# Karakteristike vinskih destilata od autohtonih sorata vinove loze regije Bregovita Hrvatska

**Tripalo, Lea**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:204:568444

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Agriculture

# KARAKTERISTIKE VINSKIH DESTILATA OD AUTOHTONIH SORATA VINOVE LOZE REGIJE BREGOVITA HRVATSKA

DIPLOMSKI RAD

Lea Tripalo

Zagreb, ožujak, 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Agriculture

Diplomski studij:

Vinogradarstvo i vinarstvo

# KARAKTERISTIKE VINSKIH DESTILATA OD AUTOHTONIH SORATA VINOVE LOZE REGIJE BREGOVITA HRVATSKA

DIPLOMSKI RAD

Lea Tripalo

Mentor:

doc. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj

Zagreb, ožujak, 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture

# IZJAVA STUDENTA

## O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Lea Tripalo**, JMBAG 0178112258, rođen/a 15.08.1997. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

**KARAKTERISTIKE VINSKIH DESTILATA OD AUTOHTONIH SORATA VINOVE LOZE REGIJE BREGOVITA HRVATSKA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/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 upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

_____
*Potpis studenta / studentice*

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture

# IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Lea Tripalo**, JMBAG 0178112258, naslova

**KARAKTERISTIKE VINSKIH DESTILATA OD AUTOHTONIH SORATA VINOVE LOZE REGIJE BREGOVITA HRVATSKA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

| Povjerenstvo: | | | potpisi: |
|---|---|---|---|
| 1. | Titula. Ime Prezime | mentor | _____ |
| 2. | Titula. Ime Prezime | član | _____ |
| 3. | Titula. Ime Prezime | član | _____ |

# Zahvala

Ovime zahvaljujem doc. dr. sc. Marinu Mihaljeviću Žulju na mentorstvu, pomoći, podršci, strpljivosti te vremenu kojeg mi je dao prilikom obavljanja pokusa. Zahvaljujem se na mnogobrojnim savjetima i znanju koje je podijelio sa mnom.

Zahvaljujem se dr.sc. Antoniji Tomić na pomoći i društvu prilikom obavljanja pokusa u laboratoriju.

Zahvaljujem se mojoj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene tokom mog diplomskog studija te mi bili podrška i cijelo vrijeme me bodrili.

# Sadržaj


**1. Uvod** ... 9

**1.1. Cilj rada** ... 9

**2. Sorte u proizvodnji vinjaka** ... 11

**3. Tehnologija proizvodnje vinjaka** ... 13

**3.1. Berba i prerada grožđa** ... 13

**3.2. Destilacija** ... 14

**3.3. Dozrijevanje vinjaka** ... 19

**4. Kemijski sastav jakih alkoholnih pića** ... 21

**5. Materijali i metode** ... 25

**5.1. Sorte** ... 25

**5.1.1. 'Kraljevina'** ... 26

**5.1.2. 'Moslavac'** ... 27

**5.1.3. 'Belina starohrvatska'** ... 28

**5.1.4. 'Belina svetokriška'** ... 29

**5.2. Berba i fermentacija** ... 30

**5.3. Destilacija** ... 32

**5.4. Osnovna kemijska analiza destilata** ... 34

**5.4.1. Analiza alkoholne jakosti destilata** ... 34

**5.4.2. Analiza ukupne kiselosti destilata** ... 35

**5.4.3. Analiza estera** ... 37

**6. Rezultati i rasprava** ... 39

**6.1. Kemijska analiza mošta i vina** ... 39

**6.2. Kemijska analiza srednjeg toka destilata** ... 42

**6.3. Određivanje hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom** ... 43

**8. Literatura** ... 48

# Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Lea Tripalo**, naslova

**KARAKTERISTIKE VINSKIH DESTILATA OD AUTOHTONIH SORATA VINOVE LOZE REGIJE BREGOVITA HRVATSKA**

Sjeverozapadna Hrvatska od davnina je bila vezana uz vinovu lozu kao jednu od najvažnijih poljoprivrednih kultura. Iz tog područja potječu sorte 'Kraljevina', 'Moslavac', 'Belina starohrvatska' i 'Belina svetokriška' koje imaju potencijal za proizvodnju rakije od vina i vinjaka. Proizvodnja vinskih destilata uključuje destilaciju, odnosno, fizikalno-kemijski postupak odjeljivanja hlapljivih sastojaka iz tekućih smjesa.

Cilj ovog rada je utvrditi osnovne fizikalno kemijske parametre i pojedine hlapljive spojeve srednjeg toka destilata dobivenog dvostrukom destilacijom vina sorti 'Kraljevina', 'Moslavac', 'Belina starohrvatska' i 'Belina svetokriška' te na temelju toga procijeniti prikladnosti ovih sorata za proizvodnju vinjaka u uvjetima SZ Hrvatske.

Vino je destilirano pomoću jednostavnog bakrenog destilacijskog uređaja tipa „alambic“, kapaciteta 5 L postupkom dvokratne destilacije. Analiza kemijskog sastava vina provedena je metodama propisanim Pravilnikom o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (N.N. 106/2004), a analiza vinskih destilata prema Pravilniku o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (N.N. 138/2005).

Nakon provedene evaluacije zaključak je kako su autohtone sorte regije Bregovita Hrvatska sadrže potrebne karakteristike te su prikladne za proizvodnju vinjaka u uvjetima SZ Hrvatske.

**Ključne riječi:** vinski destilat, autohtone sorte, destilacija, fizikalno-kemijski parametri.

# Summary

Of the master's thesis – student **Lea Tripalo,** entitled

**CHARACTERISTICS OF WINE DISTILLATES FROM NATIVE GRAPE VARIETIES OF THE CROATIAN UPLANDS WINE REGION (BREGOVITA HRVATSKA)**

Northwestern Croatia has long been associated with wine grapevines as one of the most important agricultural crops. The grape varieties 'Kraljevina', 'Moslavac', 'Belina starohrvatska' and 'Belina svetokriška' originating from this area have the potential for the production of spirits from wine and brandy. The production of wine distillates involves distillation, that is, the physico-chemical process of separating volatile components from liquid mixtures.

The aim of this paper is to determine the basic physico-chemical parameters and individual midstream volatile compounds obtained by double distillation of wine from grape varieties 'Kraljevina', 'Moslavac', 'Belina starohrvatska' and 'Belina svetokriška' and based on that, assess the suitability of these grape varieties for brandy production in Croatian NW conditions.

The wine was distilled by double distillation in a simple 5 L copper "alembic" still. The analysis of the wine's chemical compounds was carried out using the methods prescribed by the Regulations for physico-chemical methods of must, wine, other grape and wine product and fruit wine analysis (N.N. 106/2004), and the analysis of wine distillates followed the Regulations for methods of spirits analysis (N.N. 138/2005).

After the evaluation, the conclusion is that the native grape varieties of the Croatian Uplands Wine Region (Bregovita Hrvatska) contain the necessary characteristics and are suitable for brandy production in the conditions of NW Croatia.

Key words: wine distillate, native grape varieties, distillation, physico-chemical parameters.

# 1. Uvod

## 1.1. Cilj rada

Glavni korak prilikom proizvodnje vinskih destilata jest destilacija koju definiramo kao fizikalno-kemijski postupak odjeljivanja hlapljivih sastojaka iz tekućih smjesa. Destilacija se temelji se na zagrijavanju tekućine do vrelišta pri čemu se para hlapljivih sastojaka odvodi, kondenzira i prikuplja kao destilat. Destilacijom se hlapljivi sastojci tekuće smjese mogu odjeljivati ako imaju različita vrelišta, tj. na istoj temperaturi moraju imati različit tlak para. Vino se destilira pomoću jednostavnog destilacijskog uređaja zvanog *alambic* ili složenim destilacijskim uređajem s kolonama.

Prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009) jako alkoholno piće je vrsta alkoholnog pića namijenjenih za ljudsku potrošnju koje mora sadržavati min. 15% vol. alkohola te ima posebna senzorna svojstva. Rakija od vina predstavlja jako alkoholno piće proizvedeno isključivo iz vinskog destilata dobiven destilacijom vina ili vina pojačanog za destilaciju na manje od 86% vol. alkohola ili redestilacijom vinskog destilata na manje od 86% vol alkohola. Naziv 'vinjak' mogu nositi samo rakije od vina koja su dozrijevala najmanje jednu godinu u hrastovim spremnicima ili šest mjeseci u hrastovim bačvama zapremine manje od 1000L koje je određeno prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (2009.). Vinski destilat je alkoholna tekućina dobivena destilacijom vina koja još uvijek zadržava miris i okus korištenog vina te predstavlja sirovinu u proizvodnji rakija od vina, vinjaka i *brandya*, a može se koristiti i u proizvodnji drugih jakih alkoholnih pića sukladno Uredbi EZ br. 110/2008 i Pravilniku o jakim alkoholnim pićima NN 61/2009. Za proizvodnju kvalitetnog vinskog destilata potrebno je imati kvalitetnu sirovinu, tj. zrelo i potpuno zdravo grožđe od kojeg će se proizvesti vino priznatih sorata.

Proizvodnja rakija drevni je postupak te postoji mnogo priča o njegovom nastanku, stoga je vrlo vjerojatno da njegovo porijeklo nikada neće biti poznato. Kinezi, Indijci, Egipćani, Grci te Rimljani prvi počinju koristiti destilaciju u medicinske svrhe te u izradi parfema. Početak proizvodnje rakija u Europi zabilježen je tijekom 16.stoljeća kada u Francuskoj nastaju poznati *cognac* i *armagnac*, u Škotskoj *whiskey* te u Nizozemskoj *gin*. Španjolski liječnik i alkemičar Arnaldo de Vilanova (1240.-1311.) smatrao je alkohol lijekom i sredstvom koje produljuje život. Prvi je destilirao vino stoga destilat nazivaju *'Eau-de-vie'* što znači *'Voda života'* (Dhiman i Attri, 2011). Objavio je prvu knjigu o destilaciji pod nazivom *Liber Aqua Vitae*.

Vodeću proizvodnju vinjaka već od samih početaka preuzela je Francuska sa svojim proizvodima *cognac* i *armagnac*. Najcjenjenija i najpoznatija rakija je *cognac* te se proizvodi samo u regiji koja je smještena na zapadnoj obali Srednjeg Atlantika, točnije u regiji Charente. Pomoću jednostavnog destilacijskog uređaja, *'alambic Charentais'*, dobiva se najpoznatiji vinjak. *Cognac* se proizvodi od sorata vinove loze 'Ugni blanc' i 'Folle Blanche'. Svaki Cognac

mora zadovoljavati strogi zakon kontrole podrijetla (appellation d'origine contrôlée) koji uključuje točno određeno područje uzgoja vinove loze, tehnologiju proizvodnje te sorte. Najstarija vrsta rakije u Francuskoj smatra se *armagnac*, a proizvodi se na ograničenom području na jugozapadu Francuske u središtu drevne provincije Gascony. Primarne sorte grožđa korištene za njegovu proizvodnju su 'Bacco blanc', 'Ugni Blanc', 'Folle Blanche' i druge (Dhiman i Attri, 2011).

Čimbenici kakvoće voćnih rakije su prije svega, kvalitetna i zdrava sirovina, berba u punoj zrelosti, skladan odnos arome, šećera i kiseline te tehnološki postupak proizvodnje. Sorte za proizvodnju vinjaka moraju zadovoljavati tehnološke uvjete kao što su: visok sadržaj kiselina, nizak pH, niski sadržaj šećera te aromatski neutralne sorte vinove loze. Bijele sorte imaju prednost ispred crnih sorata jer crne sorte imaju veću tendenciju stvaranja viših alkohola tijekom fermentacije te pridonose grubosti okusa (Guymon, 1974). Tehnološka zrelost grožđa određuje se mjerenjem sadržaja šećera, ukupnih kiselina i pH. Optimalan sadržaj šećera trebao bi biti od 50-80$^{o}$Oe što upućuje na niske koncentracije alkohola od 8-11% vol. Ukupna kiselost koje grožđe nakuplja trebala bi biti između 7 i 11 g/L, a optimalan pH od 2.8-3. Vrijednost pH izrazito je bitna za mikrobiološku stabilnost i sprječavanje nepoželjnih hlapljivih spojeva, poput metanola, jer se u proizvodnji rakija ne koristi sumporni dioksid. Zajedno sa šećerima, organske kiseline predstavljaju osnovnu komponentu okusa voća te se njezine koncentracije smanjuju do tehnološke zrelosti. Također, poželjna karakteristika sorata je viši prinos (>13t/ha).

U Hrvatskoj, proizvodnja vinjaka ima dugu tradiciju. Međutim, hrvatski vinjaci teško se probijaju na svjetsko tržište zbog velike konkurencije najpoznatijeg francuskog *cognaca*. Autohtone hrvatske sorte ima veliki potencijal za proizvodnju kvalitetnog vinjaka zbog dobrih karakteristika te je potrebno više ulaganja i truda u njegovu proizvodnju što uključuje analiziranje i opisivanje autohtonih sorata pogodnih za proizvodnju vinjaka.

Cilj ovog rada je utvrditi osnovne fizikalno kemijske parametre i pojedine hlapljive spojeve srednjeg toka destilata dobivenog dvostrukom destilacijom vina sorti 'Kraljevina', 'Moslavac', 'Belina starohrvatska' i 'Belina svetokriška', te na temelju toga procijeniti prikladnosti ovih sorata za proizvodnju vinjaka u uvjetima SZ Hrvatske.

# 2. Sorte u proizvodnji vinjaka

U proizvodnji *cognac-a* koriste se tri najvažnije sorte bijelog grožđa od kojeg se proizvodi osnovno vino, a to su 'Trebbiano Toscano', poznatiji kao 'Ugni Blanc' u Francuskoj, 'Folle Blanche' i 'Colombard'. *Cognac* je najpoznatiji vinjak u svijetu te je potrebno proučiti njegove karakteristike i parametre kako bi bilo moguće lakše usporediti s dobivenim rezultatima provedenog istraživanja na autohtonim sortama koje imaju potencijal za proizvodnju vinjaka.

