Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol'

Perić, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:087444

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

MOGUĆNOST PROIZVODNJE VINSKIH DESTILATA OD SORATA 'KRALJEVINA' I 'RANFOL'

DIPLOMSKI RAD

Filip Perić

Zagreb, rujan, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Vinogradarstvo i vinarstvo

MOGUĆNOST PROIZVODNJE VINSKIH DESTILATA OD SORATA 'KRALJEVINA' I 'RANFOL'

DIPLOMSKI RAD

Filip Perić

Mentor: doc. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj

Zagreb, rujan, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Filip Perić**, JMBAG 0178098396, rođen dana 12.02.1995. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol'

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____ _____

Potpis studenta

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Filipa Perića**, JMBAG 0178098396, naslova

Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol'

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:		potpisi:
1.	doc. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj	_____
2.	doc. dr. sc. Luna Maslov Bandić	_____
3.	doc. dr. sc. Domagoj Stupić	_____

Sadržaj

1. Uvod **1**
2. Pregled literature **3**
2.1. Sorte za proizvodnju Cognaca **3**
2.2. Proizvodnja *Cognac*-a **6**
2.2.1. Berba i fermentacija **6**
2.2.2. Destilacija **7**
2.2.3. Dozrijevanje *Cognac*-a **11**
2.3. Kemijski sastav **13**
3. Materijali i metode **18**
3.1. Sorte **18**
3.2. Berba i fermentacija **20**
3.3. Destilacija **23**
3.4. Osnovna kemijska analiza destilata **24**
3.5. Statistička analiza **27**
4. Rezultati i rasprava **28**
4.1. Kemijska analiza vina **28**
4.2. Kemijska analiza srednjeg toka destilata **29**
5. Zaključak **34**
6. Popis literature **35**

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Filipa Perića**, naslova

Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol'

Sorte korištene u proizvodnji vinjaka vrhunske kvalitete, određene su specifičnim karakteristikama: visoka ukupna kiselost, nizak sadržaj šećera i nizak pH. U kategoriju navedenih sorata može se svrstati nekoliko hrvatskih autohtonih sorata, kojima pripadaju 'Kraljevina' i 'Ranfol'. Posjedovanjem navedenih karakteristika, može ih se nazvati potencijalno prikladnim sortama za proizvodnju rakija od vina, osobito vinjaka. Cilj ovog rada je evaluacija karakteristika vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol' i procjena njihove prikladnosti za proizvodnju rakija od vina i vinjaka u klimatsko-pedološkim uvjetima SZ Hrvatske. Berba i alkoholna fermentacija su provedeni na vinogradarsko-vinarskom pokušalištu „Jazbina“, a destilacija u laboratoriju Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta u 2017. godini. Provedena je analiza kemijskog sastava vina, analiza kemijskog sastava srednjeg toka sirovih destilata i određivanje hlapivih spojeva metodom plinske kromatografije. Prema osnovnim fizikalno- kemijskim parametrima određenim u srednjem toku destilata od navedenih sorata, zaključak je kako sorte 'Kraljevina' i 'Ranfol' sadrže potrebne karakteristike koje ih čine prikladnim za proizvodnju vinjaka. Zadani cilj te dobiveni rezultati su vrlo bitni i prijeko potrebni za poticanje šire uporabe navedenih sorata za ovu namjenu.

Ključne riječi: vinjak, 'Kraljevina', 'Ranfol', fizikalno-kemijske karakteristike

Summary

Of the master's thesis - student **Filip Perić,** entitled

The possibility of production of wine distillates from grapevine varieties 'Kraljevina' and 'Ranfol'

The grapevine varieties used in the production of high quality brandy, are determined by specific characteristics: high total acidity, low sugar content and low pH. Several Croatian autochthonous varieties, like 'Kraljevina' and 'Ranfol', can be classified in the mentioned category. These varieties can be called potentially suitable for the production of wine brandies. The main aim of this research is to evaluate the characteristics of wine distillates obtained by 'Kraljevina' and 'Ranfol' varieties and to estimate their suitability for the production of wine brandies in climatic and pedological conditions in NW of the Republic of Croatia. Harvest and alcohol fermentation were carried out on the experimental vineyard called "Jazbina", and distillation in the laboratory of the Institute for Viticulture and Oenology of the Faculty of Agriculture in 2017. The analysis of the chemical composition of the wine, the analysis of the chemical composition of 'the heart' of crude distillates and the determination of the volatile compounds by gas chromatographic method, was performed. Conclusion is that the varieties 'Kraljevina' and 'Ranfol' contain the necessary characteristics that make them suitable for the production of wine brandies, according to the basic physico-chemical parameters determined in 'the heart' of the mentioned distillates. The given goal and obtained results have great importance to encourage the widespread use of these varieties for this purpose.

Keywords: Brandy, 'Kraljevina', 'Ranfol', physico-chemical properties

1. Uvod

Vinski destilati se koriste kao sirovina za proizvodnju jakih alkoholnih pića, kao što su vinjaci, rakije od vina i druge rakije koje za temelj koriste destilate od vina (npr. orahovac). Kao najbitnije stavke u proizvodnji kvalitetnih vinskih destilata je grožđe, koje mora biti potpuno zrelo i zdravo, a vino mora biti proizvedeno od priznatih sorata vinove loze sa najmanjom stvarnom alkoholnom jakosti definiranu za vinogradarsku zonu u kojoj je proizvedeno. Prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima iz 2009. godine, vinski destilat se definira kao alkoholna tekućina proizvedena procesom destilacije vina, te ona sadrži manje od 86 % vol. alkohola, a zadržava miris i okus vina od kojeg potječe. Nadalje, prema istom Pravilniku (2009) vinjak je definiran kao jako alkoholno piće dobiveno izravnim dozrijevanjem vinskog destilata u hrastovim bačvama. Naziv vinjaka mogu nositi samo rakije od vina koje su dozrijevale najmanje jednu godinu u hrastovim spremnicima ili šest mjeseci u hrastovim bačvama volumena manjeg od 1000 L.

Početak proizvodnje destiliranih pića kao što su *gin*, *whiskey* te vinjak na području Europe započinje već krajem 15. stoljeća. Proizvodnju najpoznatijih vinjaka već u to doba je preuzela Francuska. Od samih početaka na ovom području se pojavio *Armagnac*, a početkom 17. stoljeća pojavljuje se i mnogo poznatiji *Cognac*. *Armagnac* je najstariji poznati vinjak iz francuske pokrajine Gascony, južno od Bordeaux-a a karakterizira ga proizvodnja jednokratnom destilacijom na složenom destilacijskom uređaju. *Cognac* je najpoznatiji predstavnik vinjaka. Njegova izrazita popularnost se može povezati s jako dobrom povezanošću s vodenim putevima koji su u početku njegove proizvodnje bili izrazito važni, te su engleski i nizozemski trgovci tu imali veliku ulogu. Naziv nosi po gradu Cognac u regiji Charentes, sjeveroistočno od Bordeaux-a, a i danas se proizvodi po propisanoj i zaštićenoj tehnologiji. Tradicionalni destilacijski postupak je dvokratna destilacija pomoću jednostavnog destilacijskog uređaja *alambic Charentais*, te dozrijevanje u bačvama od francuskog hrasta najmanje dvije godine.

U ostalim vinogradarsko-vinarskim područjima kao što su Njemačka, Italija, Austrija, Španjolska i zemlje Novog svijeta, također je duga tradicija proizvodnje vinjaka, i često ga se prepoznaje pod nazivom *brandy*. Sami taj naziv dolazi od nizozemske riječi „brandewijn“ što u izravnom prijevodu znači „zapaljeno vino“. Osim pod nazivom *brandy*, vinske destilate nalazimo pod različitim nazivima, ovisno o podneblju kao što su *aqua vini, Branntwein, weinbrand, aquardiente, aquavit* i jednim zvučnim francuskim nazivom *„Eaux-de-vie“* što znači „Voda života“ (Dhiman i Attri; 2011).

Za proizvodnju vinjaka, prednost se daje bijelim sortama grožđa, sa specifičnim karakteristikama kao što su visoka ukupna kiselost, nizak pH i relativno nizak sadržaj šećera u moštu kako bi se dobila vina s nižim sadržajem alkohola (8,5-11 vol. %). Također, poželjne su sorte visokog prinosa (>13 t/ha). Ukupna kiselost takvog grožđa trebala bi biti između 8 i 12 g/L, a pH vrijednost oko 3, što je jako bitno zbog usporavanja aktivnosti prirodno prisutnih enzima i smanjene tvorbe nekih nepoželjnih hlapivih spojeva, poput metanola. Visoka kiselost ima višestruku ulogu, jer se u proizvodnji vinskih destilata, rakija i vinjaka ne koristi sumporov dioksid. Važna je za mikrobiološku stabilnost i sprječavanje različitih bakterijskih aktivnosti tijekom prerade samog grožđa, vrenja mošta i čuvanja vina do procesa destilacije.

Uz to, prisutnost vinske kiseline je bitna, jer ona predstavlja ulogu katalizatora kemijskih reakcija koje se događaju tijekom destilacije (Tupajić, 2015). Poželjne sorte za proizvodnju vinjaka su one koje mogu dati destilate ugodne i blage arome. Kao primjer takvih sorata najbolje je navesti sorte za proizvodnju *Cognac*-a. Prva od tri koje čine glavninu proizvodnje je 'Ugni Blanc', zatim su 'Colombard' i 'Folle Blanche'. Navedene sorte ne predstavljaju temelj za proizvodnju kvalitetnih vina, ali su savršeni za destilaciju.

Na području Hrvatske tradicionalna je proizvodnja rakije komovice, u manjim sredinama vinovice, samo kako bi se iskoristilo vino s manom koja više nije izlječiva. Proizvodnja vinjaka je u drugom planu, ali ima veliki potencijal i prostora za napredak. Sorte koje zadovoljavaju kriterije sirovina za proizvodnju kvalitetnih vinjaka u Hrvatskoj se spominju 'Kraljevina' (Imbrina), 'Graševina', 'Šipon' (Moslavac), 'Plavec žuti', 'Zeleni silvanac', a u posljednje vrijeme sve se više spominju sorte 'Župljanka', 'Ranfol', Rkaciteli', 'Ugni Blanc' (http://www.vinogradarstvo.com/).

Navedena grupa sorata predstavlja velik broj hrvatskih autohtonih sorata koje posjeduju potencijalne karakteristike za proizvodnju kvalitetnih vinjaka. Analiziranje i opisivanje vinskih destilata hrvatskih autohtonih sorata i usporedba rezultata sa svjetski priznatim sortama za proizvodnju vinjaka, prijeko je potrebno za njihovu širu uporabu za ovu namjenu.

Cilj ovog rada je utvrditi osnovne fizikalno- kemijske parametre srednjeg toka destilata dobivenih dvostrukom destilacijom vina dvaju sorata; 'Kraljevina' i 'Ranfol'. Na temelju dobivenih podataka provesti procjenu prikladnosti navedenih sorata za proizvodnju vinjaka u uvjetima sjeverozapadne Hrvatske.

2. Pregled literature

2.1. Sorte za proizvodnju Cognaca

Uzimajući za primjer *Cognac* kao najkvalitetniji vinjak, kao sorte koje dirigiraju najbolje parametre za proizvodnju vrhunskih vinjaka, treba proučiti upravo one korištene za njegovu proizvodnju.

Sorte za bazno vino u proizvodnji Cognaca uzgajaju se na vapnenim tlima koja su bogata kalcijevim karbonatom (vapnenac). Smatra se da su takva tla odgovorna za izrazito mirisne vinjake. Količina vapnenca u tlu kroz regiju Charentes se mijenja i miješa sa pijeskom. Unatoč tome navedeni pedološki čimbenik se također smatra jednim od razloga visoke kvalitete vinjaka ove regije (Buglass, 2011). Dopuštene je uzgoj šest različitih bijelih sorata: 'Ugni blanc', 'Colombard', 'Folle blanche', 'Montlis', 'Semillon' i 'Folignan' ('Ugni blanc' x 'Folle blanche') (Svedberg, 2014).

