

Utjecaj hrastovog drveta na kvalitetu rakije od jabuka

Širić, Franjo

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:222446>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-24**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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



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

Franjo Širić

UTJECAJ HRASTOVOG DRVETA NA KVALITETU RAKIJE OD JABUKE

Diplomski rad

Osijek, rujan, 2022.

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

Znansveno područje: Biotehnička znanost
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija jakih alkoholnih pića
Tema rada je prihvaćena na III. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2021./2022. održanoj 21. prosinca 2021.

Mentor: izv.prof.dr.sc. Ante Lončarić
Komentor: prof. dr. sc. Borislav Miličević

Utjecaj hrastovog drveta na kvalitetu rakije od jabuke

Franjo Širić, 01131518826

Sažetak: Rakija od voća je jako alkoholno piće proizvedeno isključivo alkoholnom fermentacijom i destilacijom mesnatih plodova voća ili mošta od voća, bobica ili zelenih dijelova, destilirano na manje od 86 % vol. alkohola tako da ima miris i okus destilirane sirovine. Rakija od voća mora sadržavati količinu hlapivih tvari od najmanje 200 grama po hektolitru preračunato na 100 % vol. alkohola. Na temelju dobivenih fizikalnih i kemijskih parametara, koji u potpunosti zadovoljavaju kriterije Pravilnika o jakim alkoholnim pićima, zaključuje se da je za proizvodnju destilata korištena kvalitetna sirovina u odgovarajućem stadiju zrelosti, te da je proces ukomljavaanja, fermentacije i destilacije pravilno vođen. Odležavanjem rakije od jabuka kroz šest mjeseci došlo je do smanjenja udjela metanola i etil-acetata, dok je udio ostalih hlapive komponente rastao, što je u konačnici utjecalo i na veću udio ukupnih hlapivih komponenti u finalnom proizvodu. Nadalje, praćenjem utjecaja šestomjesečnog dozrijevanja rakije u hrastovoj bačvi te na temelju analiza, zaključujemo da se odležavanjem dobiva kvalitetan finalni proizvod.

Ključne riječi: fermentacija, frakcijska destilacija, tvari arome, odležavanje destilata

Rad sadrži: 32 stranica
7 slika
3 tablice
0 priloga
25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1.	izv.prof.dr.sc. Antun Jozinović	predsjednik
2.	izv.prof.dr.sc. Ante Lončarić	član-mentor
3.	prof.dr.sc. Borislav Miličević	član-komentor
4.	doc.dr.sc. Krunoslav Aladić	zamjena člana

Datum obrane: 30. rujan, 2022.

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

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

Graduate program

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. III held on December 21, 2021.
Mentor: Ante Lončarić, PhD, associate prof.
Co supervisor: Borislav Miličević, PhD, prof.

The influence of oak wood on the quality of apple brandy

Franjo Širić, 001131518826

Summary: Fruit brandy is a strong alcoholic drink produced exclusively by alcoholic fermentation and distillation of fleshy fruits or most of fruit, berry or green parts, distilled to less than 86 % alcohol by volume so that it has the smell and taste of the distilled raw material. Fruit brandy must contain a quantity of volatile substances of at least 200 grams per hectoliter converted to 100 % alcohol by volume. Based on the obtained physical and chemical parameters, which fully meet the criteria of the Ordinance on strong alcoholic beverages, it is concluded that high-quality raw material at the appropriate stage of maturity were used for the production of distillate, and that the process of chopping and storing fruit, fermentation and distillation was properly managed. Ageing the apple brandy for six months resulted in a decrease in the proportion of methanol and ethyl acetate, while the proportion of other volatile components increased, which ultimately had an effect on the higher proportion of total volatile components in the final product. Furthermore, by monitoring the influence of the six-month maturation of brandy in an oak barrel and based on analyses, we conclude that ageing results in a high-quality final product.

Key words: fermentation, fractional distillation, aroma substances, distillate aging

Thesis contains: 32 pages
18 figures
2 tables
0 supplements
25 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. Antun Jozinović, PhD, associate prof. chair person
2. Ante Lončarić, PhD, associate prof. supervisor
3. Borislav Miličević, PhD, prof. member- co supervisor
4. Krunoslav Aladić, PhD, assistant prof. Stand-in

Defense date: 30. september, 2022.

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

Zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi bili psihološka i financijska potpora sve ove godine studiranja. Mentoru izv.prof. dr. sc. Anti Lončariću za pomoć, strpljenje i vrijeme izdvojeno tijekom stvaranja rada.

Sadržaj

1.UVOD	1
2.Teorijski dio	2
2.1 Jaka alkoholna pića	2
2.1.1 Voćne rakije.....	3
2.2 Sirovina jabuka	3
2.3 Proizvodnja voćne rakije od jabuke	3
2.3.1 Berba i priprema sirovine	4
2.3.2 Muljanje i prešanje.....	4
2.3.3 Alkoholna fermentacija	4
2.3.4 Destilacija	6
2.3.4.1 Uređaji za destilaciju rakije	7
2.3.4.2 Frakcijska destilacija	9
2.3.4.3 Proizvodnja destilata drugog toka	10
2.4 Tvari arome i svojstva destilata.....	11
2.4.1 Spojevi primarne arome.....	11
2.4.2 Sekundarne arome	12
2.4.3 Tercijarne arome	14
2.5 Dozrijevanje destilata.....	14
2.5.1 Odležavanje rakije u hrastovim bačvama	15
2.6 Plinska kromatografija	16
3.Eksperimentalni dio.....	18
3.1 Zadatak.....	18
3.2 Materijal i Metode	18
3.2.1. Uzorci.....	18
3.2.2. Metode.....	18
4.Rezultati i rasprava	21
4.1 Fizikalno kemijski paramteri.....	22
5.Zaključak	30
6.Literatura	30

Popis oznaka, kartica i simbola:

% vol.	Stvarna alkoholna jakost
MPRRR	Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja
Oe °	Oechslovi stupnjevi

1.UVOD

Jaka alkoholna pića jesu pića s posebnim senzorskim svojstvima koja su namijenjena za ljudsku potrošnju, te koja, prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (MPRRR, 2009.b), sadrže minimalni udio alkohola od 15 % vol. alkohola. Rakije od voća jaka su alkoholna pića koja se proizvode fermentacijom i destilacijom mesnatih plodova voća. U proizvodnji voćnih rakija mogu se upotrebljavati sve vrste voća koje sadrže šećer (Banić, 2006). Svojstva voćnih rakija ovise o kvaliteti i sastavu sirovine, procesu primarne prerade, uvjetima fermentacije, načinu destilacije i, naposljetku, uvjetima dozrijevanja destilata. Voćne rakije, u usporedbi s ostalim alkoholnim pićima, sadrže više hlapivih sastojaka, a kvantitativno najprisutniji sastojci spojevi su iz skupine viših alkohola, hlapivih kiselina, estera i aldehida (Tupajić i sur., 2007). Jabuka (*Malus domestica*) pokazala se kao jako dobra sirovina za proizvodnju voćnih rakija. Jabuke su bogate vitaminima, posebice vitaminom C, folnom kiselinom, beta-karoteinom, magnezijem, kalijem, fosforom, bakrom i cinkom, a sadržaj ukupnog šećera varira od 3 do 15 posto, ovisno o vrsti sorte i stupnju zrelosti (Banić, 2006). Određene vrste jabuke imaju idealan omjer šećera i kiselina za proizvodnju kvalitetnog destilata. Da bi se jabuka pripremila za fermentaciju, prvo ju treba što bolje usitniti kako bi se skratilo vrijeme fermentacij i poboljšala aroma destilata. Organoleptička svojstva i kvalitetu destilata moguće je poboljšati dodavanjem pektolitičkih enzima i selekcioniranih kvasaca prije, odnosno tijekom fermentacije.

Prednost se daje korištenju kolona tijekom destilacije, radi smanjenja koncentracije štetnih tvari u destilatu i jednostavnije regulacije i kontrole parametara. Destilacija se provodi do oko 70 % udjela etanola, a dodavanjem vode određenih svojstava korigira se željeni udio etanola (Šubarić, 2006). Tijekom odležavanja destilata dolazi do procesa esterifikacije viših alkohola, pri čemu nastaju poželjne arome. Dozrijevanjem destilata u hrastovoj bačvi on poprima zlatnožutu boju te osim boje, hrastova bačva daje cijeli niz tvari koje pozitivno djeluju na ugodan okus i aromu (Banić, 2006). Promjene hlapivih komponenti koje utječu na kvalitetu finalnog proizvoda se mogu pratiti plinskom kromatografijom s ionizacijsko plamenim detektorom.

Cilj ovog rada jest utvrditi osnovne fizikalne i kemijske parametre, te pojedine hlapive spojeve destilata, kao i praćenje utjecaja dozrijevanja rakije u hrastovoj bačvi na pojedine hlapive spojeve i senzorska svojstva te, na temelju toga, procijeniti prikladnost dozrijevanja rakije od jabuke u hrastovoj bačvi za kvalitetu krajnjeg proizvoda.

2.1. Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića jesu pića namijenjena za ljudsku potrošnju, s posebnim senzorskim svojstvima i minimalnim sadržajem alkohola 15 % vol. alkohola.

Proizvode se destilacijom, s ili bez dodavanja aroma, prirodno prevrelih sirovina s provjerenim poljoprivrednim porijeklom, maceracijom ili sličnom preradom bilja u etilnom alkoholu te, miješanjem alkoholnog pića s drugim alkoholnim pićima.

Pravilnik o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009) govori da etilni alkohol u proizvodnji jakih alkoholnih pića mora biti poljoprivrednog podrijetla, te se ne smiju osjetiti strane primjese okusa i mirisa drugačiji od onoga koji potječe od upotrijebljenih sirovina. Etanol koji se dodaje smije imati minimalnu jakost 96%. Jaka alkoholna pića ne smiju sadržavati alkohol sintetičkog podrijetla.

Prema količini alkohola ili šećera u pićima te načinu vođenja tehnološkog postupka jaka alkoholna pića možemo svrstati u prirodna jaka alkoholna pića, umjetna jaka alkoholna pića i aromatizirana vina.

Prirodna jaka alkoholna pića dobivaju se destilacijom i fermentacijom prirodne sirovine, a karakterizira ih specifična aroma koja potječe od sirovine od koje se proizvodi alkoholno piće, a nije dozvoljeno dodavanje alkohola i aroma. Prema sirovini od koje se proizvode, prirodna jaka alkoholna pića možemo podijeliti na voćne rakije, žitne rakije i šećerne rakije.