Ugni Blanc najvažnija je sorta za proizvodnju *cognac-a* i *armagnac-a* koja zauzima 80 000 ha vinograda u istoimenoj regiji Cognac te na nju otpada 95% proizvodnje. Postoji mogućnost korištenja do 10% drugih sorata što uključuje vrlo rijetke sorte poput Folignan, Jurançon blanc, Meslier St-François, Montils ili Semillon (Mytnikova, 2017). Sorta je vrlo bujnog rasta i visoke rodnosti do 20t/ha. Obiluje visokim sadržajem kiselina (8-11g/L) i niskim sadržajem šećera što rezultira vinom s niskim udjelom alkohola (8 do 9 % vol.). Vrlo visoka kiselost ključna je prednost koja osigurava dobar prirodni potencijal starenja. Neutralne arome i dobro uravnotežen profil Ugni Blanca čini ga idealnom sortom grožđa za visokokvalitetna alkoholna pića. Zbog svoje relativne otpornosti na bolesti, poput pepelnice i *Botrytis cinerea* pronalazi široku proizvodnju u Francuskoj.



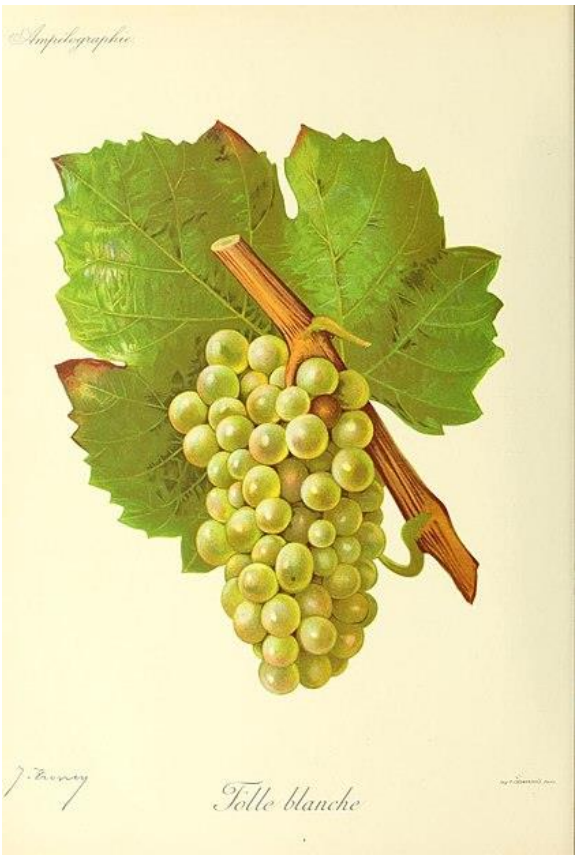
Slika 2.1. Grozd sorte Trebbiano Toscano/Ugni Blanc
Izvor: https://sh.wikipedia.org/wiki/Trebbiano

Za proizvodnju vinjaka i vinskih destilata u širokoj upotrebi je sorta Colombard. Stara francuska autohtona sorta zauzima 7 500 ha u regiji Charentes. Zbog svoje neutralnosti, što je i čini pogodnom za proizvodnju vinjaka, u zadnje vrijeme koristi se za proizvodnju laganih, osvježavajući bijelih vina kako u Francuskoj, tako i u svjetskim regijama Kalifornije i Južne Afrike. Sorta postiže visoke prinose od 10-15 t/ha te je srednje bujnosti. Grožđe nakuplja visoke koncentracije kiselina (6-10g/L), ali zbog visokog sadržaja šećera daje alkoholična vina od 14-20% vol. što nije poželjna karakteristika u proizvodnji vinjaka. Glavni razlog njenog malog uzgoja je njezina osjetljivost na pepelnicu i sivu plijesan u fazi pune zrelosti, također, ima problem u kompatibilnosti s podlogama.

Treća francuska sorta pogodna za proizvodnju vinjaka je Folle Blance. Do pojave filoksere, kraj 19.st. zauzimala je najveće površine u regiji Charentes. Prema vremenu dozrijevanja spada u II. epohu – srednje kasne sorte. Karakterizira ju velika bujnost i rodnost do 20 t/ha, dok je grozd zbijen i srednje velik. Grozd je zbijeni što dovodi do osjetljivosti na gljivične bolesti u vlažnim vremenskim uvjetima. Sadržaj šećera kreće se od 12-15% te daje osnovno vino s niskim udjelom alkohola što je bitna karakteristika za proizvodnju vinjaka. Osjetljivost na sivu plijesan i loša kompatibilnost s podlogama dovelo je ovu sortu do manje upotrebe te njezino mjesto preuzima Ugni Blanc.



Slika 2.2 Grozd sorte 'Colombard'
Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Colombard




Slika 2.3 Grozd sorte 'Folle Blanche'
Izvor: https://fr.wikipedia.org/wiki/Folleblanche

# 3. Tehnologija proizvodnje vinjaka

Osnovni koraci u proizvodnji vina za vinjak su: berba i prerada voća, korekcija pH, inokulacija kvascima, alkoholna fermentacija, destilacija, dozrijevanje te formiranje vinjaka.

## 3.1. Berba i prerada grožđa

Berba potpuno zdravog grožđa obavlja se u fazi tehnološke zrelosti. Potrebno je osigurati brze postupke i odgovarajuće tehnološke uvjete poput tehnološke opreme i temperaturnih uvjeta s ciljem sprječavanja ili usporavanja procesa razgradnje sastojaka grožđa u kojima dolazi do ekstrakcije halapljivih spojeva koji štete kvaliteti budućeg vinjaka, kao što su metanol i octena kiselina. Za proizvodnju *cognac-a* berba je uglavnom mehanizirana što olakšava i osigurava transport cjelovitih očuvanih bobica do vinarije, iako mnoge vinarije i dalje koriste ručnu berbu (Cantagrel i Galy, 2003).

Prešanje se provodi po završetku berbe u pneumatskim ili mehaničkim prešama koje manje oštećuju kožicu ploda. Potrebno je što prije prešati grožđe jer ukoliko alkoholna fermentacija započne mogu se pojaviti neugodni mirisi na plijesni ili zaštitna sredstva te organoleptički nisu poželjna. Grožđe se izravno preša pri umjerenim tlakovima kako ne bi došlo do ekstrakcije fenola (Buglass, 2011). Upotreba centrifugalnih pumpi zabranjena je kao i preše s kontinuiranim radom i Arhimedovim vijcima (Lurton i sur., 2012). Jako prešanje masulja može dovesti do gubitka arome te stvaranje neugodnih mirisa stoga se preporuča blago prešanje. Mošt se potom prebacuje u bačve za fermentaciju te se hladi na 15$^{o}$C ili se primjenjuje centrifuga. Mutni moštovi nisu poželjni jer izazivaju burnu fermentaciju te može doći do gubitka hlapljivih sastojaka arome i povećane koncentracije viših alkohola u destilatu.

Ubrano grožđe fermentira se kako bi se proizvelo bazno vino za vinjak. Tijekom alkoholne fermentacije vino od rakije zaštićeno je od oksidacije ugljičnim dioksidom koji se tijekom fermentacije oslobađa iz kvasaca (Louw, 2012). Sumporni dioksid tradicionalno se koristi kao konzervans protiv oksidacija u proizvodnji vina, ali nije dopuštena u proizvodnji vinjaka zbog stvaranje veće količine acetaldehida, sporog dozrijevanja destilata te oštrog mirisa. Također, postoji opasnost od kombinacije acetadehida i $SO_2$ u snažnu kiselinu sulfonat koja može korodirati bakrene površine destilacijskog uređaja (Dhiman i Attri, 2011).

Alkoholna fermentacija je biokemijski proces anaerobne razgradnje šećera u alkohol i ugljikov dioksid, CO2, koje provode kvasci. Preporuča se upotreba nekoliko različitih sojeva kvasaca radi povećanja raznolikosti aromatskih spojeva (Lurton i sur., 2012). Sojevi kvasaca prisutni u moštu i tijekom fermentacije koji su rjeđe prisutni na kožici i ne koriste se često za pokretanje fermentacije su kvasci poput *Saccharomyces uvarum*, *S. rasie*, *S. capensis*, *S. globosus*, *S. chevalieri* te *Saccharomycodes ludwigii*, dok je najdominantniji kvasac *S. cerevisiae*. Imobilizirane stanice kvasaca također su korištene za proizvodnju osnovnog vina

zbog njihove veće produktivnosti i smanjenih troškova konačnog proizvoda (Tsakiris i sur., 2013.). Mnogi čimbenici utječu na protjecanje fermentacije, a neki od njih su kemijski sastav mošta ili masulja, vitamini, koncentracija šećera, minerali, aminokiseline i dr.

Fermentacija mošta provodi se u betonskim tankovima na visokoj temperaturi od 25°C i traje oko 3-4 tjedna te se dobije kiselo i zamućeno vino što je posljedica visoke koncentracije jabučne kiseline te niskog sadržaja alkohola od 9%vol. (Dhiman i Attri, 2011).

Provođenjem malolaktične fermentacije koja se odvija nakon alkoholne fermentacije smatra se nepoželjnom u ranoj fazi zbog razvoja mliječno-kiselih bakterija koji mogu uzrokovati kvarenje vina. Prisutnost *Lactobacillus* spp. dovodi do smanjenja kvalitete osnovnog vina i destilata, a suprotno tome, *Oenococcus oeni* ima povoljniji utjecaj na bazno vino i okus destilata (Tsakiris i sur., 2013).

Tijekom razdoblja između fermentacije i destilacije, koja može trajati do 5 mjeseci, odvija se nekoliko kemijskih reakcija, a sastav vina se mijenja. Tijekom tog razdoblja dolazi do smanjenja sadržaja estera koji posjeduju aromatična svojstva koja najviše pridonose aromi destilata, kao što su izoamil, heksil acetat, feniletil acetat, etil kaproat, etil kaprilat itd. Kako bi se što više smanjio i eliminirao rizik kvarenja vina, kao krajnji rok za destilaciju vina u proizvodnji *cognac-a* definiran je datum 31. ožujak godine koja slijedi nakon berbe (Lurton i sur., 2012).

## 3.2. Destilacija

Destilacija je fizikalna metoda odjeljivanja hlapljivih sastojaka iz tekuće smjese. Temelji se na zagrijavanju tekućine do vrelišta. Para hlapljivih sastojaka se odvodi, kondenzira i prikuplja kao destilat. Hlapljivi sastojci tekuće smjese mogu se destilacijom odjeljivati ako imaju različita vrelišta odnosno ako na istoj temperaturi imaju različit tlak para.

Za proizvodnju vinjaka može se koristiti dvokratna destilacija ili jednokratna. Dvokratna destilacija proces je koji se sastoji od dvije uzastopne destilacije te se provodi na jednostavnim destilacijskim uređajima. U prvoj destilaciji dobije se alkoholno prevrela sirovina niske alkoholne jakosti koja nije dovoljna za formiranje vinjaka (sirovi destilat), dok se u drugoj destilaciji dobije destilat visoke alkoholne jakosti (Lurton i sur., 2012). Drugi način proizvodnje na složenom destilacijskom uređaju, jednom destilacijom, dobije se destilat visoke alkoholne jakosti na uređaju s kolonama.

Destilacijski uređaj koji se koristi u proizvodnji vinjaka naziva se *alambic* te je izrađen od bakra i bronce. Proces destilacije uključuje diskontinuiranu ili dvostruku destilaciju, poznatu kao „à repasse“ (Lurton i sur.; 2012). Kapacitet, način zagrijavanja, materijal i oblik određeni su zakonom još 1936. godine te čine primarne faktore za kvalitetu destilata. Neki dijelovi mogu utjecati na kvalitetu vinjaka te mogu biti izrađeni od nehrđajućeg čelika poput ventila,

kondenzatora te druge opreme. Bez obzira na to, bakar se smatra najučinkovitijim materijalom za izgradnju *alambic-a* te ima mnoge prednosti poput otpornosti na koroziju, dobar vodič topline, katalizator mnogih kemijskih reakcija koje protječu tijekom destilacije, reaktivan s komponentama vina poput spojeva sa sumporom i masnim kiselinama (Guymon, 1974).



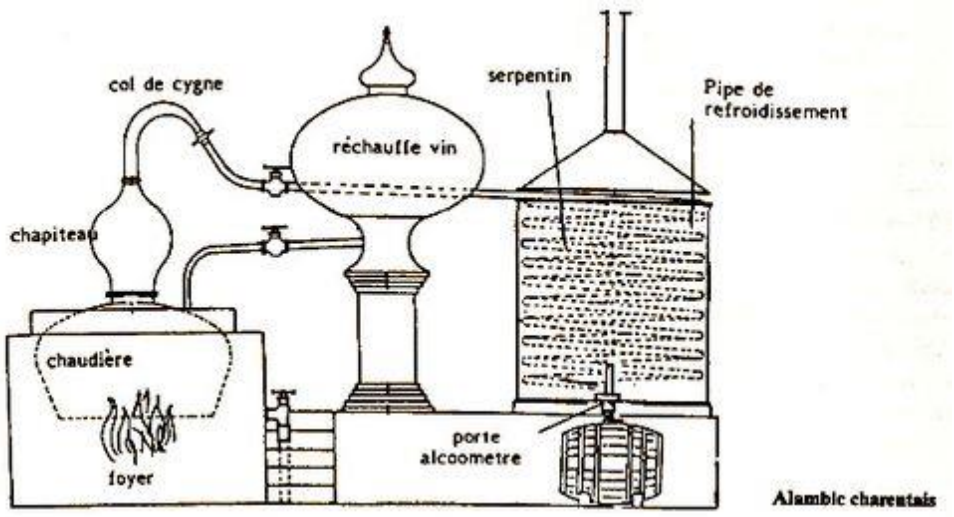

Slika 3.1. Uređaji za destilaciju koji se koristi za proizvodnju voćnih alkoholnih pića:
(A) Charentais alembic (francuski stil); (B) Uređaj s kolonama (njemački stil)
Izvor:https://www.researchgate.net/figure/Typical-distillation-equipment-used-for-the-production-of-fruit-spirits-A-copper_fig1_309740735

Tipični *alambic* uređaj koji se koristi u proizvodnji vinjaka sastoji se od nekoliko različitih dijelova:

1) Bakreni kotao (*chaudiere*) glavni je dio *alambica*. Izrađen je da izdrži kontinuirani izravni plamen visoke temperature približno 815$^{o}$C. Unutrašnjost kotla je dobro polirana te ima glatku površinu što omogućava lakše čišćenje. Oprema kotla uključuje cijev za punjenje kotla, otvor za odzračivanje i bočno staklo te prskalica za čišćenje kotla i ventil za pražnjenje kotla.
2) Kapa (*chapiteau, chapeau*) zauzima oko 10% do 12% kapaciteta kotla ovisno o specifikacijama koje zahtijeva destiler te se nalazi neposredno iznad kotla. Oblik i volumen kape određuje odabir koncentracije i razdvajanje različitih hlapljivih komponenata. Proces selekcije hlapljivih spojeva se događa kad se oni kondenziraju u kapi te se vraćaju natrag u kotao. Tu se događa tzv. deflegmacija, a ovaj fenomen naziva se refluks.
3) Labuđi vrat (*col de eygne*) je cijev savijena poput labuđeg vrata koja povezuje kapu s kondenzatorom te usmjerava alkoholno vodenu paru u spiralnu cijev kondenzatora. Za proces vraćanja, refluks, njegov oblik i visina izuzetno su važni.