Kao osnovna i preporučena sorta za proizvodnju *Cognac*-a, a i *Armagnac*-a te drugih vinjaka, spominje se 'Ugni blanc'. Zauzima najveće površine u Francuskoj, ali smatra se da je prvi put uvezen iz Italije gdje se nalazi pod imenom 'Trebbiano toscano'. U francuskoj regiji Charentes, gdje se i nalazi središte proizvodnje *Cognac*-a zauzima 98% vinogradarskih površina prema francuskom magazinu „*Culture Cognac*“ (2009), dok prema Buglass-u (2011) Ugni blanc zauzima 94% površina. Iako nije jako poznata u Francuskoj u smislu vinarske proizvodnje, također se nalazi i u ostalim pokrajinama kao što su Loire, Longuedoc, Provence, itd. Zauzima približno 100 000 ha površine vinograda u Francuskoj. Kroz povijest situacija nije bila takva, 'Ugni blanc' je postao izrazito značajan tek u doba filoksere. U odnosu na ostale sorte za proizvodnju vinskih destilata i vinjaka, 'Ugni blanc' pokazao je izrazito dobar afinitet sa sjevernoameričkim podlogama, koje su od tada postale neizbježne za vinogradarsku proizvodnju u Europi. Jako je zbunjujuće imenovanje ove sorte, jer praktički svaka zemlja u kojoj se uzgaja, pa čak i francuske pokrajine imaju vlastiti naziv ili više njih, tako na primjer u samoj pokrajini Charentes Ugni blanc nosi naziv *Saint Emilion*, u Provance- i jedan od naziva je *Clairette ronde*, na Korzici se naziva *Rossola*, u Italiji uz već spomenuti, ima velik broj naziva od kojih su još zanimljivi *Malvasia lunga*, *Procacino* i *Albanella*, u Portugalu ona je *Douradinha*, a u Australiji se poznaje pod nazivom *White Hermitage* (https://blog.cognac-expert.com/).

Klasifikacijom prema biološkim i fiziološkim obilježjima, odnosno prema vremenu dozrijevanja 'Ugni blanc' pripada kasnim sortama, odnosno u III. Epohu dozrijevanja u odnosu na Plemenku. Prema agrobiološkim obilježjima ističe se kao sorta velike bujnosti i velikog generativnog potencijala, ali i visoke otpornosti na bolesti, pogotovo na sivu plijesan i pepelnicu. U kategoriji gospodarsko-tehnoloških obilježja, godišnji prinos je visok i iznosi oko 13 t grožđa/ha. Grožđe sadrži u prosjeku 170 g/L šećera ili preračunato u ºOe 80. Iz tolike količine šećera, dobivaju se vina s manjom količinom alkohola do 9,5 vol%. Osim što sadrži nisku koncentraciju šećera, ovu sortu obilježava visoka ukupna kiselost od 9,2 g/L u prosjeku. Iako su vina ove sorte lagana i vrlo kisela, destilati su užitni, fini i mirisni (Tupajić, 2015).

U terminu berbe, početkom kolovoza, 'Ugni blanc' (slika 2.1.) ne dostiže punu zrelost čime se sortna karakteristika nižeg sadržaja šećera i veće koncentracije kiselina još više naglašava, a pH je izrazito nizak od 2.5 do 2.8. Ako se grožđe ostavi duže od navedenog roka

berbe, truljenje često izaziva probleme jer su temperature znatno hladnije i raste vlažnost zraka. (Buglass, 2011)



Slika 2.1. 'Ugni blanc'- grozd
(http://www.pediacognac.com/en/le-vignoble/ugni-blancugnic-blancugnic-blanc/)

Uz 'Ugni blanc', spominju se i još dvije sorte koje predstavljaju značajniji udio od preostalih 2-5% vinogradarskih površina, ovisno o različitim izvorima u proizvodnji Cognac-a. To su 'Colombard' i 'Folle Blanche', dok se na malom dijelu površina još mogu pronaći 'Montlis' i 'Folignan'. (Svedberg, 2014)

'Colombard' (slika 2.2.) je francuska autohtona sorta, tradicionalna sorta u regiji Charentes gdje zauzima 7 500 ha. Veće površine je zauzimala do 1970.-ih godina kad je zamijenjena prikladnijim i više poznatim sortama (https://www.wine-searcher.com/). No, danas se na velikim površinama uzgaja u Kaliforniji i Južnoj Africi. Tamo se nalazi pod imenom *French Colombard* i *Colombar*. Po genetskim analizama nastala križanjem dvije sorte 'Gouais blanc' ('Stara hrvatska belina'), koja je sudjelovala u nastanku velikog dijela zapadnoeuropskog sortimenta, i 'Chenin blanc'. Vegetacija počinje u rano proljeće, a po vremenu dozrijevanja pripada II. epohi- srednje kasne sorte, jer dozrijeva tri tjedna nakon Plemenke (http://www.vindefrance-cepages.org/en/). Razlog njezinog malog uzgoja je u osjetljivosti na pepelnicu na listovima i na sivu plijesan dok je grožđe u punoj zrelosti, kad na području sjeverozapadne Francuske već počinje hladnije i vlažnije vrijeme. Postiže visok prinos te grožđe sadrži visoke ukupne kiseline, pa se ne koristi za proizvodnju vina, već samo u svrhu proizvodnje vinjaka. Uz osjetljivost na bolesti i štetnike, za razliku od 'Ugni blanc' i 'Folle blanche' daje više alkoholična vina što u proizvodnji vinjaka nije poželjna karakteristika (Svedberg, 2014).



Slika 2.2. 'Colombard'- grozd
(https://www.wine-searcher.com/grape-109-colombard)

Kao treća od gospodarski važnijih sorti u proizvodnji *Cognac*-a, je 'Folle blanche' (slika 2.3.). Nastala je kao rezultat križanja 'Gouias Blanc' x 'Merlot blanc'. Ova sorta je vrlo zanimljiva, jer je do kraja 19. st., odnosno pojave filoksere, zauzimala najveće površine u pokrajini Charentes. Kao i 'Ugni blanc', ova sorta je pokazivala dobar afinitet sa sjevernoameričkim podlogama, ali su se njezine karakteristike promijenile. Grozd je postao mnogo zbijeniji što je kao posljedicu imalo osjetljivost na gljivične bolesti u vlažnim vremenskim uvjetima. Od tada je njezina profitabilnost opala i vinogradari su našli alternativu u 'Ugni blanc'-u (Svedberg, 2014). Uzgaja se isključivo u Francuskoj, te se kao i ostale sorte nalazi pod različitim sinonimima, kao što je *Gros Plant* u regiji Loire i *Piquepoul* u regijama Gers i Languedoc-Roussillon. Sorta se ističe manjom bujnosti od prije opisanih, ali veličinom i izgledom, te bojom grozda i količinom prinosa odgovara parametrima. Grožđe sadrži manje od 170 g/L šećera. Iz tolike količine šećera, dobivaju se vina s manjom količinom alkohola oko 8,5 vol% (https://blog.cognac-expert.com/). Vina su kisela, lagana i neutralnih aroma.



Slika 2.3. 'Folle blanche' - grozd
(https://www.vignevin-sudouest.com/publications/cepages-midi-pyrenees/folle-blanche.php)

2.2. Proizvodnja *Cognac*-a

2.2.1. Berba i fermentacija

Berba grožđa u regiji Charentes uglavnom je mehanizirana, što osigurava očuvanost bobica tijekom transporta do vinarije. To je vrlo bitno u ekstrakciji mošta i za završnu kvalitetu željenog destilata. Iz tog razloga, upotreba centrifugalnih pumpi je zabranjena u transportu grožđa. Prešanje grožđa se provodi odmah nakon berbe, zato jer grožđe sa započetom fermentacijom na kožici predstavlja manje poželjnu sirovinu (Dhiman i Attri; 2011), a provodi se pomoću mehaničkih preša koje manje oštećuju kožicu ili pomoću pneumatskih preša. Prešanje se provodi umjerenim pritiscima, kako bi se izbjegla ekstrakcija fenola (Buglass, 2011). Preše s kontinuiranim radom i Arhimedovim vijcima, također su zabranjene. Mošt se potom prenosi u kace ili bačve za fermentaciju (Lurton i sur.; 2012). Prema istraživanju Dhiman-a i Attri-ja (2011) potrebno je razmotriti niz potencijalnih faktora koji bi mogli pridonijeti proizvodnji *Cognac*-a, kao što su: izostanak sumpornih preparata kasno u vegetaciji, izostanak sive plijesni na grožđu, potpuna fermentacija bez upotrebe čistih sojeva kvasaca, uklanjanje sjemenki i peteljkovine i skladištenje vina u potpunoj odsutnosti zraka.

Dobro upravljanje alkoholnim vrenjem je ključni faktor za osiguranje uspjeha u proizvodnji vina. Ovim procesom se proizvodi etanol i velik dio hlapivih spojeva budućeg vina, a tako i budućeg destilata. Kako bi se povećala raznolikost aromatskih spojeva, preporučena je upotreba nekoliko različitih sojeva kvasaca (Lurton i sur.; 2012). Sojevi kvasaca prisutni u moštu i tijekom fermentacije su rjeđe kvasci prirodno prisutni na kožici *Saccharomyces uvarum, S. rasie, S. capensis, S. globosus, S. Chevalieri* te vrlo često *Saccharomycodes ludwigii,* a najdominantniji kvasac je *S. cerevisiae*. Fermentacija mošta se provodi u betonskim tankovima na relativno visokoj temperaturi od 25°C (Dhiman i Attri; 2011). Traje oko tri tjedna i rezultira zamućenim i kiselim vinom (visoka koncentracija jabučne kiseline) niskog sadržaja alkohola od 9 %vol. Ove karakteristike pomažu zaštiti vina tijekom skladištenja do destilacije. Takvo vino se naziva „*vin de chaudière*“ u doslovnom prijevodu „*vino kotla*“ (https://www.whisky.fr/en/discover/spirit-guides/cognac-1/definition-cognac-en.html).

Upotreba sumporovog dioksida tijekom fermentacije vina za destilaciju se u pravilu ne odobrava, jer njegov dodatak može dovesti do povećanog formiranja acetaldehida što utječe na potencijalno smanjenje kvalitete destilata (Lurton i sur.; 2012), dok Buglass u svojoj priručnoj knjizi iz 2011. tvrdi da ovisno o kvaliteti i kondiciji grožđa te želji proizvođača SO_2 može biti dodan u niskim koncentracijama manjim od 20 mg/L. Dhiman i Attri (2011) u svom istraživanju navode da može doći do prelaska SO_2 u destilat što može dovesti do formiranja sumporne kiseline koja nepoželjno snižava pH. Također, postoji opasnost od kombinacije acetadehida i SO_2 u snažnu kiselinu sulfonat koja može korodirati bakrene površine destilacijskog uređaja.

Malolaktična fermentacija koja se u pravilu odvija nakon alkoholne fermentacije smatra se nepoželjnom u ranoj fazi, zbog razvoja mliječno-kiselih bakterija koji mogu uzrokovati kvarenje vina. Koncentracija etil acetata je povećana nakon malolaktične

fermantacije, no koncentracija ovog estera nema velikog utjecaja na aromu destilata, pa se ova fermentacija u tom slučaju smatra poželjnom.

Kako bi se minimalizirao rizik kvarenja vina, kao krajnji rok za destilaciju vina u proizvodnji Cognac-a je definiran 31. ožujak godine koja slijedi nakon berbe. (Lurton i sur.; 2012)

2.2.2. Destilacija

Destilacija je tehnika koja se koristi za odvajanje i sakupljanje specifičnih hlapivih spojeva iz mješovitih tekućina poput vina, pomoću zagrijavanja. Destilacijski uređaj koji se koristi u proizvodnji *Cognac*-a naziva se *alambic* i izrađen je od bakra i bronce. Oblik, materijal, kapacitet i način zagrijavanja su određeni zakonom iz 1936. godine i čine primarne faktore za kvalitetu destilata. Neki dijelovi koji mogu utjecati na kvalitetu vinskog destilata kao što su ventili, kondenzator i ostala pomoćna oprema mogu biti izrađeni od inoxa. No, bakar se smatra kao najpogodniji materijal za izgradnju *alambic*-a. Prednosti korištenja bakra su sljedeće:

- Dobar vodič topline
- Otpornost na koroziju
- Reaktivan sa komponentama vina poput spojeva sa sumporom i masnim kiselinama- svojstvo poželjno za kvalitetu destilata
- Svojstvo katalizatora u reakcijama među komponentama vina

Proces destilacije uključuje diskontinuiranu ili dvostruku destilaciju, poznatu kao „*à repasse*“. (Lurton i sur.; 2012)

Tipični *almbic* uređaj (slika 2.4. i 2.5.) je građen od nekoliko dijelova koji su neizostavni i zakonom propisani.