Umjetna alkoholna pića dobivaju se maceracijom biljnih sirovina u etilnom alkoholu koji je poljoprivrednog porijekla i destilacijom macerata, gdje se, kasnije, destilat miješa s etilnim alkoholom i aromatskim spojevima.

Aromatizirana vina dobivaju se maceracijom aromatičnih biljka. Vino koje se upotrebljava za pripremu aromatiziranog vina mora biti prisutno u završnom proizvodu najmanje 75% (Grba i Stehlik-Tomas, 2010).

2.1.1. Voćne rakije

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (MPRRR, NN 61/2009) rakije od voćne komine se dobivaju fermentacijom i destilacijom voćne komine na manje od 86 % vol. alkohola, sa sadržajem hlapivih tvari od najmanje 200 grama po hektolitr, preračunato na 100 % vol. alkohola i maksimalnu količinu metanola 1500 grama po hektolitr preračunato na 100 % vol. alkohola, a minimalna alkoholna jakost gotovog proizvoda koji se stavlja na tržište kao rakija od voćne komine jest 37,5 % vol. alkohola. Najvažnija karakteristika voćnih rakija jest aroma koja potječe od sirovine od koje je proizvedena rakija.

2.2. Sirovina jabuka

Jabuka (*Malus domestica*) najrasprotranjenije je jabučasto voće. Bogat kemijski sastav i lako čuvanje čini to voće jako vrijednim jer je pogodno za konzumaciju u svježem stanju u svako doba godine. U proizvodnji voćne rakije od jabuke značajno je poznavati količinu i omjer šećera i kiselina u plodovima, pa su se sorte jonatan i zatni delišes pokazale kvalitetnima za proizvodnju jabukovače s obzirom na to da su bogatije kiselinama i šećerima u odnosu na ostale sorte jabuka (Banić, 2006). Jabuka kao sirovina sadrži 20 % suhe tvari i 80 % vode, a prosječan sadržaj šećera u jabukama je između 3 i 15 %, ovisno o vrsti i stupnju zrelosti (Banić, 2006).

2.3. Proizvodnja voćne rakije od jabuke

U proizvodnji rakije od voća mogu se upotrebljavati sve voćne vrste koje sadrže šećer te sušeno voće i različiti ostaci koji nastaju pri preradi voća (kom i trop voća, vinski talog).

Rakije se iznimno razlikuju po sastavu i kvaliteti, ovisno o korištenoj sirovini i načinu postupaka obrade. Kao sirovina koristi se voće koje nije prikladno za duže skladištenje, manje kvalitetno voće i voće koje se ne može drugačije upotrijebiti, ali za proizvodnju rakije vrhunske kvalitete koristi se samo odabrano, tehnološko zrelo, neoštećena i dobro čuvano voće (Banić, 2006).

Rakije od jabuke posebice bogate hlapivim tvarima u odnosu na druga alkoholna pića zbog velike količine alkohola i estera.

Faza tehnološkog procesa proizvodnje rakije od jabuke započinje berbom i pranjem jabuke, zatim slijedi usitnjavanje sirovine, odabir i priprema kvasca, alkoholna fermentacija, destilacija i dozrijevanje ili starenje dobivene rakije (Malnar, 2016).

2.3.1. Berba i priprema sirovine

Berba jabuka počinje kada jabuke dosegnu konzumnu zrelost ili djelomično prezrele jer tada sadrže najveći udio šećera i aroma jabuke najviše dolazi do izražaja. Berba se odvija ručno kako bi se minimalizirala fizička oštećenja plodova, no uslijed nedostatka radne snage i velike površine voćnjaka, u primjeni je sve češće strojna berba. Prilikom berbe važna faza jest uklanjanje peteljki jabuke kako ne bi došlo do pojave neugodnih mirisa koji se poslije mogu odraziti i na destilat te mu smanjiti kvalitetu. Pri prijehu sirovine provjerava se kvaliteta sirovine i udio šećera (plodovi moraju biti zreli i zdravi), zatim se jabuke peru kako bi se uklonila zemlja i ostale mehaničke nečistoće, kao i štetni mikroorganizmi koji bi mogli djelovati loše na vrenje i uzrokovati kvarenja masulja jabuke (Banić, 2006).

2.3.2. Muljanje i prešanje

U posudu za vrenje ne smiju se stavljati cijeli plodovi jabuke jer bi se sok jako sporo otpuštao, stoga bi se i alkoholno vrenje sporo odvijalo, a šećer u jabukama ne bi se mogao u potpunosti pretvoriti u alkohol. Iz tog razloga, prije ukomljavanja, vrši se usitnjavanje i muljanje u mlinovima za voće (Slika 1). Ako je dobiveni masulj suh, može se dodati malo vode, a u slučaju dodavanje tople vode, može se namjestiti i željena temperatura jabučnog masulja (Banić, 2006).

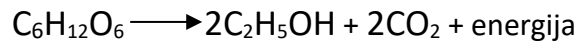


Slika 1 Gnječilica i sjeckalica

Izvor(<https://a-holstein.de/obstverarbeitung/obstmuser/>)

2.3.3. Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija složen je biokemijski proces koji se odvija anaerobno uz pomoć kvasaca pri čemu se monosaharidi (glukoza, fruktoza) prevode u etanol i ugljikov dioksid uz oslobađanje energije (topline). Reakcija fermentacije može se opisati sljedećom jednadžbom:



Etanol je najbitniji produkt vrenja i on predstavlja alkohol koji se pije, lakši je od vode sa specifičnom masom $0,79 \text{ g/cm}^3$, a i čisti etilni alkohol vrije pri temperaturi od $78,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Prije početka fermentacije preporučuje se namještanje kiselosti pomoću kiselinskih pripravaka, a posebice ako plodovi jabuke nisu bili u potpunosti zdravi. Procesom alkoholne fermentacije, uz nastajanje već navedenih glavnih produkata, nastaju i drugi spojevi kao što su esteri, viši alkoholi i metanol, koji značajno utječu na kvalitetu i aromu rakije jabuke. Fermentacija se može odvijati spontano uz pomoć mješovitih kultura mikroorganizama koje su prirodno prisutne u sirovini. Kontrolirana fermentacija postiže se dodavanjem čistih kultura kvasaca komini, čime se unapređuje ujednačenost kvalitete gotovog proizvoda. Najstariji komercionalno upotrijebljavani kvasci jesu kvasci iz roda *Saccharomyces*.

Kvasac *Saccharomyces cerevisiae*, provodi proces fermentacije zbog posjedovanja enzima koji su nužni za njeno provođenje, jednostanični je organizam koji je otporan na različite uvjete sredine i brzo provodi fermentaciju te se, zbog toga, najviše primjenjuje prilikom alkoholne fermentacije. Optimalne temperature za rast i razmnožavanje kvasca kreću se od 25 do $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Kvasci uslijed fermentacije oslobađaju energiju u obliku topline, pa je potrebno pripaziti na temperaturu na početku procesa da ne prijeđe $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Osim toga, povišena temperatura iznad $20 \text{ }^\circ\text{C}$ uzrokuje hlapljenje pojedinih aromatskih komponenti. Poželjno bi bilo dodati amonijev sulfat ili druga hranjiva u kominu, s obzirom na to da je jabučna komina siromašna dušikom, što usporava fermentaciju i time daje lošiju rakiju ako hranjiva nisu dodana (Lučić, 1987). Dodaju se dušikovi spojevi koji su topivi u vodi, te se preporučuje dodavanje 40 g amonijevog sulfata na 100 kg jabučnog masulja i 70 g dihidrogenfosfata na 100 kg ili 40 mL 25 \% -tne otopine amonijaka. U kominu se tijekom vrenja zakonski ne smije dodavati šećer (Banić, 2006). Vrijeme potrebno za fermentaciju ovisi o prisutnoj količini šećera u plodu, temperaturi na kojoj se odvija, načinu provođenja vrenja (otvoreno, zatvoreno), količini prisutnog kvasca koji provodi fermentaciju te o tome korigira li se pH vrijednost komine. Alkoholna fermentacija gotova je kada prevreli masulj pokazuje od 5 do $12 \text{ }^\circ\text{Oe}$ (Banić, 2006). Fermentacija ovisi o puno parametara, no obično traje dva do tri tjedna. Tankovi za fermentaciju (Slika 2) ne smiju se u potpunosti hermetički zatvarati jer tada postoji velika mogućnost da dođe do izbijanja eksplozije.



Slika 2 Tankovi za fermentaciju komine jabuke

Izvor([https://www.njuskalo.hr/strojevi-gospodarstvo/inox-bacva-inox-bacve-oglas-](https://www.njuskalo.hr/strojevi-gospodarstvo/inox-bacva-inox-bacve-oglas-14938677)

[14938677](https://www.njuskalo.hr/strojevi-gospodarstvo/inox-bacva-inox-bacve-oglas-14938677))

2.3.4. Destilacija

Nakon procesa fermentacije i uspješnog vrenja slijedi destilacija najvažniji postupak u tehnološkom procesu proizvodnje rakije. Destilaciju je najbolje provesti neposredno poslije završene fermentacije, a najkasnije 2 - 3 tjedna nakon fermentacije, da bi se spriječio nepovoljni utjecaj bakterija i plijesni koje uzrokuju kvarenje komine (Grba, 2009). Kvaliteta dobivenog destilata uvelike ovisi o procesu destilacije, no i najbolje proveden postupak destilacije ne može pomoći ako već prije nije pripravljena kvalitetna prevrela komina. Destilacija se može provoditi pod atmosferskim tlakom ili vakuumom, jednostavno, frakcijski

itd. Pri atmosferskom tlaku kontrola se provodi na jednostavan način hlađenjem i grijanjem, dok se vakuumska primjenjuje za očuvanje toplinski osjetljivih komponenti, no to se više koristi pri proizvodnji aroma (Jager, 2006).

