

# Karakteristike vinskog destilata od sorte grožđa graševina iz vinogorja Kutjevo

---

Juričić, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:399309>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Josip Juričić**

**KARAKTERISTIKE VINSKOG DESTILATA OD SORTE GROŽĐA  
GRAŠEVINA IZ VINOGORJA KUTJEVO**

Diplomski rad

Osijek, ožujak 2024.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

### Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija jakih alkoholnih pića

**Tema rada** je prihvaćena na VI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini (npr. 2010./2011.) održanoj 31. ožujka 2022.

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Ante Lončarić

**Komentor:** prof. dr. sc. Borislav Miličević

### Karakteristike vinskog destilata od sorte grožđa graševina iz vinogorja Kutjevo

Josip Juričić, 0113143184

**Sažetak:** Vinski destilati, proizvedeni destilacijom vina, često se koriste kao sirovina za proizvodnju vinjaka i rakije. Ovo istraživanje usmjereno je na detaljnu analizu fizikalni i kemijskih karakteristika te hlapljivih spojeva srednjeg toka destilata, dobivenog dvostrukom destilacijom vina sorte Graševina. U Hrvatskoj sorte koje se smatraju pogodnim za proizvodnju vinjaka su graševina bijela, pinot bijeli, rajnski rizling i dr. Fokus je i na praćenju utjecaja dozrijevanja u hrastovoj bačvi na specifične hlapljive sastojke kako bi se ocijenili prikladnost Graševine za proizvodnju vinjaka. Ključni koraci u proizvodnji vinjaka od sorte Graševina obuhvaćaju berbu, preradu voća, korekciju pH, inokulaciju kvascima, alkoholnu fermentaciju, destilaciju, dozrijevanje i formiranje vinjaka. Destilat se izuzimao iz hrastove bačve svakih mjesec dana i određivao mu se aromatski profil tijekom šest mjeseci. Na temelju odrađenih analiza izvlači se zaključak da proizvedeni vinski destilat nakon odležavanja je pogodan za konzumaciju i odgovara pravilniku o jakim alkoholnim pićima.

**Ključne riječi:** vinski destilat, destilacija, fermentacija, graševina, vinjak

**Rad sadrži:** 36 stranica  
11 slika  
3 tablica  
0 priloga  
26 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

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

**Datum obrane:** 25.03.2024.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

### Graduate program Food Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** *Characteristics of Wine Spirit From the from the Grapevine Variety Graševina from the Kutjevo Vineyards*

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IV. held on March 31, 2022.

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

**Technical assistance:** *Borislav Miličević, PhD, prof.*

### Thesis title

*Josip Juričić, 0113143184*

**Summary:** Wine distillates, produced by the distillation of wine, are often used as raw material for brandies and fruit spirits. This study focuses on a detailed analysis of the physical, chemical characteristics, and volatile compounds of the middle cut distillate obtained through double distillation of the Graševina wine variety. In Croatia, grape varieties considered suitable for brandy production are white Graševina, white Pinot, Riesling, etc. The study also aims to monitor the influence of maturation in oak barrels on specific volatile components, evaluating the suitability of Graševina for brandy production. Key steps in the production of Graševina brandy include harvesting, fruit processing, pH correction, yeast inoculation, alcoholic fermentation, distillation, maturation, and brandy formation. The distillate was extracted from the oak barrel every month and its aromatic profile was determined over six months. Based on the analyzes carried out, it is concluded that the produced wine distillate after aging is suitable for consumption and correspond to the regulations on strong alcoholic beverages.

**Key words:** wine distillate, distillation, fermentation, Graševina variety, brandy

**Thesis contains:** 36 pages  
11 figures  
3 tables  
0 supplements  
26 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

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

**Defense date:** **March 25, 2024**

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

*Zahvaljujem svom mentoru na nesebičnoj pomoći, brojnim savjetima i konstruktivnim kritikama.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima i bratu na ukazanom povjerenju i strpljenju tijekom moga školovanja.*

*Na kraju zahvaljujem svim svojim prijateljima koji su bili uvijek tu za mene.*

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	5
2.1 Sorte grožđa za proizvodnju vinskih destilata .....	5
2.2 Proizvodnja vinjaka.....	6
2.2.1. Berba.....	6
2.2.2. Fermentacija .....	7
2.2.3. Destilacija.....	9
2.2.4. Dozrijevanje .....	11
2.3 Aroma vinjaka .....	13
2.3.1 Primarna aroma .....	13
2.3.2 Sekundarna aroma .....	13
2.3.3 Tercijarna aroma .....	14
2.3.4 Kvaterna aroma .....	14
3.EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
3.1. Materijali i metode.....	17
3.1.1. Sirovina .....	17
3.1.2 Destilacija .....	17
3.2. Određivanje hlapivih komponenti vinjaka plinske kromatografijom.....	17
3.2.1. Određivanje udjela etanola.....	18
3.2.2. Određivanje hlapivih srodnih spojeva .....	19
4.REZULTATI I RASPRAVA.....	22
4.1. Destilacija i čuvanje.....	23
4.2. Rezultati 1. i 2. destilacije .....	23
4.3 Rezultati proizvoda tijekom odležavanja .....	25
5. ZAKLJUČAK .....	32
6. LITERATURA.....	34

## **1. UVOD**

Vinski destilati su alkoholna pića koja se proizvode destilacijom vina. Oni se smatraju petom najvećom kategorijom alkoholnih pića i često se koriste kao sirovina za proizvodnju vinjaka i rakija od vina. Proces proizvodnje "*brandy*" podložen je određenim regulacijama kako bi se osigurala visoka kvaliteta proizvoda (Buglass, 2011).

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima, NN 46/07 i NN 155/08, "*brandy*" je definiran kao jako alkoholno piće koje se dobiva destilacijom rakije od vina. Bitno je napomenuti da alkoholni sadržaj "*brandya*" ne smije prelaziti 94,8 % vol., a udio alkohola iz destilata ne smije prelaziti 50% od ukupne količine alkohola u gotovom proizvodu. Osim toga, '*brandy*' mora proći određeno razdoblje dozrijevanja u hrastovim spremnicima ili bačvama, što pridonosi razvoju karakterističnih okusa i mirisa. Specifikacije također obuhvaćaju količinu hlapivih tvari i metanola u '*brandyu*'. Prisutnost hlapivih tvari mora biti minimalno 125 grama po hektolitru, preračunato na 100 % vol. alkohola, i mora proizlaziti isključivo iz destilacije ili redestilacije upotrijebljenih sirovina. Maksimalna dopuštena količina metanola iznosi 200 grama po hektolitru, preračunato na 100 % vol. alkohola (MP, 2019).

Ove specifikacije osiguravaju da '*brandy*' zadovoljava određene standarde kvalitete, dozrijevanja i sastava, čime se jamči da će proizvod imati određeni standard i karakteristične osobnosti koje se očekuje od kvalitetnog '*brandya*'. Alkoholna jakost '*brandya*' ili Weinbranda, koji se predstavlja na tržištu, mora iznositi najmanje 36 % vol. U kontekstu geografskog položaja, vrhunski vinski destilati najčešće potječu iz renomiranih regija poput Francuske (*Cognac* i *Armagnac*), Njemačke, Bugarske, Italije, Portugala i Cipra. Specifičnosti proizvodnih metoda, poput dvostruke destilacije za *Cognac* i uporabe alembic destilatora s kolonom od 5 do 15 tavana za *Armagnac*, dodatno naglašavaju visoku tehničku razinu u proizvodnji (Robinson, 1999).