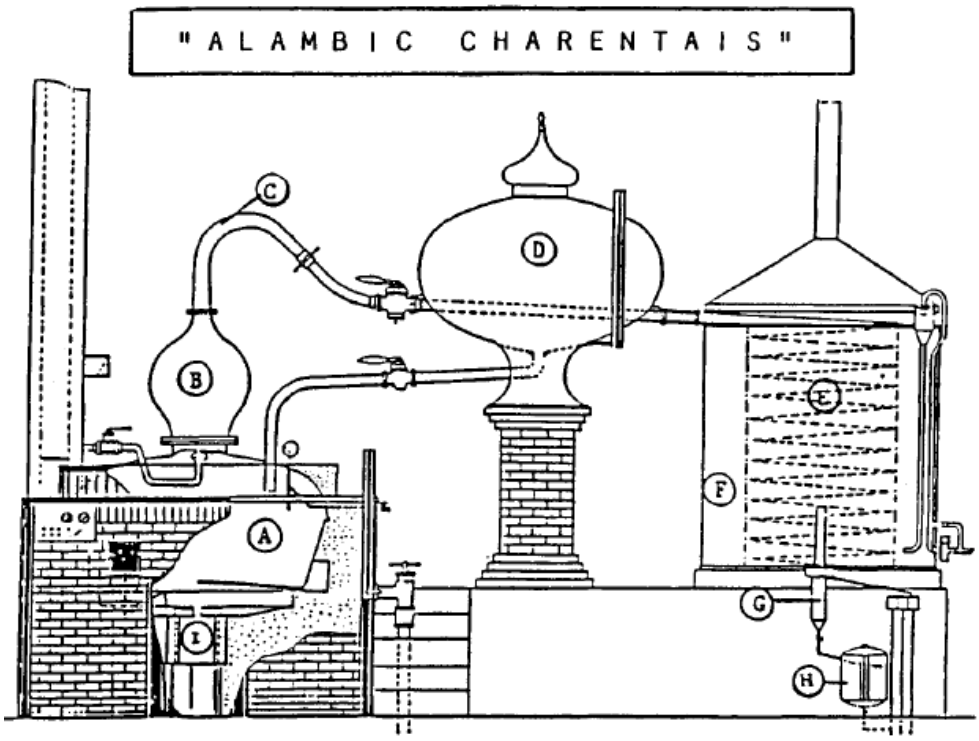
- Bakreni kotao (*chaudiere*) je glavni dio destilacijskog uređaja, volumena od 2500 L. Specijalno je izrađen kako bi izdržao kontinuirani izravni plamen visoke temperature (približno 815 ºC) i dizajniran je za lako čišćenje tako da je unutrašnjost kotla dobro polirana i predstavlja glatku površinu. Pomoćna oprema koju kotao uključuje su cijev kojom se kotao puni, otvor i bočni prozor, prskalica za pranje kotla i ventil za pražnjenje kotla. (A)
- Kapa (*chapiteau, chapeau*) i njezin izgled ovise o posebnim specifikacijama traženim od strane destilera. Volumen kape je oko 10% do 12% volumena kotla i nalazi se odmah iznad kotla. Oblik i volumen kape određuju odvajanje i sakupljanje različitih hlapivih spojeva. Proces selekcije hlapivih spojeva se događa kad se oni kondenziraju u kapi te se vraćaju natrag u kotao. Tu se događa tzv. deflegmacija, a ovaj fenomen se naziva refluks. (B)
- Labuđi vrat (*col de eygne*) je cijev savijena u obliku labudova vrata i povezuje kapu s kondenzatorom, odnosno usmjerava alkoholno-vodenu paru u spiralnu cijev kondenzatora. Visina i oblik ovog dijela imaju iznimno veliku ulogu u procesu vraćanja refluksa. (C)

- Predgrijač (*chaufee-vin*) je vrlo učinkovit dio jednostavnog destilacijskog uređaja, a nalazi se oko labuđeg vrata, odnosno labuđi vrat prolazi kroz predgrijač. U predgrijaču se nalazi vino namijenjeno za sljedeću seriju destilacije tijekom početnih sati destilacije. Vino se ovdje podgrijava za slijedeću destilaciju usmjeravanjem vrućih para trenutne destilacije iz kotla preko labuđeg vrata prema kondenzatoru. Kad se postigne odgovarajuća temperatura vina u predgrijaču otvori se odvodna cijev predgrijača kako bi se izbjeglo pregrijavanje vina. (D)
- Spirala (*serpentin*) je završni dio jednostavnog destilacijskog uređaja. Spiralna cijev kondenzatora je također, izrađena od bakra. Bakar reagira s određenim komponentama destilata kao što su sumpor i masne kiseline, a te reakcije pomažu u dobivanju netopljive spojeva tijekom procesa kondenzacije. Kad takvi spojevi dođu do dijela s hidrometrom, filtracijom se uklanjaju iz destilata. Spirala ima dvije uloge. Prva je kondenziranje alkoholno-vodenih para, a druga hlađenje destilata na prikladnu temperaturu za filtraciju. Na početku spiralna cijev ima veći promjer kako bi pospješila kondenzaciju, a promjeri se potom postupno smanjuju dok ne dospiju do dijela s hidrometrom. (E)
- Kondenzator (*condenseur*) je cilindrični tank izrađen od bakra ili nehrđajućeg čelika i u njemu se nalazi bakrena spiralna cijev. Kapacitet kondenzatora je oko 5000 L. Tijekom destilacije ispunjen je hladnom vodom. Hladna voda ulazi u kondenzator na dnu, dok vruća voda zagrijana tijekom procesa kondenziranja izlazi na vrhu kondenzatora pomoću odvodne cijevi. (F)
- Hidrometar (*porte-alcoometer*) ima višenamjensku ulogu, a to su filtriranje destilata, praćenje temperature i sadržaja alkohola budućeg *Cognac*-a te predstavlja pristupnu točku proizvođaču kako bi pratio tijek destilacije. (G)
- Tank za prvi tok (*cuvon de tetes*) predstavlja mali tank od nehrđajućeg čelika volumena oko 55 L i koristi se za sakupljanje prvog dijela, tzv. „glave“ destilata. (H)
- Grijač (*bruleur*) se nalazi ispod kotla i opremljen je sa svijetlom i pouzdanim sigurnosnim sistemom. Goriva koja se koriste su propan, butan i prirodni plin. Upravljačka ploča za kontrolu plina se nalazi s prednje strane *alambic* uređaja kako bi se lakše upravljalo grijačem. Temperatura ispod kotla dostiže između 760°C i 870°C. Visoka temperatura je potrebna kako bi se grijanjem, a potom i hlađenjem kreirale arome u procesu destilacije. (Dhiman i Attri; 2011). (I)

Karakterističan izgled nalik na tikvicu *alambic* destilacijski uređaj se pokazao kao najboljim u selekciji i koncentriranju hlapivih spojeva tijekom destilacije (Bouglass, 2011)



Slika 2.4. *Alambic* destilacijski uređaj
(https://flaviar.com/blog/is-cognac-a-brandy-how-does-armagnac-compare-to-it)



Slika 2.5. Shematski prikaz građe *alambic* destilacijskog uređaja
(Léauté, 1990.)

Svaka destilacija u ovom tipu destilacijskog uređaja zahtjeva provođenje delikatnog postupka u proizvodnji *Cognac*-a poznatog pod nazivom *'coupe'* koji u doslovnom prijevodu znači 'rezanje', odnosno u stručnom rječniku frakcioniranje. Ovaj postupak predstavlja dijeljenje destilata ovisno o koncentraciji alkohola i sadržaja hlapivih spojeva, na 'heart' (srce) što predstavlja temelj za *Cognac* i dijelove koji se redestiliraju, a to su 'heads', 'seconds' (predstavljaju prvi dio destilata) i 'tails' (predstavlja zadnji dio destilata). Ovisno o kvaliteti vina i kvalitativnim ciljevima, destileri sami prosuđuju kad je pravo vrijeme za odvajanje navedenih dijelova. Kod redestilacije destileri imaju opciju tzv. recikliranja određenih

dijelova iz prve destilacije. Mogu ih redestilirati ili u vinu ili zajedno s prvim destilatom, što također, ovisi o željenim rezultatima proizvođača (Lurton i sur.; 2012).

Tijekom destilacije u alembic-u, vino i *brouillis* (srce destilata, najbolji dio, srednji tok) se intenzivno zagrijavaju, a reakcije koje se događaju između spojeva grade karakterističnе arome finalnog proizvoda. Prvom destilacijom se dobivaju tri frakcije:

1. Frakcija- 'heads' – tzv. prvi tok destilira oko 15 minuta
2. Frakcija- 'heart' – *brouilius* (srednji tok) koja destilira sljedećih približno 6 sati
3. Frakcija- 'tails' – tzv. patoka, koja destilra još 1 sat

Odvojeni prvi tok i patoka se redestiliraju sa uzastopnim serijama novog vina. Nakon prve destilacije srednji tok se hladi i tvori opalescentnu, pomalo zamućenu tekućinu, tzv. 'dušu vina' , alkoholne jakosti 27-30 vol%. Srednji tok se zatim, redestilira u četiri frakcije:

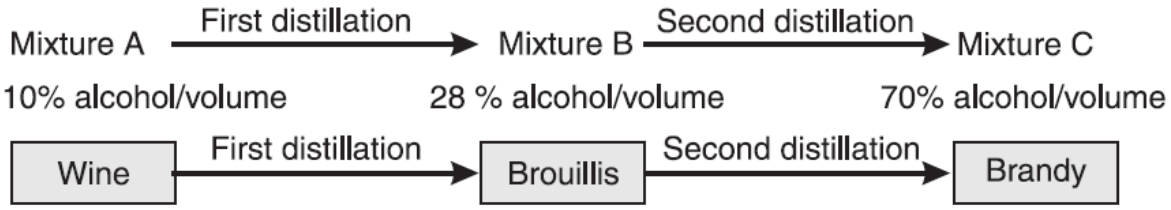
1. Frakcija- 'heads'- prvi tok koji u drugoj destilaciji traje oko 30 minuta
2. Frakcija- 'the heart 1'- *Cognac* za čiju je redestilaciju potrebno približno 6 sati
3. Frakcija- 'the heart 2'- *secondes* koja zauzima oko 4 sata i 30 minuta
4. Frakcija- 'tails'- zadnji tok, odnosno patoka koja destilira još 1 sat

Prvi tok destilata sadržava najveće koncentracije metanola, etil acetata, acetaldehida i viših alkohola. Ove komponente u visokim koncentracijama štete kvaliteti destilata, pa se iz tog razloga prvi tok odvaja. No, granicu frakcioniranja prvog toka od srednjeg toka treba pažljivo postaviti, jer prvi tok također, sadrži najviše koncentracije etanola i mirisnih estera važnih za aromu destilata. Količina koja se odvaja u pravilu čini 0,5-1% ukupne količine sirovine koja se destilira. Prema istraživanju Spaho (2017) odjeljivanje prvog toka od srednjeg se provodi kad je temperatura bakrene cijevi 74-76ºC.

Nakon odjeljivanja prvog toka, sakuplja se srednji tok kao najkvalitetniji dio koji sadrži dostatnu količinu alkohola, ali i druge hlapive spojeve bitne za kvalitetu konačnog proizvoda

Odvajanjem zadnjih frakcija prilikom destilacije rješava se problem nepoželjnog okusa uzrokovanog visoko-zasićenim masnim kiselinama nastalih u fermentaciji koje prelaze u destilat zagrijavanjem vinskog taloga koji tvori netopive soli sa bakrenom površinom kotla (Dhiman i Attri; 2011). Zadnji tok sadrži i najviše koncentracije teško hlapivih kiselina i drugih spojeva, ali i visok udio metanola u odnosu na etanol. Zbog štetnosti visokih koncentracija navedenih spojeva važno je postaviti dobru granicu odvajanja zadnjeg od srednjeg toka. Najjednostavniji pokazatelj su opadanje alkoholne jakosti i miris na izlazu destilata iz kondenzatora, dok neki izvori tvrde da se odvajanje može provesti kad temperatura bakrene cijevi dosegne 87-88ºC, a zadnji tok se može skupljati do temperature od 92ºC do 93ºC, nakon čega je destilacija završena (Spaho, 2017)

Ukupnim zbrojem, prva destilacija traje oko 9 sati, a druga približno 14 sati, što daje približno jedan cijeli dan za postupak pretvorbe baznog vina u nezreli destilat. Mladi destilat sadrži alkoholnu jakost koja može prekoračiti i zakonom dopuštenu 72 vol% (Buglass, 2011).



Slika 2.6. Shematski prikaz dvostruke destilacije
(Dhiman i Attri, 2011)

2.2.3. Dozrijevanje *Cognac*-a

Dobiveni destilat sa 65-70 vol% alkohola se prvo skladišti u posebne hrastove bačve iz šuma pokrajine *Limousin* (slika 2.7.), a rjeđe iz *Troncais* šume. Drvo hrasta kitnjaka onemogućuje velike izmjene tijekom mnogo godina dozrijevanja između vina, drva i vanjskog okoliša. Koristi se drvo iznimno visoke kvalitete. Proizvođači često imaju vlastite bačvare kako bi se osigurali da bačve svojom konstrukcijom, paljenjem i dobrom kondicijom zadovoljavaju ciljeve proizvodnje. Dužice ovih bačava su pripremljene iz stabala starih 40-50 godina. Posebnost je u tome što su stabla sječena, a ne piljena, a komadi iz kojih se kasnije proizvode dužice neko vrijeme ostaju izloženi zraku. Takav tretman omogućava dozrijevanje drveta što eliminira dio visoko astrigentnih tanina, oksidaciju tanina i fenola, razvoj plijesni koja daje tamniju boju dužicama, i degradaciju lignina.

