovora detektora u ovisnosti o vremenu od početka analize, tj od injektiranja uzorka. Kromatogram se sastoji od pikova različitih dimenzija poredanih na osi koja predstavlja retencijsko vrijeme.

Postupak određivanja

U odmjernu tikvicu od 50 mL otpipetirano je 4 mL uzorka voćne rakije te 500 internog standarda- 100x razrijeđenog alkohola 1-butanola. 10 mL tako razrijeđenog uzorka stavljeno je u HSS vijalu. Vijala je zatim začepljena i stavljena u autosampler kromatografa. Kromatograf koji se koristio za provedbu ovog eksperimenta je Perkin Elmer Autosystems XL GC s plameno-ionizacijskim detektorom Perkin Elmer te sustavom za uzimanje uzoraka (autosampler) Perkin Elmer Headspace Sampler 40XL, SAD.

U autosampleru se uzorak tijekom 20 minuta zagrijava na 80°C kako bi isparili hlapivi spojevi. Nakon toga se uzorak prebacuje u injektor pa u kolonu. Vrijeme injektiranja iznosilo je 0,15 minuta, temperatura igle 100 °C, a temperatura transfer line-a 110 °C. Kao mobilna

faza korišten je helij pod tlakom 25 psi (172369 Pa). Analiza je provedena na kapilarnoj koloni ZB-5MS (Zebron, Phenomenex). Njena duljina iznosila je 60 m, promjer 0,25 mm, a debljina stacionarne faze 0,5 μm . Zagrijavanje kolone provedeno je programno: 5 min na 35°C, 2 min na 60°C i 7 min na 180°C pri čemu je brzina zagrijavanja iznosila 10°C/min. Temperatura detektora (FID- Flame Ionization Detector) iznosila je 250°C.

3.3. Identifikacija i kvantifikacija spojeva

Identifikacija pojedine komponente uzorka provedena je usporedbom njenog retencijskog vremena (vremena zadržavanja pojedinog spoja u koloni), R_t (Tablica 5) s vremenom zadržavanja standarda. Kvantifikacija spojeva omogućena je računalnom analizom podataka dobivenih nakon kromatografske analize pomoću metode internog standarda. Na temelju dobivenih vrijednosti za standardne otopine konstruirani su baždarni dijagrami za pojedini spoj. Iz njih su očitane koncentracije za pojedine analizirane spojeve u uzorcima.

Tablica 5. Retencijska vremena (R_t) analiziranih hlapljivih spojeva i internog standarda

	Spoj	Retencijsko vrijeme, 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 (interni standard)	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 bio je provesti kemijsku analizu uzoraka voćnih rakija te usporedba dobivenih rezultata s rezultatima senzorske analize.

Okus alkoholnih pića uzrokovan je brojnim vrstama spojeva (kiseline, viši alkoholi, esteri i karbonilni spojevi) koji su prisutni u vrlo malim količinama, ali imaju velik utjecaj na bouquet (Spaho, 2012). Sastojci arome u voćnim destilatima formirani su tijekom četiri faze: tijekom dozrijevanja voća (primarna aroma), tijekom fermentacije (sekundarna aroma), tijekom destilacije (tercijarna aroma) te za vrijeme dozrijavanja ili maturacije (kvaterna aroma) (Spaho, 2012).

Tijekom provedbe senzorske analize moguće je odrediti koji je postupak pripreme voćnih rakija proveden uspješno, a kod kojeg je došlo do nepravilnog izvođenja. Senzorskom analizom određuju se i boduju izgled, miris, okus i karakterističnost s općim dojmom. Maksimalni broj bodova koji je moguće skupiti je 100 (metoda 100 bodova), a ovisno o broju bodova se dodjeljuje određena kategorija kvalitete. Kategorije kvalitete su: Priznanje (do 80 bodova), Brončana medalja (80-82 boda), Srebrna medalja (82-85 bodova), Zlatna medalja (85-92 boda) i Veliko zlato (92-100 bodova). Također, moguće je koristiti i metodu 20 bodova. U tom slučaju je maksimalni broj bodova 20. Prema tome se Priznanje dodjeljuje za 12-13,9 bodova, Brončana medalja za 14-16 bodova, Srebrna medalja za 16,01-18,00 bodova, Zlatna medalja za 18,01-20 bodova, a Veliko zlato za 18,51-20 bodova. U Tablici 6 prikazani su podaci senzorske analize uzoraka koji su kemijski analizirani za potrebe ovog rada.