4) Predgrijač (*chaufee-vin*) je isplativ dio *alambic-a* te se nalazi oko labuđeg vrata, tj. labudov vrat prolazi kroz njega. Predgrijač se puni za sljedeću seriju destilacije tijekom prvih sati destilacije. Vino se prethodno zagrijava za sljedeću destilaciju usmjeravanjem vrućih para trenutne destilacije iz kotla preko labuđeg vrata pa sve do kondenzatora. Kada se postigne odgovarajuća temperatura u predgrijaču, odvodna cijev se otvara kako bi se izbjeglo pregrijavanje vina.
5) Zavojnica (*serpentin*) je zadnji dio *alambic* uređaja. Cijev zavojnice također je izrađena od bakra. Bakar reagira s komponentama destilata (npr. sumpor i masne kiseline) da bi se tijekom procesa kondenzacije stvorili netopljivi spojevi. Kada ti spojevi dođu do otvora hidrometra, filtracijom se uklanjaju iz destilata. Zavojnica obavlja dvije funkcije: kondenzira alkoholno vodene pare te hladi destilat na odgovarajuću temperaturu za filtriranje. Na početku zavojnica ima veći promjer radi olakšavanja kondenzacije, zatim promjer zavojnice postaje manji dok ne dospije do otvora hidrometra.
6) Kondenzator (*condenseur*) je cilindrični spremnik. Izrađen je od bakra ili nehrđajućeg čelika koji sadrži bakrenu spiralnu cijev. Kapaciteta je oko 5000 litara. Tijekom destilacije ispunjen hladnom protočnom vodom. Hladna voda ulazi u kondenzator na dnu, dok topla voda zagrijana tijekom kondenzacije izlazi na vrh kondenzatora pomoćno odvodne cijevi.
7) Hidrometar (*porte-alkoometar*) je izrađen od bakra u svrhu filtriranja destilata, praćenja temperatura i sadržaj alkohola budućeg vinjaka te predstavlja pristupnu točka za destilatora kako bi pratio napredak destilacije.
8) Tank za prvi tok (*cuvon de tetes*) predstavlja mali spremnik od nehrđajućeg čelika kapaciteta oko 55 litara te se koristi za prikupljanje prvog dijela destilat, tzv. „glave“ destilata.
9) Grijač (*bruleur*) nalazi se ispod kotla te je opremljen lampom i pouzdanim sigurnosnim sustavom. Korištena goriva su propan, butan i prirodni plin. Plinska ploča nalazi se na prednjoj strani alambica za kontrolu plina. Temperatura ispod kotla doseže 760$^{o}$ do 870$^{o}$C. Visoka temperatura neophodna je za zagrijavanje i hlađenje vina radi stvaranja aroma u procesu destilacije (Dhiman i Attri, 2011).

Zbog karakterističnog oblika nalika na tikvicu, alambic destilacijski uređaj pokazao se kao jedan od najboljih prilikom selekcije te koncentriranja hlapljivih spojeva tijekom procesa destilacije (Buglass, 2011).




Slika 3.2. Dijelovi *alambic charentais*
Izvor: http://www.alambic-city.com/article-la-distillation-charentaise-88797905.html

*Coupe* ili frakcioniranje postupak je dijeljenja destilata koji se provodi u proizvodnji vinjaka s obzirom na koncentraciju alkohola te sadržaja hlapljivih spojeva na 'heart' (srce) što predstavlja temelj, tj. bazu za vinjak te dijelove za redestilaciju, tj. 'heads', 'seconds' (prvi dio destilata) i 'tails' (zadnji dio destilata). Destileri moraju sami procijeniti kada je pravo vrijeme za odvajanje ovisno o kvaliteti vina i kvalitativnim ciljevima. Kod redestilacije destileri imaju opciju tzv. recikliranja određenih dijelova iz prve destilacije. Mogu ih redestilirati ili u vinu ili zajedno s prvim destilatom, što ovisi o željenim rezultatima proizvođača (Lurton i sur., 2012).

Vino i brouillis, odnosno srce destilata koji se karakterizira kao najbolji dio te predstavlja srednji tok intenzivno se zagrijavaju tijekom destilacije u *alambic-u*. U prvoj destilaciji dobiju se tri frakcije:

1) Frakcija- 'heads' –prvi tok
2) Frakcija- 'heart' – *brouilius* (srednji tok)
3) Frakcija- 'tails' –patoka

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

1) Frakcija- 'heads'- prvi tok
2) Frakcija- 'the heart 1'
3) Frakcija- 'the heart 2'- secondes
4) Frakcija- 'tails'- zadnji tok, tj. patoka

Prvi tok destilacije odvaja se jer u visokim koncentracijama sadrži spojeve koje štete kvaliteti destilata poput metanola, etil-acetata, acetaldehida te viših alkohola. U prvom toku nalaze se, također, najviše koncentracije etanola kao i najviše koncentracije mirisnih estera te drugih spojeva važnih za aromu destilata stoga je potrebno pažljivo odrediti količinu koja se odvaja. Količina prvog toka koju je potrebno odvojiti ovisi o kakvoći sirovina za destilaciju, a u

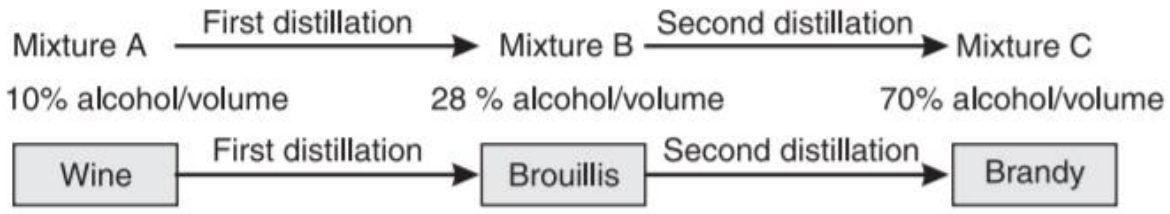
pravilu se odvaja 0,5 do 1,0 % od ukupnog sadržaja sirovine koja se destilira. Odjeljivanje prvog od srednjeg toga provodi se kada je temperatura bakrene cijevi između 74 i 76°C (Spaho, 2017).

Srednji tok destilata najkvalitetniji je dio destilata jer sadrži dovoljnu količinu alkohola i drugih hlapljivih sastojaka koje pridonose kakvoći destilata. Srednji tok destilata dobiven u drugoj destilaciji izravno se koristi za formiranje rakije ili dozrijeva u hrastovoj bačvi.

Zadnji tok destilata sadrži najviše koncentracije hlapljivih kiselina i drugih teže hlapljivih sastojaka kao i visoki udio metanola u odnosu na alkohol. Potrebno je odvojiti određenu količinu zadnjeg toka s obzirom na štetnost prekomjernih količina ovih primjesa na kakvoću rakije. Granicu odjeljivanja srednjeg od zadnjeg toka destilata potrebno je pravilno postaviti što ovisi o kakvoći destilata odnosno sastavu sirovine koja destilira te se na taj rješava 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). Opadanje alkoholne jakosti, miris destilata na izlazu iz kondenzatora te kada temperatura bakrene cijevi dostigne 87 – 88 °C dobri su pokazatelji odvajanja srednjeg i zadnjeg toka. Zadnji tok se može skupljati do temperature od 92 °C do 93 °C , nakon čega je destilacija završena (Spaho, 2017).

Zbrajanjem ukupnih sati, prva destilacija traje otprilike 9 sati, dok je trajanje druge destilacije približno 14 sati što predstavlja cijeli jedan dan za postupak pretvorbe baznog vina i nedozreli destilat (Buglass, 2011).

Slika 3.3.Shematski prikaz dvostruke destilacije




Izvor: Dhiman i Attri, 2011.

## 3.3. Dozrijevanje vinjaka

Sazrijevanje i starenje destilata s 65-70 vol% alkohola provodi se u drvenim, uglavnom hrastovim bačvama. Za ručno izrađene bačve koriste se dvije različite vrste hrasta iz šuma pokrajina *Limousin* ili *Troncais*. Svi hrastovi koji se koriste za drvene bačve su bijeli hrastovi pripadnici podskupine *Leucobalanus* ili *Lepidobalanu*. U Europi koriste se dvije vrste *Quercus rubur* (hrast lužnjak) i *Quercus petraea* (hrast kitnjak) iako drvo hrasta kitnjaka onemogućuje velike izmjene tijekom mnogo godina dozrijevanja između vina, drva i vanjskog okoliša. U Sjevernoj Americi pretežna vrsta je *Quercus alba*.

Dužice ovih bačva pripremljene su iz stabala starih 40-50 godina. Stabla su sječena, a ne piljena, a komadi iz kojih se kasnije proizvode dužice neko vrijeme ostaju izloženi zraku te to čini posebnost ovih bačva. 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. Također se za odležavanje vinjaka koriste drvene bačve koje su prije služile za proizvodnju i odležavanje *sherryja*. U Francuskoj je dopušteno dodavanje hrastovog čipsa ili tekućine dobivene postupkom koji uključuje dodavanje čipsa u bačve radi poboljšanja karakteristika starenja. Ovaj postupak naziva se "*boise*" koji nastaje kuhanjem hrastovog čipsa u vodi, a zatim uklanjanjem čipsa te polagano reduciranje preostale tekućine koja je poprimila tamnosmeđu boju i prepuna je okusa drveta i tanina. Procjenjuje se da oko 80% okusa vinjaka potječe od hrasta bačve koja se koriste za dozrijevanje (Dhiman i Attri, 2011).

Postupak "*boise*" može trajati u vremenu od nekoliko mjeseci pa do nekoliko godina. Mladi destilati stavljaju se u bačve maksimalnog kapaciteta od 225–1000 L, dok se odležani destilati mogu čuvati u bačvama od 5000 L. Tijekom ovog razdoblja dolazi do gubitka 2-3% destilata godišnje zbog isparavanjem alkohola (Tsakiris, 2014.). Tijekom procesa odležavanja, vinjak postiže karakterističan okus koji se razlikuje od svježeg destilata. Na boju, okus i aromu utječe vrsta drveta u kojima su destilati odležani, različiti toplinski tretmani primijenjeni na drvetu bačve, vrijeme korištenja drvene bačve te vrijeme starenja te je dozrijevanje vinjaka utjecajem klimatskih uvjeta apelacije i dugogodišnjeg iskustva proizvođača koji ovakav način koriste već duže vremena. Tijekom starenja, tzv. *'eau de vie*' je izložen umjereno vlažnim uvjetima, nižoj temperaturi i ne ekstremnim promjenama godišnjih doba što osigurava kontroliran i spor proces dozrijevanja (Lurton i sur., 2012). Postiže se kompleksna aroma vinjaka zbog ekstrakcije određenih hlapljivih i nehlapljivih spojeva drveta u destilat. 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). Prisutnost skopoletina (utvrđena tekućom kromatografijom visokih performansi (HPLC)smatra se kao dokaz dozrijevanja destilata u hrastovim bačvama. Hlapljivi spojevi ekstrahirani iz drva poput laktona, furanskih spojeva, derivata vanilina i derivati fenola imaju važna senzorna svojstva. Ti spojevi su u značajnoj korelaciji s mirisnim komponentama kao što su vanilija, dim,

prepršeno i suho voće, koji se nalaze u pozitivnoj korelaciji s ukupnom kvalitetom vinjaka (Tsakiris, 2014.).

Destilati u bačvama zapremine 350 L dozrijevaju unutar apelacije najmanje 30 mjeseci te je zakonom određeno da se period od 30 mjeseci računa od 1. listopada godine kad je grožđe brano (Bouglass, 2011). Nakon toga, destilati se prebacuju u veće spremnike u kojima mogu dozrijevati desetljećima. Proces dozrijevanja destilata podijeljen je u dvije faze. Povećana kiselost, formiranje acetala, ekstrahirani tanini oksidiraju i pojačavaju boju destilata predstavljaju prvu fazu dozrijevanja. Potom se hidrolizira hemiceluloza, lignini i esteri reagiraju s alkoholom što dovodi do voćnih te mirisa na vaniliju (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. Vinjak s 40 vol% alkohola spreman je za tržište. Dodavanjem destilirane ili demineralizirane vode alkoholna jakost spušta se na željenu koncentraciju. Svi proizvođači čuvaju zalihe vinjaka starog godišta te ga koriste za kupažiranje (blending) s trenutnim godištima (Dhiman i Attri, 2011).

Moguće je destilate razrijediti s destiliranom vodom zbog sve veće potrebe za bržim stavljanjem u promet te zbog visoke cijene dugog dozrijevanja. Međutim, razrjeđivanje dovodi do zamućivanja destilata zbog redukcije topivosti estera i viših alkohola ili zbog taloženja kalcijevih i bakrovih soli. Dodavanjem ekstrakta drva, ulja od vinskog taloga te drugih esencija i aroma (*bonificateurs*) drvene bačve se nadopunjuju zbog nedostatka estera i drugih kemijskih komponenti (Bouglass, 2011). Prije stavljanja u boce, vinjaci se filtriraju na 5°C te njegovih punjenjem u boce smatra se završeno dozrijevanje i starenje (Dhiman i Attri, 2011).