Otapanje kemijskih komponenti hrastovih bačava u dodiru s destilatom, osobito tanina, polifenola, lignina i proteina, pektina i minerala očituje se kao promjena boje destilata tijekom dozrijevanja (Dhiman i Attri; 2011). U ovim bačvama zapremnine 350 l dozrijevaju unutar apelacije najmanje 30 mjeseci. Zakonom je određeno da se navedeni period od 30 mjeseci računa od 1. listopada godine kad je grožđe brano (Bouglass, 2011). Poslije tog perioda prebacuju se u veće drvene spremnike u kojima mogu dozrijevati desetljećima. Dozrijevanje *Cognac*-a je proces pod utjecajem klimatskih uvjeta apelacije i dugogodišnjeg iskustva proizvođača koji ovakav način koriste već stoljećima. Tijekom starenja, tzv. *'eaux-de-vie'* je izložen umjereno vlažnim uvjetima, nižoj temperaturi i neekstremnim promjenama godišnjih doba što osigurava kontroliran i spor proces dozrijevanja. Lokacije i konstrukcije podruma su prilagođene da osiguraju što harmoničnije dozrijevanje. (Lurton i sur.; 2012). Proces dozrijevanja destilata za budući *Cognac* shematski je podijeljen u dvije faze. Tijekom prve godine, povećava se kiselost, formira se acetal, a ekstrahirani tanini oksidiraju i pojačavaju boju destilata. Hidrolizira se hemiceluloza, lignini i esteri reagiraju s alkoholom te se pojavljuju voćni i mirisi nalik na vaniliju. Kemijske reakcije tijekom procesa starenja, ovisno o starosti destilata rezultiraju pojavom raspona velikog broja aroma od egzotičnog voća, orašastih plodova i sušenog cvijeća do aroma sličnih porto vinima, pa čak i octenih nota (Bouglass, 2011). Koncentracija alkohola se reducira za 6-8% u periodu od 15 godina, a pH padne s 5 na 3,5 u periodu od 50 godina. *Cognac* se stavlja na tržište kad dostigne 40 vol% alkohola, što se najčešće postiže tipiziranjem destiliranom vodom, a do postizanja navedene koncentracije jako dugo može odležavati u bačvama. Svi proizvođači čuvaju zalihe *Cognac*-a jako starog godišta kojeg koriste za kupažiranje (*blending*) s trenutnim godištima. (Dhiman i

Attri; 2011). Najstariji *Cognac*-i ili u trenutku kad proizvođač odredi da je zrelost *Cognac*-a postignuta, premještaju se iz svoji bačava i skladište se u staklene posude pod nazivom *'Dame- Jeanne'* u našem jeziku poznate kao demižoni, kako bi se spriječili daljnji gubici uzrokovani evaporacijom i kako bi se limitirali intenzivni drveni i astrigentni okusi**.** Najstariji *'eaux-de-vie'* skladišti se u mračni dio podruma poznatom kao *'Paradise'* (raj). Smatra se da *Cognac*-i postižu svoj vrhunac nakon 50-60 godina starenja. Određeni *'eaux-de-vie'* mogu biti skladišteni u drvenim spremnicima do 100 godina i koriste se u vrlo malim količinama kako bi dali završnu notu najprestižnijim *Cognac*-ima (Lurton i sur.; 2012).

Zbog visoke cijene dugog dozrijevanja i potrebom za bržim stavljanjem u promet nove količine *Cognac*-a, čak i u Francuskoj se razvila mogućnost miješanja ovako dobivenih destilata sa destilatima dobivenim jednokratnom destilacijom u destilacijskom uređaju s kolonama, približno jednake kompleksnosti i kvalitete. Nedostatak estera i drugih kemijskih komponenti koji su isključivo rezultat starenja u drvenim bačvama dopunjen je s dodavanjem ekstrakta drva, ulja od vinskog taloga i ostalih esencija i aroma zajedničkog naziva *bonificateurs* (bonifikatori- pospješivači) (Bouglass, 2011).

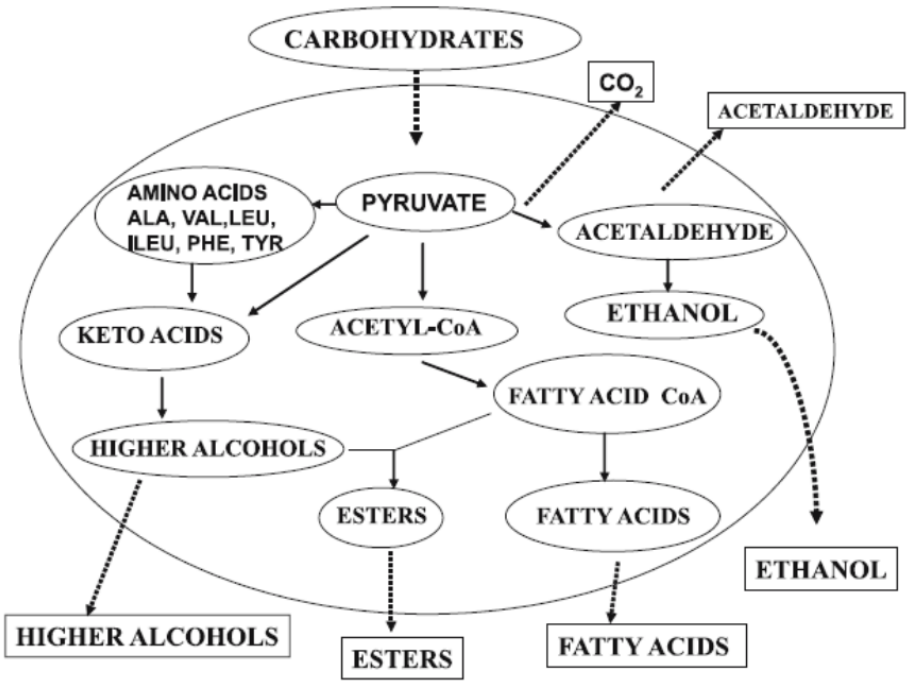
Također, zbog što brže i kontinuirane proizvodnje, destilati se razrjeđuju s destiliranom vodom. No, ovakav način razrjeđivanja može dovesti do zamućivanja destilata zbog redukcije topivosti estera i viših alkohola ili zbog taloženja kalcijevih i bakrovih soli. *Cognac* se filtrira na 5°C prije stavljanja u boce, a jednom kad je napunjen u bocu, gotovo je sa dozrijevanjem i starenjem na opisani način (Dhiman i Attri; 2011).



Slika 2.7. *Limousin* bačva
(https://www.maxpixel.net/Storage-Vintage-Rare-Cognac-Old-Barrels-371759)

2.3. Kemijski sastav

Vino čine oko 300 različitih hlapivih spojeva, a njihov nastanak ovisi o sorti, ekološkim uvjetima proizvodnje grožđa, stupnju zrelosti grožđa i tehnologiji proizvodnje vina. Velik broj spojeva nastaje iz ugljikohidrata tijekom alkoholne fermentacije (slika 2.8.).



Slika 2.8. Shematski prikaz nastanka prekursora, metabolita i nusprodukata glavnih skupina spojeva odgovornih za senzorne karakteristike vina, a kasnije i destilata
(Christoph i Bauer- Christoph, 2007)

Jaka alkoholna pića uglavnom imaju približno jednaki omjer vode i etanola. Iz slike 2.9. se može vidjeti da etanol ima nižu točku vrelišta (78,3°C) od vode (100°C), zbog čega će sirovina destilirati između 78.5 i 100°C (Spaho, 2017).

Osim za vodu i alkohol, jako je teško izračunati koeficijent hlapivosti svakog spoja. Svi hlapivi spojevi se destiliraju prema tri glavna kriterija:

- Točka vrelišta
- Međusobni odnos s vodom ili alkoholom
- Varijacija sadržaja alkohola u pari tijekom destilacije

Postoji nekoliko mogućnosti u odnosu hlapivih spojeva s vodom ili alkoholom.

(a) Spoj je potpuno ili djelomično topiv u alkoholu i destilira u trenutku kad je para bogata alkoholom;
(b) Spoj je topljiv u vodi i destilira kad je para siromašna alkoholom;
(c) Spoj je topiv i u alkoholu i u vodi te destilira tijekom cijele destilacije;
(d) Spoj je netopiv u vodi, ali ga vodena para svejedno prenosi, tzv. hidrodestilacija (Dhiman i Attri; 2011).

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
Kapronska kiselina	205,8 °C
Kaprilna kiselina	239,2 °C

Slika 2.9. Hlapivi spojevi i njihove točke vrelišta
(Tupajić, 2015)

Vinske destilate uz temeljne sastojke etanol i vodu čine i ostali spojevi porijeklom iz vina i oni nastali tijekom destilacije poput: metanola, velikog broja viših alkohola, hlapivih kiselina, hlapivih estera, aldehida, sumpornih i dušičnih spojeva, fenola, ketona, terpena, itd.. Lurton i sur. (2012) navode kako je u *Cognac*-u identificirano nekoliko stotina hlapivih spojeva, dok Tsakiris i sur. (2013), u svojem istraživanju navode da je u destilatima detektirano više od 500 različitih spojeva, a samo nekoliko ih značajnije doprinosi senzornim karakteristikama (slika 2.10.). Navedeni spojevi imaju značajnu ulogu u kakvoći vinskih destilata. Tijekom destilacije, zagrijavanjem sirovina dolazi do razgradnje određenih kemijskih spojeva, a istovremeno dolazi do kemijskih reakcija sinteze novih spojeva. Njihov sastav u destilatu ovisi i o vrsti destilacijskog uređaja i uvjetima destiliranja, vremenu i načinu frakcioniranju i o stupnju rektifikacije.

Esteri se smatraju jednim od najvažnijih aromatskih skupina spojeva u destilatima. Rezultat njihovog velikog utjecaja na kvalitetu je nizak prag detekcije (Spaho, 2017). Hlapivi esteri tijekom destilacije mogu biti pod utjecajem kemijskih reakcija koje utječu na promjene u njihovim koncentracijama. Promjena udjela određenih hlapivih estera ovisna je o sastavu sirovina za destilaciju, pH vrijednosti i trajanju destilacije. Gotovo svi esteri su dobro topivi u alkoholu, te destiliraju u ranim fazama destilacijskog procesa. Odvajanjem prvog toka se uklanjaju nepoželjne visoke koncentracije estera, kao i u zadnjem toku, ali frakcioniranje se treba obavljati oprezno, jer su esteri i važni nositelji aroma destilata (Louw i Lambrechts, 2012). Odgovorni su za ugodne voćne i cvjetne arome. Tijekom destilacije se događa tvorba etil acetata, kao rezultat izravne kemijske reakcije s octenom kiselinom, a istovremeno se može događati i hidroliza etil-acetata, ali i drugih estera. Dhiman i Attri (2011) u svom radu navode da je koncentracija hlapivih estera (izražena kao etil acetat) 328 mg/L. Etil acetat je najzastupljeniji ester i čini 80% ukupnih estera u destilatima. Prema Tsakiris-u i sur. (2013),

destilati sadrže između 0,4 i 0,8 g/L a.a., dok se po Léauté -u (1990) koncentracija kreće od 156 do 176 mg/L. Važnost etil acetata je u njegovom omjeru s ukupnim esterima. Navedeni omjer je pokazatelj kvalitete destilata, što je omjer veći, viša je kvaliteta krajnjeg proizvoda (Spaho, 2017).

Uz etil acetat, u visokim koncentracijama se pojavljuje i etil laktat, kako Louw i Lambrechts (2012) navode u svom istraživanju. Dok etil acetat uglavnom izlazi u prvom toku, etil laktat destilira u zadnjem toku. Etil laktat pripada skupini nepoželjnih spojeva u destilatu, a povećane koncentracije se mogu javiti ako je vino prošlo malolaktičnu fermentaciju. Prag osjetljivosti iznosi 250 mg/L, a nosi maslačne note i zaslužan je za neugodan miris na užegli maslac. No, u koncentracijama do 154 mg/L može biti poželjan, jer umanjuje snažan karakter nekih drugih hlapivih spojeva (Spaho, 2017). Prema Léauté -u (1990) koncentracije etil laktata se kreću od 27.1 do 73.6 mg/L. Uz etil laktat se često javlja i dietil sukcinat, koji se također smatra štetnim spojem i uklanja se iz destilata, odvajanjem zadnjeg toka.