Tablica 6. Rezultati senzorske analize uzoraka koji su kemijski analizirani

Šifra uzorka	Broj bodova ostvaren u senzorskoj analizi	Kategorija kvalitete
V1	18,1	ZLATNA MEDALJA
V2	16,1	SREBRNA MEDALJA
V3	16,8	SREBRNA MEDALJA
V4	18	SREBRNA MEDALJA
V5	14	BRONČANA MEDALJA
J6	16,8	SREBRNA MEDALJA
J7	17,2	SREBRNA MEDALJA
J8	17	SREBRNA MEDALJA
J9	16,1	SREBRNA MEDALJA
J10	17,7	SREBRNA MEDALJA
C11	16,4	SREBRNA MEDALJA
Kaj 12	14,1	BRONČANA MEDALJA
Kup13	13,55	PRIZNANJE
Kup14	17,1	SREBRNA MEDALJA
S16	17	SREBRNA MEDALJA
T17	15,7	BRONČANA MEDALJA
A18	16,2	SREBRNA MEDALJA
A19	13,5	PRIZNANJE
Kaj20	17,5	SREBRNA MEDALJA

4.1. Kiseline

Kiseline potječu iz sirovine od koje je rakija dobivena. Njena količina ovisi o vrsti sirovine, udjelu šećera u njoj te provedbi fermentacije i destilacije. S obzirom da octena kiselina čini

60-90% ukupne kiselosti, kiseline se općenito izražavaju kao octena kiselina po litri apsolutnog alkohola. Zbog relativno visokih točaka vrelišta kiseline su teže hlapive pa se u destilatu nalaze u malim količinama. Gornja granica ukupne kiselosti prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima iznosi 1500 mg/L apsolutnog alkohola. Viša koncentracija od propisane upućuje na nepravilnu provedbu fermentacije ili moguću kontaminaciju komine bakterijama octene kiseline. U tom slučaju dolazi do nastajanja neželjenih koncentracija estera dobivenih reakcijom etanola ili viših alkohola s octenom kiselinom. U Tablici 7 prikazani su rezultati određivanja ukupnih kiselina.

Tablica 7. Koncentracija ukupnih kiselina analiziranih uzoraka

Skupina rakija	Uzorak	mg octene kis./L pića
RAKIJA OD GROŽĐA	V1	570
	V2	780
	V3	330
	V4	480
	V5	525
RAKIJA OD JABUKE	J6	97,5
	J7	427,5
	J8	75
	J9	817,5
	J10	630
	C11	615
RAKIJA OD BOBIČASTOG VOĆA	Kup13	526,5
	Kup14	45
	M15	15
	A18	801
RAKIJA OD OSTALOG VOĆA	Kaj12	2100
	S16	1432,5
	T17	90
	A19	2115
	Kaj20	/

Na temelju podataka iz Tablice 7 vidljivo je da je koncentracija ukupnih kiselina u analiziranim uzorcima zadovoljavajuća, tj. ispod maksimalne propisane vrijednosti. Iznimka su uzorci Kaj12 i A19 čija koncentracija odstupa od dozvoljene. Uzorku Kaj 12 je u senzorskoj analizi za okus od mogućih 10 dodijeljena prosječna ocjena 4,67, a uzorku A19 6,3. Vidljivo je da je povišena kiselost uzrokovala lošiji okus rakija.

4.2. Metanol

Metanol nije produkt alkoholne fermentacije nego hidrolize pektina pomoću pektin-esteraza. Pektin je sastojak pokožice ploda, a po kemijskom sastavu je molekula D-galakturonske kiseline čije su pojedine karboksilne skupine esterificirane metilnim alkoholom. Djelovanjem pektin-esteraza se takvi esteri hidroliziraju, a produkt reakcije su D-galakturonska kiselina i metanol. S obzirom da je koncentracija metanola povezana sa pektinom koji potječe s površine voća koje je korišteno kao sirovina, autentičnost rakije može se dokazati određivanjem koncentracije metanola.

