

Mogućnost proizvodnje vinskog destilata od sorte grožđa syrah

Patljak, Mićo

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:811060>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-10**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Mičo Patljak

**MOGUĆNOST PROIZVODNJE VINSKOG DESTILATA OD SORTE
GROŽĐA 'SYRAH'**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2021.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Tehnologija jakih alkoholnih pića**Tema rada** je prihvaćena na VII redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021. održanoj 27. svibnja 2021.**Mentor:** doc. dr. sc. *Ante Lončarić***Komentor:** prof.dr.sc. *Borislav Miličević***Mogućnost proizvodnje vinskog destilata od sorte grožđa 'Syrah'**

Mićo Patljak, 0112142054

Sažetak: Poželjne sorte grožđa za proizvodnju vinjaka su one koje mogu dati destilate ugodne i blage arome. Karakteristike sorti za dobivanje navedene arome su visoka ukupna kiselost, nizak pH i relativno nizak sadržaj šećera u moštu. Kao primjer takvih sorata najbolje je navesti sorte grožđa za proizvodnju Cognac-a, a to su Ugni Blanc, Colombard i Folle Blanche. Sorta grožđa 'Syrah' se posljednjih godina izraženije sadi kao takozvana „sorta koja oplemenjuje“. Vina dobivena od ove sorte su dubokih boja, izraženog mirisa i začinskih tonova. Cilj ovog rada je evaluacija fizikalno-kemijskih karakteristika mošta, vina, vinskog destilata i dozrjelog vinskog destilata odnosno vinjaka od sorte grožđa 'Syrah' kako bi se mogla procijeniti mogućnost korištenja navedene sorte za proizvodnju vinjaka. Berba i alkoholna fermentacija su provedene u Vinogorju Kutjevo, položaju Park prirode Papuk u vinogradu Veleučilišta Požega, a destilacija u laboratoriju Katedre za tehnologiju ugljikohidrata Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u 2020. godini. Provedene su analize kemijskog sastava mošta, vina, analiza kemijskog sastava srednjeg toka sirovih destilata i određeni hlapivi spojevi metodom plinske kromatografije svih frakcija obje destilacije. Određen je i aromatski profil sorte grožđa 'Syrah', dobivenog vina i destilata, a praćeno je i dozrijevanje destilata izuzimanjem destilata svakih mjesec dana.

Ključne riječi: destilacija, 'Syrah', vino, aromatski profil, vinjak**Rad sadrži:** 49 stranica
6 slika
19 tablica
25 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

- | | |
|--|---------------|
| 1. doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i> | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. <i>Ante Lončarić</i> | član-mentor |
| 3. prof. dr. sc. <i>Borislav Miličević</i> | član-komentor |
| 4. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 27. rujna 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Carbohydrates Technology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of alcoholic beverages

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VII held on May 27, 2021

Mentor: *Ante Lončarić*, PhD, assistant prof.

Co-mentor: *Borislav Miličević*, PhD, prof.

The possibility of production of wine distillate from grapevine varietie 'Syrah'

Mičo Patljak, 0113142054

Summary: Preferred grape varieties to produce *brandy* are those that can give distillates a pleasant and mild aroma. The characteristics of the varieties for obtaining the mentioned aroma are high total acidity, low pH and relatively low sugar content in the must. As an example of such varieties, it is best to mention the grape varieties to produce cognac, namely Ugni Blanc, Colombard and Folle Blanche. The 'Syrah' grape variety has been planted more in recent years as a so-called "cultivar". Wines obtained from this variety have deep colors, pronounced aroma and spicy tones. The aim of this paper is to evaluate the physico-chemical characteristics of must, wine, wine distillate and mature wine distillate or brandy from the grape variety 'Syrah' to evaluate the possibility of using this variety for brandy production. Harvesting and alcoholic fermentation were carried out in Vinogradi Kutjevo, Papuk Nature Park in the vineyard of the Polytechnic of Požega, and distillation in the laboratory of the Subdepartment of Carbohydrate Technology of the Faculty of Food Technology Osijek 2020. Analyzes of the chemical composition of must, wine, analysis of the chemical composition of the middle stream of crude distillates and certain volatile compounds by gas chromatography of all fractions of both distillations were performed. The aromatic profile of the 'Syrah' grape variety was determined, the wine and distillate obtained, and the maturation of the distillate was monitored by excluding the distillate every month.

Key words: distillation, 'Syrah', wine, aromatic profile, brandy

Thesis contains: 49 pages
6 figures
19 tables
25 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. <i>Ante Lončarić</i> , PhD, assistant prof. | supervisor |
| 3. <i>Borislav Miličević</i> , PhD, prof. | member |
| 4. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, prof. | stand-in |

Defense date: September 27, 2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

Zahvaljujem mentoru logično i onim dobrim ljudima u vinogorju Kutjevo.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE VINSKOG DESTILATA.....	4
2.1.1. Odabir sorte grožđa	4
2.1.2. Berba.....	6
2.1.3. Alkoholna fermentacija	7
2.1.4. Destilacija.....	8
2.1.5. Odležavanje vinskog destilata	13
2.1.6. Kemijski sastav vinskog destilata.....	15
2.1.7. Senzorsko ocjenjivanje jakih alkoholnih pića	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. MATERIJALI I METODE.....	24
3.1.1. Sorta.....	24
3.1.2. Berba i fermentacija	25
3.1.3. Destilacija.....	27
3.1.4. Određivanje hlapivih spojeva plinskom kromatografijom	28
3.1.5. Određivanje aromatskog profila plinskom kromatografijom s masenim detektorom (GC/MS)	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1. KEMIJSKA ANALIZA MOŠTA.....	35
4.2. KEMIJSKA ANALIZA VINA.....	35
4.3. REZULTATI ANALIZE HLAPIVIH SPOJEVA	36
4.4. REZULTATI ANALIZE AROMATSKOG PROFILA	38
5. ZAKLJUČCI.....	47
6. LITERATURA	49

1. UVOD

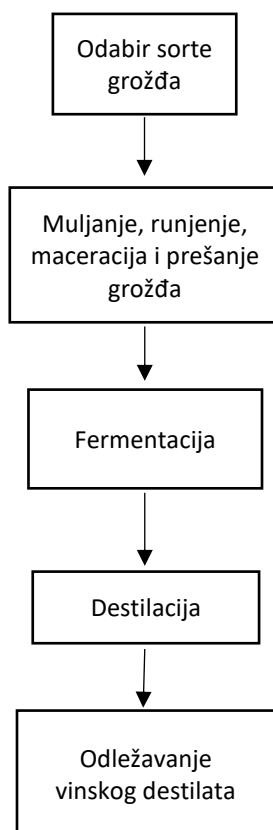
Vinski destilat se na engleskom jeziku kaže '*brandy*', a ta je riječ izvedena od nizozemske riječi '*brandewijn*' što se može doslovno prevesti kao 'izgorjelo vino'. On se proizvodi destilacijom fermentiranog grožđa. Da bi se vinski destilat smatrao vinjakom, mora odležati najmanje godinu dana s hrastovoj bačvi ili najmanje šest mjeseci u hrastovim bačvama čiji je kapacitet manji od 1000 litara. Dozvoljene količine hlapivih tvari bi trebale biti jednake ili veće od 1,25 g/L čistog alkohola (125 grama po hektolitru 100% vol. alkohola). Također vrijedi da smije sadržavati metanol najviše do 2,0 g/L čistog alkohola (200 grama po hektolitru 100% vol. alkohola). Prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima (2008), '*brandy*' se proizvodi isključivo destilacijom vinskog destilata, vina pojačanog za destilaciju ili vina na manje od 86% vol. alkohola. Kada je riječ o geografskom položaju vinski destilati se proizvode u mnogim zemljama svijeta uključujući Francusku, Njemačku, Bugarsku, Italiju, Portugal i Cipar. Najpoznatiji francuski vinjaci su oni iz regije *Cognac* i *Armagnac*. *Cognac* se proizvodi u Alambic destilatoru dvostrukom destilacijom. Kada je riječ o vinjaku *Armagnac*, njegova se destilacija odvija u kolonama za serijsku destilaciju s 5 do 15 tavana i to u Alambic destilatoru. Regija Jerez je sjedište poznatih španjolskih vinskih destilata koji su specifični po tome da su odležali u rabljenim bačvama od *sherryja*. Također je bitno napomenuti da se u regiji Jerez za proizvodnju vinskog destilata koristi metoda miješanja destilata različitih starosti, a takva metoda se koristi i za *sherry* vino. *Pisco* je najpoznatiji južnoamerički vinski destilat. Za proizvodnju vinskog destilata u Peruu se najčešće koristi muškato grožđe, ali u Čileu se ne koristi samo jedna sorta, već se vinski destilat pravi od različitih sorti vinove loze i destilira u loncima. Njemački '*brandy*', koja se naziva '*weinbrand*', što također znači '*izgorjelo vino*' proizvodi se od uvezenog vina. Međutim, pojam vinski destilat ili '*brandy*' se ponekad pogrešno koristi za označavanje drugih jakih alkoholnih pića na bazi voća. Kroz ovaj rad pojam vinski destilat odnosno vinjak uvijek će se odnositi na njegovo pravilno značenje, tj. destilat na bazi grožđa i odležani vinski destilat (Robinson, 1999). Svako proizvodno područje ima vlastite proizvodne propise i porijekla nekih vinskih destilata vrlo su strogo kontrolirana (Robinson, 1999). U nastavku rada obrazložit će se proizvodnja samog vinskog destilata. Nakon toga spomenuti će se raspon tipičnih mirisa vinskog destilata, njihovo porijeklo i prirodni spojevi koji su najvjerojatnije odgovorni za njihovu prisutnost. Cilj je utvrditi jeli vinski destilat od sorte '*Syrah*' zadovoljio sve stavke pravilnika o jakim alkoholnim pićima i jeli moguće koristiti navedenu sortu prema fizikalno – kemijskim karakteristikama mošta, vina i vinskog destilata.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE VINSKOG DESTILATA

Za proizvodnju vinskog destilata se koristi bijelo ili crno vino koje nakon procesa destilacije dozrijeva u hrastovim bačvama i postaje vinjak.

Za proizvodnju kvalitetnog vinskog destilata treba pravilno provesti tehnološki postupak proizvodnje vinskog destilata. Na taj način će vinski destilata ostati u samom vrhu kada je riječ o jakim alkoholnim pićima. **Slika 1** prikazuje shemu postepene proizvodnje vinskog destilata.



Slika 1 Tehnološka shema proizvodnje vinskog destilata (vlastita shema)

2.1.1. Odabir sorte grožđa

Da bi se dobio kvalitetan vinski destilat bitne su osnovne sirovine, a to su grožđe i vino. Međutim, ne mora značiti da će visoko kvalitetna vina dati kvalitetan vinski destilat, ali ako se uzme u obzir da od 4,5L vina dobije 1 L destilata bilo bi poželjno imati odgovarajuću sortu za proizvodnju ovog jakog alkoholnog pića. Sorte poput *Sauvignon blanc* i *Chardonnay* daju aromatična vina visoke kvalitete, ali zbog izražene arome nisu prikladna za proizvodnju vinskog destilata (Tsakiris, 2013).

Veliki utjecaj na kvalitetu proizvedenog vinskog destilata imaju izbor sorte grožđa (Lučić, 1986). Samo sirovina koja posjeduje specifične osobine može poslužiti za proizvodnju vinskog destilata. Kada je riječ o boji vina za destilaciju, poželjne su boje bijelog vina, zelenkasto-žute ili svjetlo crvene kada se govori o crnim sortama. Strane i nepoželjne primjese ne smiju biti prisutne, već izražene sortne karakteristike arome (Miličević, 2001). One sorte koje se među zadnjima beru i imaju smanjenu koncentraciju šećera smatraju se idealnim za proizvodnju vinskog destilata. To su graševina bijela, pinot bijeli, rajnski rizling i druge. Poželjno je da sorte imaju povećanu vrijednost kiselina (6-10 g/L). Kada je prisutna veća vrijednost kiselina lakše se može provesti proces alkoholne fermentacije bez da se koristi sumporov dioksid, a posljedica toga je vino sa smanjenim sadržajem aldehida (Sahor, 1999). Najvažnije specifičnosti svake sorte su kemijski sastav, udio šećera, kiselina, tvari arome, boje i morfološki izgled ploda. Kada je riječ o aromi bitno je prilikom destilacije povećati poželjne aromatske karakteristike. Primjerenim pristupom u proizvodnji i primjerenom pripremom sirovina može se dobiti očekivan i kvalitetan proizvod, dok s druge strane vrijedi suprotno. Kod proizvodnje destiliranih proizvoda bitno je naglasiti više stupnjeve prerade zbog utjecaja na okus i miris gotovog proizvoda (Gomez i sur., 1994).

Klimatski uvjeti su bitni kod sazrijevanja grožđa zato što topli uvjeti uzrokuju veću količinu šećera i manju kiselost grožđa što nije poželjno kod proizvodnje vinskog destilata. Hladnija i vlažnija klima ne odgovaraju grožđu zato što grožđe nije dovoljno zrelo, a između ostalog dolazi do truljenja uzrokovanog različitim mikroorganizmima (Lučić, 1986).