Osvrćući se na fokus ovog istraživanja, naglašava se potreba za temeljitom analizom fizikalnih i kemijskih karakteristika te pojedinih hlapljivih spojeva srednjeg toka destilata dobivenog dvostrukom destilacijom vina sorte Graševina. Pored toga, poseban interes usmjeren je na praćenje utjecaja dozrijevanja u hrastovoj bačvi na specifične hlapljive sastojke, s ciljem procjene prikladnosti Graševine za proizvodnju vinjaka.

Nadalje, valja naglasiti preciznu terminologiju, gdje pojam "vinski destilat" dobiva svoj značaj u odnosu na destilate na bazi grožđa, a posebice odležane vinske destilate. Kroz ovaj rad pojam vinski destilat odnosno vinjak uvijek će se odnositi na njegovo pravilno značenje, tj. destilat na



bazi grožđa i odležani vinski destilat (Epstein, 2014). Ovakvim pristupom nastojimo izbjeći potencijalne konfuzije s drugim jakim alkoholnim pićima na bazi voća, koja se ponekad nepravilno klasificiraju pod istim nazivom "vinski destilat".

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1 Sorte grožđa za proizvodnju vinskih destilata

Grožđe i vino kao osnovne sirovine bitno utječu na kakvoću vinskog destilata, a time i na proizvode koji u svom sastavu sadrže vinske destilate (Pezer, 2016). U proizvodnji *Cognaca* koriste se tri ključne sorte bijelog grožđa: „*Trebbiano Toscano*“ (poznat i kao „*Ugni Blanc*“ u Francuskoj), „*Folle Blanche*“ i „*Colombard*“. „*Ugni Blanc*“ je dominantna sorta s čak 95 % proizvodnje *Cognaca*, a odlikuje se bujnim rastom, visokom rodnosti, visokom kiselošću (8-11 g/L) te niskim udjelom šećera, što pridonosi niskom udjelu alkohola u vinu (8-9 % vol.). Ova sorta je poznata po svojoj relativnoj otpornosti na bolesti, poput pepelnice i *Botrytis cinerea* (Dhiman i Attri, 2011). *Colombard*, druga često korištena sorta, ima neutralni profil i visoke prinose, ali je osjetljiv na bolesti te se koristi i za proizvodnju bijelih vina. Treća sorta, *Folle Blanche*, koja je nekada bila značajna, sada je manje prisutna zbog osjetljivosti na bolesti i niskog udjela alkohola u vinu. Uzgoj ovih sorti temelji se na specifičnostima regije *Charentes*, gdje se proizvodi *Cognac*, a karakteristike svake sorte doprinose raznolikosti i kompleksnosti konačnog proizvoda (Dhiman i Attri, 2011).

Graševina, iako sa nesigurnim porijeklom koje se povezuje s francuskom, rumunjskom, talijanskom ili austrijskom sortom, postala je prepoznatljiva internacionalna sorta karakteristična za podunavske zemlje poput Hrvatske, Srbije, Mađarske, Rumunjske, Češke, Austrije, Italije i Slovenije. Ova sorta odlikuje se visokom i redovitom rodnosti te prilagodljivošću različitim tipovima tla i kontinentalne klime. U Hrvatskoj, Graševina je najzastupljenija sorta, posebice u vinogradarskim regijama Baranja, Ilok (duž Dunava) te Kutjevo u središnjoj Slavoniji. Prema berbama, Graševina pruža raznolike arome, od svježih voćnih nota poput jabuka i citrusa do laganih herbalnih tonova. U toplijim godinama, arome se kreću prema egzotičnom voću, dok u kasnijim berbama dolaze do izražaja obilne cvjetne i medne karakteristike. Graševina je također pogodna za vrlo kasne, izborne i ledene berbe, posebno u sjevernijim krajevima gdje kiseline ostaju prisutne unatoč visokom sadržaju šećera (Preiner, 2022). Za Hrvatsku su karakteristične sorte kraljevina (Imbrina), graševina, šipon (Moslavac), zeleni silvanac, žuti plavac, zeleni silvanac, a u posljednje vrijeme sve se više spominju sorte Župljanka, Rkaciteli, Inji Blan. Za proizvodnju vinjaka ne preporučuju se izrazito muškate sorte, kao i sorte hibridne loze (klasični hibridi) (Obradović i sur., 2024).

## 2.2 Proizvodnja vinjaka

Osnovni koraci u proizvodnji vina za vinjak su:

1. **Berba i prerada voća:** prvi korak u proizvodnji vina za vinjak je pažljivo biranje i berba zrelog grožđa. Nakon berbe, slijedi temeljita prerada voća, što uključuje odvajanje grožđa od peteljki i drugih mehaničkih nečistoća.
2. **Korekcija pH:** održavanje odgovarajućeg pH-a u moštu (soku od grožđa) ključno je za uspješnu fermentaciju. Korekcija pH-a može se provesti dodavanjem odgovarajućih sredstava kako bi se postigla optimalna kiselost.
3. **Inokulacija kvascima:** dodavanje kvasaca moštu potiče alkoholnu fermentaciju. Različite vrste kvasaca pridonose specifičnim aromama i okusima vinu, čime se postiže željeni profil za proizvodnju vinjaka.
4. **Alkoholna fermentacija:** kvasci pretvaraju šećer iz mošta u alkohol i ugljični dioksid. Ovaj proces traje nekoliko dana ili čak tjedana, ovisno o vrsti grožđa i uvjetima fermentacije.
5. **Destilacija:** nakon završetka alkoholne fermentacije, mošt se destilira kako bi se dobio vinski destilat. Destilacija uklanja vodu, koncentrira alkohol i odvaja neželjene tvari, rezultiraju destilatom koji će kasnije postati vinjak.
6. **Dozrijevanje:** destilat se zatim dozrijeva u hrastovim bačvama. Ovaj proces omogućava da se destilatu dodaju kompleksnost, arome i okusi iz hrastovine, dajući mu karakteristične značajke vinjaka.
7. **Formiranje vinjaka:** konačni korak je formiranje vinjaka, gdje se različite serije destilata miješaju kako bi postigle željene karakteristike. Ovaj proces omogućuje postizanje ravnoteže između različitih aroma i okusa, stvarajući konačni proizvod – vinjak (Tripalo, 2021).