Metanol je topljiv u vodi i točka vrelišta mu iznosi 64,7°C. Prema nekolicini autora uočeno je da koncentracija metanola tijekom destilacije varira ovisno o tehnici provođenja destilacije. Metanol se pojavljuje u gotovo istim koncentracijama u svim frakcijama tijekom destilacije uslijed formiranja azeotropne smjese. Ukoliko se radi o destilaciji prevrele komine s niskom koncentracijom alkohola, metanol će isparavati sukladno sa svojom topljivosti u vodi. U tom slučaju je koncentracija metanola najviša u frakciji patoke. Ako prevrela komina sadrži višu koncentraciju etanola, metanol će tijekom destilacije isparavati ovisno o svojoj temperaturi vrelišta. Prema tome, metanol će najviše isparavati na početku destilacije i njegova koncentracija bit će najviša u prvoj frakciji (Spaho, 2017).

Koncentraciju metanola u rakiji potrebno je kontrolirati zbog njegovog toksičnog djelovanja (Nikičević i Tešević, 2010). Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima maksimalna dopuštena koncentracija metanola u voćnim rakijama jest 1000 g/hL, preračunato na 100% vol. alkohola. Od rakija koje su analizirane u ovom radu iznimke su rakije od jabuke (*Malus domestica* Borkh.), kruške (*Pyrus communis* L), marelice (*Prunus armeniaca* L.), kupine (*Rubus fruticosus* auct. Aggr.) i maline (*Rubus idaeus* L.), kod kojih je maksimalna dopuštena koncentracija metanola 1200 g/hL, preračunato na 100% vol. alkohola. Pri koncentraciji višoj od dopuštene, metanol uzrokuje dezorijentaciju i povraćanje, a u znatno većim koncentracijama sljepoću i smrt. Razlog tome je oksidacija metanola na otrovni formaldehid i metansku (mravlju) kiselinu.

Tablica 8. Koncentracija metanola analiziranih uzoraka

Vrsta rakije	Šifra uzorka	Koncentracija metanola (g/hL apsolutnog alkohola)
RAKIJE OD GROŽĐA	V1	406,32
	V2	1112,88
	V3	309,35
	V4	302,17
	V5	139,46
RAKIJE OD JABUKE	J6	624,22
	J7	442,57
	J8	792,44
	J9	1022,28
	J10	410,87
	C11	601,28
RAKIJE OD BOBIČASTOG VOĆA	Kup13	395,62
	Kup14	610,14
	M15	324,82
	A18	309,35
RAKIJE OD OSTALOG VOĆA	Kaj12	382,68
	S16	349,11
	T17	587,50
	A19	961,03
	Kaj20	386,42

Prema podacima iz Tablice 8 vidljivo je da samo uzorak V2 s koncentracijom metanola od 1112,88 mg/hL a.a. odstupa od dopuštene vrijednosti. Za ostale rakije od grožđa, kao i one od jabuke nema pravilnosti u podacima o koncentraciji metanola. Uzrok tome je najvjerojatnije različit režim odvajanja frakcija. Uzrok može biti i različitost sorte grožđa, tj. jabuka koje je korišteno kao sirovina zbog čega one sadrže različitu količinu pektina u svojim pokožicama. Može se vidjeti da je visoka koncentracija metanola detektirana u uzorcima A19 i J9. Uzorak A19 je rakija od aronjinog tropa što objašnjava ovu visoku koncentraciju metanola. Također, za uzorak J9 se može pretpostaviti da je rakija od komine jabuka zaostale nakon proizvodnje soka od jabuka.

4.3. Viši alkoholi

Viši alkoholi su kvantitativno najveća skupina hlapljivih komponenti koja nastaje u procesu fermentacije degradacijom ketokiselina koje su pak nastale degradacijom aminokiselina. U malim količinama daju esencijalan karakter i doprinose ugodnoj aromi jakih alkoholnih pića. Ukoliko se nalaze u većim koncentracijama odgovorni su za jak i neugodan miris i okus. Najčešći su: 1-propanol, izobutanol, 2-metil-1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol i 2-metil-1-butanol i 2-feniletanol. Povišene koncentracije upućuju na kvarenje prevrele komine pri čemu konačni proizvod poprima alkoholni miris i bljutav okus.

2-metil-1-propanol u najvećoj mjeri isparava na početku destilacije zbog svoje dobre topljivosti u etanolu. Prema Banović (2016) koncentracija ovog spoja viša je ukoliko se fermentacija provodi dirigitano. Karakterističnog je mirisa i ulazi u sastav eteričnih ulja (Pezer, 2016). Pri povišenim koncentracijama daje alkoholni miris rakijama.