Prema tome kada je riječ o klimatskim uvjetima za proizvodnju vinskog destilata, najbolje odgovara grožđe uzgojeno u umjerenim klimatskim uvjetima. U procesu proizvodnje vina treba voditi brigu da mošt nije izložen previše zraku zato što može doći do aeracije. Uz aeraciju može doći i do oksidacije koja je također nepoželjna. Treba paziti da se sjemenke ne drobe previše i da se ne nakupljaju taninske tvari u moštu zato što to sve utječe na karakteristike krajnjeg proizvoda. Proces fermentacije treba izvršiti do trenutka kada nema više šećera zato što neprevreli šećer nije poželjan (Sahor, 1999). Karbonatna tla su idealna za proizvodnju sorti grožđa koje se koriste u proizvodnji vinskog destilata (Stehlik-Thomas i Grba, 2010). Ponekad je potrebna upotreba pesticida za obranu vinove loze. Upotreba pesticida ne utječe na okus i miris vina, ali prskanje vinove loze sumporom može uzrokovat neugodne mirise. *Botrytis cinerea* je plijesan koja može negativno utjecati na aromu vina ili destilata zato što ostaje

prisutna čak i nakon destilacije i odležavanja. Zbog toga se treba pratiti koncentracija hlapivog spoja zvanog 1-okten-3ol koji ukazuje na rast navedene plijesni tokom sazrijevanja grožđa (Tsakiris, 2013).

2.1.2. Berba

Berba grožđa započinje kada je grožđe tehnološki zrelo, odnosno kada je prikladno za preradu. Berba ne mora biti nužno odrađena kad je najveća razina šećera. Određivanje zrelosti grožđa se radi prema izgledu i stanju vegetacije, organoleptički po okusu i sadržaju šećera i kiselina koje se određuje različitim fizikalno-kemijskim metodama. Fizikalno-kemijske metode uključuju mjerenje udjela topljive suhe tvari pomoću moštne vage i refraktometra. 10-20 dana prije berbe šećeri se mjere svaka 2-3 dana, a pri kraju dozrijevanja svaki dan. Kada se utvrdi da razina šećera ne raste postignuta je tehnološka zrelost i grožđe je zrelo za berbu. Berba je prvi korak kod proizvodnje vinjaka. Berba se može izvršiti strojno i ručno (Louw, 2012). Nakon što je berba završena, grožđe treba što prije prevesti u vinariju radi dobivanja mošta. U Francuskoj regiji Charentes gdje se proizvodi *Cognac* berba grožđa je mehanizirana zato što se takvim postupkom ne oštećuje bobica tokom branja. Za ekstrakciju mošta i za kvalitetu željenog destilata je važno da bobica ostane neoštećena. Talog u samom moštu igra bitnu ulogu kada je riječ o aromatskom profilu vina, a u konačnici i vinskog destilata. Dodavanje pektolitičkih enzima u mošt dovodi do povećanja prisutnosti metanola u vinskom destilatu. Centrifugalne pumpe, arhimedov vijak i preša s kontinuiranim radom se u transportu i preradi grožđa za proizvodnju vinskih destilata ne koriste kako bi se izbjeglo oštećivanje kože bobica grožđa. Prešanje grožđa je sljedeći korak nakon berbe. Zbog mogućnosti nastanka plijesni koje uzrokuju kvarenje potrebno je provesti prešanje odmah nakon berbe (Dhiman i Attri, 2011). Postoje mehaničke ili pneumatske preše koje se koriste za prešanje zbog njihovog manjeg oštećenja na kožici. Bitno je voditi brigu o visina tlaka tokom prešanja zato što može doći do ekstrakcije fenola (Buglass, 2011). Nakon što se mošt ispreša transportira se u bačve ili kace za fermentaciju. Prije fermentacije treba ukloniti peteljke i sjemenke zbog potencijalnih toksičnih tvari i tvari koje utječu na okus. Također je poželjno ukloniti sivu plijesan s grožđa radi kvarenja i skladištiti vina u anaerobnim uvjetima kako bi se izbjegla aeracija (Dhiman i Attri, 2011). Općenito se ne dodaje sumporov dioksid kod vina za proizvodnju vinskog destilata, između ostalog, iz razloga što može utjecati na aromatski profil proizvoda, odnosno smanjiti njegovu karakterističnu aromu (Tsakiris, 2013).

2.1.3. Alkoholna fermentacija

Alkoholnu fermentaciju provode kvasci serijom enzimskih reakcija transformirajući šećere u alkohol i stvarajući CO₂ i toplinu. Taj postupak je anaeroban i jedan od najvažnijih u proizvodnji vina. Vino potrebno za proizvodnju vinskog destilata nastaje iz mošta fermentacijom pomoću kvasca.

Mošt je mješavina vode, šećera i kiselina i zato je odličan medij za kvasce. Kvasci iz rodova *Saccharomyces*, *Torulaspota*, *Candida*, *Kloeckera*, *Schizosaccharomyces*, *Metschnikowia* su najznačajniji u proizvodnji vina (Orlić i Jeromel, 2010).

Za stvaranje bogatijeg aromatskog profila krajnjeg proizvoda preporučena je upotreba različitih sojeva kvasaca (Lurton i sur., 2012). U velikim proizvodnjama fermentacija se provodi u betonskim tankovima pri temperaturi od 25°C. Vremenski period za fermentaciju je 3 tjedna i proizvod je kiselo i zamućeno vino koje ima nizak alkoholni sadržaj do 9 % vol. alkohola. Taj proizvod se zove mošt i on ima visoke koncentracije jabučne kiseline. Kada se koristi grožđe niske kvalitete može se po želji proizvođača dodati sumporni spojevi u relativno malim količinama koje su manje od 20 mg/mL (Buglass, 2011). U slučaju da vino koje sadrži sumpor prolazi kroz destilaciju u bakrenom destilatoru može doći će do nastanka aldehida što nije poželjno.

Najveći broj kvasaca koji su značajni za alkoholnu fermentaciju obuhvaća rod *Saccharomyces*. Rod *Saccharomyces* sadrži vrste koje predstavljaju glavne nosioce procesa fermentacije. Druge vrste predstavljaju pratitelje i manje su zastupljene, ali njihova razgradnja će odrediti kvalitetu vina i destilata iz vina (Miličević, 2001). Tri su izvora za kvasce odgovorne za alkoholnu fermentaciju. Ti izvori su površina grožđa, površina opreme u vinariji ili upotreba različitih starter kultura. Starter kulture se koriste kod provođenja alkoholne fermentacije u kontroliranim uvjetima. Kakav će biti odnos na grožđu među kvascima i koliko će ih biti brojčano odredit će faktori poput temperature, oborina i drugih klimatskih čimbenika. Uz klimatske čimbenike važnu ulogu igraju stupanj zrelosti grožđa i vrijeme berbe, upotreba fungicida, fizikalna oštećenja uzrokovana pticama, mikroorganizmima i insektima te kultivar vinove loze (Orlić i Jeromel, 2010). Kisik se vrlo brzo potroši iz mošta i zato je alkoholna fermentacija anaeroban proces. Proces podsjeća na vrenje zato što ugljikov dioksid koji nastaje pri izlasku iz komine osigurava anaerobne uvjere i izaziva njezino pjenjenje. Većina bakterijskih vrsta se smanjuje, zato što sintetizirani alkohol koji nastaje prilikom napredovanja

vrenja djeluje inhibitorno na bakterije. Rast plijesni i aerobnih bakterija je onemogućen zbog ugljikovog dioksida koji se tijekom fermentacije nakuplja na površini komine. Kvasci jedini zaostaju na kraju fermentacije i njima pogoduju prethodno navedeni uvjeti. *Saccharomyces cerevisiae* preuzimaju i završavaju fermentaciju kada koncentracija etanola poraste. Osim kvasaca i neki drugi mikroorganizmi imaju mogućnost sinteze etanola tijekom rasta na ugljikohidratnim sirovinama, ali u malim i neznatnim količinama.

2.1.4. Destilacija

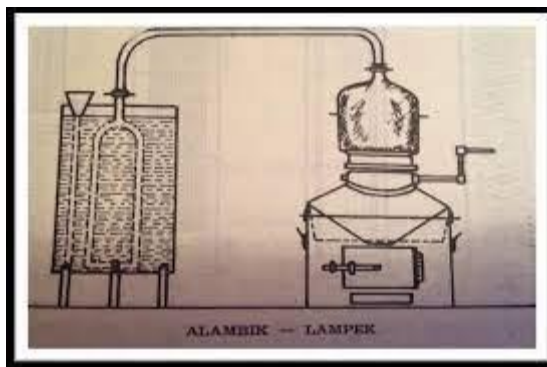
U razdoblju između fermentacije i destilacije, koje može trajati do 5 mjeseci, odvija se nekoliko kemijskih reakcija, a sastav vina se mijenja. Treba voditi računa da ovo razdoblje traje što je moguće kraće. Procesu destilacije bi se trebalo pristupiti odmah nakon završetka fermentacije. Vrijeme koje protekne nakon završetka fermentacije ne utječe na sadržaj viših alkohola u vinu, za razliku od sadržaja estera koji se može značajno smanjiti. Problem nastaje kada se smanji sadržaj estera koji imaju aromatska svojstva od interesa poput izoamilnih alkohola, heksil acetata, etil kaprilata i drugih. Obično se istodobno opaža nepoželjno povećanje sadržaja etil acetata i octene kiseline. U kontinuiranom procesu destilacije vinski se talog uklanja neposredno prije destilacije zato što može blokirati opremu za destilaciju i odgoditi cijeli proces. Vino je koloidna suspenzija koja sadrži nekoliko stotina komponenti male proporcije. Među njima se neke komponente u tragovima smatraju pozitivnim čimbenicima kvalitete za razliku od nekih drugih spojeva štetnih za kvalitetu destilacije. Zapravo, sve tvari doprinose složenosti i kvaliteti destilata samo je bitno da ne prelaze određenu graničnu koncentraciju (Tsakiris, 2013).

Destilacija je proces kojem je za cilj separirati hlapive sastojke tekućine poput etanola, ali neke druge sastojke koji igraju važnu ulogu kod arome destilata. U procesu destilacije se željeni hlapivi spojevi zagrijavanjem prevode u plinovito stanje, a zatim hlađenjem nastale pare kondenziraju u destilat. Destilat najvećim dijelom čine etanol i voda, a manjim dijelom drugi spojevi arome (Mrvčić, 2016). Alkohol ima niže vrelište od vode i zbog toga će tokom destilacije para iznad tekućine biti bogatija alkoholom kroz cijeli proces. Postoji pojam pod nazivom relativna hlapljivost koja mjeri razliku hlapljivosti dviju komponenti, a time i njihovih vrelišta. Relativna hlapljivost zapravo pokazuje koliko će lako, odnosno teško biti odvajanje komponente. Ako je njena vrijednost iznad 1 onda će odvajanje biti lakše, a ako iznosi 1 onda

odvajanje nije moguće. Mjerenje relativne hlapljivosti je teško provesti za svaku komponentu zato što dolazi do stalne promjene sastava i koncentracije spojeva, a spojevi mogu međusobno vršiti interakciju. Vrijednost relativne hlapljivosti metanola je iznad 1 pa bi se on trebao pronaći u prvoj frakciji, a recimo vrijednost octene kiseline je ispod 1 pa bi ona trebala biti većim dijelom u trećoj frakciji. Zahvaljujući različitim vrelištima drugih spojeva mogu se odvojiti neželjeni spojevi što u konačnici rezultira kvalitetnim proizvodom. Dodatnim postupcima poput redestilacije, deflegmacije ili rektifikacije se mogu postići uvjeti za optimalno razdvajanje pojedinih spojeva (Rose, 1985). Ponovna destilacija već dobivenog sirovog destilata naziva se redestilacija. Pomoću redestilacije se smanjenjem udjela vode i primjesa povećava udio alkohola. Redestilacija se smatra najstarijim oblikom pojačavanja i pročišćavanja destilata (Lučić, 1986). Kada je riječ o pojačavanju i pročišćavanju alkohola u destilatu na složenim kotlovima za destilaciju onda se taj pojam zove deflegmacija. Kotlovi koji se u ovom slučaju koriste za destilaciju imaju pored običnog hladnjaka i hladnjak koji se naziva deflegmator (Lučić, 1986). Rektifikacija se definira kao proces destilacije vina, komine ili sirovog destilata na složenim kolonskim uređajima za destilaciju. Ti uređaji pored rektifikacijske kolone, imaju i deflegmator koji služi za bolje pročišćavanje destilata (Lučić, 1986).

Alambic-Lampe se smatra najvažnijim uređajem u proizvodnji vinskog destilata, a često se koristi i u balkanskim zemljama za proizvodnju rakije (**Slika 2**). Postoji serijski ili kontinuirani način provođenja destilacije (Tsakiris, 2013). Kod proizvodnje alkoholnih pića baziranih na voću obično se koristi serijska destilacija. Uz francuski stil, odnosno Alambic uređaj, postoje još i serijski destilacijski stupovi koji su pokazatelj njemačkog stila destilacije. Kada se govori o brzini kojom se treba odvijati destilacija važno je da ona teče sporo, odnosno "kap po kap". U slučaju da destilacija ide prebrzo može doći do degradacije ključnih sastojaka arome destilata. Destilacija se smatra završenom kada je izdvojeno 1/3 destilata ili nešto malo više. Alkoholna jakost takvog destilata iznosi 22-35 % vol. alkohola, a u kotlu zaostaje treća frakcija. Treća frakcija je bogata vrijednim aromatskim spojevima vina. Da bi se ti spojevi ponovno upotrijebili potrebno je trećoj frakciji bez alkohola dodati sirovi vinski destilat do 10 %. Nakon dodavanja sirovog vinskog destilata smjesa se ostavi da odstoji oko 4 tjedana u hrastovim posudama. Kada prođe 4 tjedna smjesa može na destilaciju. Naziv ovakvog destilata je "aromatična voda". Njegova je svrha dodavanje nakon odležavanja kod formiranja vinjaka (Lučić, 1986). Prilikom

procesa destilacije potrebno je čekati da se dobije što više sirovog destilata nakon čega slijedi redestilacija. Redestilacija ima ulogu koncentriranja alkohola, a odvajanjem frakcija prilikom redestilacije uklanja se neželjene primjese koje se nalaze u sirovom destilatu. Najčešće se ovaj proces odvija u tri toka i smatra se ključnim korakom proizvodnje kvalitetnog vinjaka (Lučić, 1986).