### 2.2.1. Berba

Berba grožđa predstavlja jednu od ključnih operacija u vinogradu, obuhvaćajući niz važnih koraka od pripreme za berbu pa sve do prijevoza ubranog grožđa do mjesta prerade. Ovaj

proces započinje kada grožđe postigne tehnološku zrelost, odnosno kada postane pogodno za preradu, pri čemu ta zrelost ne nužno korespondira s najvećom razinom šećera. Evaluacija zrelosti grožđa provodi se kroz različite fizikalno-kemijske metode, uključujući vizualni pregled, praćenje stanja vegetacije, analizu organoleptičkih svojstava, te mjerenje udjela kiselina i šećera. Ovaj proces uključuje upotrebu moštne vage i refraktometra (Kontrec, 2017). Berba se odvija kada se utvrdi da razina šećera više ne raste, signalizirajući postizanje tehnološke zrelosti. Berba se može izvršiti strojno i ručno (Louw i Lambrechts, 2012). Prednost mehaničkog odabira berbe smanjuje rizik od oštećenja bobica, što je ključno za kvalitetu vinskog destilata. Nakon berbe, grožđe se prenosi u vinariju radi daljnje obrade i dobivanja mošta. Sljedeći koraci nakon berbe su runjenje, muljanje i prešanje. Također, preporučuje se uklanjanje sive plijesni s grožđa kako bi se spriječilo kvarenje. Izbjegavaju se upotreba centrifugalnih pumpi, Arhimedovih vijaka i preša s kontinuiranim radom kako bi se spriječilo oštećenje kožice bobica. Dodavanjem pektolitičkih enzima u mošt, je bitna iz razloga što dodavanjem pektolitičkih enzima koncentracija metanola u vinskom destilatu se povećava. Zbog mogućnosti nastanka plijesni koje uzrokuju kvarenje potrebno je provesti prešanje odmah nakon berbe (Dhiman i Attri, 2011). Prešanje može se izvesti mehaničkim ili pneumatskim prešama kako bi se smanjilo oštećenje kožice, uz poseban naglasak na održavanju odgovarajućeg tlaka kako bi se spriječila ekstrakcija fenola. Nakon prešanja, mošt se transportira u bačve ili kace gdje se odvija fermentacija. Prethodno fermentaciji treba odstraniti peteljke i sjemenke s obzirom da sadrže potencijalne toksične tvari i tvari koje narušavaju okus. U pravilu se ne dodaje sumporov dioksid kod vina od kojih se proizvodi vinski destilat, između ostalog, iz razloga jer njegov dodatak može dovesti do povećanog formiranja acetaldehida što utječe na aromatski profil proizvoda, odnosno smanjuje njegovu karakterističnu aromu (Lurton i sur, 2012). Sve ove mjere pridonose kvaliteti i karakteru vinskog destilata (Kontrec, 2017).

### **2.2.2. Fermentacija**

Alkoholna fermentacija predstavlja ključni proces u proizvodnji vina, obilježen anaerobnim uvjetima, tj. bez prisutnosti kisika. Ovaj biokemijski proces provodi se uz pomoć kvasaca koji, putem niza enzimskih reakcija, transformiraju šećere prisutne u moštu u alkohol, uz oslobađanje CO<sub>2</sub> i stvaranje topline. Kvasci iz rodova *Saccharomyces*, *Torulasporea*, *Candida*, *Kloeckera*, *Schizosaccharomyces*, *Metschnikowia* su najznačajniji u proizvodnji vina (Orlić i

Jeromel, 2010). Pri čemu rodovi *Saccharomyces* često preuzima ključnu ulogu u procesu fermentacije. Druge vrste predstavljaju pratitelje i manje su zastupljene, ali njihova razgradnja će odrediti kvalitetu vina i destilata iz vina. Preporučuje se korištenje različitih sojeva kvasaca kako bi se postigao bogatiji aromatski profil konačnog vina za destilaciju. U uvjetima nedostatka kisika, kvasci provode alkoholnu fermentaciju kako bi osigurali svoj energetski metabolizam.

Mošt, kao esencijalni sastojak u proizvodnji vina, predstavlja složenu kombinaciju vode, šećera i kiselina, čime stvara optimalno okruženje za razvoj kvasaca. Optimalne temperature za rast i razmnožavanje kvasca kreću se od 25 do 28 °C. (Širić, 2023). Na samome početku potrebno je paziti da temperatura ne bude veća od 20°C, da ne bi došlo do oslobodjenja energije u obliku topline od strane kvasaca. pH vrijednost koja bi bila idealna za razvoj kvasaca je između 3,0 i 4,0, što bi utjecalo na sam rast kvasaca. Na konačnu količinu alkohola izravno utječe količina šećera u grožđu, a više šećera znači viši sadržaja alkohola u vinu (Buglass, 2011). Kiselina je iznimno bitna u vinima, pošto kiselina daje osvježavajući okus vinima, ali isto tako pretjerana količina kiseline može dovesti do pojave kiselog vina. Preporučuje se korištenje različitih sojeva kvasaca kako bi se postigao bogatiji aromatski profil konačnog vina za destilaciju.

Proces fermentacije odvija se u betonskim tankovima pri temperaturi od 25°C. Trajanje fermentacije obično traje tri tjedna, rezultirajući kiselim i mutnim vinom s niskim alkoholnim sadržajem do 9 % vol. alkohola, poznatim kao mošt. Ovaj proizvod obiluje visokim koncentracijama jabučne kiseline. U slučajevima kada se koristi grožđe niže kvalitete, proizvođači mogu po potrebi dodati sumporne spojeve u relativno malim količinama, obično manjim od 20 mg/mL, kako bi se kontrolirala kvaliteta. Kada vino sadrži visoke razine sumpora, preporučuje se destilacija u bakrenom destilatoru kako bi se izbjeglo stvaranje nepoželjnog aldehida. Tijekom fermentacije, upotreba sumporovog dioksida i kalijeva metabisulfita često se ne preporučuje jer može dovesti do povećane sinteze acetaldehida, što negativno utječe na kvalitetu destilata (Patljak, 2021).

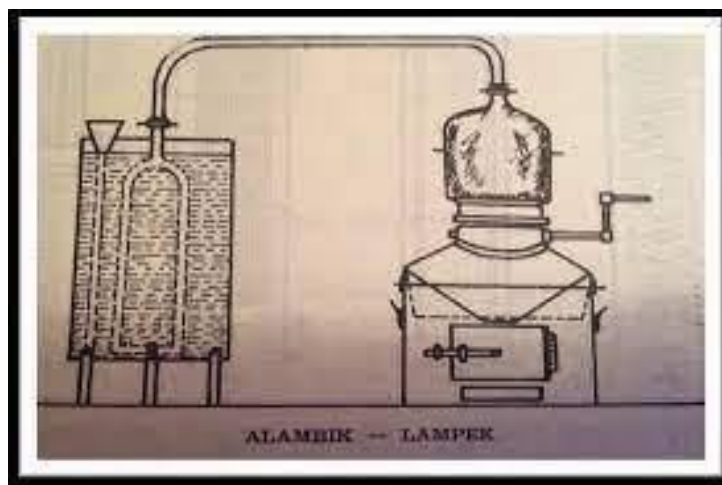
U postupku alkoholne fermentacije, tri izvora kvasca igraju ključnu ulogu: kvasci s površine grožđa, površine opreme te starter kulture koje se kontrolirano koriste. Budući da je alkoholna fermentacija anaerobni proces, odvija se bez prisutnosti kisika. Kisik se brzo potroši iz mošta, čime se smanjuje prisutnost bakterijskih kultura, a alkohol djeluje kao inhibitor za bakterije.