2-metil-1-butanol i 3-metil-1-butanol su spojevi koji čine 40-70% svih viših alkohola sadržanih u voćnim rakijama. Zajednički ih se naziva i-amilnim alkoholima. Pri koncentracijama nižim od 500 g/hL daju pozitivne karakteristike destilatima i doprinosi voćnom okusu dok iznad nje imaju negativan utjecaj. Pri povišenim koncentracijama se okus rakije senzorski opisuju kao "alkoholni", "sladak" ili "draži".

2-butanol značano ne pridonosi okusu destilata ukoliko se ne nalazi u većim koncentracijama. Ukoliko se nalaze u koncentracijama većim od 50 g/hL apsolutnog alkohola ukazuju na kontaminaciju bakterijama octene kiseline.

U ovom radu su mjerene koncentracije 1-propanola, 2-butanola, 2-metil-1-propanola, 3-metil-1-butanola i 2-metil-1-butanola. Njihove koncentracije za pojedine uzorke prikazane su u Tablici 9.

Tablica 9. Koncentracije viših alkohola u analiziranim uzorcima voćnih rakija

Vrsta rakije	Šifra uzorka	1-propanol g/hL a.a	2-butanol g/hL a.a	2-metil-1- propanol g/hL a.a	3-metil-1- butanol g/hL a.a	2-metil-1- butanol g/hL a.a
RAKIJA OD GROŽĐA	V1	21,47	1,58	62,92	163,31	49,80
	V2	37,62	1,41	62,99	176,63	49,74
	V3	40,77	1,50	102,64	294,26	104,76
	V4	40,94	1,58	104,86	297,03	106,13
	V5	26,88	1,29	117,81	137,98	55,80
RAKIJA OD JABUKE	J6	48,59	1,50	82,29	269,92	61,36
	J7	34,46	30,54	99,30	195,78	47,60
	J8	35,42	1,50	73,79	223,79	74,14
	J9	48,17	23,62	54,31	180,32	53,60
	J10	24,52	2,61	66,11	226,83	61,06
	C11	42,17	20,41	48,67	167,60	41,86
RAKIJA OD BOBIČASTOG VOĆA	Kup13	19,25	1,50	82,05	179,45	49,35
	Kup14	16,74	1,58	145,55	276,28	72,58
	M15	6,44	1,58	78,43	148,79	7,85
	A18	16,26	1,50	82,96	159,33	43,40
RAKIJE OD OSTALOG VOĆA	Kaj12	50,80	1,50	153,90	204,79	16,85
	S16	32,16	1,40	38,59	77,07	23,15
	T17	96,77	1,58	46,76	135,08	31,61
	A19	77,46	15,13	57,23	87,90	35,94
	Kaj20	34,35	13,41	40,22	70,39	16,71

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je koncentracija 1-propanola za rakije od jabuke znatno veća nego za rakije od grožđa, dok je za rakije od bobičastog voća ona najmanja. Od rakija od ostalog voća uzorci T17 i A19 sadrže vrlo visoke koncentracije 1-propanola. Te povišene koncentracije upućuju na moguće kvarenje prevrele komine. Uzorku T17 je miris ocjenjen solidno dok je okus ocjenjen nižim ocjenama i u konačnici je uzorak osvojio brončanu medalju. Uzorku A19 su senzorskom analizom i miris i okus okarakterizirani kao ispodprosječni zbog čega uzorak nije osvojio medalju, već samo priznanje.

Koncentracije 2-butanola bitno se ne razlikuju ovisno o vrsti voća. Iznimke su uzorci J7, J9, C11 i Kaj20 kod kojih su vrijednosti više za oko 10 puta u odnosu na ostale. Ove vrijednosti mogu upućivati na kontaminaciju bakterijama octene kiseline. Međutim, svim navedenim uzorcima je na temelju senzorske analize dodijeljena srebrna medalja što znači da povišena koncentracija 2-butanola u njima nije utjecala na kvalitetu rakije.