Slika 2 Alambic- Lampek (Lučić, 1986)

Na **slici 2** možemo vidjeti Alambic destilacijski uređaj koji svojim izgledom podsjeća na tikvicu. Ovaj uređaj se sastoji od kondenzatora, kape, bakrene cijevi i bakrenog kotla. Taj se uređaj pokazao kao idealno rješenje za koncentriranje i selekciju hlapljivih spojeva tijekom destilacije. Lonac se zagrijava vatrom, a u ovakvom uređaju potrebno je provesti dvije destilacije kako bi se dobila veća količina alkohola. U prvoj destilaciji se prikupi što je više moguće alkohola iz mošta. Takav destilat se zove sirovi destilat i njegova alkoholna vrijednost ovisi o alkoholnoj vrijednosti korištenog mošta. U drugoj destilaciji je cilj pojačati i pročistiti alkohol, ali se mora provesti pažljivije od prve destilacije. Kod druge destilacije slijedi destilacija sirovog destilata u tri frakcije. Kada je riječ o serijskom tipu destilacije tu je potrebna samo jedna destilacija za postizanje visoke koncentracije alkohola. Serijski tip se sastoji od kolone s tavanima i deflegmatora. Na početku mješavina pare hlapivih spojeva odlazi iz kotla u deflegmator. Refluks, odnosno dio kondenziranih para iz deflegmatora se vraća na tavane. Tekućina iz deflagmatora se zove flegma ili refluksni kondenzat. Kako destilacija odmiče para koja izlazi kroz kolonu isparava alkohol iz refluksnog kondenzata. Na taj način ostaje više vode koja kapa prema donjim tavanima. Tu dolazi do protustrujnog dodira tekućine i pare te se para obogati lako hlapivim komponentama, a tekućina teže hlapivim komponentama. Proces koji se događa zove se rektifikacija i pomoću njega se odvajaju prisutni spojevi. Dakle, veći broj tavana znači veću koncentraciju alkohola, a nižu koncentraciju nepoželjnih spojeva. Treba biti oprezan s

rektifikacijom da ne dođe do uklanjanja poželjnih spojeva zbog prenapadnog pristupa odvajanja alkohola. Kod serijskog tipa destilacije proces se može provoditi tako da je prisutan omjer stalnog refluksa koji donosi promjenjiv sastav proizvoda u destilatu ili promjenjivi refluks koji donosi konstantan sastav proizvoda u destilatu. Češće se u destilaciji koristi omjer stalnog refluksa. Destilacijom u koloni se dobije više hlapivih komponenti i veća koncentracija alkohola. Ipak je najbitnije postići skladan odnos između hlapivih sastojaka kako bi konačni proizvod imao pristojnu i ugodnu aromu. Kod kolone za destilaciju se može češće mijenjati brzina refluksa, ali se može manje puta postupak destilacije ponoviti za razliku od Alambic uređaja.

Kada bi se uspoređivala kolona za destilaciju i Alambic uređaj teško bi bilo utvrditi koji je uređaj bolji za dobivanje destilata. Sama obrada i skladištenje sirovina igra veću ulogu od odabira uređaja za destilaciju. Korištenje Alambic uređaja zahtjeva duže trajanje destilacije i više uloženog rada, ali daje aromatičnu notu koja je poželjna za destilat.

Kod *Cognaca* se proizvodnja provodi u dvije destilacije. Za prvu destilaciju su karakteristične 3 frakcije. Prva je frakcija prvijenac ili na engleskom '*heads*' i ona čini prvi tok destilata i 1-1,5 % ukupnog destilata. Prva frakcija sadrži veću koncentraciju komponenti s niskim vrelištem i uglavnom sadrži nepoželjne spojeve. Ti spojevi se smatraju nepoželjni zbog toga što daju oštar, neugodan i snažan okus destilatu. Vrijeme koje je potrebno za prvu frakciju je otprilike 15 minuta. Druga je frakcija srce ili na engleskom '*heart*', odnosno na francuskom '*brouilius*' što znači srednji tok. Druga frakcija donosi ugodnu i voćnu aromu destilatu. Ova frakcija ima čist okus, a ne oštar kao prva frakcija. Vrijeme trajanja destilacije je 6 sati i ona je najveća frakcija koja se koristi za redestilaciju. Na kraju postoji frakcija patočna voda ili na engleskom '*tails*' koja se destilira oko 60 minuta. Treća frakcija sadrži uglavnom neugodne uljne i masne spojeve. Također sadrži više alkohole i niske koncentracije etanola. Kako bi se dobio kvalitetan vinski destilat s voćnim i ugodnim notama potrebno je znati pravo vrijeme za rez destilacije. Na to može utjecati upotreba samog destilatora odnosno njegova sposobnost da odvoji pravovremeno frakcije. Prva i treća frakcija se mogu procijeniti prema senzorskim karakteristikama destilata. Prisutnost ili odsutnost spojeva koji daju snažan i oštar miris je čimbenik procjene o kojoj je frakciji riječ, odnosno je li prva ili druga frakcija u pitanju. Treća frakcija izlazi s okusom koji destilatu daje blijedi i tup karakter, što se može procijeniti i mirisom. Zato se procjena okusa i mirisa smatraju najpouzdanijim metoda za određivanje reza.

Druga metoda za procjenu reza je udio etanola u destilatu. Ovaj podatak može varirati ovisno o opremi za destilaciju, korištenoj sirovini i uvjetima fermentacije. Na kraju postoji i treći pokazatelj za procjenu rezova, a to je temperatura pare prije ulaska u kondenzator. Prema tome prvi bi rez bio kada je temperatura pare u bakrenoj cijevi u rasponu 74-76°C. Druga frakcija bi se odvojila od treće frakcije kada je temperatura pare u bakrenoj cijevi u rasponu 87-88°C. Kada se dostigne temperatura od 92-93 °C destilacija je gotova. Od navedenih načina za određivanje rezova najbolja je kombinacija svih triju. Inače se s novim količinama vina odvojena treća frakcija i prva frakcija redestiliraju. Kada završi prva destilacija druga frakcija se hladi i nastaje pomalo zamućena tekućina koja se zove 'duša vina' i ima alkoholnu jakost 27-30 % vol. alkohola.

Redestilacija je proces u kojem destilat prolazi ponovnu destilaciju. Druga frakcija prolazi ponovnu destilaciju kroz četiri frakcije. Za prvu frakciju zvanu 'prvijenac' vremenski interval destilacije je oko 30 minuta. Druga frakcija se zove 'srce 1' i njena ponovna destilacije traje oko 6 sati. Treća frakcija se zove 'srce 2' i njena redestilacija traje 4 sata i 30 minuta. Zadnja frakcija se zove 'patočna voda' i ona čini zadnji tok i njena redestilacija traje oko sat vremena.

Poželjno je odrediti brzinu kojom pojedini sastojci prelaze u destilat. To je moguće odrediti pomoću koeficijenta isparavanja primjesa, rektifikacije i alkohola (Lučić, 1986). Za početak su tu etanol i metanol koji ravnomjerno tijekom cijele destilacije prelaze u destilat i postupno se smanjuje sadržaj alkohola. Zatim su tu aldehidi i etil formijati koji početkom destilacije intenzivno prelaze u destilat i zato ih ima najviše u prvoj frakciji, a nakon toga im koncentracija naglo opada. Kada je riječ o etil acetatu treba spomenuti da se on destilira u prvoj frakciji pa slijedi nagli pad koncentracije, ali manje količine mogu se naći i u trećoj frakciji. Spoj n-propanol u potpunosti prelazi u prvu frakciju destilata. Viši alkoholi poput butanola, i-butanola i amilni alkohol se većim djelom pojavljuju u prvoj frakciji, a kasnije im koncentracija konstantno pada. Za kraj treba spomenuti furfural i hlapive kiseline. Furfural se pojavljuje u početku druge frakcije. Do kraja druge frakcije se njegova koncentracija povećava i tijekom krajnje frakcije opada. Hlapive kiseline se najmanje pojavljuju u prvoj frakciji, a najviše u trećoj frakciji.

2.1.5. Odležavanje vinskog destilata

Odležavanje i starenje igraju važnu ulogu kod određivanja kvalitete destiliranih pića. Poboljšanje okusa i arome destilata se smatra osnovnim ciljem procesa starenja destilata odnosno odležavanja. U procesu starenja destilat poprima ugodnije, mekše i harmoničnije note. Navedene note su potpuno drugačije od nota svježeg destilata. Drvene, uglavnom hrastove bačve služe za sazrijevanje i starenje vinskih destilata (**Slika 3**). Hrast kitnjak nije pogodan za proizvodnju bačvi. Njegov sastav nije u skladnom odnosu s vinjakom, odnosno ne dolazi do veće izmjena poželjnih tvari prema vinjaku tijekom odležavanja. Samo drvo visoke kvalitete dolazi u obzir u ovom slučaju. Sam proces odležavanja može trajati od nekoliko mjeseci do nekoliko godina ovisno od sorte vina (Tsakiris, 2013). Prilikom odležavanja vinski destilat poprima određene sastojke iz bačve procesom ekstrakcije. Prije su hrastove bačve u prvom redu služile za transport i skladištenje, a danas vrijeme provedeno u njima utječe na stvaranje ugodnih, mekših i harmoničnih nota odnosno pridonosi mirisu i okusu koje kvalitetno alkoholno piće treba imati (Mosedale i Puech, 1998).

Nakon što se dobiveni vinski destilat ocjeni organoleptički i analitički, miješa se s dva ili više drugih vinskih destilata. Taj proces se naziva kupaža. Nakon kupaže se vinski destilat puni u nove hrastove bačve i nakon određenog vremena pretače u stare (Lučić, 1986). Kapaciteti bačvi su u rasponu od 200 do 5000 L. Primjerice, za nove destilate vrijedi odležavanje u bačvama do 1000 L, dok stariji destilati mogu biti pohranjeni u bačvama maksimalnog kapaciteta do 5000 L. 2-3 % destilata se izgubi isparavanjem u vremenu odležavanja (Tsakiris, 2013). Prije samog korištenja novih hrastovih bačvi ide pranje pregrijanom vodenom parom i hladnom vodom. Prozračne, suhe i zamračene prostorije su idealne za smještanje bačvi. Kada destilat poprimi zlatno žutu boju i dobije potrebnu količinu taninskih i ligninskih tvari krajnje je vrijeme da se prebaci u stare bačve u kojima ostaje do kraja procesa starenja (Sahor, 1999). Kada je riječ o taninima treba napomenuti da djeluju pozitivno na stvaranje klasične arome vinskog destilata. *Cognac* se na tržište plasira kad dostigne 40 % vol. alkohola. Da bi se to postiglo treba ga razrijediti destiliranom vodom i proces postizanja navedene koncentracije iziskuje dugo vrijeme odležavanja u bačvama. Na vremenski period potrebno za zadovoljavajuće sazrijevanje utječe kvaliteta sirovog destilata, veličina, porijeklo i tretman paljenja hrastove bačve. Također utječe i okolina u kojoj se proces sazrijevanja odvija. Da bi došlo do promijene okusa destilata treba se promijeniti sastav i koncentracija spojeva koji

utječu na okus i miris. Promjena sastav i koncentracije spojeva koji utječu na okus i miris mogu biti uzrokovane određenim reakcijama poput direktne ekstrakcije drvnih komponenti. Veliku važnost na kvalitetu konačnog proizvoda će imati navedene reakcije tijekom odležavanja u bačvama zbog nastanka spojeva odgovornih za okus i miris. (Mosedale i Puech, 1998).

Jedna od prvih reakcija kod starenja je oksidacija etanola u acetaldehid. Acetaldehid s alkoholima stvara acetale, a acetali destilatu daju poželjne note, odnosno ugodnu aromu i mekan okus. Kada je riječ o esterima valja napomenuti da se tijekom procesa starenja njihov sadržaj ne mijenja, već se mijenja njihov odnos. Primjerice, doći će do smanjenja estera viših alkohola, a udio etil acetata će se povećati. Prilikom starenja će se povećavati kiselost destilata. To će dovesti do olakšane hidrolize hemiceluloze što će u konačnici rezultirati izdvajanjem šećera koji će odležanim destilatima dati željenu notu arome (Sahor, 1999). S vremenom odležavanja koncentracija ukupnih fenola će porasti. Tijekom međudjelovanja destilata iz bačvi i drva dolazi do povećanja koncentracije ukupnih fenola. Kemijski spoj pod imenom eugenol utječe na karakteristiku pića koja su odležavala u hrastovim bačvama. Eugenol utječe na okus i višak laktona koji su odgovorni za kvalitetan destilat koji ima odgovarajuću aromu. Laktoni su ciklički karboksilni esteri za koje se smatra poželjnim za većinu destiliranih pića. Prisutnost velikog broja fragmenata glicerola i masnih kiselina u jakim alkoholnim pićima je povezana s njegovom lošom kvalitetom (Mosedale i Puech, 1998). Nakon dvije godine određeni vinski destilati idu na finalizaciju. Zanimaju se oni koji trebaju još odležati za završni korak. Kada prođe 5 godina navedeni postupak se ponavlja, ali odvajaju se destilati koji nastavljaju starenje od onih koji su spremni za korištenje. Destilat koji odmah nakon destilacije ima ugodnu aromatičnu notu ne treba ostavljati predugo u bačvi zato što bi mogao dobiti jak i previše složen okus čime bi se izgubila voćna nota. Proces odležavanja je dugotrajan i skup, ali u konačnici se dobiva visokokvalitetan proizvod.