Proizvedeni ugljični dioksid sprječava rast plijesni i bakterija, ostavljajući kvasce na kraju fermentacije koji preuzimaju završetak procesa fermentacije kada se postigne visoka razina etanola (Patljak, 2021).

### 2.2.3. Destilacija

Destilacija predstavlja tehniku koja se primjenjuje radi odvajanja i selekcije specifičnih hlapivih spojeva iz tekuće mješavine, kao što je vino, korištenjem topline. Važno je napomenuti da bi proces destilacije trebao započeti odmah nakon završetka fermentacije, kako bi se minimalizirao vremenski interval između ova dva ključna koraka. Duže razdoblje između fermentacije i destilacije može dovesti do promjena u kemijskom sastavu vina, pa se stoga preporučuje smanjenje tog razdoblja koliko je god moguće radi očuvanja kvalitete (Dimitrov i Ivanova, 2016).

Aspekti koji značajno utječu na kvalitetu vinskog destilata uključuju dijelove opreme kao što su kondenzatori, ventili i drugi pomoćni elementi, koji bi trebali biti izrađeni od nehrđajućeg čelika. Za konstrukciju alambik destilatora, najprepoznatljiviji i najpogodniji materijal smatra se bakar. Osim što je otporan na koroziju, bakar je odličan katalizator i izuzetno dobar vodič topline. Dodatno, bakar je reaktivan sa sumporom i masnim kiselinama, što dodatno pridonosi kvaliteti destilata. Važnost odabira materijala u izradi opreme za destilaciju ističe se kako bi se osigurala visoka učinkovitost procesa i postigla željena kvaliteta destiliranog proizvoda (Lučić, 1986).



Slika 1 Alambic- Lampe (Lučić, 1986).

**Slika 1** prikazuje uređaj Alembik koji je kompleksan destilacijski uređaj s nekoliko ključnih dijelova. Kotao, izrađen od bakra, predstavlja srce uređaja, izdržljiv za visoke temperature. Kapa, koja zauzima dio iznad kotla, određuje koncentraciju i razdvajanje spojeva. Labuđi vrat usmjerava pare prema kondenzatoru, a predgrijač zagrijava vino za sljedeću destilaciju. Zavojnica, izrađena od bakra, služi za kondenzaciju i hlađenje destilata, dok kondenzator, obložen bakrenom spiralnom cijevi, hladi destilat uz pomoć protočne hladne vode. Hidrometar omogućava praćenje temperature i alkoholnog sadržaja, a tank za prvi tok prikuplja prve dijelove destilata. Grijač, opremljen sigurnosnim sustavom, koristi se za postizanje visokih temperatura potrebnih za stvaranje aroma tijekom destilacije. Sve ove komponente zajedno čine alembik, sofisticirani uređaj za destilaciju s ciljem proizvodnje visokokvalitetnih destilata. (Dimitrov i Ivanova 2016). Destilacijom u koloni postiže se visoka koncentracija alkohola i prisutnost raznolikih hlapivih komponenti. Ključno je postizanje harmoničnog omjera ovih sastojaka kako bi konačni destilat imao prikladnu i ugodnu aromu. U procesu destilacije u koloni često je moguće prilagođavati brzinu refluksa, iako se sam postupak destilacije obično provodi manje puta u usporedbi s *Alambic* uređajem. Prilikom usporedbe kolone za destilaciju i *Alambic* uređaja, teško je jednoznačno odrediti koji je uređaj bolji za dobivanje destilata. Važnija uloga često se pripisuje obradi i skladištenju sirovina, a izbor između ova dva uređaja ovisi o preferencijama proizvođača, karakteristikama sirovina te željenim atributima konačnog proizvoda. Upotreba *Alambic* uređaja zahtijeva dulje trajanje destilacije i veći napor, ali često rezultira specifičnom aromatičnom notom koja je poželjna za određene vrste destilata. Važno je naglasiti da je konačan izbor između kolone za destilaciju i *Alambic* uređaja uvjetovan specifičnostima proizvodnje, a obje metode imaju svoje prednosti ovisno o željenim karakteristikama destilata. (Patljak, 2021).

Proizvodnja *Cognaca* podrazumijeva složen postupak dvostruke destilacije. Ovaj proces razdvaja destilat prema koncentraciji alkohola i prisutnosti hlapljivih spojeva u „srce“, koje predstavlja temelj za proizvodnju vinjaka, te dijelove namijenjene ponovnoj destilaciji, odnosno „heads“, „seconds“ (prvi dio destilata) i „tails“ (zadnji dio destilata). Prva destilacija rezultira u tri frakcije:

1. frakcija „heads“ - prvi tok,
2. frakcija „heart“ - *brouilius* (srednji tok) i
3. Frakcija „tails“ - patoka.



Odvojeni prvi tok i patoka podvrgavaju se ponovnoj destilaciji s novim serijama vina. Nakon prve destilacije, srednji tok hladi se i formira mutnu tekućinu, poznatu kao "duša vina", s alkoholnom jakosti od 27-30 % vol. Ovaj srednji tok zatim se ponovno destilira u četiri frakcije:

1. frakcija „heads“ - prvi tok,
2. frakcija „the heart 1“,
3. frakcija „the heart 2“ – *secondes* i
4. Frakcija „tails“ - zadnji tok, odnosno patoka.

Prvi tok destilacije obavlja se pri visokim koncentracijama, sadržavajući spojeve poput metanola, etil-acetata, acetaldehida i viših alkohola koji mogu narušiti kvalitetu destilata. U prvom toku također se nalazi najviša koncentracija etanola, kao i visoke koncentracije mirisnih estera i drugih spojeva bitnih za aromu destilata, pa je važno pažljivo odvojiti odgovarajuću količinu. Srednji tok destilata, dobiven u drugoj destilaciji, smatra se najkvalitetnijim dijelom jer sadrži dovoljnu količinu alkohola i drugih hlapljivih sastojaka koji pridonose kvaliteti destilata. Ovaj srednji tok može se koristiti izravno za proizvodnju vinskog destilata ili podvrgnuti dozrijevanju u hrastovoj bačvi. Zadnji tok destilata sadrži najviše hlapljivih kiselina i drugih teže hlapljivih sastojaka, zajedno s visokim udjelom metanola u odnosu na alkohol. Odvajanje određene količine zadnjeg toka nužno je radi očuvanja kvalitete rakije. Precizno postavljanje granice između srednjeg i zadnjeg toka ovisi o kvaliteti destilata i sastavu sirovine, rješavajući problem nepoželjnog okusa uzrokovanog visokim zasićenim masnim kiselinama nastalim u fermentaciji. Kroz ovaj kompleksan postupak, prva destilacija traje otprilike 9 sati, dok druga traje približno 14 sati, što ukupno čini jedan dan za pretvaranje baznog vina u dozreli destilat. Destilat najvećim dijelom čine etanol i voda, a manjim dijelom drugi spojevi arome (Mrvčić, 2016).

#### **2.2.4. Dozrijevanje**

Destilat s alkoholnom jakosti od 65-70 vol % podvrgava se procesu sazrijevanja i starenja u drvenim bačvama, obično izrađenim od hrasta. Tijekom ovog razdoblja, destilat dobiva ugodnije, mekše i harmoničnije arome, što predstavlja značajnu promjenu u usporedbi s mirisima svježeg destilata. Ove karakteristične note koje se razvijaju tokom sazrijevanja značajno se razlikuju od prvotnih aroma koje su prisutne u svježem destilatu (Patljak, 2021).