Slika 3.4. Hennessyjevo skladište za dozrijevanje u kojem se *eau-de-vie* čuva u hrastovim bačvama

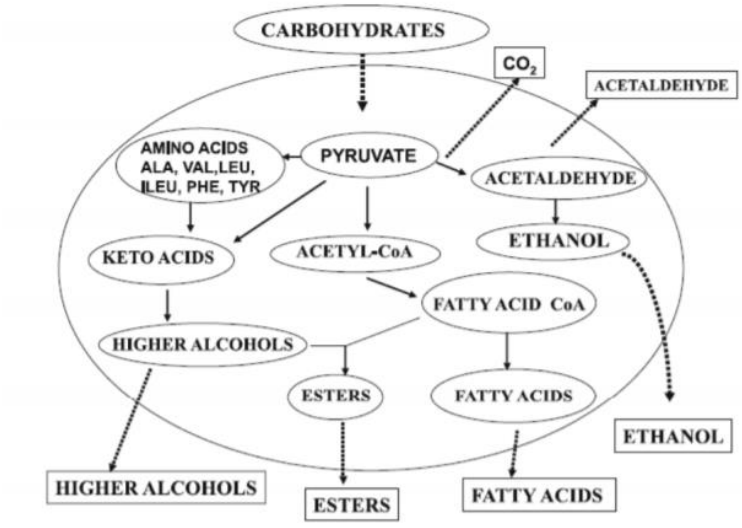
Izvor: https://www.alamy.com/stock-photo-hennessy-ageing-warehouse-where-the-eaux-de-vie-is-stored-in-oak-barrels-102926208.html

# 4. Kemijski sastav jakih alkoholnih pića

Kemijski sastav vinskih destilata čini veliki broj hlapljivih spojeva od kojih se većina nalazi u niskim koncentracijama. Spojevi mogu biti porijeklom iz grožđa, mogu nastati tijekom alkoholne fermentacije mošta kao i tijekom destilacije vina te također se pojavljuju tijekom dozrijevanja te mogu biti ekstrahirani iz drveta (Guymon, 1974). Uz glavne sastojke etanol i vodu, vinski destilati redovito sadrže metanol te više alkohole, hlapljive kiseline, hlapljive estere i aldehide koji čine osnovne hlapljive tvari vinskih destilata i imaju važnu ulogu u njihovoj kakvoći. Lurthon i sur. (2012) navode da je u svjetskom najpoznatijem *cognacu* identificirano nekoliko stotina hlapljivih spojeva, dok Tsarkis i sur. (2014) stoje pri mišljenju da je u destilatima detektirano više od 500 različitih spojeva, od kojih samo nekolicina doprinose senzornim svojstvima destilata.

Hlapljivi spojevi destiliraju se prema točki vrelišta, međusobnom odnos s vodom ili alkoholom te varijaciji sadržaja alkohola u pari tijekom destilacije. Spojevi se razlikuju s obzirom na topljivost u vodi i alkoholu stoga razlikujemo:

1) Spojevi koji su topljivi u alkoholu – spojevi koji destiliraju kada je para bogata alkoholom
2) Spojevi topljivi u alkoholu i vodi – spojevi destiliraju tijekom cijelog procesa destilacije
3) Spojevi topljivi u vodi – spojevi destiliraju kada je u pari nizak sadržaj alkohola




Slika 4.1. Shematski prikaz nastanka prekursora, metabolita i nusprodukata glavnih skupina spojeva odgovornih za senzorne karakteristike vina, a kasnije i destilata

Izvor: Christoph i Bauer- Christoph (2007)

Alkohol, tj. etanol glavni je sastojak jakih alkoholnih pića te nastaje iz šećera tijekom alkoholne fermentacije koju provode kvasci. Tvorba i količina etanola ovisi o koncentracijama šećera u voćnim sirovinama, vrsti kvasaca, temperaturi fermentacije te prisutnosti zraka i mnogim drugim čimbenicima. Etanol ima nižu točku vrelišta (78,3°C) od vode (100°C) te će sirovina destilirati između 78.5 i 100°C.

Viši alkoholi kvantitativno su najveća skupina hlapljivih spojeva arome u alkoholnim pićima (Spaho, 2014). Nastaju tijekom alkoholne fermentacije sintetizirani od strane kvasaca izravno iz šećera ili aminokiselina. Najzastupljeniji viši alkoholi su 1-propanol, izobutil alkohol (metil-2-propanol-1) i amilni alkoholi (2-metil-1-butanol i 3-metil-1-butanol) te aromatski alkoholi od kojih je najznačajniji 2-feniletanol (Tsakiris i sur., 2014). Većina viših alkohola i njihovih estera imaju iznimno žestok miris. Pri nižim koncentracijama doprinose kompleksnosti arome dok pri koncentracijama višim od 3500 mg/L a.a. narušavaju aromatski profil. Sastav te tvorba viših alkohola ovisi o fermentacijskim uvjetima te vrsti kvasaca. Na koncentracije viših alkohola u destilatima utječe način destilacije i frakcioniranje destilata, kao i udio ovih spojeva u sirovinama koje se destiliraju (Coldea i sur., 2012). Vinski destilati imaju koncentraciju viših alkohola od 2,5 do 5,0 g/L a.a. (Tsakiris i sur. ,2014). Primjerice, 1-heksanol prisutan iznad 100 mg / L a.a. odgovoran je za vrlo intenzivan travnati okus i destilati su vrlo neugodni po aromi i okusu dok je visoki sadržaj 1-propanola pokazatelj kvarenja voćnih kaša (Spaho, 2017).

| Component (mg/L) | Cognac | Armagnac |
|---|---|---|
| Acetaldehyde | 32.4 | 50-70 |
| 1-Buanol | Trace | 0-20 |
| Phenyl ethanol | 36.4 | 9-32 |
| Ethyl acetate | 268 | 500-600 |
| Ethyl caprylate | 13.6 | 8-100 |
| Ethyl caprate | 35.2 | 6-140 |
| Ethyl laurate | 36.8 | 5-70 |
| Ethyl myristate | 11.8 | 4-20 |
| Ethyl lactate | 268 | 100-500 |
| Methanol | 413 | 500-600 |
| Isobutylalcohol | 813 | 700-1000 |

Slika 4.2. Prosječan sastav hlapljivih tvari u rakijama, mg/L
Izvor: Dhiman i Attri (2011.)

Metanol je redovito najkoncentriraniji spoj u voćnim alkoholnim pićima. Nije nusproizvod alkoholne fermentacije, ali se intenzivno oslobađa tijekom postupka. Nastaje enzimskom hidrolizom pektina grožđa uslijed aktivnosti pektolitičkih enzima. Tijekom tog procesa dolazi do hidrolize metiliranih karboksilnih grupa pektina (Nykänen, 1986). Okusom je sličan etanolu stoga ne utječe na organoleptička svojstva destilata, ali zbog njegove toksičnosti, koncentracija metanola u alkohonim pićima zakonski je propisana (Spaho, 2017).

Prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009) najveća dopuštena koncentracija metanola u destilatima dobivenim od vina je 2 g/L a.a. U vinskim destilatima njegova koncentracija kreće se od 0,3 do 0,7 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014), dok je u vinu 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). Najviše ga ima u prvom toku destilacije, dok se njegove koncentracije smanjuju tijekom starenja u drvenim bačvama.

Glavni predstavnik hlapljivih kiselina je octena kiselina. Sve hlapljive kiseline imaju intenzivan i neugodan miris te u visokim koncentracijama štete kakvoći rakije. Tijekom dozrijevanja destilata u drvenim bačvama sadrže relativno niske koncentracije octene kiseline iako se mogu dobiti oksidacijom etanola ili mogu biti ekstrahirane iz hemiceluloze drveta. Povećanu tvorbu octene kiseline pomažu visoke temperature fermentacije i aerobni uvjeti. Također, koncentracije više od 1 g/L octene kiseline rezultat su aktivnosti octeno kiselih bakterija. Vina korištena za proizvodnju vinjaka imaju razmjerno nisku hlapivu kiselost koja iznosi 0,01 do 0,02 mg/L prije MLF-a te od 0,02 do 0,03 mg/L (izraženo kao galna kiselina) u vinima nakon MLF-a (Léauté, 1990). Prema Tsakirisu i sur. (2014) koncentracija octene kiseline u vinima iznosi 300-700 mg/L, a u vinskim destilatima kreće se u rasponu od 0,20 do 1,0 g/L a.a. Ostale karboksilne kiseline, poput propionske kiseline i maslačne kiseline također mogu biti prisutne te su povezane s bakterijskom aktivnošću. Maslačnu kiselinu karakteriziraju neugodne maslene i siraste arome i njegova je koncentracija povećana tijekom starenja (Tsakiris, 2014).

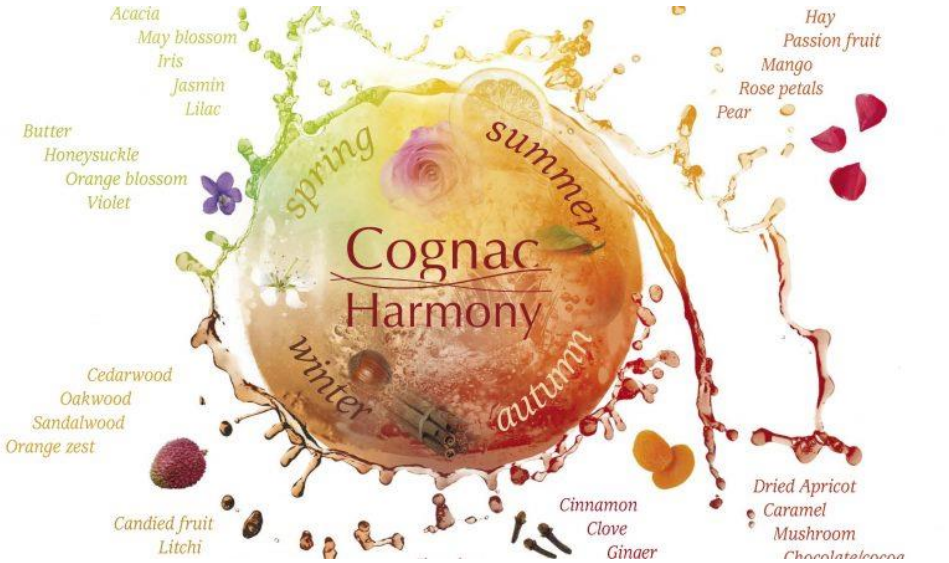
Hlapljivi esteri najveća su grupa spojeva arome u alkoholnim pićima (Nykänen, 1986). U vinima je identificirano više od 160 estera, a većina se može naći u destilatima. Gotovo svi esteri su dobro topivi u alkoholu, te destiliraju u ranim fazama destilacijskog procesa. Odvajanjem prvog toka se uklanjaju 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). Nastaju tijekom alkoholne fermentacije metabolizmom kvasca i kvalitativno predstavljaju glavnu klasu aromatičnih spojeva u destilatima jer imaju nizak prag detekcije. Esteri su uglavnom povezani s ugodnom, voćnom i cvjetnom aromom te njihova koncentracija snažno doprinosi aromi (Spaho, 2014).

Etil-acetat najzastupljeniji je ester i nastaje u alkoholnom vrenju kao i tijekom destilacije u reakcijama esterifikacije octene kiseline s etanolom (Coldea i sur., 2012). U malim količinama, etil acetat doprinosi ugodnom mirisu destilata dajući im voćni karakter dok pri velikim količinama doprinose oštrom mirisu i daje miris po laku za nokte te UHU ljepilo. Koncentracije etil-acetata u vinskim destilatima variraju od 0,4 do 0,8 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014). Važnost etil acetata je u njegovom omjeru s ukupnim esterima. Navedeni omjer pokazatelj je kvalitete destilata, što je omjer veći, viša je kvaliteta krajnjeg proizvoda (Spaho, 2017). Etil-acetat koji čini čak 80% estera, uz njega su značajni i etil laktat koje u koncentracijama do 154 mg/L a.a. može biti poželjan jer umanjuje snažan karakter drugih hlapljivih spojeva (Spaho, 2017) te dietil sukcinat (Léauté, 1990). Etil laktat pripada skupini nepoželjnih spojeva u destilatu, a povećane koncentracije se mogu javiti ako je vino prošlo malolaktičnu fermentaciju. Zaslužan

je za neugodan miris na užegli maslac te nosi maslačne note. 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).

Najzastupljeniji aldehid u destilatima je acetaldehid koji čini 90% ukupne koncentracije aldehida. Nastaje kao nusproizvod u početku fermentacije dok kasnije nastaje oksidacijom etanola. U destilatima i vinjacima je nađen u koncentracijama od 0,20 do 0,25 g/L a.a. (Tsakiris i sur.; 2013). S druge strane, 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. Više koncentracije acetaldehida mogu biti povezane s dodatkom sumpornog dioksida tijekom vinifikacije baznog vina (Guymon, 1974.; Léauté 1990). Acetaldehid se ubraja u tipične sastojke prve frakcije destilata. Ima vrlo oštar i iritirajući miris te posjeduje potencijalnu toksičnost u visokim koncentracijama. Acetaldehid u niskim koncentracijama je poželjan zbog arome na lješnjake, trešnje i prezrele jabuke. Aldehidi imaju vrlo niske senzorne pragove i većinom su nosioci negativnih aroma. U znatno manjim koncentracijama mogu biti prisutni drugi aldehidi kao što su formaldehid, acetoin, diacetil, akrolein, propinaldehid, izobutiraldehid, benzaldehid, izovaleraldehid i n-valeraldehid (Tsakiris, 2014).