Slika 3 Hrastove bačve (<https://www.chicagotribune.com/dining/sc-food-oak-barrels-aging-wine-0119-story.html>)

2.1.6. Kemijski sastav vinskog destilata

Kada je riječ o kemijskom sastavu jakih alkoholnih pića etanol je najviše zastupljen, a nakon njega niži i viši alkoholi. Metanol je glavni predstavnik nižih alkohola. Zatim slijede viši alkoholi koji se pronalaze u trećoj frakciji. Najznačajniji predstavnici ove grupe su propanol, izobutanol i pentanol. Omjer etanola i vode ostaje većinom isti kod jakih alkoholnih pića. Etanol ima nižu točku vrelišta od vode i zato se prvi destilirati. Temperaturni raspon destilacije je između 78,3 i 100 °C (Spaho, 2017).

Postoje 3 glavna kriterija za destilaciju. To su: točka vrelišta, odnos alkohola i vode međusobno i sama promjena koncentracije alkohola u pari.

Kao što je prije navedeno etanol je najviše zastupljen u svim alkoholnim pićima. Kada je riječ o jakim alkoholnim pićima bitna stavka je proces destilacije, zato što se etanol tijekom destilacije separira. Alkoholna fermentacija je proces u kojem vrenjem šećera (najčešće glukoze i fruktoze) iz grožđa, voća i šumskih plodova nastaje etanol. Disaharidi poput saharoze i maltoze ne prolaze kroz razgradnju. Oni prvo prolaze proces hidrolize na jednostavne šećere, monosaharide i tek tada su podložni procesu fermentacije. Temperatura pri kojoj etanol počinje isparavati iznosi 78,3 °C i u najvećoj je količini zastupljen u početku destilacije. Koncentracije etanola se smanjuje tijekom destilacije. Zbog svoje visoke koncentracije etanol u reakcijama s kiselinama stvara značajne organske spojeve estere, a s aldehidima acetale i poluacetale. Sadržaj etanola u vinskih destilatima je visok. Njegova koncentracija je

uobičajeno oko 70 % vol.alkohola, ali se dodaje voda pa je njegova koncentracija oko 40 % vol. alkohola (Tsakiris, 2013).

Metanol je glavni predstavnik nižih alkohola i nastaje razgradnjom pektinskih tvari pod djelovanjem pektolitičkih enzima, točnije pektin esteraze. To je razlog zašto u destilatima dobivenih iz sirovina koje su bogate pektinskim tvarima ima više metanola. Način prerade i fermentacija sirovine utječu na količinu metanola. Destilati bijelog vina sadrže manju količinu metanola od destilata crnog vina. Metanol izlazi iz kondenzatora na početku destilacije zbog svog vrelišta koje iznosi 64,7°C. Koeficijent rektifikacije metanola manji je od 1 što znači da on ispari prije etanola. Zato se on pojavljuje i u drugoj frakciji, odnosno srcu destilata. Koncentracija mu se postepeno smanjuje, ali se može naći i u zadnjoj frakciji, odnosno u patočnoj vodi (Lučić, 1986). Metanol je toksičan i izaziva slijepilo i smrt. Njegove koncentracije u vinskih destilatima su u rasponu 1-1,5 mg/L. Inače služi kako bi se denaturirao alkohola potreban za industrijske svrhe (Lučić, 1986).

Ne hlapljive organske kiseline su također prisutne u fermentiranim proizvodima od voća, ali alkoholnom fermentacijom nastaju i hlapljive organske kiseline. Octena kiselina je najzastupljenija u destilatima i pomoću nje se izražavaju kiseline u destilatima. Kako destilat stari dolazi do povećanja koncentracije kiselina zbog ekstrakcije, hidrolize i oksidacije sastojaka drveta, ali to utječe pozitivno na aromu samog destilata.

Kada je riječ o esterima treba reći da su oni neutralni organski spojevi. Esteri nastaju međusobnom reakcijom alkohola i organskih kiselina. Tijekom same fermentacije nastaje velika količina estera. Etil acetat kao najveći predstavnik ove grupe spojeva nastaje od međusobne reakcije etanola i octene kiseline. Koliko će etil acetata nastati ovisi o vrsti korištenog kvasaca i uvjetima fermentacije (Lučić, 1986). Formiranje estera je važno zbog svog utjecaj na voćnu notu vinskog destilata. Zato je međusobna reakcija između octene kiseline i viših alkohola važna. Izoamil acetat ima karakterističan okus banana i zato je on poželjan jer utječe pozitivno na aromu vinjaka. Pri niskim temperaturama fermentacije nastaju voćni ester i kao što su izoamil acetat, izobutil acetat, dok kod više temperature fermentacije nastaju ester i veće molekularne mase. Negdje oko 200 estera je identificirano u vinu, a većina njih i u vinjaku (Tsakiris, 2013).

Viši alkoholi su alkoholi s više od dva ugljikova atoma. Tijekom alkoholne fermentacije dolazi do interakcije između odgovarajućih aminokiselina i šećera i nastaju viši alkoholi. Postoje

određeni faktori koji utječu na konačnu koncentraciju viših alkohola, a to su: temperatura alkoholne fermentacije, soj kvasca, količina prisutnog kisika, bistroća mošta, pH, količina aminokiselina (Orlić i Jeromel, 2010). Nepoznatiji predstavnici viših alkohola u vinskom destilatu su: 2-butanol, propanol, izobutanol, izoamil alkohol, dok se propanol ili n-propil alkohol nalazi u malim količinama. Propanol nastaje iz bezbojne tekućine alkoholnog mirisa zvane amino-butanska kiselina. Na početku destilacije se izdvaja cijela količina propanola. Lako se miješa s esterima, vodom i etanolom, a smrzava na temperaturi od $-126,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ i isparava na temperaturi $97,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sekundarni butil alkohol ili izobutanol je viši alkohol koji nastaje alkoholnom fermentacijom iz vanilina i šećera. Najvećim dijelom prelazi u destilat na početku destilacije i ima karakterističan miris. Tijekom destilacije količina mu opada pa ga na kraju destilacije nema. Isparava na $108,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, a slabo je topljiv u vodi. Inače se vrlo dobro otapa u alkoholu i prisutan je u sastavu eteričnih ulja te na taj način doprinosi aromi jakog alkoholnog pića. Izopentanol (amil alkohol) je najzastupljeniji alkohol u alkoholnim destilatima. On je optički aktivan izomer koji nastaje iz izo-leucina, a izo-leucin je uljasta tekućina koja nema oštar miris (Lučić, 1986).

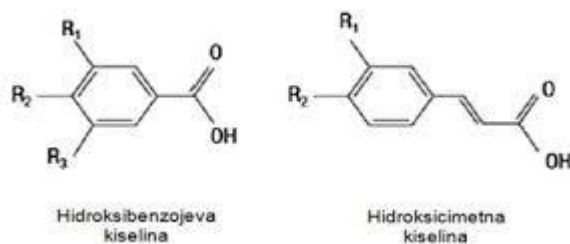
Benzaldehid je aldehid od iznimne važnosti za aromu destilata proizvedenih od voća. Ovaj aldehid nastaje hidrolizom spoja zvanog amigdalini koji se nalazi u sjemenkama voća. Benzaldehid daje okus po orašastim plodovima poput badema i okus po marcipanu. Navedeni okusi su poželjni kod jakih alkoholnih pića. Njegova koncentracija ne smije biti prevelika zato što tako negativno utječe na kvalitetu proizvoda. Ovaj spoj ima visoko vrelište i uglavnom se pronalazi u zadnjoj frakciji destilata bez obzira koja se metoda destilacije koristi. Još jedan aldehid je furfural koji nastaje dehidracijom šećera točnije pentoze koje zaostaju. Maillardove reakcije, oksidacija askorbinske kiseline i zagrijavanje šećera u kiselim uvjetima dovodi do stvaranja furfurala. On je normalna pojava kod jakih alkoholnih pića napravljenih od voća. Inače daje aromu po gorkom bademu i poželjan je u normalnim koncentracijama. Zbog dvostrukog zagrijavanja, odnosno dvostruke destilacije ima ga više kod upotrebe Alambic uređaja nego kod kolone za destilaciju.

Oksidacijom acetaldehida nastaje octena kiselina koja je pokazatelj ukupne kiselosti zbog svoje velike zastupljenosti među kiselinama. Može nastati i zbog prisustva kisika i kvasca tijekom razgradnje šećera, a viša razina u moštu može biti povezana s kontaktom octenih bakterija. U manjim koncentracijama je poželjna i pokazatelj je kvalitete dok u većim količinama daje

nepoželjan oštar i kiseli okus. Zbog visokog vrelišta pronalazi se u zadnjoj frakciji. Uz octenu u jakim alkoholnim pićima mogu se naći kaprilna i kaprinska kiselina koje nastaju metabolizmom šećera uz prisustvo kvasca. U slučaju visokih razina navedenih kiselina može doći do neugodnog i užeglog mirisa što je pokazatelj nekvalitetnog mošta.

Cijanovodična kiselina se nalazi u sjemenkama voća, a nastaje tijekom fermentacije procesom enzimске hidrolize cijanogenih glikozida. Prilikom dodatka kvasca nastaje manje ove kiseline nego kada se fermentacija pusti odvijanju prirodnim putem bez kvasca. Ova kiselina je obično opasna po zdravlje u većim koncentracijama i zbog toga nepoželjna. Primjerice, benzaldehid koji nastaje isto kao cijanovodična kiselina je poželjan zbog okusa gorkog badema, a cijanovodična kiselina je štetna. Zato treba paziti tijekom proizvodnje destilata kako će se postupiti s košticama, a postoji i spoj zvan etil karbamat koji je kancerogen i nastaje destilacijom voćnih sirovina koje sadrže koštice. Vrelište cijanovodične kiseline je ispod 30°C pa se može naći u prvoj frakciji.

Sekundarni biljni metaboliti koji imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje i prisutni su u svim biljnim tkivima (voću, povrću) nazivaju se fenolni spojevi. Prema osnovnoj kemijskoj strukturi dijele se na: fenolne kiseline i flavonoide (Dragović-Uzelac, 2015). Fenolne kiseline nastaju biosintetskim putem iz acetata preko šikiminske kiseline. One su polifenolni spojevi koji sudjeluje kao glavni prekursor u biosintezi aromatskih aminokiselina (Posavec, 2012). Fenolne kiseline dijele se u dvije osnovne skupine: hidroksicimetne i hidroksibenzojeve kiseline (**Slika 4**). Skraćivanjem prostornog lanca u fenilpropanskoj strukturi reakcijama β -oksidacije nastaje hidroksibenzojeva kiselina. U hidroliziranim galotaninima je prisutna galna kiselina, a grožđe orasi i jagode su najveći izvori elaginske kiseline (Posavec, 2012). Deaminacijom iz fenilalanina pomoću enzima fenilalanin amonia-liaze nastaje cimetna kiselina. Najveća joj je koncentracija u omotaču zrelog ploda, a pronađena je u svim dijelovima voća. Cimetna se kiselina u prirodi javlja uglavnom u različitim konjugiranom oblicima, a rijetko se pojavljuju u slobodnom obliku. U prirodi su prisutni kao amidi te kao esteri (Dragović-Uzelac, 2015). Hlapive tvari i njihova vrelišta se mogu vidjeti u **Tablici 1**.



Slika 4 Kemijska struktura fenolnih kiselina (Ignat i sur., 2011)

Tablica 1 Hlapive tvari i njihove temperature vrelišta

Hlapiva komponenta	Temperatura vrelišta
Etanol	78,3 °C
Metanol	64,7 °C
n- Propanol	98 °C
Izobutanol	101,9 °C
Izoamilni alkohol	131,1 °C
Acetaldehid	20,2 °C
Etil acetat	77,1 °C
Etil laktat	155 °C
Izoamil acetat	142 °C
Octena kiselina	118 °C
Kaprionska kiselina	205,8 °C
Kaprilna kiselina	239,2 °C

2.1.7. Senzorsko ocjenjivanje jakih alkoholnih pića

Prilikom senzorskog ocjenjivanja jakih alkoholnih pića bitno je ocijeniti boju, bistroću, miris i okus. Da bi ocjenjivanje bilo uspješno moraju biti ispunjeni određeni uvjeti. To uključuje prostor, temperaturu zraka i pribor za degustaciju (Lučić, 1986). Senzorskim analitičarima jaka alkoholna pića predstavljaju jedinstvene izazove zato što sadrže veći sadržaj alkohola i to ih ograničava pri kušanju uzoraka. Najveći broj uzoraka koji se smiju ocijeniti po danu je 30.