Sazrijevanje vinjaka odvija se u drvenim bačvama, čije dužice potječu iz stabala starih 40-50 godina. Ovaj poseban postupak uključuje rezanje, umjesto piljenja, stabala, a komadi drva koji se koriste za izradu dužica izloženi su zraku određeno vrijeme. Ovaj tretman ima značajan utjecaj na karakteristike bačava. Dužice koje su prošle ovu pripremu omogućavaju dozrijevanje drveta, eliminirajući dio visoko astrigentnih tanina, potičući oksidaciju tanina i fenola, potičući razvoj plijesni koja doprinosi tamnijoj boji dužica, te smanjuju degradaciju lignina. Za dodatnu kompleksnost za proizvodnju vinjaka se koriste i drvene bačve koje su prethodno služile za odležavanje *sherryja*. U Francuskoj, postoji praksa dodavanja hrastovog čipsa ili tekućine dobivene postupkom nazvanim "*boise*", što uključuje kuhanje hrastovog čipsa u vodi, a zatim uklanjanje čipsa i postupno smanjenje preostale tekućine. Ova tekućina poprima tamnosmeđu boju i obiluje okusima drveta i tanina, pridonoseći tako karakteristikama starenja. Procjenjuje se da oko 80 % okusa vinjaka potječe upravo od bačve od hrasta u kojoj se odvija proces dozrijevanja (Dimitrov i Ivanova, 2016).

Odležavanje u bačvama kapaciteta 350 litara omogućuje destilatima da dozrijevaju unutar specifične apelacije tijekom minimalno 30 mjeseci, s početkom brojanja razdoblja od 1. listopada godine u kojoj je grožđe ubrano (Buglass, 2011). Nakon isteka ovog perioda, destilati se premještaju u veće spremnike, gdje mogu nastaviti sazrijevati, često i desetljećima. Proces dozrijevanja može se podijeliti u dvije ključne faze. U prvoj fazi, koja uključuje proces „*boise*“, odnosno dodavanje hrastovog čipsa ili tekućine dobivene kuhanjem čipsa u vodi, a zatim redukcijom preostale tekućine, dolazi do smanjenja visoko astringentnih tanina, oksidacije tanina i fenola, razvoja plijesni te stvaranja tamnije boje i obogaćivanja okusa dužica. Ovaj tretman omogućava dozrijevanje drveta, eliminirajući neželjene spojeve i pridonoseći kompleksnosti aromatskog profila. U drugoj fazi, koja slijedi proces „*boise*“, destilati prolaze kroz postupak dozrijevanja u drvenim bačvama, često hrastovim. Specifičnosti ovog procesa utječu na boju, okus i aromu konačnog proizvoda. Vrsta drva, različiti toplinski tretmani, vrijeme provedeno u bačvi i općenito vrijeme dozrijevanja određuju karakteristike destilata. Dozrijevanje vinjaka također je pod snažnim utjecajem klimatskih uvjeta regije te dugogodišnjeg iskustva proizvođača (Buglass, 2011).

Tijekom odležavanja dolazi do gubitka dijela alkohola kroz dužice bačve. Odležavanjem destilata kroz 15 godina, koncentracija alkohola može opasti za 6-8 %, dok pH vrijednost pada s 5 na 3,5 unutar razdoblja od 50 godina. Vinjak s alkoholnom jakosti od 40 vol % tada je

spreman za plasman na tržište. Postizanje željene koncentracije može se postići dodavanjem destilirane ili demineralizirane vode. Proizvođači često zadržavaju starije zalihe vinjaka kako bi ih koristili u procesu kupažiranja (blending) s trenutnim godištima (Dhiman i Attri, 2011). Moguće je razrijediti destilate s destiliranom vodom kako bi se ubrzalo puštanje u promet ili smanjila visoka cijena dugotrajnog dozrijevanja. Međutim, takvo razrjeđivanje može rezultirati zamućenjem destilata zbog smanjenja topivosti estera i viših alkohola, ili taloženja kalcijevih i bakrovih soli. Dodavanjem ekstrakta drva, ulja iz vinskog taloga te drugih esencija i aroma (bonificateurs), drvene bačve nadopunjuju destilate nedostajućim esterima i drugim kemijskim komponentama (Buglass, 2011). Prije punjenja u boce, vinjaci se filtriraju pri 5°C, a proces dozrijevanja i starenja smatra se završenim (Dimitrov i Ivanova, 2016).

### **2.3 Aroma vinjaka**

Aroma vinjaka može varirati ovisno o mnogim faktorima, uključujući sortu grožđa, područje uzgoja, proces destilacije i starenje. Razlikujemo primarnu, sekundarnu, tercijarnu i kvaternu aromu vinjaka, u sljedećim poglavljima ćemo raspravljati o svakoj aromi zasebno.

#### **2.3.1 Primarna aroma**

Kao što je rečeno, hlapive komponente igraju važnu ulogu u samoj aromi vinjaka. Za primarnu aromu su zaduženi spojevi koji su prirodno prisutni u voću (Frketić, 2021). Primarna aroma nastaje u procesu same destilacije i fermentacije, pošto je destilacija postupak koji ima za ulogu da iz biljnog materijala izdvoji hlapive komponente. Jedan od najvažnijih spojeva koji se dobiju fermentacijom su esteri koji daju voćnu notu vinjaku, esteri nastaju reakcijom između alkohola i kiseline pod utjecajem kvasca. Osim estera, nastaju i aldehidi kao i organske kiseline.

#### **2.3.2 Sekundarna aroma**

Sekundarni aromatski spojevi koji nastaju tijekom alkoholnog vrenja, tercijarni aromatski spojevi nastali tijekom destilacije i kvaterni aromatski spojevi nastali tijekom procesa dozrijevanja (Tešević i sur., 2005). Za proizvodnju sekundarnih aroma najzaslužnija je alkoholna fermentacija. U alkoholnih pićima koji nastaju procesom destilacije najzastupljeniji su viši alkoholi, u nižim koncentracijama viši alkoholi pozitivno djeluju, jer su oni odgovorni za ugodan miris i okus, a kad se nalaze u visokim koncentracijama onda imaju negativan učinak i doprinose oporom okusu i ukusu. Osim viših alkohola u procesu fermentacije pojavljuju se i esteri od kojih je najzastupljeniji etil acetat i etil laktat. Općenito esteri se povezuju s voćnim

aromama i pridonose kvaliteti destilata. Na sam sadržaj estera utječe količina taloga tokom destilacije.

### 2.3.3 Tercijarna aroma

Spojevi koji nastaju tijekom destilacije čine tercijarnu komponentu arome jakih alkoholnih pića (Cikron, 2020).,pa je najbolje destilaciju provoditi nakon fermentacije, kako se ne bi povisio udio komponenti koje mogu štetno djelovati na samo piće, te kako se ne bi izgubile sekundarne arome. Samim procesom destilacije nastaju spojevi sa sumporom, heterociklički spojevi. Intezitet tih spojeva ovisi o kvaliteti sirovine, tipu uređaja, kao i načinu procesa destilacije. Posebno treba istaknuti spojeve furfulari koji također nastaju procesom destilacije, a sama pojava furfulara utječe tako da daje miris gorkih badema, a povećana koncentracija dovodi do osjećaja peckanja i vrućine.