Svaki proces destilacije temelji se na prevođenju tekuće faze u paru te ponovnom kondenziranju parne faze u tekuću. Glavni sastojci prevrele komine jesu alkohol i voda, a kako oni imaju različita vrelišta, to jest alkohol ima niže vrelište u odnosu na vodu, više će isparavati, no ako se zagrijavanjem digne temperatura, voda će više isparavati, stoga se ne trebaju primjenjivati visoke temperature. Osim alkohola i vode isparavaju i druge hlapive tvari kao što su acetaldehid i esteri octene kiseline (Banić, 2006). Cilj je izdvajanje alkohola etanola i drugih primjesa u povoljnom omjeru koji daje specifične karakteristike rakiji, o tom odnosu ovisi i kvaliteta gotovog proizvoda. Jačina destilata ovisi o sadržaju alkohola u prevreloj komini, vrsti i konstrukciji uređaja i vrsti voća. Može se provoditi kontinuirano, diskontinuirano i frakcijskom destilacijom (Banić 2006; Malnar, 2016). Za provođenje destilacije najboljima su se pokazali bakreni kotlovi jer najbolje provode toplinu te uklanjaju sumporove spojeve (Puškaš, 2011).

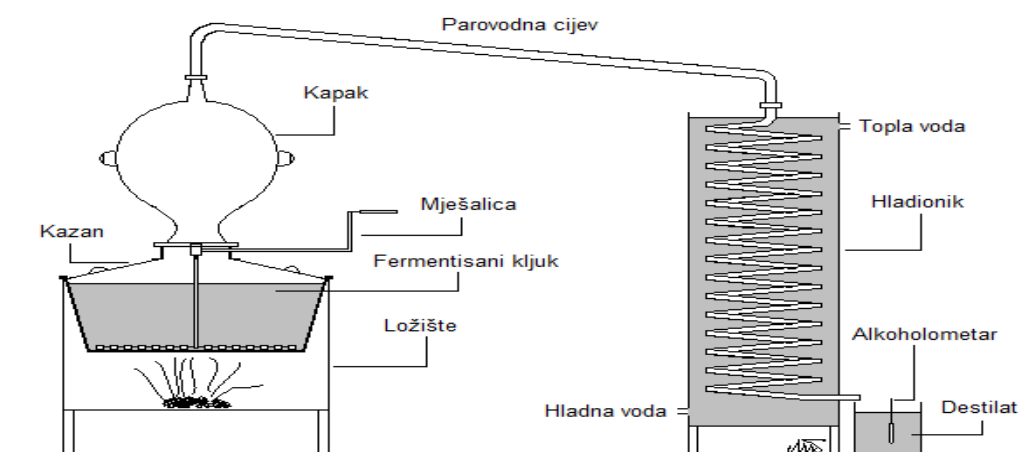
2.3.4.1. Uređaji za destilaciju rakije

Uređaji za izvođenje destilacije, tzv. kazani konstruirani su od čistog elektrolitičkog bakra visoke čistoće. Bakar je dobar provodnik topline, otporan je na djelovanje organskih kiselina koje se nalaze u prevreloj kljuku te, bolje nego bilo koji drugi metal, doprinosi čistoći okusa i mirisu rakije. Alambik kazani (Slika 3 i 4) namijenjeni su za dvostruke destilacije, odnosno proizvodnju voćne rakije na način da se prvom destilacijom dobije sirova ili meka rakija koja se ponovno podvrgava postupku destilacije da bi se dobio krajnji proizvod (Slika 3). Unutrašnjost kazana dobro je uglačana radi lakšeg čišćenja, s ugrađenom miješalicom koja se upotrebljava za miješanje kljuka i time sprječava njegovo zagorijevanje na dnu kazana. Kazan je postavljen na ložište, koje bi trebalo biti konstruirano desetak centimetara iznad nivoa do kojeg doseže otvoreni plamen; na taj se način sprječava zagorijevanje na unutrašnjim zidovima kazana. Obrnuto kruškolika kupola u kojoj se prikupljaju pare koje se usmjeravaju prema parovodnoj cijevi, također kao i parovodna cijev, izrađene su od bakra (Blesić i sur., 2013).



Slika 3 Tradicionalni uređaj za destilaciju, Alambik kazan

Izvor (<http://www.kazanimandarić.com>)



Slika 4 Dijelovi uređaja za destilaciju. Izvor (Blesić i sur. 2013)

Iz kvalitetnog hladionika trebao bi izlaziti destilat temperature 15 - 17 °C, a topla voda koja izlazi iz hladionika ne bi trebala prelaziti 65 °C. Volumen kazna kreće se od 80 do 200 litara.

Također, za destilaciju primjenjuje se i rektifikacijski uređaji u kojima se pomoću deflagmatora vrši djelomična kondenzacija para, točnije rečeno ciljano hlađenje para (Slika 5) (Banić, 2006). Upotrebom tog uređaja destilacija se odvija samo jednom i dobiva se rakija veće čistoće i s većom koncentracijom etanola.



Slika 5 Kotao za destilaciju s kolonom i deflegmatorom

Izvor(<https://barbut.rs/proizvodi/>)

2.3.4.2. *Frakcijska destilacija*

Sve komponente koje se nalaze u prevreloj komini sadržane su u jednoj od triju frakcija koje se prilikom frakcijske destilacije razdvajaju: prvijenac, srce, patoka.

Frakcija prvijenac

Povišenjem temperature prvo dolazi do hlapljenja komponenti s nižim točkama vrelišta (do 64,7 °C) koje se sakupljaju u prvoj frakciji. Zbog prisutnosti komponenti kao što su aldehidi, ketoni te povećana koncentracija metanola i estera (etil-acetat) javlja se oštar miris prvijenca. U proizvodnji voćnih rakija prvijenac predstavlja 1 - 1,5 % od ukupnog destilata, ovisno o količini pektina u pokožici sirovine. Komponente prvijenca dijelomično su ili potpuno topive u etanolu. Prva frakcija skuplja se od početka ukapljivanja para do 60 – 70 % vol. alkohola (Pieper, 1993).

Frakcija srce

U frakciji srce nalaze se niže koncentracije ukupnih kiselina i estera (etil-acetat) koji pružaju ugodan miris i kvalitetu krajnjem proizvodu. Kako teče proces destilacije, tako se smanjuje koncentracija etanola, ali u frakciji srce još uvijek je prisutna u većoj količini. Frakcijska destilacija ima prednost da omogućava podešavanje koncentracije etanola u izlaznom destilatu pomoću alkoholometra ili određivanjem temperature u parovodnoj cijevi gdje se

srce skuplja do temperature od 87 °C (Spaho, 2007). Frakcija srca prestaje se sakupljati kada koncentracija etanola padne ispod 45- 40 vol. %, no to ovisi o osobnom izboru proizvođača.

Frakcija patoka

Patoka, posljednja frakcija destilacije, sadrži teško isparive komponente tzv. patočno ulje (viši alkohol, viši esteri, kiseline itd.) neugodnog mirisa, sakuplja se do temperature od 94 °C.

Dobiveni sirovi destilat uobičajeno iznosi 1/4 do 1/3 količine voćne komine. Prva destilacija, obavlja se minimalno dva sata, no to ovisi o obujmu kotla i vrsti uređaja za destilaciju. Meka rakija sadrži alkohol i vodu, te poželjne i nepoželjne aromatske i druge tvari kao što su acetaldehid i patočno ulje, te je obično mutan i neugodna mirisa. Nakon završene prve destilacije, rakij tzv. meka rakija, odležava, a i zatim se podvrgava drugoj destilaciji.

2.3.4.3. Proizvodnja destilata drugog toka

Kazan se mekom rakijom puni do 70 % svojeg volumena, drugom destilacijom trebao bi se povećati sadržaj alkohola u budućem destilatu drugog toka, ali i izvršiti dodatno pročišćavanje meke rakije kroz izdvajanje frakcija destilacije (Blesić i sur., 2013). Kao što je potrebno lagano zagrijavanje u prvoj destilaciji, u ponovljenoj destilaciji zagrijavanje treba provoditi još polaganije, i to tako da nakon otprilike jednog sata destilat počne kapati iz hladila kap po kap ili vrlo laganim mlazom (Banić, 2006).

Količinu prvijenca koju će trebati izdvojiti nakon prepečenja meke rakije ovisi o fermentaciji te destilaciji u proizvodnji sirove meke rakije. Ako je korišteno zdravo i zrelo voće, fermentacija vođena u čistim i zatvorenim posudama, a destilacija meke rakije provedena na laganoj vatri, najčešće je dovoljno izdvojiti 0,5 litara prvijenca na 100 litara sirove meke rakije koja je ulivena u kazan za prepeku, no sigurnim se smatra izdvajanje jedne do dviju litara u slučaju grešaka tijekom fermentacije, ako je masulj bio pokvaren ili predugo stajao. Ako kod druge destilacije ne izdvojimo dovoljne količine prvijenca dobiva se rakija koja pali na okusu, s oštrijim mirisom i slabijom kvalitetom (Blesić i sur., 2013).

Od velike je važnosti i prekid sakupljanja srca, kada bezbojni destilat srca počinje gubiti mirisne note voća od kojeg se rakija proizvodi i poprimia miris patoke. Greškom se smatra i prikupljanje srca do željene konačne jačine destilata drugog toka, jer će sadržavati određene količine patoke, što će utjecati na njen miris i okus. Kao i kod prvijenca, preporučuje se

izdvajanje veće količine patoke nego manje, frakcija patoke većinskim dijelom sadržava vodu, a destilirana voda svakako se dodaje rakiji radi korigiranja jačine, tako da se ne gubi puno na količini rakije, a može se značajno dobiti na njenoj kvaliteti (Blesić i sur., 2013).

2.4. Tvari arome i svojstva destilata

Kemijski sastav i karakteristična organoleptička svojstva rakije od voća rezultat su utjecaja više faktora: sirovinskog sastava, načina primarne prerade, uvjeta alkoholnog vrenja, tehnologije destilacije i uvjeta dozrijevanja destilata (Tupajić i sur., 2007).

Kvaliteta destilata određuje se aromatskim spojevima koji se mogu razvrstati u četiri skupine: primarni aromatski spojevi čija se cjelokupna aroma pojavljuje još u voću tijekom sazrijevanja, sekundarni aromatski spojevi koji nastaju tijekom alkoholnog vrenja, tercijarni aromatski spojevi nastali tijekom destilacije i kvarterni aromatski spojevi nastali tijekom procesa dozrijevanja (Tešević i sur., 2005).