Senzorsko ocjenjivanje jakih alkoholnih pića je obavezna i za svakog proizvođača, a ne samo za potrošače. Danas je senzorska analiza u tijeku proizvodnje postala obavezna rutina kako bi se pratila kvaliteta i karakter nekog pića. Zato već dugi niz godina procjenjivači koriste različite termine i izraze za senzorsku analizu jakih alkoholnih pića. Ljudi koji se bave senzorskom procjenom pića već dugi niz godina izoštrili su prepoznavanje raznoraznih aroma. Oni mogu uočiti promjene izazvane nekom od tehnoloških procesa. Uzorci se prethodno temperiraju na 15 °C kako bi se postigao izjednačen okus i miris. Alkoholna jakost se mora spustiti ispod 30 %vol. alkohola kako bi ocjenjivanje bilo odgovarajuće. Pogodna temperatura za ocjenjivanje jakih alkoholnih pića je 15-20 °C (Lučić, 1986). Procjena kreće od bezbojnih, mladih vinskih destilata koji imaju kratko vrijeme odležavanja prema obojenim, starijim uzorcima vinskih destilata. Tradicionalne staklene čaše u obliku tulipana su idealne za senzorsko ocjenjivanje jakih alkoholnih pića. Postoji eksperiment što se tiče čaša za senzorsko ocjenjivanje jakih alkoholnih pića. U eksperimentu je stavljen niz različitih čaša za senzorsko ocjenjivanje viskija i ocjenjivači su zamoljeni da senzorski ocijene jednak viski iz različitih čaša. Na kraju je najbolje rezultate postigao viski iz čaše u obliku tulipana, sa širim otvorom, dok su ostali lošije ocjenjeni viskiji imali jednostrano ravne čaše. To je dokaz da oblik čaše ima utjecaj na senzorski doživljaj (Brossard, 2007).

Osjetilo vida služi za ocjenjivanje boje, bistroće i konzistencije. Kod mlađih destilata boja jedva ili nikako postoji. Zato starenjem u hrastovim bačvama vinski destilat dobiva na boji. Ovisno o dužini odležavanja, nastaje smeđa, zlatno-žuta ili žućkasta boja. Karamela može poslužiti kao dodatak za korigiranje boje. Da bi se ocijenila bistroća čašu s uzorkom treba okrenuti prema blagom izvoru svjetlosti. Kada svjetlost pada na čašu indirektno ispred se postavi šaka i može se lako promatrati boja. Ako se kroz tekućinu u čaši jasno vidi boja kože onda je vinski destilat bistar. Kada se želi ocijeniti konzistencija vinskog destilata prvo se treba napuniti do pola čaše i vrtiti kružnim pokretima (Lučić, 1986). Kod ocjenjivanja mirisa treba se lagano, kratkotrajno udisati i zadržati miris u nosu. Da ne dođe do privikavanja na jedan miris poželjno je brzo prijeći na idući uzorak. Prvi dojam koji se dobije kod testiranja uzorka je važan iz razloga što treba što prije nastaviti dalje. Da bi se udahnuo čisti zrak i odmorila osjetila uzima se kraći prekid prilikom dužeg ocjenjivanja (Lučić, 1986). Za miris su bitna kakvoća, harmoničnost, čistoća i intenzitet (Krajnović, 2013). Čitav niz raznih osjeta koji jedan drugog prate čine osjetilo okusa i okusni se osjet sastoji iz perifernog i centralnog živčanog podraživanja. U obliku malih crvenih

i svijetlih bradavica na vrhu, bazi i rubovima jezika nalaze se receptori okusa (Krajnović, 2013). U mozak dolaze signali za određeni okus prilikom detekcije stimulusa otopljenih u vodi ili pljuvački preko okusnih čvorića koji se nalaze na površini jezika, kao i na sluznici nepca i grla. Osjet slanosti se nalazi od sredine prema dnu jezika, osjet slatkoće se nalazi na vrhu jezika, pri dnu jezika i nepca osjet gorkog i sa strane jezika osjet kiselosti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI I METODE

3.1.1. Sorta

Za potrebe proizvodnje vinskog destilata korištena je sorta 'Syrah', a sam vinski destilat je proizveden u klimatskim uvjetima istočne Hrvatske. Sorta 'Syrah' je dio kolekcije vinograda Veleučilišta u Požegi, u vinogorju Kutjevo. Povijest nastanka grožđa 'Syrah' povezana je s jednim od najstarijih gradova u Iranu koji se zove Shiraz. Prema legendi, upravo su se u ovom gradu aktivno bavili vinarstvom i pravili poznato vino Shirazi. Potom je sorta migrirala u francusku regiju Alpe, gdje se proširila pod već dobro poznatim imenom "Syrah". Grožđe 'Syrah' (**Slika 5**) odnosi se na tehničke sorte crvenog grožđa koje se široko koriste u proizvodnji crnih i roze vina. Razdoblje zrenja je prosječno. Sorta ima nisku produktivnost, što je ključ dobrog okusa dobivenog vina. Sinonimi sorte su „Shiraz“, „Seri“, „Black Servan“, „Petit-Syrah“, a u prošlosti je sorta bila poznata pod nazivom „Pustinja“. Potpuno zrelo grožđe ove sorte ima ovalni oblik bobica i relativno su guste, prekrivene ljubičastom, bliže crnoj boji. Optimalna ravnoteža ukupnih šećera i kiselosti čini sortu vrlo popularnom u vinarstvu. Za kvalitetu vina su bitna kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla i sam položaj vinograda (Mirošević i Kontić, 2008). Tla trebaju biti propusna i topla, ali vina od sorte 'Syrah' su osrednje kakvoće. Sorta počinje s vegetacijom srednje kasno zbog njenih bioloških i fenoloških svojstva i samim time izbjegava kasnoproletne mrazove. Sadržaj šećera u potpuno zrelih bobicama varira ovisno o regiji uzgoja. Stope šećera u Australiji variraju od 15 do 19 %. Kod uzgoja grožđa ove sorte u Europi pokazatelji šećera kreću se od 16 do 21 %. Trenutačno vinogradari smatraju da su sorte "Syrah" i "Shiraz" jedna te ista sorta grožđa, što nije u potpunosti točno. Dok je u Francuskoj "Syrah" grožđe pogodno za proizvodnju standardnih mineralnih i jakih vina u kojima ima aromu smole uz dodatak melase ili aristokratskih tartufa i karakterističnog bibera, u Australiji je "Shiraz" uvijek svijetla sorta i daje izrazito sočno vino s prevladavanjem okusa šljiva ili čokoladnih nijansi.



Slika 5 Grozd sorte 'Syrah'

3.1.2. Berba i fermentacija

11. 11. 2020. godine je odrađena berba grožđa sorte 'Syrah'. Berba se odgađala zbog čestih padalina i bila je otežana. Bez obzira na loše vremenske uvjete prije berbe grožđe je bilo odgovarajuće kvalitete. Berba je obavljena ručno i grožđe je stavljeno u kašete koje imaju zapreminu 48 L. Kada je berba bila završena grožđe je prebačeno u podrum Veleučilišta u Požegi. U podrumu je odrađena primarna prerada i fermentacija. Za primarnu preradu je korišten automatski uređaj za muljanje (**Slika 6**), nakon čega je mošt transportiran u inoks tankove.



Slika 6 Runjača -muljača

Za potrebe eksperimenta, 27 litara mošta je odvojeno u demižon. Sama fermentacija se odvijala u navedenim staklenim demižonima. Za potrebe fermentacije u mošt je dodan selekcionirani kvasac "Siha 9", te hrana za kvasce „Speedferm“ i "Siha sol". 11. 11. 2020. godine je započela fermentacija, odnosno istog dana kada je obavljena berba. Prije nego li su se kvasac i hrana za kvasce dodali u mošt prošli su proces otapanja u vodi na temperaturi 35 °C s vremenskim periodom od 15 minuta. Kvasac i hrana za kvasce dodani su u mošt u količini 20 g/100 L mošta. Kada je izvršen dodatak hrane za kvasce fermentacija je usporila, te je 21.12.2021. dostigla odgovarajuću koncentraciju reducirajućih šećera i fermentacija je stala. Koncentracija reducirajućih šećera je iznosila 1,17 g/L, odnosno bila je ispod 2 g/L. Tijekom procesa fermentacije vino nije sumporeno. Kada je riječ o kvascu koji se dodaje za potrebe fermentacije bitno je da kvasac provodi fermentaciju bez zastoja. Takav kvasac je "Siha 9", jedan je od selekcioniranih i posebno uzgojenih kvasaca na tržištu i krasi ga brojne pozitivne osobine. Neke od tih pozitivnih osobina su niska proizvodnja hlapljivih kiselina, brza provedba predfermentacije i fermentacije, bez razgradnje jabučne kiseline (SIHA® Active Yeast 9, Technical Data Sheet). "Siha sol" služi za prehranu kvasca u težim fermentacijskim uvjetima. SIHA sol je čisti diamonijev fosfat koji omogućuje normalno odvijanje fermentacije. SIHA SpeedFerm posebna je hranjiva smjesa za kvasce koja sadrži vitamine, minerale i aminokiseline, a napravljena od inaktiviranih kvasca. Da bi se osigurao siguran konačni stupanj fermentacije i veći udio živih stanica do kraja alkoholne fermentacije potrebna je optimalna prehrana kvasca hranjivom tvari kvasca SIHA SpeedFerm (<https://www.eaton.com/us/en-us/catalog/yeast-nutrients/siha-speedferm.html>). Postupak fermentacije mošta prikazan je u

Tablici 2.

Tablica 2 Postupak fermentacije mošta

Vinogorje Kutjevo	
Položaj parka prirode Papuk	
UZORAK 'Syrah'	Berba 11.11.2020.
Volumen samotoka = 27 L	
Kvasac: Siha 9	Masa kvasca 7g
Hrana za kvasce: Speedferm 8g	
Hrana za kvasce: Siha sol 2g	17.11.2020.
Reducirajući šećeri	
4,37 g/L	08.12.2020.
3,80 g/L	10.12.2020.
9,22 g/L	11.12.2020.
1,17 g/L	21.12.2020.

3.1.3. Destilacija

Za provedbu procesa destilacije je korišten laboratorijski destilacijski uređaj koji ima kapacitet od 20 L. Destiliranje vina počelo je 6. 1. 2021., a u destilacijski uređaj dodavalo se oko 12 litara vina. Tijekom prve destilacije je sva količina vina destilirana u 2 serije. Za početak destilacije vina, to jest za zagrijavanje kotla bio je potreban vremenski interval od 12 minuta. 0,5 % destilata od ukupnog volumena koji se destilira je odvojeno u prvoj destilaciji i slijedilo je skupljanje destilata sve dok alkoholna jakost nije došla na vrijednost manje od 5 %. Da bi se utvrdila brzina padanja alkoholne vrijednosti alkoholna se jakost mjerila alkoholometrom svakih 100 mL. Ukupna količina sirovog destilata nakon provedene prve destilacije iznosila je 7,5 litara. Sam proces prve destilacije je prikazan u **Tablici 3**.

Tablica 3 Postupak 1.destilacije

	1.destilacija (prvi dio)	1.destilacija (drugi dio)
Volumen koji se destilira	12,5 L	14,5 L
Vrijeme da počne destilacija	12 min	12 min
Prva frakcija 0,5 %	62,5 mL	72,5 mL
Alkoholna jakost prve frakcije	64 %	64 %
Konačni volumen druge frakcije	3650 mL	4150 mL
Konačna alkoholna jakost druge frakcije	40 %	38 %
Temperatura destilacije	73 – 88 °C	73 – 88 °C

Kada je počela druga destilacija odvojilo se 1 % prve frakcije iz druge frakcije. To je 78 mL ako se uzme u obzir da je ukupna količina destilata iz prve destilacije iznosila 7800 mL. Cilj je bio prikupiti destilat sve dok alkoholna jakost ne padne ispod 50 % vol. alkohola, odnosno drugu frakciju. Da bi se utvrdila brzina padanja alkoholne vrijednosti alkoholna se jakost mjerila alkoholometrom svakih 100 mL. Sam proces prve destilacije je prikazan u **Tablici 4**. Nakon druge destilacije prikupljena je količina druge frakcije od 3200 mL. Alkoholna vrijednost druge frakcije je iznosila 72 % vol. alkohola. Dobivenom destilatu dodano je 989 mL destilirane vode čime se on razrijedio na 55 % vol. alkohola.