### 2.3.4 Kvaterna aroma

Izvor aromatskih spojeva su i vrsta drveta od kojih se prave bačve u kojima sazrijeva vinski destilat. Na samu aromu može utjecati i sazrijevanje drveta bačve u kojoj se nalazi vinski destilat. Najvažniji aromatski spojevi koji mogu utjecati na aromu, a nastaju sazrijevanju drva su hrastovi laktoni, fenolni aldehidi i furanski aldehidi. Aroma koja podsjeća na nijanse vanilije i pečenog dobivene od furanskih i fenolnih aldehida. (Orbanić,2019). Na količinu tih spojeva koji se mogu pronaći utječe i način proizvodnje bačvi, koje se koriste za vinski destilat. Najčešće se koriste bačve koje su izrađene od Portugalskog hrasta i kestena, te od Francuskog i Američkog hrasta. Oni destilati koji su odležavali u bačvama od Portugalskog hrasta i kestena, su imali su karakterističnu aromu vanilije, koja se može pripisati većoj količini vanilina u drvima od kojih je bačva napravljena. Isto tako je utvrđena veći intezitet i „drvenastih aroma“ u bačvama od Portugalskog drveta u odnosu na bačve koje su pravljene od Američkog i Francuskog drveta (Louw i Lambrechts 2012). Utvrđeno je da vanilin ima jaku poveznicu sa intezitetom „drvenastih aroma“. Prisutnost cis- trans-  $\beta$  - metil-  $\gamma$ - oktalaktona , utječe na „drvenaste arome“, jer ova dva izomera su karakteristični za hrastovo drvo i još se nazivaju hrastvim laktonima. Portugalska drva nam daju i veći intezitet arome karamele i kave usporedbi sa Francuskim i Američkim drvima. Dok Portugalska drva, točnije kesten, daje manji intezitet zelenih aroma usporedbi sa Francuskim hrastom. U vinjaku prepoznamo i začinske note koje se najčešće povezuju sa spojem eugenol. Pojavljuje se i aroma dima koja je izmnimno

važna za kvalitetu samog vinjaka. Vidimo da samo podrijetlo drveta ima važan utjecaj na povećavanje inteziteta i smanjivanje inteziteta određenih aroma. Voćne arome su karakteristične za „mlade“ vinjake, dok se intezitet vanilije, drvenastih, začinskih aroma povezuje sa duže odležanim vinjacima.

### **3.EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. Materijali i metode**

Ovaj podnaslov obuhvaća sve aspekte od odabira sirovina do tehnika destilacije koje su specifične za proizvodnju vinjaka od ove sorte grožđa. Osnovne komponente uključuju odabir kvalitetnih grozdova graševine, postupak fermentacije te tehniku destilacije koja pridonosi konačnom karakteru vinjaka. Detaljno će se razmotriti svaki korak u procesu kako bi se dobio visokokvalitetan proizvod s jedinstvenim organoleptičkim karakteristikama specifičnim za sortu graševine.

#### **3.1.1. Sirovina**

Za proizvodnju vinskog destilata koristili smo sortu Graševinu, koja je uzgojena u klimatskim uvjetima istočne Hrvatske, točnije na području Požeško-slavonske županije, u vinogorju Kutjevo. Ova sorta Graševina dio je vinogradarske kolekcije Veleučilišta u Požegi, smještene u obodnim dijelovima Požeške kotline. Grožđe je ubrano u stadiju tehnološke zrelosti i prerađeno sukladno pravilima za proizvodnju vinskog destilata.

#### **3.1.2 Destilacija**

Vinski destilat je proizveden je na laboratorijskom destilacijskom uređaju kapaciteta od 20 L. U destilacijski uređaj dodalo se oko 15 litara vina. Od ukupnog vina se odvojilo 0,5 % prvijenca tijekom prve destilacije, konačna količina sirovog destilata nakon prve destilacije iznosilo je 7,5 litara. Tijekom druge destilacije odvojilo se 1 % prve frakcije, druga frakcija se skupljala do alkoholne jakosti 50 %. Konačni volumen vinskog destilata nakon druge destilacije iznosio je 3,2 L. Dobiveni vinski destilat imao je alkoholnu vrijednost koja je iznosila 72 % vol. alkohola. Dobiveni destilat se razrijedio na 55 % vol. alkohola dodatkom destilirane vode. Destilat je odležavao u hrastovim bačvama od 3 litre tijekom 6 mjeseci.

### **3.2. Određivanje hlapivih komponenti vinjaka plinske kromatografijom**

Hlapive komponente u vinjaku kao i svakom drugom piću koje se dobiva putem destilacije ima ulogu za davanje mirisa i okusa, tj. doprinosi aromatskom profilu pića. U samom vinjaku imamo više hlapivih komponenti, a neke od njih su: kiseline, alkohole, estere, etere, aldehide, ketoni te brojni drugi. Kako bi odredili kvalitetu destilata, potrebno je odrediti koje se hlapive komponente nalaze u destilatu.

Udio etanola (stvarna alkoholna jakost, % vol.) u uzorcima destilata određen je prema metodi Wang i sur. (2003) dok je udio metanola, etil acetata, propan-1-ola, 2-metil-propan-1-ola i 3-metil-butan-1-ola određen prema metodi za određivanje hlapivih srodnih spojeva plinskom kromatografijom, odnosno aldehida, viših alkohola, etil acetata i metanola, opisanoj u Prilogu 1. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠIVG, 2005).

Analiza je provedena na Shimadzu GC-2010 Plus uređaju za plinsku kromatografiju. Korišteni uređaj se sastoji od pećnice s temperaturnim rasponom od + 4 do + 450 °C, auto injektora AOC-20i, automatskog uzorkivača AOC-20s i plameno-ionizacijskog detektora (FID). Sustav je spojen s izvorima plinova vodika, dušika i zraka, a upravljanje se vrši pomoću specijalnog računalnog programa LabSoulution GCsolution (Release 2.41SU1). Određivanje hlapivih spojeva se vrši direktnim injektiranjem alkoholnog pića, odnosno njegovog odgovarajućeg razrjeđenja uz interni standard u kromatograf. Odjeljivanje spojeva je postignuto temperaturnim programiranjem kolone uz plameno-ionizacijski detektor. Za odjeljivanje sastojaka uzorka korištena je GC kolona InertCap Pure-Wax dimenzija 0,53 mm×30 m, debljine filma 1,0 µm. Temperature injektora i detektora iznosile su 250 i 260 °C. Volumen injektiranja uzorka iznosio je 1 µL (cijepanje 1:10). Početna temperatura kolone iznosila je 45 °C. Nakon 8 minuta uslijedio je porast temperature od 15 °C/min do konačne temperature od 200 °C, na kojoj je kolona održavana još 5 min. Kao plin nosioc korišten je dušik (N<sub>2</sub>) protoka 2,42 mL/min.