U usporedbi s ostalim jakim alkoholnim pićima voćne rakije imaju veći udio hlapivih sastojaka. Najzastupljeniji hlapivi spojevi su iz grupa viših alkohola, hlapivih kiselina, estera i aldehida (Tupajić i sur., 2007). Iako su viši alkoholi prisutni u najvišim koncentracijama i ostale komponente u manjim koncentracijama igraju važnu ulogu u stvaranju aroma, kao npr. dugolančane i srednje-lančane masne kiseline koje doprinose aromi kroz stvaranje estera, te karbonilne komponente kao što su acetaldehid i diacetil, koji imaju vrlo nizak prag osjetljivosti te mogu imati ključnu ulogu u okusu krajnjeg proizvoda. Kvasci isto mogu biti uključeni u proizvodnju sumpornih komponenti koje mogu biti od velike važnosti u razvitku arome alkoholnih pića (Lea i Piggott, 2003).

2.4.1. Spojevi primarne arome

Aromatski spojevi primarne arome nastaju kao sekundarni produkti metabolizma biljaka pod djelovanjem enzima tijekom zrenja i dozrijevanja tkiva biljaka iz prekursora arome. U neoštećenom tikvu prisutni su samo nehlapivi prekursori arome, a ukoliko dođe do mehaničkog oštećenja tkiva mogu se prevesti u hlapive tvari arome karakteristične za pojedinu vrstu.

Primarna aroma sadrži velik udio spojeva prisutnih u različitim udjelima, te prilikom proizvodnje treba paziti da se zadrže u što većoj količini (Prce, 2012). Od spojeva koji su hlapivi bitne su terpenске i fenolne tvari, terpeni su nositelj cvjetnog mirisa, a prag osjetljivosti relativno im je nizak (Banović, 2016.; Prce, 2012). Redovit sastojak voćnih rakija, također, jest, metanol koji nastaje enzimskom razgradnjom pektina, u potpunosti je topiv u vodi tako da nema značajan utjecaj na aromu destilata, te ima visok prag osjetljivosti. Udio metanola u alkoholnim pićima od velikog je značaja zbog njegove toksičnosti, akutna intoksikacija metanolom obično uzrokuje glavobolju, vrtoglavicu, umor, mučninu, povraćanje, zamućen vid, a može dovesti i do smrti. Oralna smrtonosna doza kreće se u rasponu od 340 µg do 1 mg/kg tjelesne mase (Lukić, 2008; Wang i sur., 2003).

2.4.2. Sekundarne arome

Aromatski spojevi sekundarne arome nastaju tijekom transporta, prerade i skladištenja sirovine kao posljedica hidrolitičkih i oksidacijskih promjena aromatičnih sastojaka. U kreiranju sekundarnih spojeva arome ključnu ulogu ima alkoholna fermentacija (Prce, 2012).

Viši alkoholi jesu alkoholi koji sadrže više od dvaju atoma ugljika i kvantitativno su najzastupljenija komponenta u destiliranim alkoholnim pićima. Nastaju kao produkt alkoholne fermentacije iz aminokiselina Erlichovom reakcijom ili metabolizmom ugljikohidrata. Na njihovu količinu utječu sljedeći čimbenici: temperatura fermentacije, koncentracija etanola, aeracija, pH- vrijednost, udio čvrstih dijelova, vrsta sorte voća (Lukić, 2008; Spaho, 2010). O višim alkoholima ovisi aromatski profil destiliranih pića, odgovorni su za ugodan miris i okus kada su prisutni u nižim koncentracijama, dok u višim koncentracijama imaju negativan učinak, doprinose oporom okusu i mirisu. Najbitniji predstavnici viših alkohola za aromu alkoholnih pića jesu 2 metilbutan-1-ol i 3-metilbutan-1-ol (izoamilni alkohol), 2-metilpropan-1-ol (izobutanol), propan-1-ol, i 2- feniletanol. Izobutanol i izoamilni alkohol nositelji su alkoholnog mirisa te mogu odavati i miris otapala. Propan-1-ol karakterizira ugodan i slatkast miris, a u većim koncentracijama može biti pokazatelj kvarenja voćnog soka te podsjećati na otapalo (Garcia Llobodanin, 2008; Lukić, 2008; Spaho, 2017). U manjim udjelima prisutni su butanol-1-ol, koji ukazuje na lošu kvalitetu sirovog materijala te negativno utječe na okus, heksan-1-ol, koji također potiče iz sirovine te u visokim koncentracijama doprinosi intenzivnoj aromi po travi i negativno se odražava na aromu pića (Spaho, 2017). 2-fenilalanin, aromatski spoj koji nastaje od L-fenilalanina pod djelovanjem kvasca, ima nizak prag osjetljivost i u nižim

koncentracijama pridonosi ugodnom okusu i mirisu na ruže (Garcia Ll bodanin, 2008; Spaho, 2017).

Esteri su spojevi koji nastaju u procesu alkoholne fermentacije, a povezuju se s ugodnom voćnom i cvjetnom aromom. Stupanj sintetiziranja i omjeri udjela nastalih estera ovise o temperaturi fermentacije, prisutnosti kisika, pH vrijednosti, vrsti i soju kvasca, udjelu sumporovog dioksida i dr. Esteri imaju nisku točku vrelišta, stoga treba kontrolirano i pažljivo voditi proces destilacije kako bi se zadržali u željenim koncentracijama. U alkoholnim pićima najbitniji su acetatni esteri, tj. esteri različitih alkohola i octene kiseline, najzastupljeniji ester iz te skupine jest etil acetat. Manje koncentracije etil acetata doprinose voćnim aromama destilata, dok su visoke koncentracije pokazatelj produženog skladištenja sirovog materijala i vjerojatnog kvarenja bakterijama octene kiseline te mogu uzrokovati miris sredstva za uklanjanje laka za nokte. Omjer ukupnih estera i etil acetat upotrebljavaju se kao indikator kvalitete jakih alkoholnih pića. Što je navedeni omjer veći, krajnji je proizvod kvalitetniji (Banović, 2016; Lukić, 2008; Spaho, 2017). Od ostalih estera octene kiseline i viših alkohola valjalo bi naglasiti 2-fenetil acetat koji podsjeća na miris ruža, izoamilni acetat ima miris i okus banane, a izobutilni acetat povezuje se sa okusom maline. Udio etil laktata povezuje se sa malolaktičkom fermentacijom i daje destilatu okus i miris po užeglom maslacu, no poželjan je u niskim koncentracijama jer stabilizira miris i ublažava snažan okus pojedinih komponenata (Lukić, 2018; Spaho, 2017). Etilni esteri srednjelančanih masnih kiselina nastaju tijekom fermentacije sirovog materijala, nositelji su cvjetne i voćne arome. Najzastupljeniji je etil heksanoat koji daje voćnu aromu destilatu, a od ostalih etilnih estera zastupljeni su etil oktanoat i etil dekanoat koji uglavnom imaju slabiju aromu. Etilni esteri dugolančanih masnih kiselina pridonose aromi destilata samo kada su prisutni u višim koncentracijama, a imaju miris na vosak i svijeće. Ti esteri slabo su topivi u vodi te mogu izazvati zamućenje i flokulaciju i na taj način narušiti stabilnost destilata (Spaho, 2017). Aldehidi i ketoni popratni su proizvodi alkoholne fermentacije. U alkoholnim pićima najzastupljeniji spoj aldehida jest acetaldehid i najčešće predstavlja više od 90 % ukupnog dijela aldehida, on ima nizak prag osjetljivosti, nije poželjan u visokim koncentracijama jer se tada opisuje kao odbojan i iritirajući, dok u niskim koncentracijama ima voćnu aromu koja se povezuje sa lješnjacima, trešnjama i prezrelim jabukama. Acetaldehid odgovoran je za intoksikaciju i simptom mamurluka a također postoje sumnje da ima kancerogeno i mutageno djelovanje, neki autori stavili su granicu od 120 g/hl

acetaldehida za ukupne aldehide; iznad te granice imaju značajan utjecaj na miris i okus pića. Kada je riječ o dugolančanim aldehydima, oni imaju ugodnu aromu i uglavnom su prisutni u malim koncentracijama (Lukić, 2008; Spaho, 2017).

Kada je riječ o masne kiselinama u većini slučajeva 90 % ukupne kiselosti čini octena kiselina, koja ima karakterističan kiseo okus i jak miris. Ako je povišen udio octene kiseline to je pokazatelj mikrobiološkog kvarenja i može izrazito negativno utjecati na aromu alkoholnog pića, a doprinosi i povišenju koncentracije neželjenih udjela etil acetata. Kratkolančane masne kiseline (laurinska kiselina, kaprilna, kaprinska) imaju neugodan miris na užegli maslac i pokvareni sir, a njihova prisutnost u visokim koncentracijama ukazuje na loše kvalitete voćnog soka (Lukić, 2008; Spaho, 2017).

2.4.3. Tercijarne arome

Tercijarna aroma nastaje procesom destilacije koji treba provesti što prije nakon fermentacije, da se ne bi povisio udio štetnih komponenti (metanol, kiseline, esteri itd.) i kako se ne bi izgubile tvari sekundarne arome (Nikičević, 2005). Procesom destilacije nastaju brojni spojevi, a intenzitet njihovog nastanka ovisi o kvaliteti sirovine, tipu uređaja za destilaciju, te o režimu vođenja destilacije. Tijekom destilacije nastaju heterociklički spojevi i furfurali te spojevi sa sumporom, kao što je tiofen i polisulfidi. Furfural je uobičajeni sastojak voćnih destilata koji destilatu daje miris gorkih badema, a njegova povećana koncentracija povećava osjećaj vrućine i peckanja. Također dolazi do povećanja udjela estera, posebice etil acetata, a aldehidi se reduciraju u alkohole. Alkoholi i aldehidi reagiraju te tom reakcijom nastaju acetali koji pridonose aromi voćnih destilata ugodnim okusom (Lukić, 2008; Prce, 2012; Spaho, 2017).

2.5. Dozrijevanje destilata

Prije nego se pristupi razblaživanju srednjeg toka druge destilacije na jačinu propisanu Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima, voćne rakije dozrijevaju u razdoblju od šest do osam tjedana na sobnoj temperaturi. Osim topline za dozrijevanje su potrebne i manje količine kisika. Bačva se ne puni do vrha nego do 3/4 obujma, čep se ne smije zatvarati do kraja, već je potrebno da, pored poklopca ili čepa ulazi, u bačvu mala količina zraka. Procesom dozrijevanja dolazi do reakcija esterifikacije viših alkohola pri čemu nastaju poželjne arome, dolazi do vezanja acetaldehida (koji daje neugodan miris) s etilnim alkoholom u tvar ugodna mirisa. Svim

tim reakcijama destilat postaje blažim i ukusom ugodnijim (Banić, 2006). Voćne rakije mogu odležavati u drvenim bačvama, posudama od stakla i nehrđajućeg čelika (inoxa), kao i od nekih plastičnih materijala koji podnose visoke koncentracije alkohola (Banić, 2006).