Koncentracija hlapljivih spojeva u vinskim destilatima ovisi o njihovoj zastupljenosti u vinu te načinu destilacije. Uvjeti destilacije utječu na relativni udio sastojaka koji se javljaju u destilatu, a kao rezultat reakcija induciranih toplinom moguća je tvorba nekih spojeva tijekom destilacije (Guymon, 1974). Kemijski sastav vina ima veliki značaj za kvalitetu destilata te su u proizvodnji vrhunskih vinjaka, pogotovo cognaca, koriste vina s odgovarajućim kemijskim sastavom te posebnim postupcima vinifikacije kako bi se dobio destilat visoke kvalitete.




Slika 4.3. Glavne aromatične note *cognaca*
Izvor: Dhiman i Attri (2011.)

# 5. Materijali i metode

## 5.1. Sorte

U svrhu istraživanja kompatibilnosti sorata za proizvodnju vinskih destilata na području Bregovite Hrvatske, korištene su četiri sorte: 'Kraljevina', 'Moslavac', ' Belina starohrvatska ' te 'Belina svetokriška'. Sorta Kraljevina dio je kolekcije vinogradarsko-vinarskog pokušališta „Jazbina“ u Zagrebu, gdje je uzgajana, obrana te prerađena. Moslavac je uzgajan te ubran na području Međimurja, dok su sorte Belina starohrvatska i Belina svetokriška uzgajane i ubrane na području Zagorja.

Vinogradarsko–vinarsko pokušalište „Jazbina“ nalazi se u sastavu fakulteta od 1939. godine. Služi kao znanstveno-nastavno pokušalište za područja vinogradarstva, vinarstva i voćarstva. Smješteno je u neposrednoj blizini Agronomskog Fakulteta te je ponajprije mjesto znanstveno-istraživačkog rada i edukacije studenata u području vinogradarstva i vinarstva. Pokušalište danas zauzima 8.5 ha površine. Glavninu površina od oko šest hektara čine nasadi vinograda, dok dva hektara čine voćnjaci.




Slika 5.1. Raznolikost sorata vinove loze
Izvor: Slovak Union of Grape and Wine Producers

### 5.1.1. 'Kraljevina'

Kraljevina koju još zovu *Imbrina* ili *Brina* stara je hrvatska autohtona sorta koja se tijekom povijesti najviše navodi kao sorta Prigorja, šireg zagrebačkoga područja te Hrvatskog zagorja. Proširena je na relativnom velikom području, ipak se njezino ime usko veže uz područje oko Sv. Ivana Zeline gdje se i najviše uzgaja. U 19. stoljeću postoji mnogo literaturnih izvora koji navode kako je Kraljevina oko Zagreba i u samom Zagrebu bila jedna od najpoznatijih sorata tog razdoblja u Hrvatskoj (Matković, 1865; Trummer, 1848, 1854). U Austriji, za ovu sorte navode se sinonimi poput *Portugieser rot* ili *Rother Portugieser* te su navodili na krivu hipotezu o portugalskom podrijetlu ove sorte. Međutim, novija istraživanja nisu utvrdila genetičku povezanost između Kraljevine i portugalskih sorata (Maletić i sur. 2015). Sorta se prema službenim podacima u Hrvatskoj danas uzgaja na 272,17 ha, i to uglavnom na području Prigorja i Plešivice (APPRRR, 2013).

Karakterizira ju snažan i bujan trs, visoke i alternativne rodnosti, međutim kod nasada podignutih selekcioniranim i bezvirusnim sadnim materijalom rodnost je redovita. Na dobrim položajima i na propusnim i toplim tlima daje dobru kakvoću, ali općenito osrednju (Mirošević, 2008). S obzirom na biološka i fenološka svojstva, sorta počinje s vegetacijom srednje kasno. Kasno proljetni mrazevi nisu problem s obzirom da kreće kasnije s vegetacijom pa ih uspije izbjeći. Sorta je osjetljiva na sivu plijesan u vlažnim godinama, ali inače nije posebno osjetljiva na standardne gljivične bolesti (Maletić i sur. 2015). Grožđe kraljevine nakuplja nešto niže koncentracije šećera koje se kreću od 65-70°Oe u normalnim godinama dozrijevanja (Puhelek i sur. 2012). Vina su joj svijetle žuto zelenkaste boje, ugodne, lepršave sortne arome, srednje alkoholne jakosti te naglašenije kiselosti koja može biti od 6,0 pa sve do 10, 6g/L. Pogodna je i za kupažiranje s drugim bijelim vinima što se smatra kao prednost posljednjih godina na tržištu (Maletić i sur. 2015).



Slika 5.2. Grozd sorte 'Kraljevina'
Izvor: Maletić i sur. (2015)



5.3. Rasprostranjenost sorte
Izvor: Maletić i sur. (2015)

### 5.1.2. 'Moslavac'

Moslavac se spominje kao autohtona sorta Moslavine (Goethe, 1887) te se zatim raširila u Mađarsku i Štajersku. Dolazi pod različitim imenima, a najčešći naziv uz moslavac je šipon (u Sloveniji) te furmint (u Mađarskoj). Sinonim Šipon, kako navodi Maletić i sur. (2015) nastao je prema francuskom izrazu “si bon” (tako dobro), dok je ime Furmint dobio u 13. st. za vrijeme kralja Bele IV. jer je zlatnožuto vino podsjećalo na žito (“froment”). S obzirom da joj podrijetlo još uvijek nije potvrđeno, u prilog joj ide činjenica da je potomak sorte Belina starohrvatska, a od istih roditelja nastala je i Belina svetokriška koja se nalazi samo na području Hrvatskog zagorja. Najviše je rasprostranjena u Mađarskoj, Hrvatskoj (Zagorje-Međimurje, Pokuplje, Moslavina, Prigorje-Bilogora) te Sloveniji i Austriji.

S obzirom na fenološke karakteristike, s vegetacijom započinje srednje kasno, a dozrijeva krajem III. Razdoblja. Bujna je rasta s promjenjivim, ali u pravilu, visokim prinosima te s obzirom na smetnje pri oplodnji, preporuča se piniciranje rodnih mladica. Koncentracija šećera i ukupnih kiselina varira ovisno o položaju, ekološkim uvjetima, godine i agrotehnici te se šećeri kreću u vrlo širokim granicama (15-22˚B), a kiselost je u pravilu izražena (6-10 g/l) (Maletić i sur. 2915). Zahtjeva prozračnije terene te sustave uzgoja koji će smanjiti uvjete za razvoj sive plijesni, dok je otpornost na niske temperature zadovoljavajuća. U dobrim godinama i s dobrih položaja rađa se vino zavidne kakvoće. Inače se koristi za dobivanje laganih i svježih vina s višim sadržajem te neutralna mirisa i okusa. Kao takva, pogodna su za brzu i masovnu potrošnju kao i za sljubljivanje s drugim vinima, posebice onima s nižim udjelom kiselina pa se nerijetko koristi za kupaže.



Slika 5.4. Grozd sorte 'Moslavac'
Izvor: Maletić i sur. (2015)

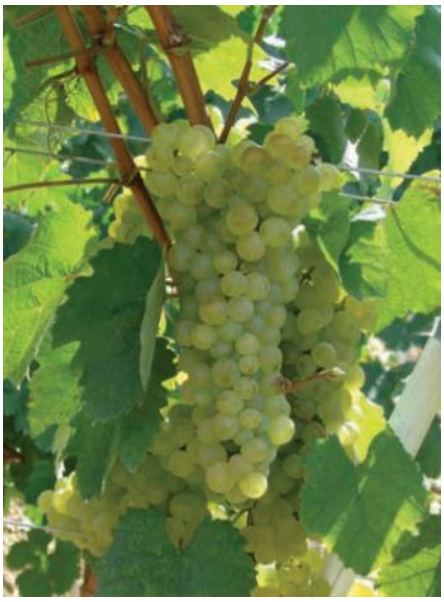


Slika 5.5. Rasprostranjenost sorte
Izvor: Maletić i sur. (2015)

### 5.1.3. 'Belina starohrvatska'

Belina starohrvatska ili kako je pogrešno nazivaju *Štajerska belina,* sorta je čije je podrijetlo i starost još uvijek predmet znanstvenih istraživanja. Postoje mišljenja da se radi o sorti hrvatskog podrijetla kojeg podupiru mnogi znanstvenici. Daljnjim je istraživanjima ova sorta potvrđena kao roditelj više od 80 sorata u svijetu (Maletić i sur. 2015), a 1999. godine došlo je do otkrića da je roditelj svjetskoj poznatoj sorti *Chardonnayu* i otada se povećao interes za njezinom identifikacijom. Početkom 19. stoljeća Trummer dolazi na područje današnje Hrvatske i utvrđuje da je Belina starohrvatska zastupljena u gotovo svim nasadima sjeverozapadne Hrvatske. Početkom 20. stoljeća ova sorta stavlja se zajedno s još nekoliko sličnih bijelih sorata u grupu koje se zove „beline“, da bi krajem 20. stoljeća gotovo u potpunosti nestala iz proizvodnih nasada. U današnje vrijeme, dolazi do porasta broja trsova u uzgoju te je ukupni broj porastao preko 5000 zahvaljujući provedenim mjerama revitalizacije (Maletić i sur.).

Sortu karakterizira velika bujnost, pogotovo u kombinaciji s bujnim podlogama ili ukoliko dođe do neizbalansirane ishrane, a u tom slučaju može doći do pojave osipanja i neredovitog prinosa. Spada u III. Epohu dozrijevanja te s vegetacijom započinje srednje kasno. Tijekom dozrijevanja, popraćena vlažnim uvjetima, osjetljiva je na sivu plijesan zbog tanke kožice i zbijenog grozda. Karakterizira ju visoki potencijal za prinos, ali u vrijeme cvatnje tijekom lošijeg vremena dolazi do nižeg prinosa (Maletić i sur. 2015). Ako se zadovolje uvjeti poput dobrog vinogradarskog položaja, izbalansirana ishrana te uzgojni oblik s dugim rodnim drvom u kombinaciji s mjerama kontrole rodnosti kakvoća vina bila bi visoka. Vina su svježa i lagana, s obzirom na visok sadržaj kiselina i srednjih šećera te diskretnom aromom. Dobro bi došla vinima kojima nedostaje kiselosti stoga je pogodna za kupažiranje (Maletić i sur. 2015).



Slika 5.6. Grozde sorte 'Belina starohrvatska'
Izvor: Maletić i sur. (2015)



Slika 5.7. Rasprostranjenost sorte
Izvor: Maletić i sur. (2015)

### 5.1.4. 'Belina svetokriška'

Podrijetlo ove sorte nije do danas utvrđeno, ali se smatra da je najvjerojatnije nastala na području Hrvatskog Zagorja. Nastala je križanjem 'Beline starohrvatske' i sorte koja se danas može pronaći jedino na području Rumunjske pod nazivom 'Alba Imputotato'. Radi se o jedinstvenom genotipu koji je zasad pronađen samo na području Hrvatskog zagorja, točnije na području Svetog Križa Začretje te je prema tome dobila ime 'Belina začretska'. Danas se može pronaći samo u najstarijim nasadima područja Sv. Križa Začretje te se nigdje drugdje na području Hrvatske ne uzgaja. Kako bi se sorta spasila od izumiranja, uključena je u kolekciju sorata Hrvatskog zagorja, Kolekciju autohtonih sorata vinove loze u Zagrebu te u matičnjak iz kojeg će se u budućnosti moći proizvesti sadni materijal ove sorte.

Prema fenološkim karakteristikama, s vegetacijom započinje srednje kasno, a dozrijeva krajem III. Razdoblja. Karakterizira ju redovita i obilna rodnost te bujni rast. Nije posebno osjetljiva na bolesti niti na sivu plijesan zbog rastresitijeg grozda. Sorta daje lagana i svježa vina s ugodnom i nenametljivom aromom. Višu kakvoću vina može dati na boljim položajima te uz primjenu ampelotehničkih zahvata. Zbog nakupljanja visokog sadržaja kiselina, pogodna je za kupažiranja sa sortama niže kiselosti.



Slika 5.7. Grozd sorte 'Belina svetokriška'
Izvor: Maletić i sur. (2015)



Slika 5.8. Rasprostranjenost sorte
Izvor: Maletić i sur. (2015)

## 5.2. Berba i fermentacija

Berba i primarna prerada grožđa sorte Kraljevina na području „Jazbina“ provedena je 23.9.2020. U Zagorju, berba i prerada obavljene su 29.9.2020., dok je na području Međimurja sorta Moslavac ubrana i prerađena 1.10.2020.

Grožđe se bralo u klasičnim kašetama za grožđe volumena 48L. S obzirom na malu količinu grožđa, za svaku sortu bila je dovoljna jedna kašeta. Zatim se grožđe transportiralo do podruma gdje je započela primarna prerada procesom muljanja, tj. runjenja grožđa. 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 5.9. Kašeta za branje grožđa
Izvor: https://www.strazaplastika.hr/index.php?content=grupe&id=196&proizvod=255



Slika 5.10. Ručna muljača za grožđe
Izvor: https://www.vremejenovac.rs/kupi/muljaca-rucna-za-grozde-800x500mm-grifo-1691

Fermentacija se odvijala u podrumu vinogradarsko-vinarskog pokušališta „Jazbina“ u staklenim demižonima volumena od 10 L. Za svaku sortu bio je dovoljan jedan demižon. Korišten je selekcionirani kvasac „Uvaferm 43“ te hrana za kvasce „Fermaid E“ koji su bili dodani u mošt. Prije dodavanja u mošt, kvasac i hranu bilo je potrebno pripremiti na način da smo rehidrirali kvasac u 10x većoj količini vode temperature 35$^{o}$C u periodu 10 minuta i nakon toga dodali hranu za kvasce. Kvasac i hrana dodani su u mošt u omjeru 3g/10L mošta. Sumporni dioksid nije bio korišten u fermentaciji osim kod sorte Kraljevine koja je taložena i sumporena.



Slika 5.11. Demižon u kojem se odvijala fermentacija
Izvor: https://pevex.hr/demizon-10l-209054.html

„Uvaferm 43“ (*Saccharomyces cerevisiae bayanus*) jedan je od selekcioniranih kvasaca proizvedenih u Lallemandu koji se koriste na tržištu te bez zastoja provodi fermentaciju. Ima mnogo pozitivnih enoloških i mikrobioloških karakteristika poput niskih zahtjeva za dušikom, tolerantnost na alkohol, niska proizvodnja hlapljivih kiselina i $H_2Sa$ te lako iskorištava fruktozu.