Koncentracije 2-metil-1-propanola najviše su kod rakija od bobičastog voća. U uzorcima V3, V4, V5, Kaj12 i Kup14 koncentracija ovog alkohola je znatno viša što bi trebalo utjecati na miris rakije. Senzorskom analizom u uzorcima V3, V4 i Kup14 nije uočena nikakva nepravilnost u mirisu rakije. S druge strane, uzorci V5 i Kaj12 su u kategoriji Miris osvojili znatno manji broj bodova i u konačnici osvojili Brončanu medalju dok su uzorci V3, V4 i Kup14 osvojili Srebrnu medalju.

Dobivene vrijednosti koncentracije 3-metil-1-butanola i 2-metil-1-butanola (i-amilnih alkohola) variraju unutar pojedinih skupina voćnih rakija pa također nije moguće utvrditi pravilnost. Sve vrijednosti koncentracija su unutar granica pri kojima ovi spojevi daju rakiji voćni okus. Prema tome, i-amilni alkoholi u svim analiziranim uzorcima rakijama daju pozitivan utjecaj.

4.4. Esteri

Esteri su spojevi koji u najvećoj mjeri doprinose općoj kvaliteti voćnih rakija jer su odgovorni za njihova voćna i cvjetna senzorska svojstva. Imaju niski prag osjetljivosti te se uglavnom pojavljuju u niskim koncentracijama. Nastaju procesom esterifikacije između alkohola i organskih kiselina. Udio estera u konačnom proizvodu, rakiji, ovisi o vrsti voća, uvjetima fermentacije i o opremi za destilaciju (Spaho, 2012). Sinteza estera odvija se tijekom fermentacije i dozrijevanja. U procesu fermentacije dolazi do esterifikacije između etanola i acetil-Co A dobivenog razgradnjom aminokiselina ili ugljikohidrata. Ove reakcije omogućene su djelovanjem enzima kvašćevog metabolizma. Tako dobiveni esteri imaju nisku točku vrelišta pa tijekom destilacije ispare prvi. Zbog toga je potrebno kontrolirati u kojem će se trenutku prekinuti prvi tok destilacije kako bi se esteri zadržali u poželjnim koncentracijama (Nikičević i sur., 2010). Tijekom dozrijevanja esteri se sintetiziraju u procesu esterifikacije viših kiselina i etanola ili viših alkohola. Koncentracija estera raste s produljenjem trajanja dozrijevanja.

Najzastupljeniji esteri u voćnim rakijama su: etil-acetat, etil-butirat, izoamil-acetat, izobutil-acetat, izoamil-butirat, etil-heksanoat i etil-oktanoat. Etil acetat je najzastupljenija molekula među esterima te sačinjava čak 76,7% svih estera prisutnih u rakijama. Nastaje reakcijom između alkohola etanola i octene kiseline tijekom fermentacije. Točka vrelišta mu iznosi 77,1°C što znači da ga najviše ima u prvoj frakciji, prvijencu. Pri niskim koncentracijama daje ugodan voćni miris dok pri povišenim koncentracijama uzrokuje karakterističan okus koji podsjeća na ljepilo. Prisutnost etil-acetata u koncentracijama većim od uobičajenih indicira na predugo skladištenje prevrele komine i na moguću kontaminaciju komine bakterijama octene kiseline. Zbog spontane hidrolize, koncentracija etil-acetata, ali i drugih estera dobivenih iz etanola opada s vremenom.

Acetati su rezultat reakcije esterifikacije između acetyl-Co A i viših alkohola do koje dolazi tijekom dozrijevanja. Izoamil-acetat daje voćnim rakijama senzorsko svojstvo pod nazivom „banana i jabuka“. Sintetizira ga kvasac tijekom alkoholne fermentacije. Izoamil-butirat u rakijama daje okus i miris po jabuci i dinji, dok se karakterističan miris i okus maline povezuje s izobutil-acetatom.

Esteri sa 6 do 12 C-atoma su spojevi od najvećeg interesa kada se radi o aromi jakih alkoholnih pića. Etil-heksanoat i etil-oktanoat su najbitniji jer se radi o spojevima koji se nalaze u visokim koncentracijama te se povezuju sa voćnim i cvjetnim okusima i mirisima. Etil-heksanoat daje voćnu aromu banane i jabuke, a etil-oktanoat ananasa i kruške.

U Tablici 10 prikazani su rezultati određivanja koncentracije estera u 20 uzoraka voćnih rakija. Određivani su etil-acetat, etil-butirat, izoamil-acetat, etil-heksanoat i etil-oktanoat.