Porijeklo estera također, može biti ekstrakcija iz kvaščevih stanica. U vinima je identificirano više od 160 estera, a većina se može naći u destilatima. Uz navedene, esteri koji najviše pridonose aromi su: etil 2-metilbutanoat, etil heksanoat, izoamil acetat, izobutil acetat, fenil-etil acetat, etil sukcinat, i heksil acetat (Christoph i Bauer- Christoph, 2007). Njihov se sadržaj povećava tijekom starenja, kao posljedica spore esterifikacije organskih kiselina s etanolom. Koncentracije etil butirata povećavaju se zbog nedostatka antioksidansa i drugih spojeva sa antimikrobnim djelovanjem. Vinski destilati, od baznog vina koja su imali duži kontakt s talogom, sadrže veće koncentracije etil dekanoata i etil laurata. Kako destilat dozrijeva i stari, esteri gube utjecaj na okus i aromu destilata, jer se povećava njihova topljivost u etanolu razvodnjenom sa spojevima ekstrahiranih iz drvene bačve (Tsakiris i sur.; 2013). U svježim destilatima esteri viših masnih kiselina predstavljaju nositelje voćnih aroma. Etilni esteri viših masnih kiselina su važni, ako su prisutni u visokim koncentracijama. Mogu biti odgovorni za voštane note. Najveći problem je njihova slaba topivost u vodi, pa zbog povišenih koncentracija mogu uzrokovati zamućenja i flokulacije, te su odgovorni za nestabilnost destilata (Spaho, 2017).

Kao produkt oksidacije etanola uz bakar kao katalizator i pod utjecajem visokih temperatura destilacije nastaje određena količina aldehida. U otopini koja tada sadrži aldehide i alkohol, njihovom međusobnom reakcijom nastaju acetali. Acetali imaju važnu ulogu u umanjivanju oštrih mirisa alkohola i aldehida, ugodna su mirisa i doprinose poboljšanju senzornih svojstava destilata.

Najzastupljeniji aldehid je acetaldehid (etanal), koji predstavlja 90% ukupnog sadržaja aldehida (Spaho, 2017). Jedan je od nusproizvoda koji nastaju u početku fermentacije. Kasnije nastaje oksidacijom etanola, a više destilatima mogu biti povezane sa dodatkom SO2 u bazno vino. U destilatima i vinjacima je nađen u koncentracijama od 0,20 do 0,25 g/L a.a. (Tsakiris i sur.; 2013), dok Dhiman i Attri (2011) u svom radu iznose koncentracije acetaldehida od 60,8 mg/L, a Léauté (1990) iznosi rezultate o koncentraciji acetaldehida između 41,3 i 56,2 mg/L (40 % alkohol). U nižim koncentracijama arome acetaldehida podsjećaju na lješnjake, trešnje i prezrele jabuke. Ostali aldehidi koji mogu biti prisutni su formaldehid, acetoin, diacetil, akrolein, propinaldehid, izobutiraldehid, benzaldehid, izovaleraldehid i n-valeraldehid, no u znatno manjim koncentracijama, većinom ispod praga osjetljivosti.

Tijekom destilacije kao produkt dehidracije neprevrelih šećera (pentoza) ili kao produkt oksidacije askorbinske kiseline nastaje značajan aldehid, furfural. Ovaj spoj je izravni produkt zagrijavanja sirovine na visoke temperature i u pravilu nastaje tijekom cijelog procesa destilacije, odnosno što zagrijavanje traje duže, stvara se više furfurala. Prirodni je sastojak svih voćnih destilata i može poslužiti kao pokazatelj prirodnosti destilata (Spaho, 2017). Nosi mirisne note na karamel i badem, ali njegove visoke koncentracije ipak nisu poželjne u destilatima. Nalazi se u koncentracijama od 0,5 do 82,5 mg/L a.a., ovisno o različitim izvorima (Tsakiris i sur., 2013; Dhiman i Attri, 2011; Léauté, 1990). Awad i sur. (2017) u svom radu navode niske koncentracije od 6,53 mg/L, a kao prag detekcije furfurala na koncentraciji od 5,80 mg/L. Osim iz destilacije, furfural i njegovi derivati mogu potjecati iz drveta bačve ili iz karamele koja se dodaje kako bi se pospješila kvaliteta vinjaka. Smatra se da dvostruka destilacija pridonosi višim koncentracijama furfurala i pripadajućih derivata (Tsakiris i sur; 2013).

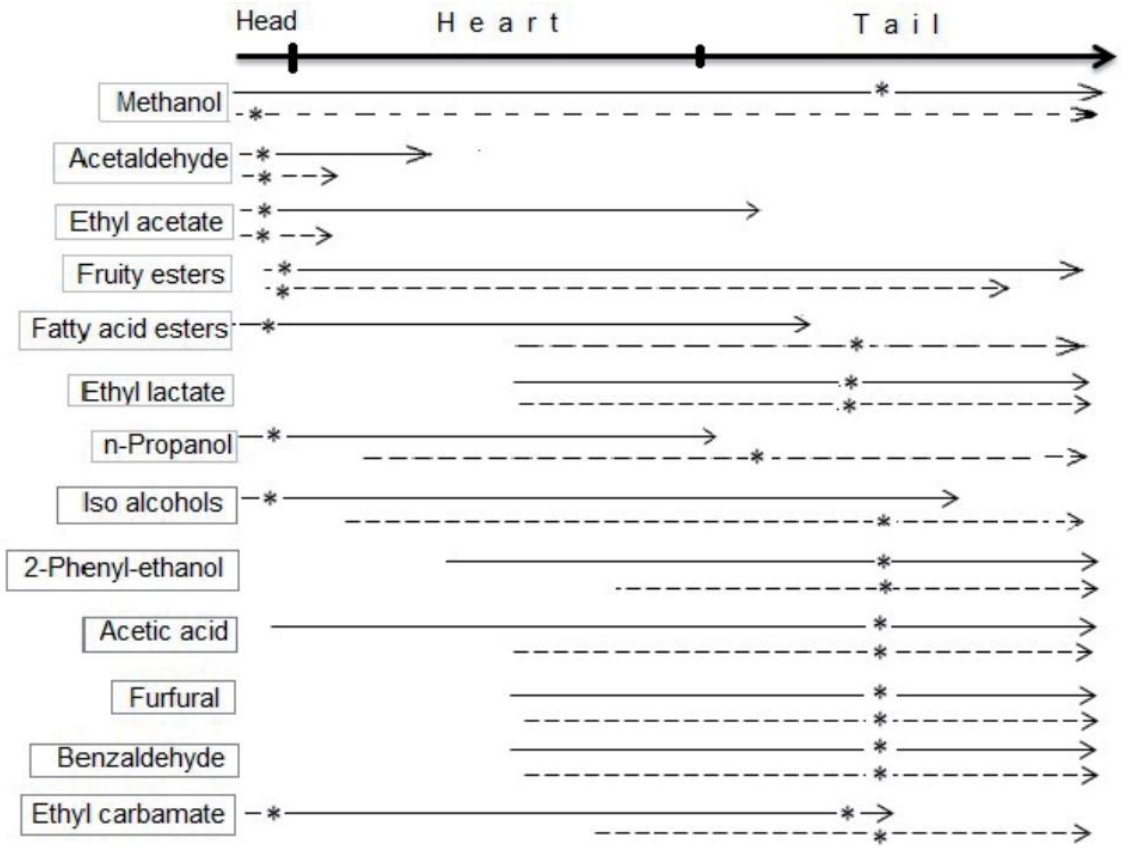
Metilni alkohol, odnosno metanol nastaje kao produkt enzimatske hidrolize metoksilnih skupina pektina tijekom fermentacije. Okusom je sličan etanolu, stoga ne utječe na organoleptička svojstva destilata, ali zbog svoje toksičnosti, zakonski je ograničena njegova koncentracija u jakim alkoholnim pićima. Prema Pravilniku (2009) najveća dopuštena koncentracija metanola u destilatima dobivenim od vina je 2 g/L a.a.. U vinu je prisutan u malim koncentracijama, 40-60 mg/L, a tijekom destilacije njegova se koncentracija povećava na 0,30-0,70 g/L a.a. (Tsakiris i sur.; 2013). Léauté u svom radu (1990) uspoređuje koliko destilacijski uređaji utječu na koncentriranje pojedinih spojeva, a njegovi rezultati pokazuju da su vinjaci (40 vol%) iz *alambic* destilacijskog uređaja sadržavali 149-217 mg/L. Koncentracija metanola se reducira tijekom starenja u drvenim bačvama.

Količinski, viši alkoholi su najveća skupina hlapivih aromatskih spojeva u destilatima. Smatraju se nusproduktima alkoholne fermentacije. Najvažniji viši alkoholi su: 1-propanol, izobutilni alkohol (2-metil-1-propanol) i izoamilni alkohol (mješavina 2-metil-1-butanola i 3-metil-1-butanola). Ostali viši alkoholi čine samo 5% ukupne koncentracije. Većina viših alkohola i njihovih estera posjeduje opor i žestok miris. U niskim koncentracijama doprinose aromatskoj kompleksnosti, ali u višim koncentracijama razvijaju neugodne arome koje štete kvaliteti destilata. Iako veći dio viših alkohola ima visoku točku vrelišta, topljivi su u alkoholu i djelomično topljivi u vodi. Tijekom destiliranja smjese niske koncentracije alkohola, poput vina, destiliraju kad je para obogaćena alkoholom. Zbog te osobine pojavljuju se u početnim frakcijama, bez obzira na njihovu visoku točku vrelišta (Spaho, 2017). U destilatima dostižu koncentracije od 2,5 do 5,0 g/L a.a. (Tsakiris i sur.; 2013), dok prema Léauté -u (1990) postižu koncentracije od 1014 mg/L do 1750 mg/L (40 vol %) u čiji okvir koncentracije ulazi i rezultat istraživanja Dhiman i Attri (2011) od 1544 mg/L. Njihova prisutnost je poželjna, jer tijekom dozrijevanja destilata formiraju različite estere koji doprinose konačnoj aromi (Louw i Lambrechts, 2012). U zadnjem toku (patoci), pred kraj destilacije kad je u tekućini niža koncentracija alkohola, očituju se kao masne mrlje, jer su samo djelomično topive u vodi te se zbog toga nazivaju patočna ulja (Spaho, 2017).

Najzastupljeniji predstavnik (90%) hlapivih kiselina je octena kiselina. Kako joj i sam naziv govori, mirisno je nalik octu. U vinima se pojavljuje kao rezultat neprikladne i nepažljive fermentacije, odnosno oksidacije etanola bakterijskim djelovanjem, a koncentracija joj se značajno povećava tijekom starenja vina. Po Tsakirisu i sur. (2013), koncentracije

octene kiseline se kreću u rasponu od 0,20 do 1,0 g/L a.a., dok Dhiman i Attri (2011) navode koncentraciju ukupnih hlapivih kiselina (izraženih kao octena kiselina) u *Cognac*-u od 288 mg/L. Spaho (2017) u svojem istraživanju iznosi da su koncentracije ukupnih hlapivih kiselina u destilatima dobivenih dvostrukom destilacijom 0,36 g/L a.a.. Također, spominje da je niska koncentracija octene kiseline poželjna jer snižava ukupnu kiselost destilata, što je pokazatelj kvalitete.

Ostale hlapive kiseline kao što propionska i maslačna kiselina, mogu biti prisutne i pojavljuju se kao rezultat bakterijske aktivnosti, dok su više masne kiseline (C6-C18) produkt rada kvasaca. U destilatima poput *Cognac*-a slobodne masne kiseline su prisutne u nižim koncentracijama nego u vinima, zbog esterifikacije tijekom destilacije i frakcioniranja. Koncentracije slobodnih masnih kiselina su približno 50 mg/L a.a. (Christoph i Bauer-Christoph, 2007).



Slika 2.10. Podjela hlapivih spojeva prema početku i kontinuitetu hlapljenja (puna crta-*alambic* uređaj, *akumuliranje visokih koncentracija hlapivih spojeva)
(Spaho, 2017)

3. Materijali i metode

3.1. Sorte

Za potrebe istraživanja kompatibilnosti sorata za proizvodnju vinjaka u klimatsko-pedološkim uvjetima sjeverno-zapadne Hrvatske, korištene su dvije sorte: 'Kraljevina' i 'Štajerska belina' ('Ranfol'). Obe sorte su dio kolekcije vinogradarsko-vinarskog pokušališta „Jazbina“ u Zagrebu, gdje su navedene sorte i brane.