Tablica 4 Postupak 2.destilacije

	2.destilacija
Volumen koji se destilira	7,8 L
Vrijeme da počne destilacija	9 min
Prva frakcija 1 %	78 mL
Alkoholna jakost prve frakcije	85%
Konačni volumen druge frakcije	3200 mL
Konačna alkoholna jakost druge frakcije	72 %
Volumen treće frakcije	1 L
Konačna alkoholna jakost treće frakcije	24 %
Temperatura destilacije	71 – 82 °C

3.1.4. Određivanje hlapivih spojeva plinskom kromatografijom

Za određivanje koncentracije etanola, odnosno stvarne alkoholne jakosti u uzorcima vinskih destilata korištena je metoda Wang-a i sur. (2003). Pomoću metode za određivanje hlapivih srodnih spojeva plinskom kromatografijom određen je udio metanola, propan-1-ola, etil acetata, 3-metil-butan-1-ola i 2-metil-propan-1-ola. Metoda određivanja srodnih hlapivih spojeva (plinska kromatografija) služi za utvrđivanje aldehida, viših alkohola, etil acetata i metanola. Sama metoda je opisana u Prilogu 1. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠVG, 2005). Za analizu je korišten uređaju za plinsku kromatografiju, Shimadzu GC-2010 Plus. Navedeni kromatograf se sastoji od auto injektora AOC-20i, plameno-ionizacijskog detektora (FID), automatskog uzorkivača AOC-20s, i pećnice s

temperaturnim rasponom 4-450 °C. Kromatograf je spojen s izvorima plinova vodika, dušika i zraka. Upravljanje se kod kromatografa obavlja pomoću specijalnog računalnog programa LabSoulution GCsolution (Release 2.41SU1). Pomoću direktnog injektiranja vinskog destilata mogu se odrediti hlapivi spojevi, odnosno kada se vinski destilat dovoljno razrijedi uz interni standard u kromatografu. Da bi se razdvojili spojevi kolonu treba prethodno temperaturno programirati uz plameno-ionizacijski detektor. Plinska kromatografska kolona koja je korištena za razdvajanje sastojaka uzoraka naziva se InertCap Pure-Wax, a njezine dimenzije su 0,53 mm × 30 m i debljina filma 1,0 µm. Temperatura detektora iznosila je 260 °C, dok je temperatura injektora iznosila 250 °C. Volumen injektiranja uzorka iznosio je 1 µL (razrjeđenje 1:10), a početna temperatura kolone iznosila je 45 °C. Poslije 8. minute počeo je porast temperature od 15 °C/min sve do finalne temperature koja je iznosila 200 °C. Na temperaturi od 200 °C je termostatorana još 5 min. Protok dušika je iznosio 2,42 mL/min koji je u ovom slučaju bio plin nosioc.

3.1.4.1 Određivanje udjela etanola

Metoda Wang i sur. (2003) je poslužila za određivanje udjela etanola, odnosno alkoholne jakosti u uzorcima vinskih destilata. Da bi se utvrdio etanol izvršena je usporedba vremena retencije s vremenom retencije standarda etanola (Dr. Ehrenstorfer, Njemačka). Standard etanola uključuje čistoću od 99,9 %. Pomoću metode unutarnje kalibracije je izvršeno određivanje udjela etanola. Kao interni standard (oznaka I.S.) je korišten acetonitril čistoće veće ili jednake od 99,9 % (J.T. Baker, Nizozemska). RRF je oznaka za faktor odaziva detektora što dolazi od engleskog pojma '*relative response factor*' i prije određivanja udjela etanola u uzorcima treba odrediti RRF. Da bi se odredio RRF pripremljene su osnovne otopine etanola (oznaka E) i acetonitrila (oznaka ACN). Navedene otopine su pripremljene u koncentraciji od 1 % (w/v) s destiliranom vodom i za izračun RRF-a su iz osnovnih otopina etanola i acetonitrila napravljene otopine sljedećih omjera (E/ACN) 1:15, 1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 i 15:1. Nakon što je svaka pripremljena otopina injektirana u plinski kromatograf izrađen je pravac linearne regresije na kojem ordinata predstavlja omjer površina E i ACN, a apscisa predstavlja omjer njihovih masenih koncentracija. Nagib koji proizlazi iz dobivenog pravca predstavlja faktor odaziva detektora na etanol u odnosu na acetonitril, to jest interni standard. Nakon što je otpipetirano 0,1 mL uzorka i dodano 1 mL otopine 1 %-tnog acetonitrila (internog standarda) sama analiza vinskog uzorka je mogla početi. Otopina je direktno injektirana u

plinski kromatograf. Oznaka za masenu koncentraciju etanola je γ_E , a izračunava se prema **formuli (1)**:

$$\gamma_E \text{ (mg/mL)} = (A_E/A_{(I.S.)}) * (m_{(I.S.)}/RRF) * 1/V \quad (1)$$

gdje je: A_E - površina pika etanola

$A_{I.S.}$ - površina pika internog standarda

$m_{I.S.}$ - masa internog standarda (mg)

RRF - faktor odziva detektora za etanol

V - volumen uzorka vinskog destilata (mL)

Kada se s masenom koncentracijom etanola pomnoži faktor 0,1167 dobije se stvarna alkoholna jakost. Svaka otopina je injektirana dva puta, a analize svih uzoraka vinskih destilata provedene su u dvije paralele.

3.1.4.2 Određivanje hlapivih srodnih spojeva

Metoda za određivanje hlapivih srodnih spojeva plinskom kromatografijom služi za određivanje udjela etil acetata, 2-metilpropan-1-ola, 3-metilbutan-1-ola, propan-1-ola i metanola. Sama metoda je navedena u Prilogu 1. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠVG, 2005) i prikladna je za određivanje aldehida, alkohola i estera za jaka alkoholna pića. Zato se koristi kod vinjaka, whiskey-a, rakije od grožđa, ruma, lozovače i kod voćnih rakija. Određivanje prethodno navedenih spojeva bazirano je na usporedbi vremena retencije s vremenom retencije standarda. Za interni standard (oznaka I.S.) se koristi viši alkohol zvan pentan-1-ol. Njegova čistoća je veća ili jednaka 99,8 % (Dr. Ehrenstorfer, Njemačka). Standardi za određivanje hlapivih srodnih spojeva mogu se kupiti u Njemačkoj u firmi Dr. Ehrenstorfer. Čistoća navedenih spojeva je izvrsna i prikladna za analizu plinskom kromatografijom. Za svaki hlapivi srodni spoj su određeni faktori odaziva detektora. Nakon što je otpipetirano 3 mL pentan-1-ola u tikvicu od 100 mL i dopunjeno 40 % (V/V) etanolom dobije se interni standard i sama analiza može početi. Ukupnu masu internog standarda i tikvice treba zapisati. Što se tiče pripreme otopine hlapivih srodnih spojeva one se pripremaju slično kao interni standard. Prvo se otpipetira po 3 mL otopine svakog spoja u odmjernu tikvicu od 100 mL, pa se zapišu mase svakog dodanog spoja pojedinačno i ukupne mase tikvica nadopunjenih s 40 % (V/V) etanolom. Također potrebno je pripremiti otopine za

injektiranje. Prvo se otpipetira 1 mL otopine hlapivih srodnih spojeva, a zatim 1 mL internog standarda u odmjernu tikvicu od 100 mL i dopuni 40 % (V/V) etanolom. Ukupne mase tikvice, mase svake dodatne komponente i mase tikvice treba zapisati. RRF_x je oznaka za faktor odaziva detektora za svaki hlapivi srodni spoj i izračunava se prema **formuli (2)**:

$$RRF(x) = (A_{I.S.}/A_x) * (w_x/w_{I.S.}) \quad (2)$$

gdje je:

$A_{I.S.}$ – površina pika internog standarda

A_x – površina pika hlapivog srodnog spoja

w_x – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini A ($\mu\text{g/g}$)

$w_{I.S.}$ – maseni udio internog standarda u otopini A ($\mu\text{g/g}$).

Prvo treba izvagati samu vialicu za uzorak. Kada je vialica izvagana otpipetira se 0,9 mL uzorka vinskog destilata i zabilježi masa. Nakon toga u vialicu treba otpipetirati 0,1 mL internog standarda i ponovno zabilježiti masu. S obzirom da se u konačni izračun udjela hlapivog srodnog spoja uzima gustoća etanola pri temperaturi vaganja (ρ) potrebno je očitati i zabilježiti temperaturu prostorije. Gustoća je funkcija alkoholne jakosti izražene volumenom i temperature. Alkoholne jakosti se nalaze u Prilogu 2. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠVG, 2005), a izražene su volumenom. Kada se uzorak izvaže i promiješa može se injektirati u plinski kromatograf. Svaka otopina je injektirana dva puta, a sve analize uzorka vinskih destilata su provedene u dva ponavljanja. **Formula (3)** pokazuje kako se izračunava maseni udio hlapivog srodnog spoja čija je oznaka w_x :

$$w_x = (A_E/A_{I.S.}) * (m_{I.S.}/m_{uzorka}) * w_{I.S.} * RRF_x \quad (3)$$

gdje je:

w_x – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini za analizu ($\mu\text{g/g}$)

A_x – površina pika hlapivog srodnog spoja

$A_{I.S.}$ – površina pika internog standarda

$m_{I.S.}$ - masa internog standarda (g)

m_{uzorka} – masa uzorka vinskog destilata (g)

$w_{I.S.}$ – maseni udio internog standarda u otopini za analizu ($\mu\text{g/g}$)

RRF_x – faktor odziva detektora za hlapivi srodni spoj

Formula(4) prikazuje masenu koncentraciju hlapivog srodnog spoja u uzorku, odnosno konačni prikaz rezultata:

$$\gamma_x = w_x * \rho * 10 / \text{alk.jakost}_{\text{uzorka}} * 1000 \quad (4)$$

gdje je:

γ_x – masena koncentracija hlapivog srodnog spoja (g/100 L a.a.)

w_x – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini za analizu ($\mu\text{g/g}$)

ρ – gustoća alkohola (kg/m^3)

alkoholna jakost uzorka – stvarna alkoholna jakost uzorka vinskog destilata (% vol.)

3.1.5. Određivanje aromatskog profila plinskom kromatografijom s masenim detektorom (GC/MS)

SPME je oznaka za metodu mikroekstakcije na čvrstoj fazi i dolazi od engleskog pojma '*solid-phase microextraction*'. Metoda se koristi kako bi se odredio aromatski profil jakog alkoholnog pića. Unutar aparata nalazi se igla koja sadrži polimernu stacionarnu fazu. Uloga igle je adsorpcija aromatičnih sastojaka. Kao punilo je korišten 65 μm debeo polidimetilsiloksan-divinilbenzen. Prvo je potrebno odvagati 5 g u bočicu od 10 mL, nakon čega se doda 1 g NaCl radi poboljšanja adsorpcije. U bočicu zatim treba staviti magnet i hermetički zatvoriti teflonskim čepom. Kada je bočica zatvorena stavlja se u vodenu kupelj. Potrebno je miješati kako bi se aromatične tvari adsorbirale unutar igle. Igla se ubode u teflonski čep tako da ne dodiruje uzorak. Uzorak se prvo miješa i zagrijava 5 minuta nakon čega se igla ispušta u nadprostor. Navedeni postupak se radi zbog bolje adsorpcije aromatičnih sastojaka uzrokovane zasićenjem nadprostora. Postupak se provodi 45 minuta na temperaturi od 40 °C. Kada adsorpcija završi slijedi toplinska desorpcija zato što se igla stavlja u injektor plinskog kromatografa. Naziv plinskog kromatografa korištenog za ovaj rad je kromatograf tvrtke Agilent 7890 B s maseno-selektivnim detektorom Agilent 5977 A.

Na osnovu spektara masa i na osnovi retencijskih indeksa su određene komponente arome grožđa. Kromatogram prikazuje točke koje sadrže intenzitet, spektar masa i vrijeme zadržavanja. S obzirom da postoji baza podataka NIST 2.0 i baza koja je kreirana na instrumentu tijekom prijašnjih analiza mošta mogu se usporediti dobiveni spektri masa na

vrhovima kromatografskih pikova. Spektri masa komponenata mošta su jako slični. Oni inače ovise o instrumentu i uvjetima snimanja, ali zato postoji dodatni kriterij za identifikaciju, a to su retencijski indeksi komponenata. Retencijski indeksi komponenata se izračunavaju usporedbom vremena zadržavanja komponenata s vremenom zadržavanja ravnolančanih ugljikovodika. Zato se smjesa ravnolančanih ugljikovodika C7 – C20 priredi unaprijed u laboratoriju prema istim uvjetima analize. **Formula (5)** prikazuje kako su određena vremena zadržavanja pojedinih ravnolančanih ugljikovodika i kako se računaju retencijski indeksi komponenata mošta:

$$I = 100 * [n + \log(t'_{r(x)}) - \log(t'_{r(n)}) / \log(t'_{r(N)} - \log(t'_{r(n)}))] \quad (5)$$

gdje je:

I - retencijski indeks zadržavanja,

x - nepoznati spoj,

n - broj ugljikovih atoma u manjem n-alkanu,

N - broj ugljikovih atoma u većem n-alkanu,

t_r - prilagođeno vrijeme zadržavanja.

Kada se dobiju vremena zadržavanja indeksi retencije usporede se s literaturom. Na taj način su potvrđene identifikacije komponenti. Mirtenol služi za izračun koncentracije pojedinih komponenata arome.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KEMIJSKA ANALIZA MOŠTA

U **Tablici 5** su vidljivi parametri kemijske analize mošta. Bitni parametri su količina šećera, pH i ukupne kiseline zato što oni utječu na konačnu kvalitetu samog vinskog destilata. U idućem odjeljku biti će navedeni rezultati kemijske analize vina gdje će se promatrati ukupna kiselost, pH i šećeri.