Tablica 10: Koncentracija estera u analiziranim uzorcima

Vrsta rakije	Šifra uzorka	Etil-acetat	Etil-butirat	Izoamil-acetat	Etil-heksanoat	Etil-oktanoat
		g/hL a.a.	g/hL a.a.	g/hL a.a.	g/hL a.a.	g/hL a.a.
RAKIJE OD GROŽĐA	V1	77,57	0,07	0,26	1,80	0,11
	V2	333,93	0,22	1,28	2,16	0,18
	V3	107,35	0,08	0,63	1,71	0,08
	V4	102,36	0,09	0,40	1,59	1,35
	V5	318,97	0,04	0,50	1,27	1,02
RAKIJE OD JABUKE	J6	48,28	0,18	0,34	1,92	1,29
	J7	120,41	0,07	0,59	2,26	0,48
	J8	20,78	0,17	0,89	2,05	0,75
	J9	177,30	1,57	0,58	3,69	3,41
	J10	87,82	0,20	0,37	1,92	0,22
	C11	150,48	0,08	0,36	1,80	0,96
RAKIJE OD BOBIČASTO G VOĆA	Kup13	109,63	0,08	0,36	1,70	0,45
	Kup14	26,49	0,07	0,36	1,64	0,69
	M15	4,03	0,05	0,03	1,56	1,36
	A18	168,82	0,05	0,76	1,57	0,2
RAKIJE OD OSTALOG OĆA	Kaj12	691,52	0,73	1,60	2,48	1,00
	S16	333,38	0,09	0,40	1,89	1,10
	T17	44,91	0,07	0,35	1,69	0,57
	A19	841,52	0,29	1,94	3,10	2,39
	Kaj20	618,97	0,04	0,74	1,49	0,61

Na temelju podataka iz Tablice 10 vidljivo je da su koncentracije etil-acetata najniže u rakijama od bobičastog voća. Nešto su više koncentracije etil-acetata u rakijama od jabuke, a najviše su u rakijama od grožđa. U rakijama od ostalog voća koncentracije etil-acetata su

znatno više nego u ostalim uzorcima. To se prvenstveno odnosi na uzorke Kaj12, A19 i Kaj20. U istim uzorcima određene su i povišene koncentracije viših alkohola koji indiciraju na kontaminaciju prevrele komine bakterijama octene kiseline. Prema tome, kontaminacija je najvjerojatniji razlog snižene kvalitete ovih uzoraka. Kategorija kvalitete kojom su okarakterizirani uzorci Kaj12 (Priznanje) i A19 (brončana medalja) potvrđuju navedenu pretpostavku. S druge strane, uzorak Kaj20 osvojio je srebrnu medalju što ukazuje da povišene koncentracije komponenata arome nisu rezultat nepravilne proizvodnje.

Koncentracija etil-butilirata i etil-heksanoata najviša je u rakijama od jabuke. Za koncentracije izoamil-acetata i etil-heksanoata nije utvrđena pravilnost ovisno o voćnoj vrsti.

5. ZAKLJUČAK

1. Koncentracije ukupnih kiselina za dva uzorka odstupaju od vrijednosti propisanih Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima. Senzorskom analizom potvrđeno je kako kiseline u povišenoj koncentraciji negativno utječu na okus što potvrđuju i niže ocjene navedenih uzoraka.
2. Koncentracije metanola u analiziranim uzorcima kreću se u rasponu od 30,17 g/hL a.a. do 961,03 g/hL a.a. U jednom uzorku je koncentracija metanola odstupala od maksimalne dopuštene vrijednosti prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima.
3. Vrijednosti koncentracija 1-propanola kreću se od 6,44 g/hL a.a do 77,46 g/hL a.a. Uzorcima s povišenom koncentracijom 1-propanola je senzorskom analizom utvrđen lošiji miris zbog čega su takve rakije niže rangirane.
4. U rakijama od bobičastog voća utvrđena je najviša koncentracija 2-metil-1-propanola: između 82,96 g/hL a.a i 145,55 g/hL a.a. U pojedinim uzorcima kod kojih je koncentracija ovog spoja puno viša je detektiran lošiji miris.
5. Povišene koncentracije etil-acetata i 2-butanola upućuju na kontaminaciju prevrele komine bakterijama octene kiselina tijekom priprave voćnih rakija. U uzorcima A19 i Kaj20 je najvjerojatnije došlo do takve kontaminacije što se može zaključiti iz vrijednosti dobivenih kemijskom analizom.