'Kraljevina' je sorta koja se na području SZ Hrvatske uzgaja kroz bližu povijest, a možda i duže. Prema radu Maletića i sur. (2015) već u 19. st. je postojalo mnogo literaturnih izvora u kojima je navedeno da je 'Kraljevina' kao sorta bila zastupljena oko, ali i u Zagrebu i spominje se kao jedna od najpoznatijih sorata u Hrvatskoj u to doba. Smatra je se autohtonom hrvatskom sortom. Najviše je zastupljena u sortimentu Hrvatskog zagorja, Prigorja (područje Sv. Ivana Zeline) i Bilogore, odnosno na širom zagrebačkom području. Prema službenim podacima iz 2013. godine, zauzima vinogradarske površine veličine 272,17 ha. Poznata je pod sinonima *Imbrina* ili *Brina*, *Moravina* i *Portugieser roter*. Postoji nekoliko klonova, a najpoznatiji su pikasta, zelena i crvena kraljevina (slika 3.1.).

Karakterizira ju snažan rast i visoka bujnost te alternativna rodnost, no ona je riješena podizanjem vinograda s bezvirusnim sadnim materijalom. Kvaliteta vina ovisi o vinogradarskom položaju i pedološkim karakteristikama (Mirošević i Kontić, 2008; Puhelek i sur., 2012; Maletić i sur., 2015, Puhelek, 2016). Zahtijeva propusna i topla tla, ali uglavnom daje vina osrednje kakvoće. S obzirom na biološka i fenološka svojstva, sorta počinje sa vegetacijom srednje kasno. Zbog kasnijeg početka izbjegava kasnoproljetne mrazove. 'Kraljevina' nije osobito osjetljiva na tipične gljivične bolesti, osim u iznadprosječno vlažnim godinama, kad ima problema sa sivom plijesni (Maletić i sur., 2015). Po kemijskim obilježjima, grožđe 'Kraljevine' nakuplja niže koncentracije šećera koje se kreću od 65°Oe do 70°Oe. S obzirom na koncentraciju šećera u grožđu, vina su osrednje alkoholne jakosti, ali se ističu svježinom zbog relativno naglašene kiselosti koja se kreće od 6,0 do 10,6 g/L (Puhelek i sur., 2012; Puhelek, 2016). Vina dobivena od ove sorte su lagane svijetložute obojanosti, blagog i neutralnog sortnog mirisa te svježeg, odnosno kiselkastog okusa. Zbog svojih karakteristika, pogodna je sorta za kupažiranje sa sličnim vinima, što se smatra jednom od prednosti na modernom tržištu vina. (Maletić i sur., 2015).



Slika 3.1. 'Kraljevina crvena'- grozd
(https://www.njuskalo.hr/voce-povrce/grozde-kraljevina-oglas-23377854)

Druga sorta korištena za ovo istraživanje je 'Ranfol', odnosno 'Štajerska belina'. Uz 'Kraljevinu' i 'Plavec žuti' izrazito je proširen na području SZ Hrvatske. Prema rezultatima istraživanja 'Ranfol' je autohtona sorta SZ Hrvatske i slovenske pokrajine Štajerske, otkud i potječe jedan od prepoznatljivih naziva ove sorte. Roditelji ove sorte su 'Gouais blanc' ('Stara hrvatska belina') i 'Črnina kesna' ('Blank blauer'). Kako literatura navodi nekad je zauzimala znatne površine navedenog dijela Hrvatske, ali danas se uzgaja na svega 136 ha (Maletić i sur., 2015).

Ima slične karakteristike poput 'Kraljevine'. Vegetativni rast počinje srednje kasno, u III razdoblju, ali ranije od 'Kraljevine' te ju karakterizira i manja bujnost, ali i alternativna rodnost, koja je u pravilu visoka (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008). Dok Maletić i sur. (2015) tvrde da rađa obilno i redovito, te se smatra jednom od najrodnijih sorata kontinentalnog sortimenta. Za razliku od 'Kraljevine', osjetljivija je na pepelnicu, plamenjaču i sivu plijesan. Vina su slabe alkoholne jakosti između 9 i 10,5 vol%, a ukupne kiseline su približno 6 g/L (Turković i Miklaužić, 1958). U literaturi se navodi kao sorta koja bi mogla poslužiti za proizvodnju vinskih destilata, zbog tankih, laganih i kiselkastih vina koja daje, jer nakuplja niži sadržaj šećera uz visok sadržaj kiselina što je posebno naglašeno kod prevelike rodnosti (Maletić i sur., 2015; Mirošević i Karoglan Kontić, 2008).



Slika 3.2. 'Ranfol' ('Štajerska belina')- grozd
(http://vinopedia.hr/wiki/index.php?title=Datoteka:Ranfol.jpg)

3.2. Berba i fermentacija

Berba, primarna prerada i početak fermentacije grožđa sorata vinove loze 'Kraljevina' i 'Ranfol' provedene su isti dan, datuma 05.09. 2017. godine. Navedena berba bila je specifična zbog obilnih kiša koje su sprječavale i odgađale početak berbe. No, bez obzira na vremenske uvjete grožđe je bilo zadovoljavajuće kvalitete.

Grožđe je brano u klasične kašete za grožđe, zapremnine 48 L (slika 3.3.). Za potrebe pokusa dovoljnu količinu grožđa je predstavljala po jedna kašeta za svaku sortu. Nakon berbe, grožđe je ubrzo transportirano do podruma koji je također dio vinogradarsko-vinarskog pokušališta „Jazbina“. Primarna prerada je obavljena malom ručnom muljačom/runjačom (slika 3.4.). Grožđe nije podvrgnuto procesu prešanja, već je za fermentaciju korišten samotok kao rezultat runjenja i muljanja te dio dobiven blagim pritiscima ruku bobica, kako bi se dobila potrebna količina.



Slika 3.3. Gajba za grožđe
(https://www.strazaplastika.hr/index.php?content=grupe&id=196&proizvod=255)



Slika 3.4. Ručna runjača/muljača
(https://www.vremejenovac.rs/kupi/muljaca-rucna-800x500mm-springer-pp-1691)

Fermentacija se odvijala u staklenim demižonima zapremnine 10 L (slika 3.5.). Po jedan demižon za svaku od navedenih sorata. U mošt je dodan selekcionirani kvasac „Uvaferm 43“ te hrana za kvasce „Fermaid-E“. Kvasac i hrana za kvasce su se prije dodavanja u mošt otapali u vodi približno tjelesne temperature (35ºC) u periodu od 10 minuta sa povremenim miješanjem. I kvasci i hrana za kvasce su dodani u mošt u omjeru 3 g/10 L mošta. Fermentacija je provođena bez dodavanja SO_2.



Slika 3.5. Primjer demižona u kakvom se provodila fermentacija
(https://www.produm.eu/kuchynske-potreby/demizony/4730263)

„Uvaferm 43“ na tržištu se nudi kao jedan od selekcioniranih kvasaca koji bez zastoja provode fermentaciju. Ima mnogo pozitivnih osobina kao što su visoka tolerancija na alkohol, sposobnost provođenja fermentacije u širokom rasponu temperatura, primjena za dobivanje različitih stilova vina, a kao karakteristika koja se ističe u okviru ovog istraživanja je relativno neutralan utjecaj na senzorna svojstva završnog vina, odnosno dobiveno vino zadržava sortne arome (http://catalogapp.lallemandwine.com/).

„Fermaid-E“ hrana za kvasce sadrži stanične stjenke kvasca, hranu potrebnu za razmnožavanje, nužnu za odvijanje alkoholne fermentacije što efikasnije, osobito kad je dušik ispod optimalne razine. Sprječava usporenu fermentaciju i zastoje u fermentaciji. Jedinstvenog je sastava te se njegovom upotrebom minimaliziraju svi problemi i rizici povezani za poremećaje u alkoholnoj fermentaciji (http://www.pavin.hr/proizvod/fermaid-e/).

Fermentacija u staklenim demižonima trajala je 22 dana, nakon čega su dobivena vina, pretočena u plastične kanistre, zbog lakšeg transporta u laboratorij Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta, gdje je provođena destilacija. Nakon fermentacije obavljena je osnovna kemijska analiza vina prema metodama O.I.V.-a.

3.3. Destilacija

Proces destilacije je provođen na jednostavnom destilacijskom uređaju *alambic* kapaciteta 5 L (slika 3.6.). Destiliranje dobivenih baznih vina počelo je 28.09. 2017. za 'Ranfol', odnosno 29.09.2017. za 'Kraljevinu'.



Slika 3.6. Jednostavni destilacijski uređaj *alambic* kapaciteta 5 L
(Izvor: autor)

U destilacijskom uređaju se destilirala količina od 3 L baznog vina. Prema tome ukupna količina vina od svake sorte se destilirala u 3 serije tijekom prve destilacije. Vrijeme potrebno da se zagrije kotao destilacijskog uređaja, odnosno da bazno vino počne destilirati bilo je 20 minuta. U prvoj destilaciji provodilo se odvajanje prvih 0,5 % (15 mL) destilata od ukupne količine baze koja je destilirala. Destilat se prikupljao dok se alkoholna jakost nije spustila ispod 5 vol%. Kretanje, odnosno brzina padanja alkoholne jakosti tijekom destilacije mjerila se alkoholometrom svakih 100 mL.

Količina prikupljenog sirovog destilata nakon prve destilacije je iznosila 2400 mL za 'Ranfol', odnosno 2700 mL za 'Kraljevinu'. Izmjerena alkoholna jakost u dobivenim sirovim destilatima je iznosila 35 vol% za 'Kraljevinu', odnosno 36 vol % za 'Ranfol'.

Nakon završene prve destilacije, provedena je druga destilacija. U drugoj destilaciji količina prvog toka koji se odvajao iznosila je 1 % od ukupne količine sirovine koja destilira. Za 'Kraljevinu' je tu količinu predstavljalo 27 mL, a za 'Ranfol' 24 mL. Prikupljanje destilata se provodilo dok se alkoholna jakost nije spustila na 50 vol%. Brzina opadanja alkoholne jakosti također se pratila pomoću alkoholometra, svakih 100 mL. Konačna količina destilata, odnosno srednjeg toka nakon druge destilacije je iznosila 1000 mL za 'Kraljevinu' i 900 mL za 'Ranfol'.

3.4. Osnovna kemijska analiza destilata

Uslijedila je kemijska analiza osnovnih parametara srednjeg toka: alkoholne jakosti, ukupnih kiselina i ukupnih estera. Analize srednjeg toka podijeljene su na dva dijela- navedene analitičke analize i analize provedene plinskom kromatografijom. Postupci provođenja ovih analiza objašnjeni su u narednom poglavlju.

Stvarna alkoholna jakost alkoholnih pića predstavlja broj litara etilnog alkohola sadržanog u 100 L vodeno-alkohone mješavine koja ima istu gustoću kao i alkohol, odnosno alkoholno piće nakon destilacije. Referentne vrijednosti za alkoholnu jakost (vol%) na 20 ºC u odnosu na gustoću na istoj temperaturi za različite vodeno-alkoholne mješavine definirane su definirane tablicama (OIML). Pri postupku analize bilo je potrebno izračunati gustoću destilata na temperaturi od 20 ºC, kako bi se dobila relativna gustoća destilata, odnosno omjer gustoće destilata i vode. Analiza alkoholne jakosti temelji se na određivanju gustoće destilata pomoću piknometra.

Uzorci su stavljeni u piknometre, koji su potom podvrgnuti temperiranju na 30 minuta u vodenoj kupelji. Potom je uslijedilo vaganje piknometra sa destilatom, piknometra sa vodom, praznog piknometra, i vaganje vode koja je ispunila piknometar kako bi se dobili faktori za izračun alkoholne jakosti (tablica 3.1.)

Tablica 3.1. Faktori potrebni za određivanje alkoholne jakosti

Oznaka piknometra	Parametri za izračun alkoholne jakosti	Vrijednosti
15 ('Kraljevina')	(C) Masa piknometra s destilatom (g)	75,73330
	(A) Masa praznog piknometra (g)	31,12341
	(B) Masa piknometra s vodom (g)	81,22419
	Relativna gustoća destilata; d 20/20= (C-A)/(B-A)	0,89040
6 ('Ranfol')	(C) Masa piknometra s destilatom (g)	75,86223
	(A) Masa praznog piknometra (g)	29,56349
	(B) Masa piknometra s vodom (g)	81,75580
	Relativna gustoća destilata; d 20/20= (C-A)/(B-A)	0,88707

Ukupna ili titracijska kiselost je pokazatelj količine organskih kiselina u destilatu. Postupkom titracije se određuje količina kiselina koja se neutralizira standardnom otopinom NaOH. Ukupna kiselost se izražava u mg/L ili mg/L a.a. (kao octena kiselina). Izračunava se po formuli:

Ukupna kiselost$_{(mg/L)}$= 6 x mL$_{0,1\ M\ NaOH}$ x 1000/mL uzorka, (tablica 3.2.)

gdje je: *6- količina octene kiseline izražene u mg koju neutralizira 1 mL M NaOH.