Tablica 5 Kemijska analiza mošta

Parametri	
SLADOR	90 ° BRIX
pH	3,52
UKUPNE KISELINE	7,5 g/L

4.2. KEMIJSKA ANALIZA VINA

Što se tiče kemijskog sastava vina za destilaciju poželjno imati sortu grožđa koja će dati vina sa smanjenim udjelom šećera, a s povećanim udjelom kiselina (6-10 g/L). Prilikom kemijske analize vina za proizvodnju vinskog destilata najvažniji parametri su udio alkohola, ukupne kiseline i pH. U usporedbi s parametrima kvalitete vina za destilaciju za proizvodnju *Cognaca* (Buglass, 2011) i vinjaka (Blažević, 2021) od sorte grožđa Cabernet sauvignon, alkoholna jakost vina 'Syrah' je 12,63 % vol., što je više od 9,5 % vol. i niže od 13,18 % vol. u odnosu na vino sorte ugni blanc odnosno vina od sorte Cabernet sauvignon. Kada se promatra ukupna kiselost, vino sorte 'Syrah' ima vrijednost od 6,6 g/L, Cabernet sauvignon ima vrijednost 7,5 g/L što je znatno manje u odnosu na ugni blanc čija kiselost iznosi 9,2 g/L (Buglass, 2011). Bitno je naglasiti da su vina sve tri sorte unutar poželjnog raspona (6-10g /L). S većim udjelom kiselina se lakše provodi proces alkoholne fermentacije bez prisustva sumporovog dioksida te na taj način vino sadrži manje aldehida (Sahor, 1999). Što se tiče pH vrijednosti ona iznosi za ugni blanc 2,5 - 2,8 dakle ta pH vrijednost je niska što odgovara proizvodnji kvalitetnog vinskog destilata. Kod Cabernet sauvignon-a je taj iznos 3,41, a kod 'Syraha' 3,54 što je još uvijek zadovoljavajuće prema Tsakiris (2013). Kada se uzme u obzir da su prilikom destilacije prisutne visoke temperature i nizak pH same sirovine tada može doći do stvaranja poželjnih, ali i nepoželjnih aroma gotovog proizvoda. Zato pH vina igra važnu ulogu kod formiranja kvalitetnog vinskog destilata. Viša kiselost je potrebna iz dva razloga, a to je da bi nastali esteri koji su zaduženi za aromu i da se vino ne pokvari prije same daljnje obrade. Razina šećera ne bi trebala biti visoka iz razloga što može

dovesti do stvaranja veće količine viših alkohola i time će se pogoršat okus i aroma vinskog destilata.

Tablica 6 Kemijska analiza vina

Alkohol (%vol.)	12,63
Ekstrakt ukupni g/L	26,90
Šećer reducirajući g/L	4,78
Ukupne kiseline (kao vinska) g/L	6,60
Hlapive kiseline (kao octena) g/L	0,62
Nehlapive kiseline g/L	5,98
pH	3,54
SO ₂ slobodni mg/L	-
SO ₂ vezani mg/L	-
SO ₂ ukupni mg/L	-

4.3. REZULTATI ANALIZE HLAPIVIH SPOJEVA

Pravilnik za jaka alkoholna pića (2008) kaže da "količina hlapivih tvari" znači količinu hlapivih tvari osim etilnog alkohola i metanola sadržanih u jakom alkoholnom piću koje se proizvodi isključivo destilacijom. U **Tablici 7** vidljivi su rezultati analize hlapivih spojeva, a iznos hlapivih sastojaka u finalnom destilatu je 267,1 g/hL što po pravilniku za jaka alkoholna pića (2008) zadovoljava kriterije prema kojima vinski destilat sadrži jednaku ili veću količinu hlapivih tvari od 125 g/hL preračunato na 100% vol. alkohola. Viši alkoholi čine kvantitativno najveću skupinu hlapivih spojeva. U **Tablici 7** su navedeni propanol, izobutanol, 2-butanol, butanol i izoamilni alkoholi. Oni ostaju netaknuti prije same destilacije, ali imaju najveći utjecaj na aromu vinskog destilata (Tsakiris, 2013). Prekursori za više alkohole su aminokiseline u samom voću koje pomoću kvasca prelaze u više alkohole i daju voćnu i cvjetnu notu (Dimitrov, 2016). Pretjerane koncentracije viših alkohola mogu pogoršat okus i aromu karakterističnu za žestoka alkoholna pića. Bugarski zakon za jaka alkoholna pića (Dimitrov, 2016) nalaže da je u vinskom destilatu dozvoljena količina viših alkohola do 2g/L dok neki drugi izvori tvrde da je dozvoljen raspon od 2,5 g/L do 5 g/L viših alkohola (Tsakiris, 2013). Za sortu 'Syrah' taj je iznos 2,2g/L, odnosno negdje između navedena dva izvora. Kada je riječ o metanolu, Pravilnik za jaka alkoholna pića (2008) nalaže da je maksimalna dozvoljena količina metanola 200g/hL preračunato na 100 % vol. alkohola. Za sortu 'Syrah' taj je iznos 40 g/hL, što znači da je unutar zahtjeva pravilnika. Metanol je toksičan spoj čiji je prekursor

pektin u voću. Bitna stavka je količina pektinskih tvari u voću korištenom za proizvodnju vinskog destilata, ali i pH vrijednost zato što će niska pH vrijednost inhibirat rad pektolitičkih enzima i manje će se metanola osloboditi. Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (2008) vinjak se proizvede isključivo destilacijom vina, vina pojačanog za destilaciju ili vinskog destilata na manje od 86 % vol. alkohola. U **Tablici 7** je vidljivo da sam vinski destilat sorte 'Syrah' ima alkoholnu jakost od 57,32 % vol. alkohola i unutar je Pravilnik za jaka alkoholna pića (2008). Alkoholna jakost druge frakcije iznosila je 70,61 % vol. alkohola, a spuštenu je dodatkom destilirane vode na 57,32 % vol. alkohola što doprinosi i skladištenju u drvenim bačvama (Tsakiris, 2013). Pretpostavka je da će razina alkohola odležavanjem u bačvi pasti na oko 40 % vol. alkohola što je također zadovoljavajuće prema pravilniku (2008) prema kojem je minimalna alkoholna jakost vinskog destilata 37,5 % vol. alkohola. Također je u **Tablici 7** prikazana količina estera, etil acetata čija koncentracija iznosi 0,367 g/L, što je gotovo unutar okvira (0,4 g/L-0,8 g/L) koje su utvrđeni u istraživanju od Tsakiris (2013). Etil acetat je ester etanola i octene kiseline. Esteri se formiraju pomoću kvasaca tijekom same fermentacije i bitni su u aromi vinskog destilata, budući da daju ugodan, voćni i cvjetni okus. Etil acetat u većim količinama daje oštar miris po ljepilu. Veće količine etil acetata mogu biti zbog dugog skladištenja sirovine za proizvodnju vinskog destilata ili zbog samog procesa destilacije. Acetaldehid ima toksično djelovanje i njegova je razina povezana s dodatkom sumporovog dioksida vinu i s autooksidacijom etanola. Njegove koncentracije su od 0,2 g/L do 0,25 g/L (Tsakiris, 2013). U **Tablici 7** vidi se da je utvrđen iznos 0,052 g/L, što je puno niže od navedenog raspona, ali to može biti povezano s tim da sumporov dioksid nije dodan baznom vinu.

Tablica 7 Rezultati analize hlapivih spojeva

mg/ L a.a.	1. destilacija	2. destilacija			Destilat finalni
		1. Frakcija	2. Frakcija	3. Frakcija	
Acetaldehid	54,5 ± 4,9	94,9 ± 72,4	49,4 ± 0,2	1110,3 ± 10,6	52 ± 0,2
Etil acetat	392 ± 4,1	8399 ± 11,7	426 ± 10,3	341,1 ± 5,8	367 ± 1
Metanol	431,5 ± 0,7	0 ± 0	403,7 ± 9,4	145,3 ± 9,2	403,7 ± 1,6
Propanol	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
Izobutanol	0 ± 0	0 ± 0	52,5 ± 74,3	0 ± 0	0 ± 0
2-butanol	603,6 ± 3,1	1042,1 ± 24,2	846,8 ± 40,3	29,2 ± 20,2	662,9 ± 52,5
Butanol	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
Izoamilni alkohol	1369 ± 14,1	1324,6 ± 10,4	1798 ± 33,2	483,2 ± 5,9	1590 ± 0,4
Etanol	39,87 ± 0,18	81,74 ± 0,22	70,61 ± 1,77	30,24 ± 0,32	57,32 ± 0,22
γ (uzorka)	948,05	856,46	885,56	962,21	915,7

4.4. REZULTATI ANALIZE AROMATSKOG PROFILA

U **Tablici 8** su prikazani rezultati analize aromatskog profila mošta od sorte 'Syrah'. Sama analiza je provedena u dvije paralele. Iz same **Tablice 8** je vidljivo da su u moštu izraženiji viši alkoholi od kojih je prvi 1-heksanol. 1-heksanol je viši alkohol koji daje aromu na travnato odnosno "zeleno". Ta je aroma primarna gledajući općenito aromu vina 'Syrah'. Također je primarna aroma toga vina cvjetna i aroma po ruži koja se može povezati s fenetil alkoholom koji je također nađen u većoj koncentraciji. Izoamilni alkoholi ima aromu po tartufima koja spada u tercijarnu aromu vina 'Syrah' i prirodna je aroma banana što daje pozitivnu '*brandy*' aromu (Tsakiris, 2013). Zadnja komponenta koju je vrijedno spomenuti je 4-etilfenol koji daje mirisavu i ponekad nepoželjnu aromu koja nije povezana sa aromom vina sorte 'Syrah'.

U **Tablici 9** je prikazan aromatski profil vina sorte 'Syrah' koji je rađen u dvije paralele. U usporedbi s rezultatima kod mošta vidi se da je u vinu jako porasla razina izoamilnog alkohola. Izoamilni alkohol se povezuje s aromom čokolade koja je sekundarna aroma vina sorte 'Syrah'. Već je ranije rečeno da taj spoj igra važnu ulogu kod stvaranja karakterističnog '*brandy*' okusa i zato je poželjno što je njegova koncentracija porasla. Drugi po redu spoj koji se nalazi u većoj koncentraciji je etil kapirat odnosno ester kaprinske masne kiseline i etanola. Ranije je navedeno da esteri igraju bitnu ulogu u aromi vinjaka zbog svoje voćne note, a voćne note spadaju u primarnu aromu vina sorte 'Syrah'. Treće po redu je kaprilna kiselina koja ima miris po siru i nije baš poželjna. Nadalje zabilježen je etil kaprilat odnosno ester kaprilne masne kiseline i etanola koji daje trpak okus. Zadnji je fenetil alkohol koji daje cvjetnu notu i spada u primarnu aromu vina sorte 'Syrah'.

U **Tablici 10** je prikazan aromatski profil prvog destilata od sorte grožđa 'Syrah' koji je napravljen u dvije paralele. Tu su najdominantniji viši alkoholi koji daju voćnu i cvjetnu notu. Oni čine najčešći aromatski karakter vinjaka. Posebno se ističe izoamilni alkohol koji je bio prisutan u najvećoj koncentraciji i u vinu. To se smatra poželjnim zbog njegove arome po čokoladi i banani koja je potrebna za karakterističnu aromu vinjaka. Još valja izdvojiti više alkohole izobutil i 2-metil-1-butanol koji daju trpak okus, ali bitno je da ne prevladavaju zato što su u tom slučaju nepoželjni. U sljedećim tablicama će se koristiti oznake RT i RI. RT je oznaka za vrijeme koje prođe od injektiranja uzorka do eluiranja, odnosno detekcije. RI je oznaka za detektor indeksa loma.

Tablica 8 aromatski profil mošta sorte 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
3,5886	734	Izoamil alkohol	97,36
8,7062	868	1-Heksanol	342,35
14,8878	955	Benzaldehid	8,64
16,6670	982	1-Okten-3- ol	38,11
16,1892	984	3-Oktanon	25,29
17,5094	992	3-Oktanol	22,25
17,9541	997	Etil heksanoat	21,68
18,9579	1009	n-Heksil acetat	12,22
19,3227	1195	p-Cimen	21,04
20,4120	1036	Fenilacetaldehid	13,24
20,8586	1043	Etil 2-heksnoat	25,31
21,3702	1055	γ-Terpinen	11,18
22,3778	1071	1-Oktanol	16,77
23,5634	1086	Nonanon	3,78
24,2701	1097	Hotrienol	44,74
24,0183	1096	Linalol	10,98
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	176,25
27,8769	1166	4-etilfenol	174,71
29,6153	1200	Dekanal	9,25
30,3219	1216	4-vinilfenol	14,46
33,4574	1277	Nonanska kiselina	5,65
33,9122	1286	Perilil alkohol	5,40
37,4621	1376	Dekanska kiselina	6,52
37,6816	1377	B-Damascenon	22,14
38,1038	1391	Etil kapirat	4,21
38,5342	1398	Dodekanal	4,67
38,6240	1406	trans-Kariofilen	8,71
39,5903	1448	Geranilaceton	8,46
40,0890	1469	Dodekanol	5,74
40,3621	1477	trans-β-Ionon	3,93
42,2547	1584	Etil laurat	19,80
43,1983	1649	Dihidro metil jasmonat	4,95
44,835	1776	Etil miristat	3,91
45,2362	1810	Izopropil miristat	13,18
47,0555	1978	Etil palmitat	49,11
48,6802	2146	Etil linoleat	22,10
48,7290	2152	Etil oleat	24,33

Tablica 9 aromatski profil vina sorte 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija ($\mu\text{g/L}$)
2,5326	622	Octena kiselina	174,07
3,5886	734	Izoamil alkohol	8187,75
5,3838	804	2,3-Butandiol	381,40
8,7062	868	1-Heksanol	152,94
17,9541	997	Etil heksanoat	344,73
18,9193	1013	Kaprnska kiselina	195,50
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	1108,97
29,1359	1191	Etil kaprilat	1408,94
29,3227	1195	Kaprilna kiselina	1867,81
31,9140	1250	Fenetil acetat	82,86
37,4621	1376	Dekanska kiselina	336,39
37,6816	1377	B-Damascenon	18,25
38,1038	1391	Etil kapiat	1991,54
38,1805	1393	Kaprinska kiselina	929,96
41,7758	1556	Dodekanska kiselina	182,68
42,2547	1584	Etil laurat	247,52
44,5658	1754	Heksil cinamaldehyd	37,88
44,5048	1749	Miristinska kiselina	100,02
44,835	1776	Etil miristat	81,61
45,2362	1810	Izopropil miristat	223,83
47,0555	1978	Etil palmitat	210,30

Tablica 10 Aromatski profil prvog destilata od sorte grožđa 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija ($\mu\text{g/L}$)
2,5812	633	Etil acetat	14558,75
2,7442	663	Izobutil alkohol	40168,99
4,2467	763	2-Metil-1-butanol	87033,08
3,5886	734	Izoamil alkohol	226952,1263
8,7062	868	1-Heksanol	5295,70
9,1205	874	Izoamil acetat	2573,40
29,1359	1191	Etil kaprilat	6046,47
38,1038	1391	Etil kapiat	2566,62
42,2547	1584	Etil laurat	907,96

U **Tablici 11** je prikazan aromatski profil prve frakcije 2. destilacije od sorte grožđa 'Syrah'. Može se primijetiti i dalje visoka koncentracija izoamilnog alkohola. Također je visoka razina etil acetata, odnosno estera octene kiseline i etanola. Njegova visoka razina daje oštar miris po ljepilu i u ovoj koncentraciji je ne poželjan u finalnom proizvodu. Njegova točka vrelišta je na 77,1 °C i destilira se uglavnom u prvoj frakciji, kao i etil kaprilat koji također u višoj

koncentraciji daje oštar miris. Nabrojane komponente u visokim koncentracijama nisu poželjne zato što negativno utječu na kvalitetu vinskog destilata i zato se uklanjaju u prvoj frakciji.