6. LITERATURA

1. Anonymous 1, <https://www.ekocrepe.eu/vocne-rakije/>
2. Anonymous 2, <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=destilacija>
3. Anonymous 3, <https://www.plivazdravlje.hr/centar/prehrana/namirnica/93/Alkohol.html>
4. Anonymus 4, <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnologija-proizvodnje-vocnih-rakija>
5. Banić M., Rakije, Whisky i likeri (2006) Gospodarski list, Zagreb, str. 41-65
6. Christoph, N., Bauer-Christoph, C. (2007) Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation, and Ageing. U: Flavours and Flavours and Fragrances Chemistry, Bioprocessing and Sustainability), Springer, Berlin, str. 219-239.
7. Devčić B. (2019) Alkoholna fermentacija rogača i profil arome rakija od rogača. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb
8. Dusper I. (2018) Pregled spregnutih metoda plinske kromatografije u kontroli kakvoće farmaceutskih tvari i proizvoda, Specijalistički rad, Farmaceutsko biokemijski fakultet, Zagreb
9. Fiket M. (2013) Aromatično i ljekovito bilje u proizvodnji jakih alkoholnih pića. Završni rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb
10. Grba S., Stehlik-Tomas V. (2010) Proizvodnja jakih alkoholnih pića, Plejada d.o.o., Zagreb, str. 231-250
11. Jović S., (2006) Priručnik za spravljanje rakija, Partenon, Beograd
12. Jurić D. (2018), Primjena plinske kromatografije za određivanje sastava i udjela hlapivih komponenti različitih vrsta rakija s područja Hercegovine. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek
13. Keršek E. (2008) Ljekovite biljne i voćne rakije, V.B.Z, Zagreb
14. Kolb, Demuth, Schurig, Sennewald (2007) Voćna vina-proizvodnja u kućanstvu i obrtu, Gaudeamus, Požega
15. Križanić J. (1995) Svijet pića, Mali princ, Koprivnica
16. Lee, Choi, Lee, Park, Shim, Park, Kim (2011) Screening Wild Yeast Strains for Alcohol Fermentation from Various Fruits, US National Library of Medicine
17. Lukić I., Miličević B., Tomas S., Radeka S., Perusić Đ. (2012) Relationship between volatile aroma compounds and sensory quality of fresh grape marc distillates, Institute of Brewing & Distilling, str. 290-293

18. Mangas J., Rodriguez R., Moreno J., Blanco J. (1996) Changes in the Major Volatile Compounds of Cider Distillates During Maturation, Academic Press Limited: 359-361
19. Mihaljević Žulj M., Posavec B., Škvorc M., Tupajić P. (2016) Evaluacija kemijskog sastava destilata dobivenih od vina s manom. Glasnik zaštite bilja 6: 30-32
20. Nikičević N., Spaho N., Djukić-Ratković D., Popović B., Urošević I. (2018) Proizvodnja voćnih rakija vrhunskog kvaliteta, Drugo dopunjeno izdanje. Poljoprivredni fakultet, Samostalna izdavačka agencija NIKPRESS, Beograd
21. Pezer M. (2016) Usporedba fizikalnokemijskih i senzorskih karakteristika vinskih destilata. Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb
22. Posavec S. (2012) Polifenolni profil i antioksidativna aktivnost jakih alkoholnih pića proizvedenih na području Republike Hrvatske. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb
23. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima NN 172/2004 (8.12.2004.), NN 06/2009, NN 61/2009
24. Priska L. (2018) Fizikalno-kemijska karakterizacija destilata jabuke. Završni rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb
25. Rupert M. (2017) Characterization and Quality Evaluation of Miseltoe Spirits
26. Spaho N., (2017) Distillation Techniques in the Fruit Spirit Production, IntechOpen, str. 133-134
27. Spaho, Durr, Grba, Velagić-Habul, Blesić (2013) Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and ester sin brandy produced from three plum varieties, Institute of Brewing & Distilling
28. Wiśniewska P., Śliwińska M., Dymerski T., Wardencki W., Namieśnik J. (2016) The analysis of raw spirits – a review of methodology, The Institute of Brewing & Distilling

Izjava o izvornosti

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

ime i prezime studenta