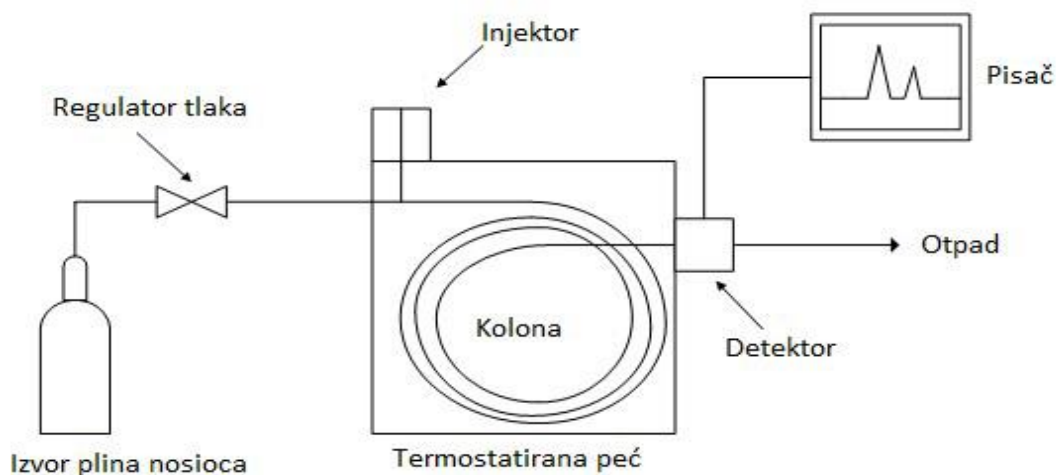
2.5.1. Odležavanje rakije u hrastovim bačvama

Dozrijevanje jakih alkoholnih pića vrlo je bitan čimbenik za konačnu karakterizaciju okusa i arome, a temelji se na ekstrakciji molekula iz drveta te njihovoj reakciji s tekućinom pri čemu nastaju nove komponente i razgrađuju se neke već postojeće. Približno oko 60 % aromatskih komponenti koje se nalaze u gotovom proizvodu potječu iz drveta (Alcarde i sur., 2014). Hrastove bačve rakiji tijekom dozrijevanja, osim boje, daju cijeli niz drugih tvari koje pozitivno utječu na okus i miris (Banić, 2006). Drveni materijal se većinski sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina. Tijekom razgradnje lignina nastaju aromatični aldehidi siringin i vanilin koji su potrebni za stvaranje specifičnog profila arome starog pića. Događa se niz kemijskih reakcija kao što su oksidacija i esterifikacija, tako da jedan dio acetaldehida tijekom dozrijevanja isparava, a jedan dio veže se s alkoholima pri čemu dolazi do nastanka acetala (Alcarde i sur., 2014; Jović, 2006; Prce, 2012). Drvene bačve za odležavanje rakije moraju biti besprijekorne čistoće. Ako se radi o novim bačvama, prije prvog korištenja potrebno ih je ovinuti, odnosno provesti tretiranje vrelom vodom ili vodenom parom. Burad s rakijom čuvaju se u prostorijama pri temperaturi od 15 do 20 °C, relativne vlažnosti zraka oko 75 %. Vrijeme potrebno za odležavanje rakije u drvenim bačvama treba biti takvo da doprinese kvaliteti rakije. Prekratko odležavanje rakije može donijeti više štete nego koristi, dok također i predugo odležavanje u drvenoj bačvi ugrožava voćni karakter rakije. Vrijeme odležavanja rakije u hrastovoj bačvi ne bi trebalo biti manje od tri mjeseca, no svakako se preporuča povremena proba rakije i da se na taj način prati proces njenog odležavanja i sazrijevanja (Blesić, 2013).

Pripremanje odležane rakije za konzumiranje započinje korigiranjem alkoholne jačine na željeni nivo pomoću destilirane vode. Pri razrjeđivanju treba paziti da je temperatura destilata i vode ista pa se preporučuje da se voda ostavi u prostoriji sa destilatом kako bi se izjednačile temperature. Destilirana voda dodaje se u destilat polako i u obrocima uz stalno miješanje (Banić, 2006).

2.6. Plinska kromatografija

Kromatografija je fizikalna metoda razdvajanja u kojoj se vrši separacija između dviju faza, od kojih je jedna pokretna, mobilna, a druga nepokretna, stacionirana faza. Pokretna faza može biti plin, tekućina ili fluid pri superkričnim uvjetima. Kromatografske tehnike koriste se za kvantitativno i kvalitativno određivanje spojeva u uzorku (Skoog i sur., 2007). Plinska kromatografija metoda je separacije gdje se komponente uzorka razdjeljuju između stacionirane i mobilne plinske faze. Kao mobilna faza upotrebljava se inertni plin, dok je stacionirana faza selektivna tekućina velike viskoznosti ili selektivna krutina, stoga plinsku kromatografiju dijelimo na plinsku tekućinsku i plinsku čvrstu kromatografiju (Piantanida i Barron, 2014). U postupku separacije u plinskoj kromatografiji uzorak se prevodi u paru nakon čega ga pokretna faza, tj. plin nosilac nosi kroz kolonu. Samorazdjeljivanje komponenti postiže se na temelju relativnog tlaka para i afinitetu prema stacioniranoj fazi.



Slika 6 Shematski prikaz plinskog kromatografa (Piantanida i Barron, 2014.)

U plinskom kromatografu uzorak se unosi u injektor gdje isparava i prenosi se na kolonu pomoću plina nosioca. Zatim se komponente uzorka razdvajaju između mobilne i stacionirane faze unutar kolone. Poslije izlaska iz kolone plin nosilac i analit prolaze kroz detektor koji daje

podražaj na neko fizikalno-kemijsko svojstvo analita pri čemu nastaje električni signal, a ravnalo daje inegrirani kromatogram (Slika 6) (Chromacademy, 2018).

3.Eksperimentalni dio

3.1. Zadatak

Cilj ovog rada jest utvrditi osnovne fizikalno kemijske parametre i pojedine hlapive spojeve srednjeg toka destilata dobivenog dvostrukom destilacijom kaše od jabuka. Također, cilj rada jest i pratiti utjecaj dozrijevanja rakije od jabuke u hrastovoj bačvi na pojedine hlapive spojeve i senzorska svojstva te, na temelju toga, procijeniti utjecaj dozrijevanja rakije od jabuke u hrastovoj bačvi na kvalitetu krajnjeg proizvoda.

3.2. Materijal i Metode

Istraživanje je provedeno na uzorku rakije od jabuke primjenom plinske kromatografije uz plameno-ionizacijski detektor.

3.2.1. Uzorci

Rakija od jabuke prikupljena je od malog proizvođača jakih alkoholnih pića koji rakiju proizvodi za vlastite potrebe. Sirovina jabuka koja je korištena u proizvodnji voćne rakije jest sorta zlatni delišes, uzgojena u polju Bistrica kod Žepča.

3.2.2. Metode

Proizvodnja voćne rakije od jabuke započela je branjem tehnološki zrelih, zdravih plodova, njihovim čišćenjem, uklanjanjem peteljki i, nakon toga, usitnjavanjem plodova radi pospješivanja fermentacije te samoukomljavanjem. Usitnjena jabuka ukomljena je u plastičnu posudu, tzv. kacu od 500 L, u kojoj se odvija proces alkoholne fermentacije (Slika 6). Kaca se ne puni do kraja nego se ostavlja određeni prostor za pjenjenje voćne komine tijekom fermentacije. Također, u kacu je stavljeno plastično crijevo za odvod viška CO₂ koji nastaje tijekom alkoholne fermentacije, kaca je, na kraju čvrsto pokrivena poklopcem. Alkoholna fermentacija u kaci, koja se nalaze u tamnim prostorijama u kojima je optimalna temperatura za razvoj kvasaca, odvija se spontano pomoću divljih kvasaca pa, iz toga razloga proces alkoholne fermentacije trajao je duže.



Slika 6 Fermentirana komina u kaci (vlastita fotografija)

Nakon fermentacije uslijedila je destilacija. Destilacija je provedena na tradicionalni način pomoću bakrenog Almabik kazana, duplom destilacijom izdvajale su se frakcije prvijenac, srce i patoka na osnovu višestrukih mjerenja alkoholmetrom u objema destilacijama. Prva destilacija odvijala se u kazanu zapremnine 80 litara, a druga destilacija u kazanu od 60 litara, postupak se odvija u dva kazna radi funkcionalnijeg lakšeg provođenja procesa destilacije. Tijekom izdvajanja frakcije srce, korišten je instrument za dodatno izdvajanje etanola na osnovu različite gustoće komponenata destilata.



Slika 7 Instrument za dodatno izdvajanje etanola (vlastita fotografija)

Instrument se sastoji od lijevka, cilindra s trima cijevima i točionika (**Slika 7**). Lijevak je izravno povezan s prvom unutrašnjom cijevi koja se puni destilatom do vrha i prelijeva destilat u drugu cijev koja pri dnu ima sitne šupljine kroz koje izlazi destilat i na taj način puni treću cijev, gdje izlazi kroz točionik u posudu za skupljanje destilata. Na taj način dobiva se čišći destilat na temelju različitih gustoća komponenata.

Destilat je dozrijevaao u hrastovoj bačvi volumena 5 L, u razdoblju od šest mjeseci.