„Fermaid E“ predstavlja kompleksnu hranu za kvasce proizvedena u Lallemandu. Sadrži stanične stjenke kvasca, hranu potrebnu za razmnožavanje da bi se vrenje odvijalo što efikasnije, pogotovo kada je dušik ispod optimalne razine. Služi za sprječavanje prespore fermentacije i njenog zastoja.

Nakon fermentacije, demižoni su preneseni u Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta te je tamo provedena destilacija. Također, u prostoru zavoda, obavljena je osnovna kemijska analiza vina prema metodama O.I.V.-a.

## 5.3. Destilacija

Proces destilacije proveden je na jednostavnom destilacijskom uređaju, tj. *alambic* uređaju kapaciteta 5L. Destilacija baznih vina odvijala se od 2.11. do 3.11.2020. te se provodila dvokratna destilacija.

U kotlu *alambic* destilacijskog uređaja destilirala se količina od 3L baznog vina (Slika 5.3.1.). Kotao je bio zatvoren kapom na kojoj je bila postavljena cijev koja je povezivala kotao s kondenzatorom u kojem je bila protočna hladna voda.



Slika 5.3.1. Jednostavni destilacijski uređaj kapaciteta 5L
Izvor: autor

Ukupno vrijeme trajanja za destiliranje svake pojedine sorte bilo je otprilike 1 sat i 30 minuta. Od tog vremena, 20 minuta bilo je potrebno za zagrijavanje kotla destilacijskog uređaja, tj. tada je vino počelo destilirati. U prvoj destilaciji odvojilo se 0,5 % destilata što iznosi približno 15 mL destilata od ukupne količine vina od 3L koja se destilirala. Prikupljanje destilata odvijalo se sve dok se alkoholna jakost nije spustila na 5 %vol. Svakih 100mL izdvojenog destilata mjerila se alkoholna jakost pomoću alkoholometra, točnije uređaja DensitoPro metar (Mettler Toledo, Ohio, SAD) koji omogućuje vrlo lagano i brzo očitovanje alkoholne jakosti.




Slika 5.12. Uređaj za mjerenje alkoholne jakosti DensitoPro
Izvor: autor

Nakon prve destilacije, dobili smo ukupne količine sirovog destilata izraženih u mL te stvarnu alkoholnu jakost destilata prikazanu u tablici 2.

Tablica 5.1. Alkoholna jakost i ukupna količina sirovog destilata sorata korištenih u pokusu

| Sorta | Količina ukupnog sirovog destilata (mL) | Stvarna alkoholna jakost destilata (% vol.alk.) |
|---|---|---|
| **Kraljevina** | 860 | 35,8 |
| **Moslavac** | 600 | 30 |
| **Belina starohrvatska** | 890 | 36 |
| **Belina svetokriška** | 980 | 38 |

Nakon završene prve destilacije, provodila se destilacija dobivenog sirovog destilata. Vrijeme potrebno za odvijanje druge destilacije iznosila je kraće nego prva, otprilike 30 minuta. Količina prvog toka koja se odvajala u drugoj destilaciji iznosila je 1% destilata od ukupne količine sirovog destilata koji se destilirao te je količina za pojedinu sortu prikazana u tablici 3. Destilat se prikupljao dok se alkoholna jakost nije spustila na 50 %vol. Brzina padanja alkoholne jakosti se također mjerila svakih 100mL pomoću DenistoPro metra. Konačna količina destilata, tj. srednjeg toka za svaku sortu prikazana je u tablici 3.

Tablica 5.2. Količina izdvojenog prvog toka za pojedinu sortu i ukupna količina srednjeg toka destilata

| Sorta | I tok (oko 1%) | Ukupna količina II toka |
|---|---|---|
| **Kraljevina** | 20mL | 700mL |
| **Moslavac** | 22,6 mL | 700mL |
| **Belina starohrvatska** | 20mL | 700mL |
| **Belina svetokriška** | 15mL | 600mL |

## 5.4. Osnovna kemijska analiza destilata

Nakon obavljene dvostruke destilacije uslijedila je osnovna kemijska analiza destilata koja obuhvaća analizu alkoholne jakosti destilata, ukupne kiselosti te analiza estera. Analiza svih sorata obavljena je isti dan, 1.2.2021.godine.

Analize srednjeg toka podijeljene su na dva dijela navedene analitičke analize i analize provedene plinskom kromatografijom.

Osnovna kemijska analiza vina provedena je u skladu s metodama O.I.V.-a (2007). U skladu s Pravilnikom o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (NN 138/2005), provedena je analiza destilata.

### 5.4.1. Analiza alkoholne jakosti destilata

Stvarna alkoholna jakost alkoholnih pića predstavlja broj litara etilnog alkohola sadržanog u 100 L vodeno-alkoholne mješavine koja ima istu gustoću kao i alkohol ili alkoholno piće nakon destilacije. Referentne vrijednosti za alkoholnu jakost (vol%) na 20$^{o}$C u odnosu na gustoću na istoj temperaturi od 20$^{o}$C za različite vodeno-alkoholne mješavine definirane su definirane tablicama (OIML). Postupak analize uključuje izračun gustoće destilata na referentnoj temperaturi od 20$^{o}$C da bi se dobila relativna gustoća destilata koja predstavlja omjer gustoće destilata i vode. Analiza alkoholne jakosti destilata temelji se na određivanju gustoće destilata pomoću piknometra. Određeni uzorci stavljeni su u piknometre te su podvrgnuti temperiranju na 30 minuta u vodenoj kupelji. Potom je uslijedilo vaganje piknometara s destilatom, piknometra s vodom te praznog piknometra kako bi se dobili izračuni alkoholne jakosti.



Slika 5.13. Postupak punjenja piknometra
Izvor: Tina Lovin Mrak, 2020.




Slika 5.14. Temperiranje u vodenoj kupelji
Izvor: Tina Lovin Mrak, 2020.

### 5.4.2. Analiza ukupne kiselosti destilata

Ukupna (titracijska) kiselost pokazatelj je sadržaja organskih kiselina zastupljenih u destilatu. Metodom titracije određuje se količina kiselina koja se neutralizirala standardnom otopinom NaOH. Ukupna kiselost izražava se mjernim jedinicama mg/L ili mg/L a.a. ( kao octena kiselina). Formula po kojoj se izračunava je:

**Ukupna kiselost (mg/L)= 6 x mL 0,1 M NaOH x 1000/mL uzorka**

Gdje: 1mL 0,1 M NaOH neutralizira 6 mg octene kiseline.

Postupak određivanja:

50 mL uzorka razrijeđenog s 10-20 mL destilirane vode kvantitativno se prenese u tikvicu od 200 mL. Radi preciznijeg rezultata može se provesti zagrijavanje u vodenoj kupelji 10 minuta uz povratno hladilo radi odstranjivanja CO2. Tikvica se potom zatvori čepom i brzo ohladi pod mlazom vode. U uzorak se dodaje 2 kapi fenolftaleina kao indikatora te se titrira sa 0,1 M NaOH do pojave ružičaste boje. Preračunavanje dobivenog rezultata u mg/L a.a. se provodi po jednostavnoj formuli:

**a.a.= 100/vol%**.

Tablica 5.3. Podaci potrebni za izračun ukupne kiselosti (izraženo kao octena kiselina)

| Sorta | Količina uzorka | Utrošak 0,1 M NaOH |
|---|---|---|
| **Kraljevina** | 50 mL | 1,51 |
| **Moslavac** | 50 mL | 0,75 |
| **Belina starohrvatska** | 50 mL | 0,62 |
| **Belina svetokriška** | 50 mL | 0,84 |




Slika 5.15. Pojava ružičaste boje nakon titriranja s 0,1 M NaOH
Izvor: autor

### 5.4.3. Analiza estera

Analiza estera temelji se na prethodnoj neutralizaciji kiselina i saponifikaciji estera prisutnih u uzorku destilata. Odnosno, neutraliziranom uzorku dodaje se NaOH u suvišku. Nakon završene reakcije, standardnom otopinom kiseline (H2SO4 ili HCl), titrira se suvišak lužine uz indikator fenolftalein.

U reakcijama s alkalijama nastale kiseline tvore soli, a esteri hidroliziraju u lužnatom mediju. Analiza estera provodi se u uzrku neutraliziranog destilata.

Postupak:

Postupak analzike započinje odmjeravanjem 50 mL destilata te se dodaju 2 - 3 kapi fenolftalein. Uzorku se doda određena količina 0,1 M NaOG u suvišku nakon čega se uzorak zagrijavanja uz povratno hladilo na vodenoj kupelji u trajanju od 30 minuta. U tom vremenu esteri su hidrolizirali te su oslobođene kiseline reagirale s NaOH koji je dodan u suvišku. Preostala količina NaOH određen je postupkom titracije s 0,1 M HCl. Sadržaj prisutnih estera iskazuje se kao etil-acetat po litri apsolutnog alkohola (mg/L a.a.) Izračunava se po formuli:

**Esteri mg/L a.a.= [8,8 x (aNaOH – bHCl) x 1000/mL uzorka] x 100/A**

gdje je:

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




Slika 5.16. Metoda određivanja estera

Izvor: autor

Tablica 5.4. Podaci potrebni za izračun ukupnih estera pojedinih sorata korištenih u pokusu

| Sorta | Količina uzorka | Količina dodanog 0,1 M NaOH u suvišku | Količina 0,1 M HCL |
|---|---|---|---|
| **Kraljevina** | 50 mL | 10mL | 8,1 |
| **Moslavac** | 50 mL | 10 mL | 7 |
| **Belina starohrvatska** | 50 mL | 10 mL | 8,2 |
| **Belina svetokriška** | 50 mL | 10 mL | 7,9 |

Hlapljivi spojevi određeni su plinskom kromatografijom uz plameno-ionizacijski detektor (FID) prikazanog na slici 5.17. Uzorak destilata volumena od 2µL izravno bez prethodne pripreme injektiran u plinsko-kromatografski sustav. Instrument koji smo koristili prilikom određivanja hlapljivih spojeva bio je SRI 8610C plinski kromatograf uz FID detektor. Korištena kolona je MXT WAX 30m, 0.53 mm, 0.25um df. Početna temperatura kolone bila je 40°C (uz 5 min zadržavanja) te je temperatura rasla uz temperaturni gradijent 5°C/min do 220 °C (uz 5 minuta zadržavanja). Temperatura injektora bila je 230°C, a temperatura detektora 250°C. Određivane su koncentracije metanola, acetaldehida, etil laktata, dietil sukcinata i viših alkohola (2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, n-propanol, izobutanol).



Slika 5.17. Plinski kromatograf s FID detektorom Zavoda za kemiju, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
Izvor: Filip Perić, 2018.

# 6. Rezultati i rasprava

## 6.1. Kemijska analiza mošta i vina

U vrijeme berbe, sorte su sakupile dovoljnu količinu šećera koja je bila očekivana za navedene sorte. Iako, sorta Moslavac odskače s dosta niskim sadržajem šećera od 56.10 $^{o}$Oe, dok ostale tri sorte imaju približno slične količine šećera. Kiseline su bile iznimno visoke te su sorte 'Moslavac' i 'Belina svetokriška' nakupile čak 10g/L dok su ostale dvije sorte imale niže vrijednosti, ali ne i zanemarive, pošto je za sortu 'Belina starohrvatska' zabilježena dosta visoka količina kiselina od 8,9 g/L, a 'Kraljevina' je sadržavala 6,2 g/L. Izmjerena pH vrijednost za sorte kretala se od 2,9 pa do 3,3.

Tablica 6.1. Kemijska analiza mošta sorata korištenih u pokusu

| Sorta | Šećer ($^{o}$Oe) | Kiselina (g/L kao vinska) | pH |
|---|---|---|---|
| | | | |
| **Kraljevina** | **80** | **6,2** | **3,3** |
| **Moslavac** | **56,10** | **10,2** | **3** |
| **Belina starohrvatska** | **77** | **8,9** | **2,9** |
| **Belina svetokriška** | **89** | **10,1** | **2,9** |

Kemijske analize uzoraka vina provedene nakon alkoholne fermentacije prikazane su u tablicama 6.2., 6.3., 6.4. i 6.5.

Tablica 6.2. Kemijski sastav vina 'Kraljevina'

| Specifična težina (20/20°C) | |
|---|---|
| **Alkohol (g/L)** | 91,9 |
| **Alkohol (vol%)** | 11,6 |
| **Šećer reducirajući g/L** | 2,2 |
| **Ukupna kiselost (kao vinska) g/L** | 5,8 |
| **Hlapiva kiselost (kao octena) g/L** | 0,47 |
| **pH** | 3,43 |
| **$SO_2$ slobodni mg/L** | 0 |
| **$SO_2$ vezani mg/L** | 28,0 |
| **$SO_2$ ukupni mg/L** | 28,0 |

Tablica 6.3. Kemijski sastav vina 'Belina svetokriška'

| Specifična težina (20/20°C) | |
|---|---|
| **Alkohol (g/L)** | 98,8 |
| **Alkohol (vol%)** | 12,5 |
| **Šećer reducirajući g/L** | 1,4 |
| **Ukupna kiselost (kao vinska) g/L** | 9,3 |
| **Hlapiva kiselost (kao octena) g/L** | 0,37 |
| **pH** | 2,95 |
| **$SO_2$ slobodni mg/L** | - |
| **$SO_2$ vezani mg/L** | - |
| **$SO_2$ ukupni mg/L** | - |

Tablica 6.4. Kemijski sastav vina 'Belina starohrvatska'

| Specifična težina (20/20°C) | |
|---|---|
| **Alkohol (g/L)** | 87,8 |
| **Alkohol (vol%)** | 11,1 |
| **Šećer reducirajući g/L** | 1,3 |
| **Ukupna kiselost (kao vinska) g/L** | 8,8 |
| **Hlapiva kiselost (kao octena) g/L** | 0,30 |
| **pH** | 2,89 |
| **$SO_2$ slobodni mg/L** | - |
| **$SO_2$ vezani mg/L** | - |
| **$SO_2$ ukupni mg/L** | - |

Tablica 6.5. Kemijski sastav vina 'Moslavac'

| Specifična težina (20/20°C) | |
|---|---|
| **Alkohol (g/L)** | 53,8 |
| **Alkohol (vol%)** | 6,8 |
| **Šećer reducirajući g/L** | < 1,0 |
| **Ukupna kiselost (kao vinska) g/L** | 10,3 |
| **Hlapiva kiselost (kao octena) g/l** | 0,38 |
| **pH** | 2,90 |
| **$SO_2$ slobodni mg/L** | - |
| **$SO_2$ vezani mg/L** | - |
| **$SO_2$ ukupni mg/L** | - |

Alkoholna jakost, ukupne kiseline te pH su osnovni parametri po kojima međusobno uspoređujemo navedene sorte te sa sortama koje se koriste za proizvodnju cognac-a. Prema Buglass-u (2011) alkoholna jakost sorte 'Ugni blanc' iznosi 9,5 vol%, dok alkoholne jakosti izmjerene kod sorata 'Kraljevina' (11,6 vol%) , 'Belina starohrvatska' (11,1 vol%) te 'Belina svetokriška' (12,5 vol%) predstavljaju znatno veću vrijednost. 'Moslavac' pokazuje najniže vrijednosti alkoholne jakosti koja iznosi 6,8 vol%.