Tablica 11 aromatski profil prve frakcije 2. destilacije od sorte grožđa 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
2,5812	633	Etil acetat	193961,22
3,5886	734	Izoamil alkohol	712098,62
8,7062	868	1-Heksanol	21215,53
17,9541	997	Etil heksanoat	24779,00
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	5185,99
29,1359	1191	Etil kaprilat	49244,89
38,1038	1391	Etil kapirat	24067,25
42,2547	1584	Etil laurat	8258,14
47,0555	1978	Etil palmitat	4768,72

U **Tablici 12** je prikazan aromatski profil druge frakcije 2. destilacije od sorte grožđa 'Syrah'. Tu se vidi da je puno manja koncentracija estera. Etil acetata nema uopće, a etil kaprilata ima puno manje nego u prvoj frakciji, što znači da su pravovremeno odvojene frakcije. Izomilni alkohol je prisutan u višoj koncentraciji kao i prije i to je i dalje poželjno radi klasične arome za vinjak.

Tablica 12 aromatski profil druge frakcije 2. destilacije od sorte grožđa 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
2,5326	622	Octena kiselina	2043,49
3,5886	734	Izoamil alkohol	20086,51
8,7062	868	1-Heksanol	569,10
17,9541	997	Etil heksanoat	735,28
18,8683	1007	Kaprionska kiselina	1276,09
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	887,39
29,1359	1191	Etil kaprilat	3628,71
31,9140	1250	Fenetil acetat	311,63
38,1038	1391	Etil kapirat	606,93

U **Tablici 13** je prikazan aromatski profil treće frakcije 2. destilacije od sorte grožđa 'Syrah'. Tu se vidi veća koncentracija 1-heksanola koji daje "zelenu" notu, odnosno aromu po travi. Njegova koncentracija nije prevelika da bi stvorio neugodnu aromu. Također je prisutna veća koncentracija određenih estera u usporedbi s drugom frakcijom.

Tablica 13 aromatski profil treće frakcije 2. destilacije od sorte grožđa 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
2,5812	633	Etil acetat	5193,47
8,7062	868	1-Heksanol	14389,17
17,9541	997	Etil heksanoat	1837,24
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	65,19
29,1359	1191	Etil kaprilat	5829,29
38,1038	1391	Etil kapirat	1610,54
42,2547	1584	Etil laurat	246,38

U **Tablici 14** je prikazan aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah'. Kada se uspoređi aromatski profil prvog destilata i finalnog destilata vidljive su određene poželjne razlike. Kod finalnog destilata je vidljiva niža koncentracija viših alkohola u usporedbi s prvim destilatom, što je poželjno da finalni proizvod ne sadrži jak i oštar miris. Jedina iznimka je 2-butanol koji daje ugodnu voćnu notu. Također je vidljiv pad estera i octene kiseline u finalnom destilatu što je poželjno radi utjecaja na aromu gotovog proizvoda i što je niža razina navedenih spojeva indikator bolje kvalitete i prihvaćanja potrošača.

Tablica 14 aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah'

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
2,4221	600,6	2-Butanol	5536,27
2,5326	622	Octena kiselina	1823,19
3,5886	734	Izoamil alkohol	46395,35
4,2467	763	2-Metil-1-butanol	8261,06
8,7062	868	1-Heksanol	604,32
17,9541	997	Etil heksanoat	2119,84
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	550,93
29,1359	1191	Etil kaprilat	2882,29
38,1038	1391	Etil kapirat	1179,58
42,2547	1584	Etil laurat	170,86

Tablica 15 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah' nakon 2. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
3,5886	734	Izoamil alkohol	570742,72
9,1205	874	Izoamil acetat	6035,18
17,9541	997	Etil heksanoat	14141,81
18,9579	1009	n-Heksil acetat	4111,70
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	3672,22
29,1359	1191	Etil kaprilat	66710,25
38,1038	1391	Etil kapirat	10174,08
42,2547	1584	Etil laurat	2660,24
44,8350	1776	Etil miristat	1411,15

Tablica 16 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah' nakon 3. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
3,5886	734	Izoamil alkohol	380594,43
9,1205	874	Izoamil acetat	8335,34
17,9541	997	Etil heksanoat	15194,64
18,9579	1009	n-Heksil acetat	3931,11
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	5539,75
29,1359	1191	Etil kaprilat	58139,14
38,1038	1391	Etil kapirat	10661,02
42,2547	1584	Etil laurat	3298,21
44,8350	1776	Etil miristat	1099,99

Tablica 17 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah' nakon 4. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
3,5886	734	Izoamil alkohol	700810,44
9,1205	874	Izoamil acetat	4838,53
17,9541	997	Etil heksanoat	16933,50
18,9579	1009	n-Heksil acetat	8211,60
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	7449,94
29,1359	1191	Etil kaprilat	56374,52
38,1038	1391	Etil kapirat	12559,2535
42,2547	1584	Etil laurat	3430,20
44,8350	1776	Etil miristat	1015,72

Tablica 18 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah' nakon 5. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
3,5886	734	Izoamil alkohol	1218067,50
9,1205	874	Izoamil acetat	3696,74
17,9541	997	Etil heksanoat	17837,78
18,9579	1009	n-Heksil acetat	8045,17
24,4407	1103	Fenetil-alkohol	10546,90
29,1359	1191	Etil kaprilat	546649,53
38,1038	1391	Etil kapirat	17863,01
42,2547	1584	Etil laurat	3975,38
44,8350	1776	Etil miristat	1007,78

Tablica 19 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa 'Syrah' nakon 6. mjeseca skladištenja

RT	RI	Koncentracija (µg/L)
3,5886	734	290282,03
9,1205	874	15206,44
17,9541	997	18985,87
18,9579	1009	7269,31
24,4407	1103	10799,78
29,1359	1191	49035,13
38,1038	1391	19126,42
42,2547	1584	4053,09
44,8350	1776	1006,11

Kada se usporedi finalni destilat prije skladištenja i nakon 2. mjeseca skladištenja može se uočiti razliku u aromatskom profilu. Još uvijek je prisutan izoamilni alkohol što je i poželjno, ali koncentracija ostalih viših alkohola je pala. Također nema octene kiseline, ali ima više estera. Udio etil estera raste tijekom skladištenja zbog spore esterifikacije organskih kiselina s etanolom (Tsakiris, 2013). To je vidljivo i u ovom slučaju. Ako se promatra aromatski profil vinskog destilata postupno tijekom skladištenja vidi se da je izoamilni alkohol i dalje prisutan u najvećoj koncentraciji, a odmah iza njega su esteri poput etil kaprilata, etil kapirata i etil heksanoata. Prisutan je izoamil acetat čija je aroma povezana s mirisom banane i to je poželjno za klasičnu mirisnu notu vinskog destilata. Etil heksanoat ima mirisnu notu po ananasu. Tu se nalazi fenetil-alkohol čija mirisna nota podsjeća na ružu ili cvijet što je također poželjno. Na kraju treba spomenuti etil kaprilat koji ima voćnu i cvjetnu aromu. Tokom skladištenja u

hrastovim bačvama došlo je do interakcije vinskog destilata s bačvom i to je uzrok promjena aromatskog profila s vremenom (**Tablice 15, 16, 17, 18, 19**).

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Prema osnovnim fizikalno-kemijskim parametrima određenim u srednjem toku destilata od navedenih sorata, zaključak je kako sorta 'Syrah' sadrži potrebne karakteristike koje ih čine prikladnim za proizvodnju vinjaka.
2. Proizvedeni vinski destilat zadovoljava sve stavke Pravilnika o jakim alkoholnim pićima (2008) što se tiču vinskog destilata.
3. Bitan je svaki postupak u proizvodnji, od same berbe do skladištenja, da bi u konačnici dobili kvalitetan proizvod koji zadovoljava sve stavke u Pravilniku i ima odgovarajuću aromu.
4. Jako je bitno pravovremeno odvajanje frakcija tijekom destilacije zbog stvaranja željene arome.
5. Većina radova povezanih s ovom temom su bazirani na proizvodnji *Cognac-a* i promatranju njegovih aromatskih profila što otvara nove mogućnosti za usporedbu rezultata iz ovog rada s drugim sortama ili s istom sortom.

6. LITERATURA

- Blažević A: *Mogućnosti proizvodnje vinskog destilata od sorte Cabernet sauvignon*, PTF, Osijek, 2021.
- Buglass A.J: *Handbook of Alcoholic Beverages*, West Sussex, 2011.
- Brossard P: *The effects of the glass on the perception of the whisky flavours*, 2007.
- Dhiman A, Attri S: *Handbook of Enology: Principles, Practices and Recent Innovations. Production of Brandy*, Parmar University of Horticulture and Forestry, Nauni, 2011.
- Dimitrov D, Ivanova S: *Aromatic profile of Bulgarian grape and fruit (plum) brandies*, University of Food Technology, Plovdiv, 2016.
- Dragović-Uzelac, V: *Fenolni spojevi*, PBF, Zagreb, 2015.
- Gomez E, Laencina J, Martinez A: *Vinification effects on changes in volatile compounds of wine*, 1994.
- Ignat I, Volf I, Popa VI: *A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables*, 2011.
- Krajnović M: *Utjecaj hlapljivih komponenti i metanola na senzorsku kvalitetu rakija proizvedenih od šljiva na tradicionalan i industrijski način*, PBF, Zagreb, 2013.
- Louw L, Lambrechts M : *Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation*, 2012.
- Lučić R: *Proizvodnja jakih alkoholnih pića*, Nolit, Beograd, 1986.
- Lurton L, Ferrari G, Snackers G : *Cognac: production and aromatic characteristics*, 2012.
- Miličević B: *Utjecaj vinske sorte na aromu vinskih destilata*, PBF, Zagreb, 2001.
- Mirošević N, Karoglan Kontić J: *Vinogradarstvo*, Globus, 2008.
- Mosedale J R, Puech J-L: *Wood maturation of distilled beverages*, 1998.
- Mrvčić J: *Voćne, žitne i šećerne rakije*, 2016.
- Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: *Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića*. Narodne novine 38/05, 2005.
- Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: *Pravilnik o jakim alkoholnim*. Narodne novine 46/07 i 155/08, 2008.
- Orlić S, Jeromel A: *Proizvodnja vina*. Plejada, Zagreb, 2010.
- Posavec, S: *Polifenolni profil i antioksidativna aktivnost jakih alkoholnih pića proizvedenih na području Republike Hrvatske*, PBF, Zagreb, 2012.
- Robinson J: *Oxford Companion to Wine*, Oxford, 1999.

Rose L.M: *Destillation design in practice*, Elsevier science publishing company, New York, 1985.

Sahor R: *Proizvodnja proizvoda od vinskog destilata*, Zagreb, 1999.

Stehlik-Tomas V, Grba S: *Proizvodnja jakih alkoholnih pića*, Plejada, Zagreb, 2010.

Spaho N: *Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production*, Rijeka, 2017.

Tsakiris A, Kallithraka S, Kourkoutas Y: *Grape brandy production, composition, and sensory evaluation*, 2013.

Eaton, <https://www.eaton.com/content/dam/eaton/products/filtration-solutions/yeasts/siha-active-yeast-9/technical-datasheets/eaton-siha-active-yeast-9-technicaldatasheet-en.pdf>, PRISTUPLJENO: 31.8.2021.

Chicago tribune, <http://www.chicagotribune.com/dining/sc-food-oak-barrels-aging-wine-0119-story.html>, PRISTUPLJENO: 31.8.2021.