Analiza uzoraka srca prve destilacije te prvijenca, srca i patoke druge destilacije provedena je pomoću plinskog kromatografa Shimadzu GC-2010 Plus. Analiza je također provedena jedanput mjesečno na istoimenom plinskom kromatografu, praćene su promjene na finalnom destilatu tijekom šest mjeseci dozrijevanja. Korišteni uređaj za analize sastoji se od pećnice s rasponom temperature od +4 do +450 °C, auto injektora AOC- 20i, automatskog uzorkivača AOC- 20s i plameno- ionizacijskog detektora (FID). Sustav kromatografa spojen je s izvorima

plinova vodika, dušika i zraka, a upravljanje se vrši pomoću specijalnog računalog programa LabSoultion Gcsolution (Release 2.41SU1). Hlapivi spojevi određuju se izravnim injektiranjem alkoholnog pića, odnosno njegovog odgovarajućeg razrjeđenja uz inertni standard u kromatograf. Odjeljivanje spojeva postiže se temperaturnim programiranjem kolone uz plameno-ionizacijski detektor. Tijekom odjeljivanja sastojaka uzorka korištena je GC kolona InterCap Pure-Wax dimenzija 0,53 mm x 30 m, debljine filma 1,0 μm . Detektor i injektor zagrijani su na temperature od 250 i 260 $^{\circ}\text{C}$. Injektor za uzorak volumena je 1 μL (cijepanje 1:10). Na početku procesa temperatura kolone iznosila je 45 $^{\circ}\text{C}$, nakon osam minuta uslijedilo je povećanje temperature od 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do konačne temperature od 200 $^{\circ}\text{C}$, na kojoj je kolona održavana u vremenu od pet minuta. Kao plin nosilac korišten je dušik s protokom 2,42 mL/min.

4.Rezultati i rasprava

4.1. Fizikalno kemijski paramteri

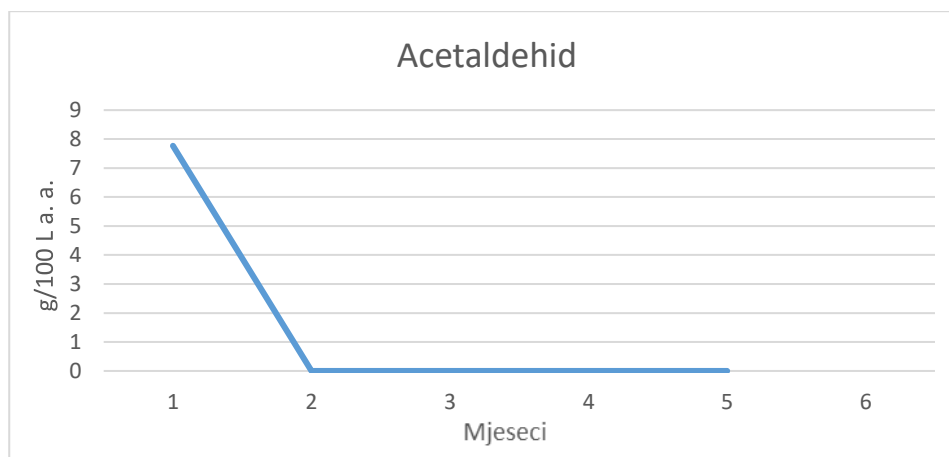
Tablica 1 Fizikalno kemijski parametri i hlapivi spojevi srca prve destilacije

	I destilacija
	Srce
Etanol (% VOL)	19,98 ± 0,42
γ ((kg/m ³))	973,5814
Acetaldehid (g/100 L a. a.)	23,83 ± 0,24
Metanol (g/100 L a. a.)	948,98 ± 2,17
1-Propanol (g/100 L a. a.)	19,49 ± 1
Etil-acetat (g/100 L a. a.)	1502,7 ± 5,46
2-butanol (g/100 L a. a.)	0 ± 0
2-metil-propanol (g/100 L a. a.)	0 ± 0
Butanol (g/100 L a. a.)	761,77 ± 5,83
Acetal (g/100L a.a.)	0 ± 0
3-metil-butanol (g/100L a.a.)	186,74 ± 4,8
2-metil-butanol (g/100L a.a.)	48,68 ± 1,77
Ukupne hlapive komp(g/100 L a.a.)	2543,21 ± 1,1

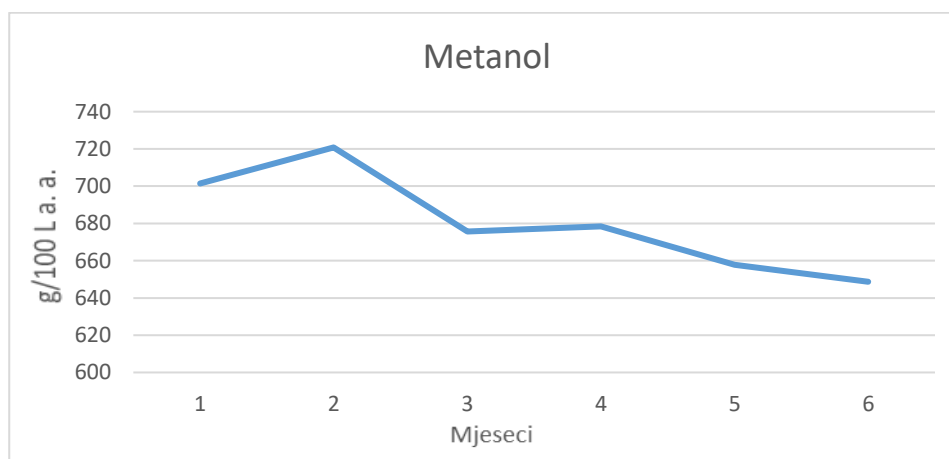
Tablica 2 Fizikalno kemijski parametri i hlapivi spojevi prvijenca, srca i patoke druge destilacije

	II Destilacija		
	Prvjenac	Srce	Patoka
Etanol (% VOL)	67,5 ± 0,94	53,05 ± 0,22	22,13 ± 0,81
γ (kg/m ³)	890,8415	924,017	971,2583
Acetaldehid (g/100 L a. a.)	37,92 ± 1,7	0 ± 0	0 ± 0
Metanol (g/100 L a. a.)	618,14 ± 1,69	755,77 ± 0,91	1317,16 ± 9,76
1-Propanol (g/100 L a. a.)	19,01 ± 0,36	16,15 ± 0,14	7,34 ± 0,08
Etil-acetat (g/100 L a. a.)	4608,2 ± 3,2	492,15 ± 1,88	6,51 ± 0,3
2-butanol (g/100 L a. a.)	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
2-metil-propanol (g/100 L a. a.)	82,53 ± 4,7	86,23 ± 0,62	4,3 ± 0,26
Butanol (g/100 L a. a.)	28,86 ± 0,68	64,89 ± 0,38	257,16 ± 0,48
Acetal (g/100 L a. a.)	89,17 ± 0,79	10,55 ± 0,08	30,06 ± 2,81
3-metil-butanol (g/100 L a. a.)	306,46 ± 7,11	186,68 ± 1,55	0 ± 0
2-metil-butanol (g/100 L a. a.)	96,44 ± 1,33	48,47 ± 0,61	0 ± 0
Ukupne hlapive komponente (g/100 L a. a.)	5268,59 ± 7,06	905,12 ± 4,35	363 ± 2,8

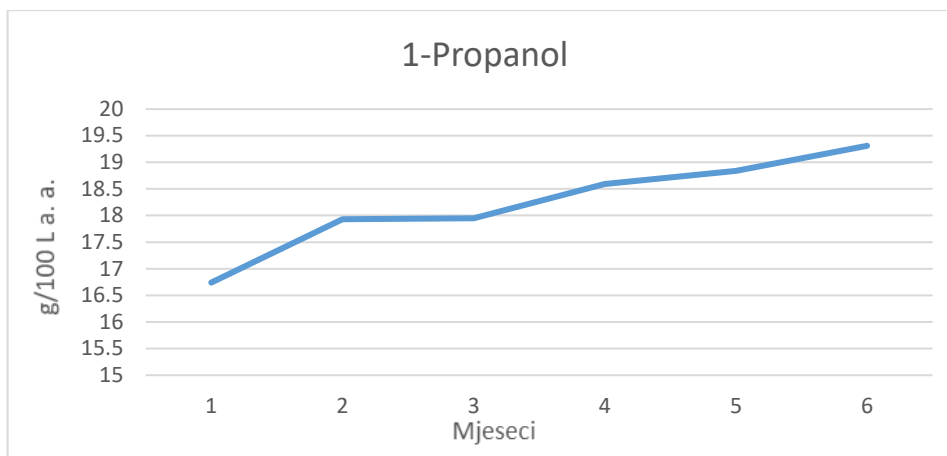
4.2. Udio Hlapivi komponenti tijekom odležavanja



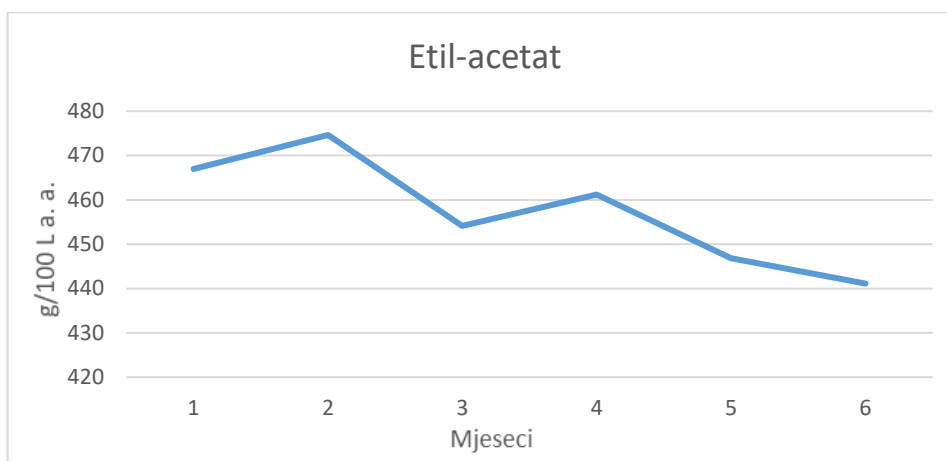
Slika 9 Utjecaj dozrijevanja na acetaldehid



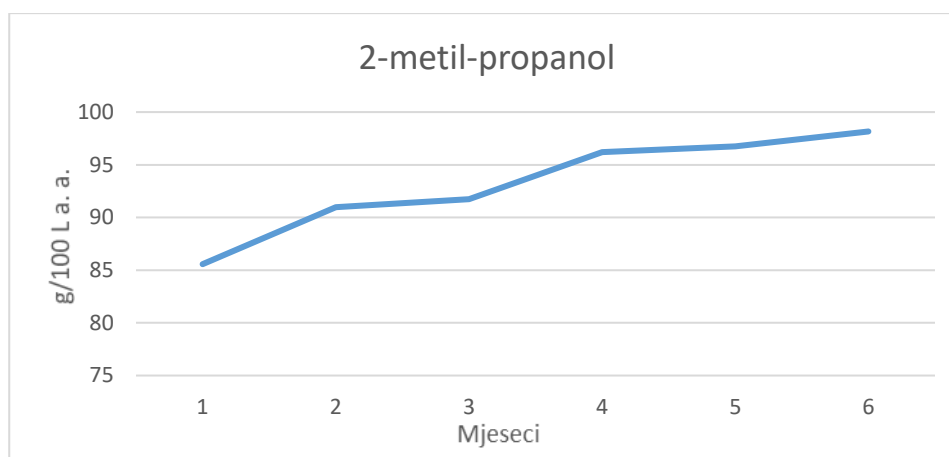
Slika 10 Utjecaj dozrijevanja na metanol