Značajnija odskakanja i razlike između sorata pokazuju ukupne kiseline, izražene kao vinska. Najpoznatija sorta za proizvodnju cognac-a, 'Ugni blanc' karakterizira visoka ukupna kiselina od 9,2 g/L kako navodi Tupajić (2015). 'Belina svetokriška', 'Belina starohrvatska' te 'Moslavac' pokazuju vrijednosti ukupnih kiselina približno prosjeku, dok sorta 'Kraljevina' odksače s izuzetno niskom vrijednošću ukupnih kiselina koje iznose 5,8 g/L.

Kako se sumporov dioksid ne koristi u proizvodnji rakija, izuzetno je važan nizak pH jer se tako održava mikrobiološka i enzimatska stabilnost. Niži pH inhibira rad pektolitičkih enzima te može imati utjecaja na manje oslobađanje metanola (Nikićević i Tešević, 2005). Izrazito niska vrijednost pH smatra se od 2,5 do 2,8. Kod sorata 'Belina starohrvatska' (pH 2,89) 'Belina svetokriška' (pH 2,95) te 'Moslavac' (pH 2,9) pH idealan je za održavanje mikrobiološke aktivnosti. Visoka vrijednost pH izmjerena je kod sorte 'Kraljevina' te iznosi 3,43 te bi ipak bilo potrebno napraviti korekciju pH, tj. spuštanje pH dodatkom organskih (vinska, jabučna) ili anorganskim (sulfatne i fosfatne) kiselinama. Prema Dürru i sur. (2010) pH vrijednosti 3,0 – 3,2 omogućuju nesmetani rast kvasaca te je ostala mikroflora inhibirana.

## 6.2. Kemijska analiza srednjeg toka destilata

Tablica 6.2. Kemijski sastav srednjeg toka destilata sorata korištenih u pokusu

| Sorta | Kraljevina | Belina starohrvatska | Belina svetokriška | Moslavac |
|---|---|---|---|---|
| **Alkoholna jakost (vol%)** | 71,8 | 71,4 | 70 | 69 |
| **Ukupna kiselost (mg/L a.a.)** | 252,41 | 104,2 | 143,94 | 130,43 |
| **Ukupni esteri (mg/L a.a.)** | 465,71 | 443,67 | 527,79 | 765,21 |

Alkoholna jakost srednjih tokova sorata u pokusu kreće se od vrijednosti 69 vol% za sortu 'Moslavac' koji ima najnižu vrijednost alkohola pa do 71,8 vol% za sortu 'Kraljevina' za koju je izmjerena najviša alkoholna jakost. Prikazano u tablici 6.2. vidi se da je alkoholna jakost srednjeg toka destilata svih sorata približno jednaka vrijednostima od 70-72 vol% prema Buglass-u (2011). Jedino sorta 'Moslavac' ima malo ispod granice prosjeka, a razlog tome je nizak sadržaj šećera u moštu.

Prema Tsakiris i sur. (2013) donja izmjerena vrijednost za ukupnu kiselost izraženu kao octena kiselina, navodi se 200 mg/L a.a. dok se kao gornja vrijednost navodi 1000 mg/L a.a. Dobiveni rezultati analize za sorte 'Belina starohrvatska', 'Belina svetokriška' te 'Moslavac' nalaze se ispod donje vrijednosti (tablica 6.2.) dok je analiza za sortu 'Kraljevina' pokazala iznad donje vrijednosti te iznosi 252,41 mg/L a.a. Prema Spaho (2017) niže koncentracije octene kiseline (90% ukupnih kiselina) navode se poželjnih te se smatraju pokazateljem kvalitete destilata. Od velike je važnosti za destilate kojima se dozrijevanjem u drvenim bačvama vrijednosti ukupne kiselosti povećava. Do povećanja octene kiseline dolazi uslijed oksidacije etanola te oslobađanjem fenolnih kiselina iz drva (Tsakiris i sur., 2013).

Tsakiris i sur. (2013) pokazuju vrijednosti ukupnih estera od 400 do 800 mg/L a.a. Udio estera, izraženo kao etil acetat, u srednjim tokovima destilata istraživanih sorata pokazuju značajne razlike. Vrijednosti svih sorata nalaze se unutar granica prikazanim u tablici 6.2. Sorta 'Moslavac' odskače od ostalih sa znatno višim koncentracijama ukupnih estera od 765, 21 mg/L a.a. Potrebno je paziti na omjer etil acetata u odnosu na ukupne estere te ako je navedeni omjer veći, tj. koncentracija etil acetata manja od ukupne koncentracije estera, kvaliteta finalnog proizvoda bit će veća. Također, odvajanje taloga kvasaca iz vina prije destilacije utječe na smanjenu koncentraciju estera. Upotrebom taloga kvasaca u destilaciji

vina dolazi do povećanja koncentracije estera viših masnih kiselina koji su glavni nositelji voćne arome Cognac-a kako navodi Léauté (1990). Niže koncentracije ukupnih estera u vinskim destilatima od sorata 'Kraljevina', 'Belina starohrvatska' te 'Belina svetorkiška' upućuju na njihovu manju voćnu aromu, dok sorta 'Moslavac' obiluje voćnim aromama zbog viših koncentracija ukupnih estera.

## 6.3. Određivanje hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom

Rezultati analize uzoraka srednjih tokova destilata 'Kraljevine', 'Beline starohrvatske', 'Beline svetokriške' te 'Moslavca' na plinskom kromatografu provedene su u dva ponavljanja za sve uzorke.

Tablica 6.3. Koncentracije spojeva srednjih tokova određene plinskom kromatografijom u srednjem toku destilata (mg/L a.a.). Prikazani rezultati su srednje vrijednosti dvaju ponavljanja sa standardnom devijacijom. Različita slova u istom retku predstavljaju signifikantnu razliku pri $p<0.05$ koristeći Tukey test.

| Sorte | Kraljevina | Belina starohrvatska | Belina svetokriška | Moslavac |
|---|---|---|---|---|
| **Acetaldehid** | 92,96±0,13b | 37,11±0,19c | 33,95±0,35d | 202,45±1,26a |
| **Metanol** | 751,99±4,91b | 528,23±0,55c | 430,06±0,29d | 1527,20±3,42a |
| **n-propanol** | 166,36±4,42b | 103,07±0,27c | 165,78±0,46b | 771,88±0,46a |
| **n-butanol** | 1,59±0,10b | 1,66±0,15b | 1,62±0,06b | 5,06±0,14a |
| **3-Metilbutan-1-ol+2metilbutan-1-ol** | 1250,60±0,65c | 1541,42±9,61a | 1128,31±1,16d | 1393,88±0,45b |
| **Etil-laktat** | 1,79±0,02c | 2,85±0,10c | 8,08±0,21b | 21,87±0,57a |
| **Feniletanol** | 9,00±0,01c | 13,10±0,21b | 21,28±0,83a | 5,66±0,06d |

Acetaldehid čini preko 90% udjela ukupnih aldehida te je najzastupljeniji spoj. Léauté (1990) navodi niže rezultate koncentracije acetaldehida u rasponu od 103,25 do 201,5 mg/L a.a. Međutim, Tsakiris i sur. (2013) iznose mnogo više koncentracije acetaldehida za destilate od vina i vinjake koji iznose od 200 do 250 mg/L a.a. U istraživanju koje je provedeno, dobivene su značajno niže koncentracije acetaldehida od navedene literature. 'Belina starohrvatska' i 'Belina svetokriška' imaju vrlo slične koncentracije te značajno niske od 33,95 do 37,11 mg/La.a prikazane na grafikonu 1. 'Kraljevina' ima nešto veće koncentracije od prijašnjih sorata te iznosi 92,96 mg/La.a. dok Moslavac ima vidno najviše koncentracije acetaldehida od 202,45 mg/La.a. te je najbliže literaturnim navodima koji navode Tsakiris i sur.(2013). U sortama koje imaju niže koncentracije ovog spoja, acetaldehid doprinosi aromi. Problem visoke koncentracije acetaldehida u vinskim destilatima može biti oštar i užegli miris što može utjecati na kvalitetu krajnjeg proizvoda te nose potencijalnu toksičnost. Dobiveni rezultati su

posljedica prerade i fermentacije grožđa bez dodatka $SO_2$ i brze destilacije odmah po završetku alkoholne fermentacije. U odsustvu sumpornog dioksida ne dolazi do stvaranja vezanog acetaldehida koji se može osloboditi tijekom destilacije vina (Léauté, 1990).

Metanol je toksični spoj čije je koncentracija određena Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima (2009) te najveća dopuštena koncentracija u destilatima dobivenim od vina iznosi 2000 mg/L a.a. Dobiveni rezultati pokazuju odstupanja između sorata, ali i niske koncentracije metanola u destilatima što je pozitivno svojstvo. 'Belina starohrvatska' i 'Belina svetokriška' imaju najniže koncentracije metanola te iznose od 430,06 do 528,23 mg/L a.a. prema rezultatima provedenih u istraživanju. 'Kraljevina' je pokazala nešto više koncentracije od 751,99 mg/L a.a. dok Moslavac sadrži najviše metanola od 1527,20 mg/L a.a. prikazanih u grafikonu 2, ali još uvijek u granicama dopuštenih koncentracija koje su zakonski ograničene. Tsakiris i sur. (2013) navode znatno niže koncentracije od 300 do 700 mg/L a.a. determiniranim u vinskim destilatima, također Léauté (1990) navodi rezultate od 372,5 do 542,5 mg/L a.a. Miris metanola ne utječe na organoleptička svojstva, ali je najveći problem njegova toksičnost u visokim koncentracijama. Metanol prilikom konzumiranja oksidira u formaldehid i mravlju kiselinu koji su otrovni te mogu naštetiti središnji živčani sustav. Metanol ne predstavlja problem kod sorata korištenih u pokusu jer se koristila zdrava i kvalitetna sirovina te se frakcioniranje provelo pravovremeno.

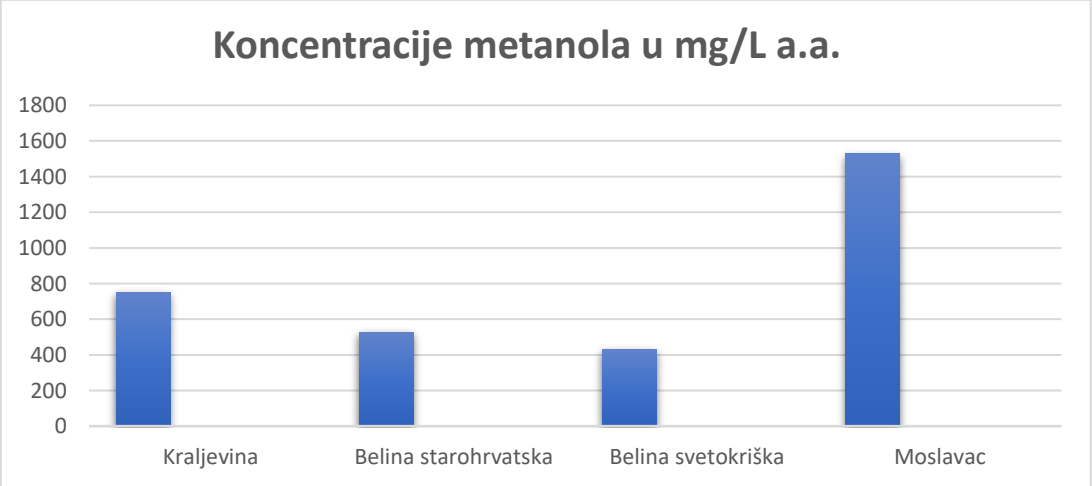
Viši alkoholi su kvantitativno najveća skupina hlapljivih spojeva te utječu na senzorna svojstva rakija. U tablici 6.3. prikazane su koncentracije n-propanola, n-butanola te 3-Metilbutan-1-o l+ 2metilbutan-1-ol. Rezultati koje navode Tsakiris-u i sur., (2013) dosežu koncentracije između 2500 i 5000 mg/L a.a. ukupnih viših alkohola. Ukupne koncentracije se navode jer svaki od viših alkohola za sebe ne predstavlja značajnu koncentraciju. Visoke koncentracije viših alkohola koje se kreću između 2535 i 2907,5 mg/L a.a. navodi Léauté (1990) u dva različita vinska destilata dobivena na alambic-u. Prema provedenom istraživanju, dobiveni rezultati u dva ponavljanja za svaku od sorte pokazala su mala odstupanja te su dobivene niske koncentracije viših alkohola u usporedbi s navedenom literaturom. Na koncentracije viših alkohola u destilatima utječu sorta vinove loze, fermentacijski uvjeti, tehnika destilacije i destilacijski uređaj (Spaho, 2017). Uslijed odvajanja 0,5% prvog toka u prvoj destilaciji i 1% prvog toka u drugoj destilaciji utjecalo se na niže koncentracije navedenih spojeva (Mihaljević Žulj i sur., 2016). Viši alkoholi su nosioci arome te doprinose punoći tijela pića stoga dobiveni rezultati pokazuju da će destilati navedenih sorata imati manju punoću tijela te biti slabiji i neutralniji u mirisu i okusu. Uz navedene spojeve, plinskom kromatografijom određena je koncentracija feniletanola koji je aromatični alkohol i ima miris sličan ruži te doprinosi ugodnoj voćnoj aromi destilata zbog niskog mirisnog praga. Najviše koncentracije feniletanola ima 'Belina svetokriška' koja iznosi 21,28 mg/L a.a.