### 3.2.1. Određivanje udjela etanola

Određivanje udjela etanola provedeno je prema metodi Wang i sur. (2003). Identifikacija etanola provedena je na osnovu vremena zadržavanja usporedbom s vremenom zadržavanja standarda etanola (Dr. Ehrenstorfer, Njemačka) čistoće 99,9 %, a udio etanola određen je metodom unutarnje (interne) kalibracije. Kao interni standard (I.S.) korišten je acetonitril, čistoće ≥ 99,9 % (J.T. Baker, Nizozemska). Prije određivanja udjela etanola u uzorcima, određen je faktor odziva detektora (engl. *relative response factor*, RRF). U tu svrhu pripremljene su otopine osnovne otopine etanola (E) i acetonitrila (ACN) u koncentraciji od 1 % (w/v) s destiliranom vodom. Za izračun RRF-a iz osnovnih otopina etanola i acetonitrila napravljene su otopine sljedećih omjera (E/ACN) 15:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 i 1:15. Svaka otopina je injektirana u plinski kromatograf i napravljen je pravac linearne regresije. Na pravcu linearne regresije ordinata predstavlja omjer površina E i ACN, a apscisa je omjer



njihovih masenih koncentracija. Faktor odziva detektora (RRF) za etanol u odnosu na interni standard predstavlja nagib dobivenog pravca linearne regresije. Za analizu uzorka vinskog destilata otpipetirano je 0,1 mL uzorka i dodano 1 mL otopine 1 %-tnog internog standarda (I.S.) i otopina direktno injektirana u plinski kromatograf. Masena koncentracija etanola ( $\gamma_E$ ) izračunava se prema **formuli (1)**:

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

gdje je:  $A_E$  - površina pika etanola

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

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

RRF - faktor odziva detektora za etanol

V - volumen uzorka vinskog destilata (mL)

Stvarna alkoholna jakost (% vol.) dobivena je množenjem masene koncentracije etanola,  $\gamma_E$  (mg/mL) s faktorom 0,1167. Analiza uzoraka destilata provedena je u dva ponavljanja, a svaka otopina injektirana dva puta.

### 3.2.2. Određivanje hlapivih srodnih spojeva

Određivanje udjela metanola, etil acetata, propan-1-ola, 2-metilpropan-1-ola i 3-metilbutan-1-ola određen prema metodi za određivanje hlapivih srodnih spojeva plinskom kromatografijom iz Priloga 1. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠIVG, 2005). Metoda je prikladna za određivanje aldehida, alkohola i estera u različitim alkoholnim pićima (whiskey, vinjaka, rum, rakija od grožđa, voćna rakija i lozovača). Identifikacija srodnih spojeva provedena je na osnovu vremena zadržavanja usporedbom s vremenom zadržavanja standarda, a kvantifikacija metodom internog standarda. Kao interni standard (I.S.) korišten je pentan-1-ol (Dr. Ehrenstorfer, Njemačka), čistoće  $\geq 99,8$  %. Standardi hlapivih srodnih spojeva kupljeni su od firme Dr. Ehrenstorfer, Njemačka, a čistoća spojeva bila je prikladna za GC analizu ( $\geq 98,5$  %). Kao i kod određivanja udjela etanola, određeni su faktori odziva detektora za pojedini hlapivi srodni spoj. Interni standard pripremljen je na način da je otpipetirano 3 mL pentan-1-ola u tikvicu od 100 mL i dopunjeno 40 % (V/V) etanolom. Zabilježena je masa internog standarda i ukupna masa tikvice. Za pripremu otopine hlapivih srodnih spojeva otpipetirano je po 3 mL otopine svakog spoja u odmjernu tikvicu od 100 mL, zapisana je masa svakog dodanog spoja pojedinačno nakon

čega je tikvica dopunjena 40 % (V/V) etanolom. Zapisana je ukupna masa tikvice. Za pripremu otopine za injektiranje (otopina A) otpipetirano je 1 mL otopine hlapivih srodnih spojeva i 1 mL internog standarda u odmjernu tikvicu od 100 mL i dopunjeno 40 % (V/V) etanolom. Zapisana je masa tikvice, masa svake dodane komponente i ukupna masa tikvice. Faktor odziva detektora (RRF<sub>x</sub>) za svaki hlapivi srodni spoj izračunava se prema **formuli (2)**:

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

gdje je: A<sub>I.S.</sub> – površina pika internog standarda

A<sub>x</sub> – površina pika hlapivog srodnog spoja

w<sub>x</sub> – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini A (μg/g)

w<sub>I.S.</sub> – maseni udio internog standarda u otopini A (μg/g).

Za analizu uzorka destilata izvagana je prvo vialica za uzorak. Zatim je otpipetirano 0,9 mL uzorka vinskog destilata, i zabilježena masa. U vialicu za uzorak otpipetirano je 0,1 mL I.S. te ponovo zabilježena masa. Prilikom vaganja treba se zabilježiti i temperatura prostorije obzirom da se u konačni izračun udjela hlapivog srodnog spoja uzima gustoća etanola pri temperaturi vaganja (ρ) koji se očitava iz Tablice: Gustoća kao funkcija temperature i alkoholne jakosti izražene volumenom dane u Prilogu 2. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠVIG, 2005). Izvagana otopina uzorka se promiješa i direktno injektira u plinski kromatograf. Analiza uzorka destilata provedena je u dva ponavljanja, a svaka otopina injektirana dva puta. Maseni udio hlapivog srodnog spoja (w<sub>x</sub>) izračunava se pomoću **formule (3)**:

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

gdje je: w<sub>x</sub> – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini za analizu (μg/g)

A<sub>x</sub> – površina pika hlapivog srodnog spoja

A<sub>I.S.</sub> – površina pika internog standarda

m<sub>I.S.</sub> - masa internog standarda (g)

m<sub>uzorka</sub> – masa uzorka vinskog destilata(g)

w<sub>I.S.</sub> – maseni udio internog standarda u otopini za analizu (μg/g)

RRF<sub>x</sub> – faktor odziva detektora za hlapivi srodni spoj

Konačni prikaz rezultata, odnosno masena koncentracija hlapivog srodnog spoja ( $\gamma_x$ ) u uzorku izračunava se prema **formuli (4)**:

$$\gamma_x = w_x * \rho \frac{10}{alk.jakost_{uzorka} * 1000} \quad (4)$$

gdje je:  $\gamma_x$  – masena koncentracija hlapivog srodnog spoja (g/100 L a.a.)

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

$\rho$  – gustoća alkohola ( $\text{kg/m}^3$ )

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

## **4.REZULTATI I RASPRAVA**

## 1.1. Destilacija i čuvanje

Destilacija vinskog destilata sorte Graševina provedena je u laboratorijskim uvjetima korištenjem destilacijskog uređaja kapaciteta 20 L. Proces je obuhvatio dvije destilacije prilikom kojeg su se prikupljale određene frakcije. Nakon dobivanja željenog destilata, destilat je podvrgnut odležavanju. Analize pojedine frakcije prve i druge destilacije kao i destilata tijekom odležavanja provedene su s ciljem određivanja hlapivih spojeva. Rezultati analiza prikazani su na tablicama 1-3 te na slikama 2-11.