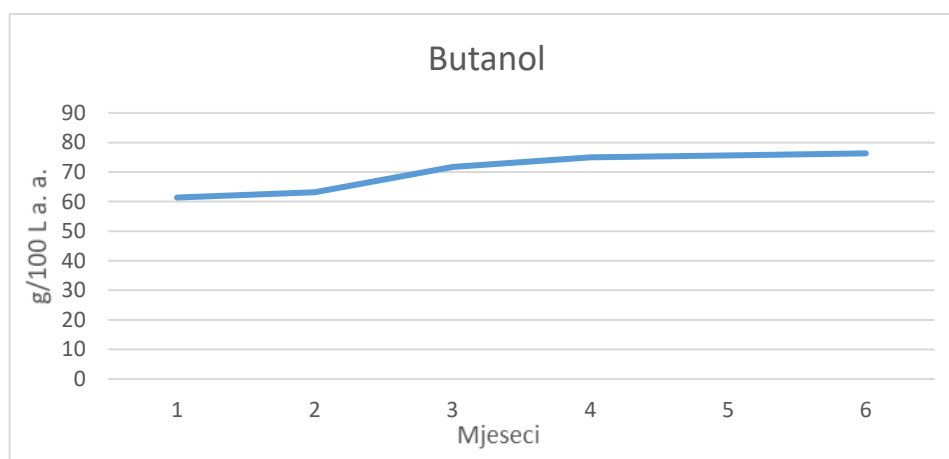
Slika 11 Utjecaj dozrijevanja na 1-Propanol



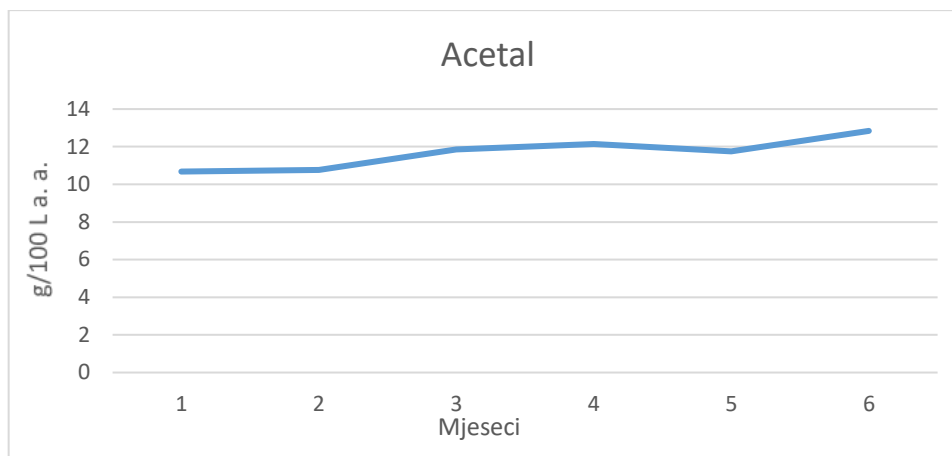
Slika 12 Utjecaj dozrijevanja na Etil-acetat



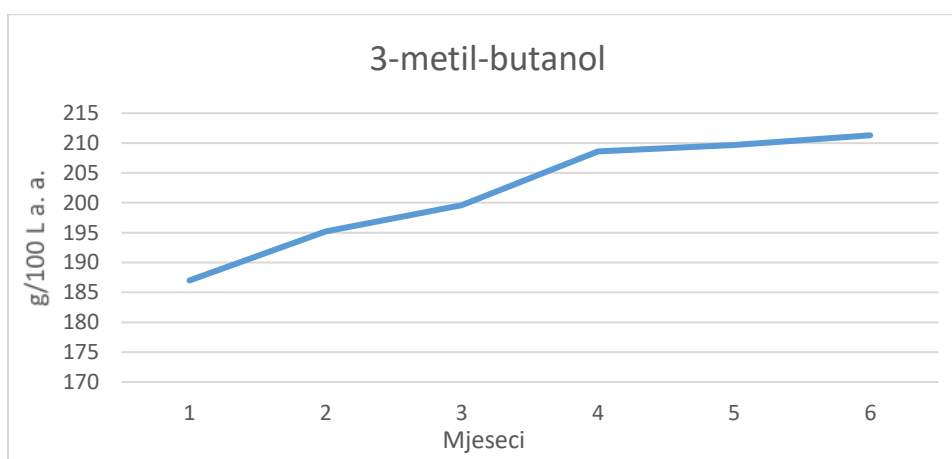
Slika 13 Utjecaj dozrijevanja na 2-metil-propanol



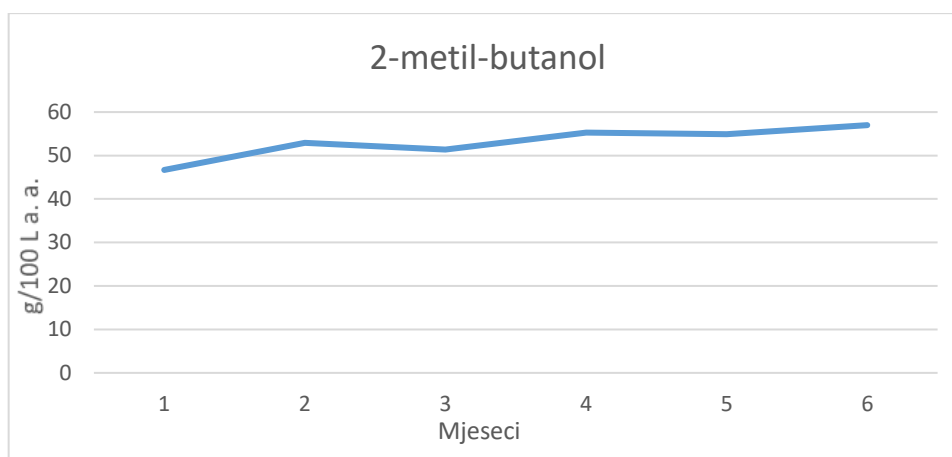
Slika 14 Utjecaj dozrijevanja na Butanol



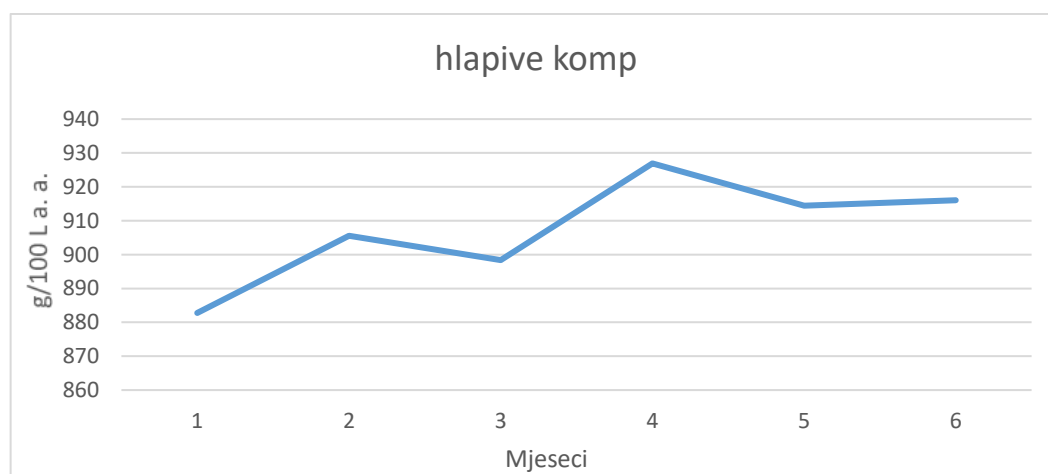
Slika 15 Utjecaj dozrijevanja na Acetal



Slika 16 Utjecaj dozrijevanja na 3-metil-butanol



Slika 17 Utjecaj dozrijevanja na 2-metil-butanol



Slika 18 Utjecaj dozrijevanja na hlapive komponente

Tradicionalnom destilacijom i odjeljivanjem frakcija u prvom toku dobiva se srce prve destilacije, koje smo podvrgnuli analizi plinskim kromatografom. Dobiveni rezultati analize meke rakije nalaze se u Tablici 1, na osnovu koje možemo utvrditi da meka rakija na temelju više parametara odstupa od Pravilnika o jakim alkoholnim pićima, kao što je nedovoljan udio alkohola, sadržaj acetaldehida i granična vrijednost metanola te, kao takva, nije pogodna za konzumaciju. Iz tog razloga frakcija srce prvog toka nosi naziv sirova rakija.

U Tablici 2 nalaze se analize frakcija drugog toka prvijenca, srca i patoke. U frakciji prvijenac u najvećoj koncentraciji prisutni su metanol i etil-acetat. Te komponente u povišenoj koncentraciji imaju neugodan i oštar miris, stoga se njihov udio prilikom druge destilacije znatno smanjuje, što se može jasno vidjeti iz Tablice 2. Etil-acetat u malim količinama doprinosi

aromi rakije i njenoj kompleksnosti, dok u većim količinama ima loš utjecaj i ukazuje na nepravilno skladištenje i vođenje procesa destilacije. Vrelište etil-acetata jest 77,1 °C i dobro je topiv u etanolu tako da isparava zajedno s alkoholnom parom pa se najviše pojavljuje u prvijencu. Analizirajući hlapive komponente u različitim frakcijama destilata (Šubarić, 2006), koncentracija estera u različitim sortama jabuka veća je u prvijencu nego u srednjoj frakciji, a navedeno se poklapa s dobivenim rezultatima, gdje se koncentracija etil-acetata od 4608.2/100 L a. a. smanjuje prelaskom na srednju frakciju na 492.15/100 L a. a.. U prvijencu se nalazi i povećani udio etanola jer su pare na početku zasićenije alkoholom. Padom koncentracije etanola na 65 % skuplja se srednja frakcija u kojoj se izdvajaju niže koncentracije etanola i hlapivih tvari od onih u prvoj frakciji. Kada koncentracija etanola ispod cijevi kondenzatora padne na 45 – 40 % vol., počinje se skupljati posljednja frakcija, patoka. U toj frakciji nalaze se komponente s visokim točkama vrelišta i neugodnim mirisom (viši alkoholi, kiseline i esteri). Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima, za voćnu rakiju minimalna je jakost od 37,5 % vol. alkohola. Ispitivani uzorak u konačnoj frakciji srce druge destilacije sadrži 53,05 % vol. alkohola čime je zadovoljen minimalni udio alkohola, također udio metanola znatno je ispod Pravilnikom dozvoljene granice od 1200 g po hektolitr preračunato na 100% vol. alkohola., kao i minimalni udio hlapivih tvari, najmanje 200 g, zadovoljen je udjelom od 905 g. Koncentracija metanola u rakiji, općenito, povezana je s udjelom pektina prisutnom u voću koje se koristilo za proizvodnju alkoholnog pića te je pogodan čimbenik za utvrđivanje autentičnosti jakih alkoholnih pića od voća (Lukić 2008).