Od ukupnih estera jedan od najzastupljenijih spojeva uz etil-acetat je etil-laktat kojemu je utvrđena koncentracija. Prisutni su u svježim rakijama te značajno doprinose voćnoj aromi destilata. Spaho (2017) u svojim istraživanjima navodi koncentracije do 220 mg/L a.a. koje mogu biti poželjne jer umanjuje negativne arome određenih drugih hlapljivih spojeva. Dok su kod Léauté-a (1990) koncentracije etil laktata pokazale znatno niže koncentracije od granice

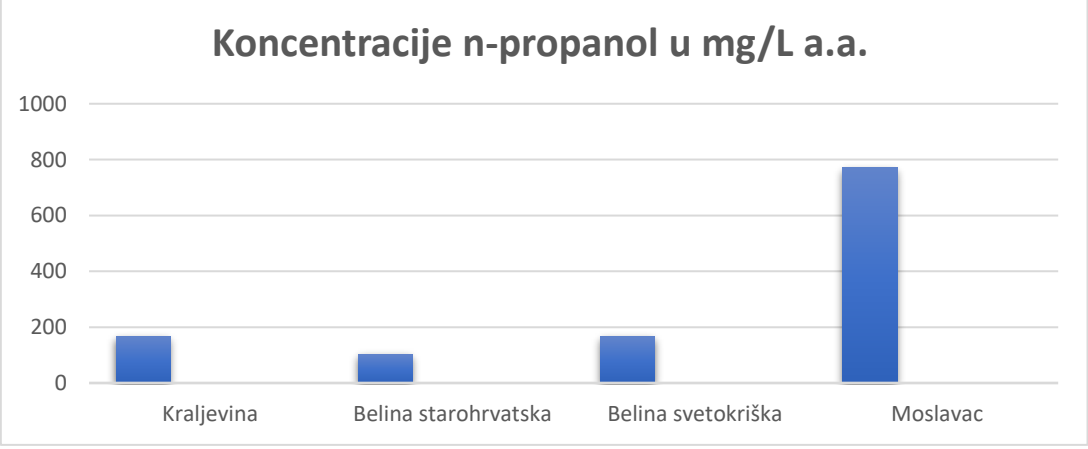
nepoželjnih, od 69,25 do 184 mg/L a.a. Navedene sorte imaju izrazito niske koncentracije etil-lakatat što pokazuje tablica 6.3 s vrlo malim odstupanjima između dva mjerenja. Etil-laktat destilatima daje miris na užegli maslac te se njegova prisutnost povezuje s povećanom koncentracijom mliječne kiseline nakon provedene MLF (Spaho, 2017).



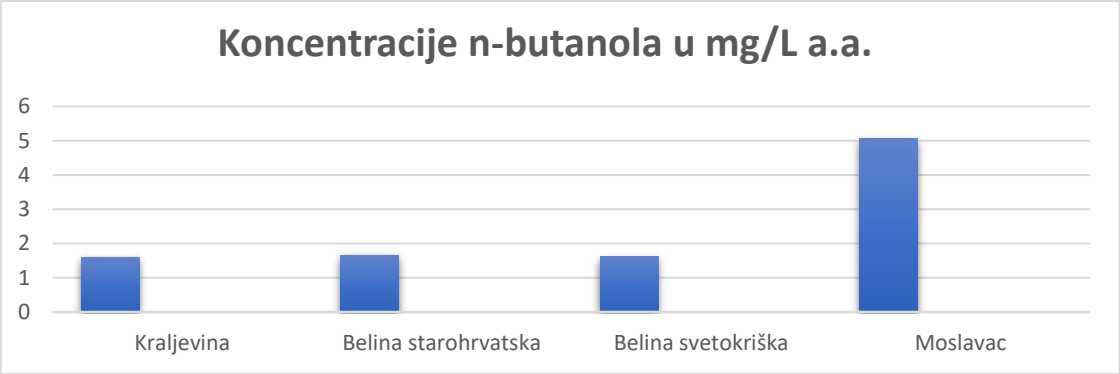

Grafikon 1. Koncentracije acetaldehida srednjih tokova destilata (mg/L a.a.)



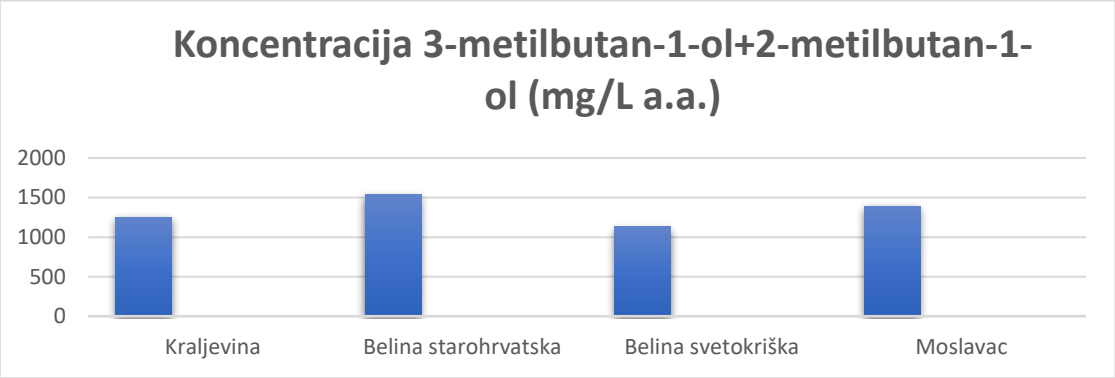

Grafikon 2. Koncentracije metanola srednjih tokova destilata (mg/L a.a.)



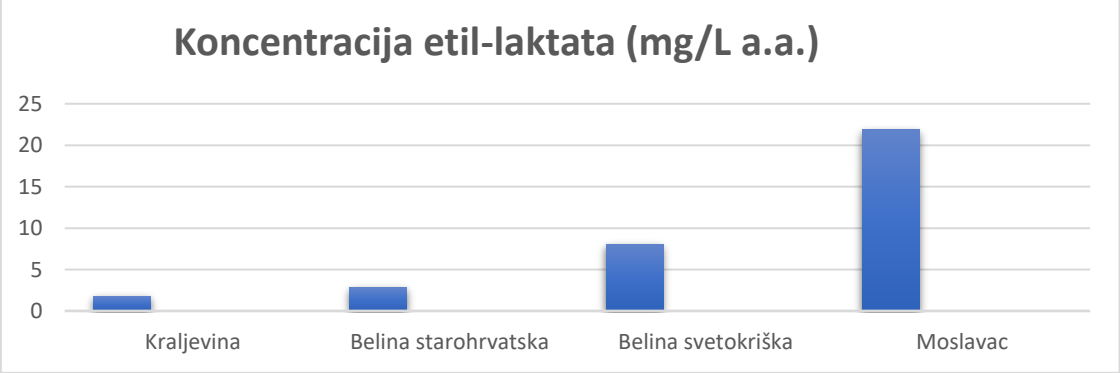

Grafikon 3. Koncentracije n-propanola srednjih tokova destilata (mg/L a.a.)



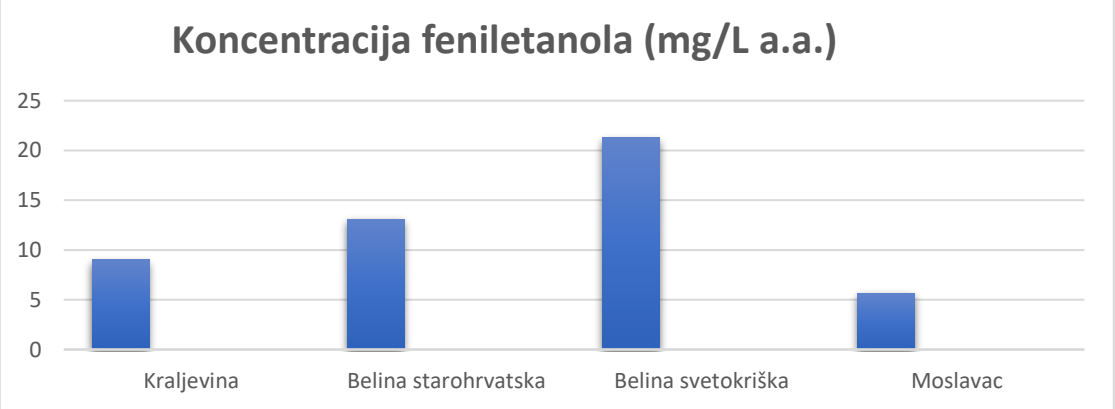

Grafikon 4. Koncentracije n-butanola srednjih tokova destilata (mg/L a.a.)




Grafikon 5. Koncentracija 3-metilbutan-1-ol + 2-metilbutan-1-ol srednjih tokova destilata (mg/La.a.)




Grafikon 6. Koncentracija etil-laktata srednjih tokova destilata (mg/L a.a.)




Grafikon 7. Koncentracija feniletanola srednjih tokova destilata (mg/L a.a.)

## 7. Zaključak

Na osnovu fizikalno-kemijske analize vinskih destilata od sorata 'Kraljevina', 'Belina starohrvatska', 'Belina svetokriška' te 'Moslavac' može se zaključiti kako su navedene sorte prikladne za proizvodnju vinskih destilata te rakija od vina i vinjaka. Najvažnije karakteristike sorata za proizvodnju vinjaka su visoka ukupna kiselost i niska pH vrijednost s umjerenim šećerima te navedene sorte pokazuju dobar temelj budućih vinskih destilata. Potrebno je paziti na smanjeni doticaj grožđa sa zrakom što možemo osigurati brzim transportom grožđa do podruma na primarnu preradu te ćemo time sačuvati zdravstveno stanje i kvalitetu grožđa. Koncentracije metanola i acetaldehida u srednjem toku destilata svih sorata su ispod maksimalno dozvoljenih granica što je bitno obzirom da su ta dva spoja naznačena kao potencijalno toksična. Rezultati dobiveni istraživanjem ukazuju na kvalitetnu sirovinu, kvalitetan pristup berbi te pravovremenu vinifikaciju i destilaciju. Kao problem mogao bi se smatrati niska koncentracija viših alkohola u destilatima koji su značajni za arome, a posljedica je odvajanja prvog toka u kojem se oni najviše koncentriraju. Kao potencijalni problem se može izdvojiti niža koncentracija ukupnih hlapljivih estera koji su nositelji arome, pogotovo etil-laktata koji doprinosi tijelu destilata, iako više koncentracije mogu naškoditi aromi. Rezultati istraživanja ukazuju na dobar potencijal autohtonih sorata vinove loze Bregovite Hrvatske za proizvodnju rakija od vina i vinjaka te mogu pomoći pri daljnjoj evaluaciji njima sličnih sorata.

# 8. Literatura


1. Buglass, A.J. (2011). Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; Volume II
2. Dhiman, A., Attri, S. (2011). Handbook of Enology: Principles, Practices and Recent Innovations. Production of Brandy.
3. Christoph, N., Bauer-Christoph, C. (2007). Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation, and Ageing.
4. Coldea, T. E., Socaciu, C., Tofana, M., Vékony, E., & Ranta, N. (2012). Impact of distillation process on the major volatile compounds as determined by GC-FID analysis in apple brandy originated from Transylvania, Romania. Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Agriculture, 69(2), 228-235.
5. Guymon, J. F. (2013). Chemical Aspects of Distilling Wines into Brandy. University of California, Davis, Calif. 95616
6. Léauté, R. (1990). Distillation in alambic. American Journal of Enology and Viticulture, 41(1), 90-103.
7. López, F., Rodríguez-Bencomo, J.J.,Orriols, I., Pérez-Correa, J.R. Fruit brandies, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain; Instituto Galego da Calidade Alimentaria, Leiro, Spain; Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile
8. Louw, L., Lambrechts, M. (2012). Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation. Woodhead Publishing Limited.
9. Lurton, L., Ferrari, G., Snakkers, G. (2012). Cognac: production and aromatic characteristics. Woodhead Publishing Limited
10. 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
11. Mihaljević Žulj, M. ,Posavec, B. ,Škvorc, M., Tupajić, P. (2016). Evaluacija kemijskog sastava destilata dobivenih od vina s manom. Glasnik zaštite bilja 3/2016, znanstveni rad
12. Mirošević, N., Karoglan Kontić, J. (2008). Vinogradarstvo. Globus
13. Mujić, I. (2010.). Tehnologija proizvodnje jakih alkoholnih pića. Rijeka, Veleučilište.
14. Nikićević, N., Paunović, R. (2013). Tehnologija jakih alkoholnih pića. Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu. Beograd, Srbija.
15. Nykänen, L. (1986). Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. American Journal of Enology and Viticulture, 37(1), 84-96
16. Perić, F., (2018.). Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol', diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
17. Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna pića. (2005). Narodne novine br. 138/05.

18. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima (2009). Narodne Novine br. 61/2009.. Zagreb: Narodne novine d.d
19. 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.
20. Spaho, N. (2017). Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. Preuzeto s http://dx.doi.org/10.5772/66774
21. 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.
22. Tupajić, P. (2015). Osnove tehnologije rakija od grožđa i vinjaka. Nastavni materijali
23. https://www.cognac.fr/en/discover/the-cognac-region/cognac-grapes-varieties/ Pristupljeno 9.3.2021.
24. https://www.wine-searcher.com/grape-109-colombard Pristupljeno 9.3.2021.
25. http://www.pavin.hr/proizvod/fermaid-e/ Pristupljeno 10.3.2021.
26. http://www.pavin.hr/proizvod/uvaferm-43/ Pristupljeno 10.3.2021.