50 mL uzorka razrijeđenog s 10-20 mL destilirane vode prenese se u tikvicu od 200 mL. Zbog preciznijeg rezultata provodilo se zagrijavanje u vodenoj kupelji 10 minuta uz povratno hladilo radi odstranjivanja CO_2. Zatim se tikvica zatvori čepom i ohladi pod mlazom vode. U uzorak se dodaje 2 kapi fenolftaleina kao indikatora, te se on titrira sa 0,1 M NaOH do pojave ružičastog obojenja. Preračunavanje dobivenog rezultata u mg/L a.a. se provodi po jednostavnoj formuli:

a.a.= 100/vol%

Tablica 3.2. Podaci potrebni za izračunavanje ukupne kiselosti

Podaci za izračun ukupne kiselosti (izraženo kao octena kiselina)	**Vrijednosti**	**Sorta**
Količina uzorka	50 mL	**'Kraljevina'**
Utrošak 0,1 M NaOH	0,5 mL	
Alkoholna jakost destilata (%vol alkohola)	68,89	
Količina uzorka	50 mL	**'Ranfol'**
Utrošak 0,1 M NaOH	0,5 mL	
Alkoholna jakost destilata (%vol alkohola)	70,02	

Ukupni esteri su analizirani metodom koja se temelji na neutralizaciji kiselina i saponifikaciji estera prisutnih u uzorku destilata. Neutraliziranom uzorku se dodaje NaOH u suvišku. Po završetku reakcije, suvišak lužine se titrira sa standardnom otopinom kiseline (HCl ili H_2SO_4) uz fenolftalein kao indikator. Esteri hidroliziraju u lužnatoj sredini, a nastale kiseline u reakcijama s alkalijama tvore soli. Postupak analize započinje odmjeravanjem 50 mL destilata u koji se dodaje 2-3 kapi fenolftaleina te slijedi neutraliziranje s 0,1 M NaOH. Zatim se uzorak zagrijavao uz povratno hladilo u vodenoj kupelji na 30 minuta. U tom

periodu esteri hidroliziraju i oslobođene kiseline reagiraju s NaOH koji je dodan u suvišku. Ostatak NaOH se zatim određuje titracijom s 0,1 M HCl. Količina estera izražava se u miligramima estera izraženih kao etil-acetat po litri apsolutnog alkohola (mg/L a.a.). Izračunava se po formuli:

$$\mathbf{Esteri_{mg/L\ a.a.} = (8{,}8\ x(a_{NaOH} - b_{HCl})\ x\ 1000/mL\ uzorka)\ x\ 100/A}, \text{ (tablica 3.3.)}$$

gdje su: a- ml 0,1 M NaOH dodanog u suvišku
b- utrošeni mL 0,1 M HCl
A- Alkoholna jakost destilata
*8,8- izražava količinu u mg etil-acetata koja je saponificirana sa 1 mL 0,1 M NaOH.

Tablica 3.3. Podaci potrebni za izračunavanje ukupnih estera

Podaci za izračun udjela estera (izraženo kao etil-acetat)	**Vrijednosti**	**Sorta**
Količina uzorka	50 mL	**'Kraljevina'**
Količina dodanog 0,1 M NaOH	10 mL	
Količina 0,1 M HCl	8,3 mL	
Alkoholna jakost destilata (%vol alkohola)	68,89	
Količina uzorka	50 mL	**'Ranfol'**
Količina dodanog 0,1 M NaOH	10 mL	
Količina 0,1 M HCl	8,6 mL	
Alkoholna jakost destilata (%vol alkohola)	68,89	

Analize sadržaja i koncentracije ostalih spojeva poput metanola, acetaldehida, etil laktata, dietil sukcinata i viših alkohola (2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, n-propanol, izobutanol) provođene su na GC stroju (slika 3.7.), odnosno postupkom plinske kromatografije.



Slika 3.7. Plinski kromatograf

(Izvor: autor)

Uzorak destilata volumena od 2 μL se direktno injektira u plinsko-kromatografski sustav s plameno-ionizacijskim detektorom. Korištena kolona je 80/120 Carbopack BAW/5 % Carbowax 20 M. Temperatura injektora bila je 200 °C. Početna temperatura kolone bila je 70 °C te je brzinom od 5 °C/min rasla do 170 °C. Masene koncentracije analiziranih spojeva određene su usporedbom retencijskih vremena i površine pikova prema standardnim otopinama.

3.5. Statistička analiza

Na eksperimentalne podatke primijenjena je analiza varijance (jednosmjerna ANOVA). Rezultati su se smatrali značajno različitim ako je p vrijednost bila ispod 0.05. Tukey-ev test je primijenjen za usporedbe srednjih vrijednosti. Sve statističke analize izvedene su pomoću softvera SAS 9.3 (SAS Inc., Cary, SAD).

4. Rezultati i rasprava

Sorte su u vrijeme berbe razvile potrebnu, nižu količinu šećera od 71ºOe za 'Kraljevinu', odnosno 65ºOe za 'Ranfol'. Kiseline su bile također, niže koncentracije, ali u okvirima karaktera sorti, 'Kraljevina' je sadržavala 6,0 g/L, dok je 'Ranfol' pokazivao nerazmjerno više koncentracije od 6,7 g/L, a pH za obje sorte je iznosio 2,9.

4.1. Kemijska analiza vina

Kemijske analize uzoraka vina nakon alkoholne fermentacije pokazuju tablica 4.1. i tablica 4.2.:

Tablica 4.1. Kemijski sastav vina sorte 'Kraljevina'

Specifična težina (20/20^{o}C)	0,9929
Alkohol (g/L)	80,4
Alkohol (vol%)	**10,18**
Ekstrakt ukupni g/L	17,0
Šećer reducirajući g/L	1,9
Ekstrakt bez šećera g/L	16,1
Ekstrakt bez šećera i nehl. kiselina g/L	10,1
Ukupne kiseline (kao vinska) g/L	**6,6**
Hlapive kiseline (kao octena) g/L	0,49
Nehlapive kiseline g/L	6,0
pH	**3,06**
SO_2 slobodni mg/L	-
SO_2 vezani mg/L	-
SO_2 ukupni mg/L	-
Pepeo g/L	1,49

Od navedenih rezultata vrijedi izdvojiti osnovne parametre po kojima slijedi usporedba s opisanim sortama za proizvodnju *Cognac*-a. To su i oni koji se najčešće spominju u literaturi: alkoholna jakost, ukupne kiseline i pH.

Alkoholna jakost vina 'Kraljevine' (tablica 4.1.) iznosi 10,18 vol %, što u usporedbi sa sortom 'Ugni blanc' predstavlja nešto veću vrijednost, koja po Buglass-u (2011) iznosi 9,5 vol%, dok vino sorte 'Ranfol' (tablica 4.2.) sadrži alkoholnu jakost znatno bližu prosjeku, 9,3 vol%.

Ukupne kiseline (izražene kao vinska) pokazuju značajnije razlike, odnosno veće odskakanje od brojki koje navodi Tupajić (2015). 'Ugni blanc' obilježava visoka ukupna kiselost od 9,2 g/L. 'Kraljevina', gledajući iz perspektive navedenog parametra za proizvodnju vinjaka nailazi na značajnije odskakanje. Naime, kao što se iz navedenih rezultata iščitava ukupne kiseline iznose 6,6 g/L. 'Ranfol' je bliži literaturnim podacima sa količinom ukupnih kiselina od 7,2 g/L.

Kao posljednji parametar za usporedbu, vrijedi navesti pH. U literaturi se navodi kako je pH izrazito nizak od 2,5 do 2,8. Kod 'Kraljevine' i 'Ranfola', pH je nešto viši od prosjeka

literaturnih navoda te iznosi 3,06, odnosno 3,19, što je još uvijek dovoljno nizak pH za održavanje mikrobiološke aktivnosti na minimumu. Prema Dürru i sur. (2010) pH vrijednosti 3,0 – 3,2 još uvijek omogućuju nesmetani razvoj kvasaca dok je ostala mikroflora inhibirana.

Tablica 4.2. Kemijski sastav vina sorte 'Ranfol'

Specifična težina (20/20^{o}C)	0,9939
Alkohol (g/L)	73,3
Alkohol (vol%)	**9,29**
Ekstrakt ukupni g/l	16,7
Šećer reducirajući g/l	< 1,0
Ekstrakt bez šećera g/l	16,7
Ekstrakt bez šećera i nehl. kiselina g/l	10,0
Ukupne kiseline (kao vinska) g/l	**7,2**
Hlapive kiseline (kao octena) g/l	0,41
Nehlapive kiseline g/l	6,7
pH	**3,19**
SO_2 slobodni mg/l	-
SO_2 vezani mg/l	-
SO_2 ukupni mg/l	-
Pepeo g/L	1,76

4.2. Kemijska analiza srednjeg toka destilata

Kako se vidi iz narednih tablica 4.3. i 4.4. alkoholna jakost srednjeg toka destilata 'Kraljevine' i 'Ranfola' gotovo je jednaka vrijednostima od 70-72 vol%, kako navodi Buglass (2011). U odnosu na navedenu alkoholnu jakost, 'Ranfol' je u savršenoj poziciji sa alkoholnom jakosti od 70,02 vol%, dok je 'Kraljevina' nešto ispod granice prosjeka sa 68,89 vol%. Navedeni rezultati, odnosno njihova razlika, može biti posljedica prijevremenog, odnosno prekasnog odvajanja zadnjeg toka. No, prijevremeno frakcioniranje ne stvara značajan problem, što se potencijalno dogodilo kod destilacije 'Kraljevine', dok u slučaju kasnog odvajanja zadnjeg toka, u srednjem toku može ostati niz nepoželjnih spojeva koji narušavaju kvalitetu finalnog proizvoda.

S obzirom na referentne podatke o ukupnoj kiselosti (kao octena kiselina) destilata pogodnih za proizvodnju vinjaka, dobiveni rezultati analize nalaze se daleko ispod donje granice od 200 mg/L a.a. (Tsakiris i sur.; 2013) dok se kao gornja granica navodi 1000 mg/L a.a. Ukupne kiselosti srednjih tokova destilata istraživanih sorata su približno jednake, 87,35 mg/L a.a. za 'Kraljevinu', odnosno 85,69 mg/L a.a. za 'Ranfol'. Spaho (2017) u svom istraživanju navodi kako se niže koncentracije octene kiseline (90% ukupnih kiselina) smatraju poželjnim i predstavljaju pokazatelj kvalitete. To je posebno važno za destilate koji će odležavati dulje vrijeme u drvenim bačvama jer se dozrijevanjem kiselost povećava.

Koncentracije octene kiseline povećavaju se s vremenom dozrijevanja uslijed oksidacije etanola. Također, povećanje ukupne kiselosti može se prepisati i oslobađanju fenolnih kiselina iz drveta (Tsakiris i sur., 2013).

Za razliku od rezultata ukupne kiselosti i alkoholne jakosti, udio estera (izraženo kao etil acetat) u srednjim tokovima destilata istraživanih sorata pokazuje veće razlike. Literaturni podaci Tsakirisa i sur. (2013) za udio estera pokazuju širok okvir od 400 do 800 mg/L a.a.. Srednji tok destilata od 'Kraljevine' sadržava količinu od 435,6 mg/L a.a., što se nalazi u okviru vrijednosti nađenih u literaturi, dok srednji tok destilata od sorte 'Ranfol' sadrži udio estera nešto manje od literaturnih podataka od 351,9 mg/L a.a. Dobiveni rezultati ne predstavljaju ništa loše, ali bitna je stavka koliki je omjer etil acetata u odnosu na ukupne estere. Ako je navedeni omjer veći, odnosno ako je koncentracija etil acetat manja u ukupnoj koncentraciji estera, veća je kvaliteta krajnjeg proizvoda. Provedenom kemijskom analizom ukupnih kiselina (izraženih kao octene) koje su pokazale niske koncentracije, kao poveznica se može zaključiti da je niži sadržaj i etil acetata. Još jedan potencijalni uzrok snižene koncentracije estera može biti i odvajanje taloga kvasaca iz vina prije destilacije. Prema Léauté-u (1990) upotreba taloga kvasaca u destilaciji vina pridonosi višoj koncentraciji estera viših masnih kiselina (etil kaprilat, etil kaprat, etil laurat) koji su glavni nositelji voćne arome *Cognac*-a. Niže koncentracije ukupnih estera u vinskim destilatima od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol' upućuju na njihovu manju voćnost u aromi.