Procesom dozrijevanja destilata događa se niz reakcija, kao što je esterifikacija viših alkohola, pri čemu nastaju poželjne arome, dolazi do vezanja acetaldehida (koji daje neugodan miris) s etilnim alkoholom u tvar ugodna mirisa, što se može utvrditi iz Slike 9. No, odležavanje rakije od jabuke u hrastovoj bačvi dosta je složen proces, u kojem dolazi do niza složenih reakcija između hrastovog drveta i destilata. Dolazi do ekstrakcije molekula iz drveta te njihove reakcije s tekućinom pri čemu nastaju nove komponente i razgrađuju se neke već postojeće. Kao što je uočljivo iz Slike 9, došlo je do potpunog nestanka acetaldehida, koji je jednim dijelom tijekom odležavanja ispario, a drugim dijelom vezao se za alkohol pri čemu dolazi do nastanka acetala čiji je porast prikazan na Slici 15. Odležavanjem rakije od jabuka u hrastovim bačvama manjim od 1000 L kroz 6 mjeseci dobiva se jako alkoholno piće sličnih karakteristika kao *Calvados*. *Calvados* je najvažnije alkoholno piće dobiveno od fermentiranog i destiliranog soka

jabuke koje nosi pečat Appellation Controle (AOC). Vino dobiveno od soka jabuke se dvostruko destilira i odležava u hrastovoj bačvi. Dobiveni rezultati destilata od jabuke odležanog 6 mjeseci u hrastovim bačvama se mogu usporediti s istraživanjem provedenom na 8 različitih *Calvadosa* iz Francuske. Udio etil-acetat u finalnom proizvodu iznosi 441.12 g/100 L a. a. što je u granicama 63.54 - 597.37 g/100 L a. a. za analizirane uzorke *Calvadosa* iz Francuske (Guichard i sur. 2003). Udio 1- propanola (19.31 g/100 L a. a.) je rastao tijekom odležavanja ali je detektiran u nižim koncentracijama u usporedbi s drugim uzorcima *Calvadosa* (51.25 - 145.31 g/100 L a. a.) (Guichard I sur. 2003). Udio 3-metil-butanol je veći u usporedbi s 2-metilbutanol i koncentracije oba hlapiva spoja su rasle tijekom odležavanja. Udio 3-metil-butanol u finalnom proizvodu iznosio je 211.3 g/100 L a. a. dok je udio 2-metil-butanol iznosio 56.99 g/100 L a. a.. Oba detektirana spoja su u granicama koncentracija koje su zabilježili Guichard i sur. (2003) 3-metil-butanol (148.48 - 519.12 g/100 L a. a.), odnosno 2-metil-butanol (42.49 - 132.61 g/100 L a. a.). Tijekom odležavanja destilata u bačvama došlo je do blagog smanjenja etanola, za koji se jednim dijelom vezao acetaldehid, došlo je do smanjenja udjela metanola i do znatnog povišenja udjela viših alkohola i hlapivih sastojaka. Odležavanjem i ekstrakcijom polifenola iz hrastove bačve u destilatu smanjio se, pa i potpuno nestao udio nekih nepoželjnih komponenata, dolazi do povećanja postojećih i nastanka novih poželjnih tvari koje daju dodatnu novu aromu i karakterističnu boju odležanom destilatu u hrastovoj bačvi.

5.Zaključak

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

- Za proizvodnju destilata korišteni su kvalitetni, tehnološki zreli, ne oštećeni plodovi jabuke, te je pravilno proveden proces pranja, usitnjavanja, ukomljavanja sirovine.
- Fermentacija je provedena u prikladnim uvjetima za rast i razvoj kvasca, razgradnjom je većinski dio šećera proveden u alkohol.
- Prema kemijsko fizikalnoj analizi frakcije srce prve destilacije zaključujemo da se radi o kvalitetnoj sirovini, te da je proces ukomljavanja i fermentacije proveden ispravno kao i sam proces prve destilacija.
- Analizom svih frakcija drugog toka destilacije, dobiveni rezultati ukazuju da se u prvijencu nalazi najviše štetnih lako hlapljivih spojeva, koji se kroz tu frakciju izdvajaju, stoga je bitno da se temperatura lagano podiže, i na taj način pravilno izdvaja prvijenac. Prekidanje prikupljanja frakcije srce ima također važnu ulogu, što se pri tradicionalnoj proizvodnji kroz ovaj rad preporučuje intenzivno mjerenje alkoholne jakosti ispod cijevi hladionika, s prekidanjem prikupljanja frakcije srca sa minimalnim pragom od 40 % vol. alkoholne jakosti. Dobiveni destilat frakcije srca druge destilacije, po svim parametrima ukazuje da je cjelokupan proces proizvodnje rakije vođen pravilno, i da finalni proizvod po svim parametrima zadovoljava granice određene Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima.
- Odležavanjem rakije u hrastovoj bačvi iz dobivenih rezultata zaključujemo da se u konačnici poboljšala svojstva finalnog proizvoda, samim hlapljenjem nepoželjnih komponenata i nizom različitih reakcija, nastao je znatno kvalitetniji proizvod. Prema dobivenim rezultatima preporučuje se odležavanje destilata u hrastovoj bačvi ne kraće od tri mjeseca, jer bi se kraćim odležavanjem postigla lošija svojstva destilata. Proizvod dobiven na ovaj način može se mjeriti sa *Calvadosima* proizvedenim u Francuskoj.

6.Literatura

1. Alcarde AR, Souza LM, Bortoletto AM: Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. *Journal of the Institute of Brewing*, 120;529-536, 2014.
2. Banović N: Kvaliteta rakije loze proizvedene pri različitim uvjetima fermentacije od sorte grožđa Izabela. *Diplomski rad*. Zagreb, 2016.
3. Banić M: Rakije, whisky i likeri. *Gospodarski list d.d.*, Zagreb, 2006.
4. Valcárcel-Muñoz JM, Guerrero-Chanivet M, García-Moreno V, Carmen Rodríguez M, Guillén-Sánchez A: Comparative Evaluation of Brandy de Jerez Aged in American Oak Barrels with Different Times of Use. 2021.
5. Garcia Llobodanin L: Potential of Blanquilla pear variety to produce pear spirits: Influence of the fermentation and distillation conditions in the final quality. Department of Chemical engineering, Doctorial thesis, Department of Chemical Engineering Universitat Rovira i Virgili, Spain, 2008.
6. Chromacademy: Theory and Instrumentation of GC Introduction. <http://www.chromacademy.com/lms/sco10/Theory> 13.05.2018.
7. Grba S: Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji. *Plejada d.o.o.*, Zagreb., str 185., 2009.
8. Grba S, Stehlik-Tomas: Proizvodnja jakih alkoholnih pića. *Plejada d.o.o.*, Zagreb, str. 229-264., 2010.
9. Jager, P *Das Handbuch der Edelbranntweine, Schnapsee, Likore*, Leopold Stocker Verlag, Graz., 2006.
10. Jović S: Priručnik za spravljenje rakije. *Partenon*, Beograd, 2006.
11. AGH L, Piggott JR: *Fermented Beverage Production* second edition. *Kluwer Academic / Plenum Publishers*, USA, 2003.
12. Lukić I: Karakterizacija sortnih rakija komovica na osnovi sastava hlapivih spojeva arome. *Doktorski rad*. *Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek*, Osijek, 2008.
13. Lučić, R.: *Proizvodnja jakih alkoholnih pića*. *Nolit*, Beograd, 1987.

14. Malnar M: Kvaliteta rakije šljivovice proizvedena od nove sorte Top king. Diplomski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
15. Guichard H, Steä Phane Lemesle, Ledauphin E, Barillier D, Picoche B: Chemical and Sensorial Aroma Characterization of Freshly, Distilled Calvados. Evaluation of Quality and Defects on the Basis of Key Odorants by Olfactometry and Sensory Analysis, *Journal of Agricultural and food chemistry*, 51, 424- 432,2003.
- 30
16. Blesić M, Mijatović D, Radić G, Blesić S:Praktično Vinogradarstvo i vinarstvo. Proizvodnja rakije od voća i grožđa, Sarajevo 2013.
17. MPRRR, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o jakim alkoholnim pićima. Narodne novine 61/09, 2009b.
18. Nikičević N: Effects of some production factors on chemical composition and sensory qualities of Williams pear brandy. *Journal of Agricultural Sciences*, 50:193-206, 2005.
19. Ortega-Heras, M., González-Huerta, C., Herrera, P., & González-Sanjosed, M. L.: Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels.*Analytica Chimica Acta*, 513, 341–350., 2004.
20. Pieper, J. Brunchmann, E.E., Kolb, E.: *Technologie der Obstbrennerei*. Ulmer, Stuttgart.,(1993).
21. Piantida AG, Barron AR: *Principles of Gas Chromatography*. Openstax-CNX, 2014.
22. Prce M: Utjecaj sistema za destilaciju na kakvoću destilata od jabuke. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2012.
23. Puškaš, V. Priručnik za proizvodnju voćnih rakija. Kairos, Sremski Karlovci, 2011.
24. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR: *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*, Thomson Brooks/Cole, Thomson Higher Education, USA, 2007.
25. Spaho N: *Distillation Techniques in Fruit Spirits Production*. University of Sarajevo, Faculty of Agriculture and Food Sciences, BiH, 2017.