Tablica 4.3. Rezultati kemijske analize srednjeg toka destilata sorte 'Kraljevina'

Sorta	'Kraljevina'
Alkoholna jakost (vol%)	68,89
Ukupna kiselost (mg/L a.a.)	87,35
Ukupni esteri (mg/L a.a.)	435,6

Tablica 4.4. Rezultati kemijske analize srednjeg toka destilata sorte 'Ranfol'

Sorta	**'Ranfol'**
Alkoholna jakost (vol%)	70,02
Ukupna kiselost (mg/L a.a.)	85,69
Ukupni esteri (mg/L a.a.)	351,9

4.3. Analize plinskog kromatografa

Rezultati analize uzoraka srednjih tokova destilata 'Kraljevine' i 'Ranfola' na plinskom kromatografu provedene su u 2 ponavljanja za oba uzorka.

Viši alkoholi čine kvantitativno najveću skupinu hlapivih spojeva, kao što je već navedeno u prethodnim poglavljima. U tablici 4.5. prikazani su koncentracije n-propanola, izobutanola i izoamilnog alkohola (mješavina 2-metil-1-butanola i 3-metil-1-butanola). Navedeni viši alkoholi su jedni od najzastupljenijih u vinskim destilatima. Prema Tsakiris-u i sur., (2013) dosežu koncentracije između 2500 i 5000 mg/L a.a. ukupno. Ukupne koncentracije se navode jer svaki od viših alkohola za sebe ne predstavlja značajnu koncentraciju. Léauté (1990) također navodi visoke koncentracije viših alkohola koje se kreću između 2535 i 2907,5 mg/L a.a. u dva različita vinska destilata dobivena na *alambic*-u. Prema provedenom pokusu koncentracije viših alkohola za 'Kraljevinu' i 'Ranfol' u dva ponavljanja su pokazala mala odstupanja. Srednja vrijednost koncentracije za 'Kraljevinu' je 330,11 mg/L a.a., dok kod sorte 'Ranfol' srednja vrijednosti iznosi 263,26 mg/L a.a. Razmjerno su niske koncentracije viših alkohola u usporedbi s navedenom literaturom. Na koncentracije viših alkohola u destilatima utječu sorta vinove loze, uvjeti u fermentaciji, tehnika destilacije i destilacijski uređaj (Spaho, 2017). Znajući da viši alkoholi kod jednostavne destilacije na *alambic*-u destiliraju slično etanolu i akumuliraju se najviše u prvom i srednjem toku, može se zaključiti da je uslijed odvajanja 0,5% prvog toka u prvoj destilaciji i 1% prvog toka u drugoj destilaciji utjecalo na niže koncentracije navedenih spojeva. Obzirom da su viši alkoholi važni za punoću i aromu destilata, ovakvi rezultati upućuju da će dobiveni destilati 'Kraljevine' i 'Ranfola' biti nešto lakši i neutralniji u mirisu i okusu, odnosno manje punoće.

Metanol je toksični spoj čija je koncentracija strogo zakonski ograničena. Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (2009) najveća dopuštena koncentracija u destilatima dobivenim od vina u RH predstavlja 2000 mg/L a.a., dok Tsakiris i sur. (2013) navode znatno niže koncentracije od 300 do 700 mg/L a.a. determiniranim u vinskim destilatima, u čijem se

okviru kreću i rezultati Léauté -a (1990) od 372,5 do 542,5 mg/L a.a.. Dobiveni rezultati vidljivi u tablici 4.5. također pokazuju odstupanja između sorata, ali i među ponavljanjima analize te se statistički razlikuju. 'Kraljevina' sadrži nešto niže koncentracije od 378,87 mg/L a.a., dok je 'Ranfol' razvio koncentraciju oko 518,25 mg/L a.a. U usporedbi s navedenom literaturom, dobivene koncentracije su znatno manje. Uzrok ovakvim rezultatima mogu biti kvalitetna i zdrava sirovina te pravovremeno frakcioniranje, u slučaju metanola, prvog toka. Nadalje, koncentracije metanola povezane su s hidrolizom pektina u voću tijekom primarne prerade i koncentracijom pektina u grožđu. Niži pH može inhibirati rad pektolitičkih enzima i uvjetovati manje oslobađanje metanola (Nikićević i Tešević, 2005), što je slučaj i kod 'Kraljevine' i 'Ranfola'.

Kao najzastupljeniji predstavnik aldehida, navodi se acetaldehid. U usporedbi sa ostalim predstavnicima skupine, nalazi se u daleko najvećim koncentracijama. Tsakiris i sur. (2013) iznose koncentracije acetaldehida za destilate od vina i vinjake u rasponu od 200 do 250 mg/L a.a.. No, Léauté (1990) iznosi niže rezultate koncentracije acetaldehida koje se kreću od 103,25 do 201,5 mg/L a.a.. U provedenom istraživanju, dobivene koncentracije acetaldehida su također niže od literaturnih navoda. 'Kraljevina' sadrži koncentraciju od 146,6 mg/L a.a., dok koncentracija acetaldehida u 'Ranfolu' iznosi 170,55 mg/L a.a.. U navedenim nižim koncentracijama acetaldehid doprinosi aromi. Dobiveni rezultati su posljedica prerade i fermentacije grožđa bez dodatka SO_2 i brze destilacije odmah po završetku alkoholne fermentacije.

Uz navedene spojeve, plinskom kromatografijom je utvrđena i koncentracija etil laktata. Prema Spaho (2017) u koncentracijama do 220 mg/L a.a. može biti poželjan, jer umanjuje negativne arome određenih drugih hlapivih spojeva. U istraživanju Léauté-a (1990) koncentracije etil laktata ,destilata proizvedenih na *alambic*-u, dostigle su znatno niže od granice nepoželjnih, od 69,25 do 184 mg/L a.a.. Kod 'Kraljevine' analize su pokazale srednju koncentraciju od 180,05 mg/L a.a., ali analize 'Ranfola' u oba ponavljanja su pokazale razmjerno visoke koncentracije, čija srednja vrijednost iznosi od 291,80 mg/L a.a., što je iznad praga poželjne koncentracije i potencijalno može predstavljati problem u čistoći arome. S obzirom da su navedene sorte uzgajane, prerađene i destilirane u potpuno jednakim uvjetima, razvoj veće koncentracije etil laktata mogu biti uzrokovane radom mliječnih bakterija.

Tablica 4.5. Koncentracije spojeva srednjih tokova utvrđene plinskom kromatografijom (mg/L a.a.)

Naziv spoja	'Kraljevina'	'Ranfol'
Acetaldehid	146,60 ± 4,66 a	170,55 ± 7,14 a
Metanol	378,87 ± 35,11 b	518,25 ± 14,21 a
n-propanol	13,35 ± 0,48 a	9,37 ± 2,36 a
izobutanol	21,36 ± 3,06 a	13,65 ± 2,89 a
3-metil-1-butanol + 2-metil-1-butanol	295,40 ± 15,41 a	240,24 ± 25,6 a
Ukupno viši alkoholi	330,11	263,26
Etil-laktat	180,05 ± 10,8 b	291,80 ± 4,94 a
Dietil sukcinat	0,75 ± 0,21 a	1,17 ± 0,88 a

*Prikazane vrijednosti sa različitim slovima u istom retku značajno se međusobno razlikuju prema Tukey-evom testu ($p<0.05$).

5. Zaključak

U provedenom istraživanju prikladnosti sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol' za proizvodnju vinskih destilata, a kasnije i vinjaka, odgovarajuće fizikalno-kemijskih analize pokazale su pozitivne rezultate. Kao osnovna činjenica su sortne karakteristike. Navedene dvije sorte imaju sve potrebne karakteristike za dobar temelj budućih vinskih destilata. Nakon sortnih karakteristika, važan je ozbiljan i kvalitetan pristup u berbi, a zatim i u vinifikaciji. Ubrano grožđe je brzo transportirano u podrum na primarnu preradu, čime se smanjio doticaj sa zrakom te se sačuvalo zdravlje i visoka kvaliteta osnovne sirovine. Također, kratak je bio period čuvanja vina po završetku fermentacije i prije početka destilacije, što je isto tako očuvalo kvalitetu baznog vina. Tijekom čitavog procesa proizvodnje vanjski utjecaj na sirovinu i krajnji proizvod je sveden na minimum. Fizikalno-kemijski parametri dobivenog sirovog destilata su vrlo obećavajući. Vrlo je bitan izostanak visokih koncentracija metanola i acetaldehida kod obje sorte, što ukazuje na kvalitetno i zdravo grožđe. Nadalje, niska ukupna kiselost destilata, također pokazuje kvalitetu. Značajni problem je izostanak viših alkohola u destilatima koji su značajni za arome, a posljedica je odvajanja postotka prvog toka u kojem se oni najviše koncentriraju. Kao potencijalni problem se može izdvojiti i nešto niža koncentracija ukupnih hlapivih estera koji su nositelji arome, ali to i ne mora nužno biti loše, jer označava i nižu koncentraciju etil acetata koji šteti aromi. No, s obzirom na eksperimentalne uvjete kako vinifikacije, tako i destilacije, dobiveni rezultati su pokazali potencijal u smjeru proizvodnje vinskih destilata te mogu pomoći pri još boljoj evaluaciji istraživanih i karakterno sličnih sorata za tu namjenu.

6. Popis literature

1. Awad, P., Athès, V., Decloux, M., Ferrari, G.,Snakkers, G., Raguenaud, P., Giampaoli, P. (2017). Evolution of Volatile Compounds during the Distillation of Cognac Spirit. Journal of Agriculture and Food Chemistry

2. Buglass, A.J. (2011). Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; Volume II

3. Christoph, N., Bauer-Christoph, C. (2007). Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation, and Ageing.

4. Dürr, P., Albrecht, W., Gössinger, M., Hagmann, K., Pulver, D., & Scholten, G. (2010). Technologie der Obstbrennerei. Ulmer.

5. Dhiman, A., Attri, S. (2011). Handbook of Enology: Principles, Practices and Recent Innovations. Production of Brandy.

6. Léauté, R. (1990). Distillation in alambic. American Journal of Enology and Viticulture, 41(1), 90-103.

7. Louw, L., Lambrechts, M. (2012). Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation. Woodhead Publishing Limited.

8. Lurton, L., Ferrari, G., Snakkers, G. (2012). Cognac: production and aromatic characteristics. Woodhead Publishing Limited

9. Maletić, E., Karoglan Kontić, J., Pejić, I., Preiner, D., Zdunić, G., Bubola, M., Stupić, D, Andabaka, Ž., Marković, Z., Šimon, S., Žulj Mihaljević, M., Ilijaš, I., Marković, D. (2015): Zelena knjiga: Hrvatske izvorne sorte vinove loze. Državni zavod za zaštitu prirode. Zagreb

10. Mirošević, N., Karoglan Kontić, J. (2008). Vinogradarstvo. Globus

11. Nikićević, N., Tešević, V. (2005). Possibilities for methanol content reduction in plum brandy. Journal of Agricultural Sciences, 50(1), 49-60.

12. Narodne Novine br. 61/2009. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima. Zagreb: Narodne novine d.d.

13. Puhelek, I. (2016). Sastav aromatskih spojeva, aminokiselina i organskih kiselina u vinima klonskih kandidata kultivara Kraljevina. Doktorski rad. Preuzeto s https://repozitorij.agr.unizg.hr/

14. Puhelek, I., Jagatić Korenika, A., Mihaljević Žulj, M., Jeromel, A. (2012). Senzorna svojstva vina proizvedena od klonskih kandidata kultivara Kraljevina (Vitis Vinifera L.). Glasnik zaštite bilja 5 , 100-108.

15. Spaho, N. (2017). Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. Preuzeto s http://dx.doi.org/10.5772/66774

16. Tsakiris, A., Kallithraka, S., Kourkoutas, Y. (2014). Grape brandy production, composition and sensory evaluation. Journal of the Science of Food and Agriculture, 94(3), 404-414.

17. Tupajić, P. (2015). Osnove tehnologije rakija od grožđa i vinjaka. Nastavni materijali

18. Turković, Z., Miklaužić, Lj. (1958). Prilog ampelografskim istraživanjima Sorta Ranfol bijeli. Agronomski glasnik, 8 (5-6), 77-86. Preuzeto s https://hrcak.srce.hr/175526

19. .http://catalogapp.lallemandwine.com/uploads/yeasts/docs/04599d6557f3ae3d1a0a52a4b2988eb9d71783da.pdf

20. http://vinopedia.hr/wiki/index.php?title=ranfol

21. http://www.cognac.fr/cognac/_fr/2_cognac/index.aspx

22. http://www.madehow.com/Volume-6/Cognac.html

23. http://www.madehow.com/Volume-7/Brandy.html

24. http://www.nextstopcognac.com/en/learn-more/30-engelsk/learn-more/132-grapes-for-cognac

25. http://www.pavin.hr/proizvod/fermaid-e/

26. http://www.vindefrance-cepages.org/en/

27. http://www.vinogradarstvo.com/

28. https://blog.cognac-expert.com/different-cognac-grapes-ugni-blanc-folle-blanche-colombard/

29. https://www.wine-searcher.com/