## 1.2. Rezultati 1. i 2. destilacije

**Tablica 1** Fizikalno kemijski sastav i količina hlapivih spojeva prvijenca i srca prve destilacije

	PRVIJENAC	SRCE
<i>Etanol (% VOL)</i>	70,36 ± 0,69	39,77 ± 0,16
$\gamma$ (kg/m <sup>3</sup> )	884,660	943,451
<i>Acetaldehid (g/100 L a. a.)</i>	2,28 ± 0,02	0 ± 0
<i>Metanol (g/100 L a. a.)</i>	11,09 ± 0,30	15,51 ± 0,07
<i>1-Propanol (g/100 L a. a.)</i>	14,77 ± 0,43	8,59 ± 0,06
<i>Etil-acetat (g/100 L a. a.)</i>	90,05 ± 0,12	15,53 ± 0,19
<i>2-butanol (g/100 L a. a.)</i>	0 ± 0,00	0 ± 0,00
<i>2-metil-propanol (g/100 L a. a.)</i>	38,90 ± 0,80	17,46 ± 0,73
<i>Butanol (g/100 L a. a.)</i>	3,63 ± 0,13	2,24 ± 0,17
<i>Acetal (g/100 L a. a.)</i>	6,80 ± 0,03	3,82 ± 0,20
<i>3-metil-butanol (g/100 L a. a.)</i>	298,01 ± 0,11	140,40 ± 1,57
<i>2-metil-butanol (g/100 L a. a.)</i>	63,10 ± 0,10	26,38 ± 0,39
<i>hlapive komp. (g/100 L a. a.)</i>	517,53 ± 0,24	214,42 ± 1,9

**Tablica 2** Fizikalno kemijski paramet i količina hlapivih sastojaka prvijenca, srca i patoke druge destilacije

	PRVIJENAC	SRCE	PATOKA	FINALNA
<i>Etanol (% VOL)</i>	84,45 ± 0,48	77,26 ± 0,38	32,23 ± 0,07	60,58 ± 0,31
$\gamma$ (kg/m <sup>3</sup> )	846,4835	866,7780	959,3564	907,8108
<i>Acetaldehid (g/100 L a. a.)</i>	27,14 ± 0,21	4,94 ± 0,13	135,16 ± 0,8	5,00 ± 0,12
<i>Metanol (g/100 L a. a.)</i>	18,16 ± 0,13	12,23 ± 0,43	249,40 ± 5,35	12,84 ± 0,22
<i>1-Propanol (g/100 L a. a.)</i>	7,66 ± 0,17	8,28 ± 0,10	61,64 ± 3,13	8,69 ± 0,06
<i>Etil-acetat (g/100 L a. a.)</i>	45,16 ± 0,71	9,27 ± 0,05	0 ± 0	8,8 ± 0,13
<i>2-butanol (g/100 L a. a.)</i>	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<i>2-metil-propanol (g/100 L a. a.)</i>	18,85 ± 0,35	16,88 ± 0,07	38,74 ± 1,71	17,55 ± 0,06
<i>Butanol (g/100 L a. a.)</i>	0,77 ± 0,19	0 ± 0	44,56 ± 7,08	0 ± 0
<i>Acetal (g/100 L a. a.)</i>	11,36 ± 0,1	10,22 ± 0,05	454,66 ± 1,09	6,62 ± 0,1
<i>3-metil-butanol (g/100 L a. a.)</i>	91,39 ± 0,75	135,02 ± 0,08	413,38 ± 11,26	138,67 ± 0,73
<i>2-metil-butanol (g/100 L a. a.)</i>	21,04 ± 0,3	24,7 ± 0,7	54,5 ± 4,14	25,21 ± 0,49
<i>Hlapive komponente</i>	223,37 ± 1,42	209,31 ± 2,12	2419,09 ± 7,25	210,54 ± 0,13

U **Tablici 1** gdje je analiziran prvjenac i srce, vidi se da se udio metanola povećao sa 11.09 g/hL na 15.51 g/hL, dok su ostali parametri se smanjili. Udio acetaldehida u srcu nakon prve destilacije se smanjio na 0 g/hL, taj pad na vrijednost 0 g/hL, može se pripisati tome da u srcu prilikom prve destilacije ne pronalazimo sumpor. Hlapive komponente su se smanjile na više od pola od vrijednosti 517.73 g/hL na 214.42 g/hL. Također je vidljivo da su se i sve ostale komponente koje su se analizirale značajno smanjile. U **Tablici 2** su prikazani rezultati analize finalnih spojeva. U drugoj destilaciji analizirani su prvijenac, srce, patoka te finalni destilat. Pravilnik za jaka alkoholna pića (2008) kaže da "količina hlapivih tvari" znači količinu hlapivih tvari osim etilnog alkohola i metanola sadržanih u jakom alkoholnom piću koje se proizvodi isključivo destilacijom. U **Tablici 2** ukupna količina hlapivih tvari u finalnom destilatu iznosi 210,54 g/hL. Ova vrijednost zadovoljava kriterije propisane Pravilnikom za jaka alkoholna pića (2008), koji propisuje da vinski destilat treba sadržavati jednaku ili veću količinu hlapivih tvari od 125 g/hL, preračunato na 100 % vol. alkohola. Izmjerena vrijednost zadovoljava propisane standarde za jaka alkoholna pića. Prekursori za više alkohole su aminokiseline u samom voću koje pomoću kvasca prelaze u više alkohole i daju voćnu i cvjetnu notu (Dimitrov i Ivanova, 2016). Količina viših alkohola u piću zavisi o količini aminokiselina. Pri proizvodnji je potrebno pripaziti da koncentracija viših alkohola ne bude prevelika iz razloga što mogu pogoršati aromu i okus koja je karakteristična za žestoka alkoholna pića. Bugarski zakon za jaka alkoholna pića (Dimitrov i Ivanova, 2016), nalaže da je u vinskom destilatu dozvoljena količina viših alkohola do 2g/L dok neki drugi izvori tvrde da je dozvoljen raspon od 2,5 g/L do 5 g/L viših alkohola (Tsakiris i sur., 2013). Također, visoke koncentracije viših alkohola u jakim alkoholnim pićima mogu uzrokovati povećano oštećenje jetre (Lachenmeier i sur., 2008). Kada je riječ o metanolu, Pravilnik za jaka alkoholna pića (2008) nalaže da je maksimalna dozvoljena količina metanola 200g/hL preračunato na 100 % vol. alkohola u ovom slučaju vrijednost metanola u finalnom proizvodu iznosi 12.84 g/hL što je vrijednost koja je ispod propisane vrijednosti iznosi. Općenito metanol je toksičan spoj čiji je prekursor pektin koji se nalazi u voću. Kod same proizvodnje vinskih destilata je bitna stvar pratiti Ph vrijednost, a to je iz razloga što niske Ph vrijednosti će dovesti do toga da dolazi do pojačane aktivnosti pektolitičkih enzima. Potrebno je imati i kontinuiranu kontrolu proizvodnje jakih alkoholnih pića kako bi koncentracija metanola ostala unutar dozvoljenih granica (Ohimain, 2016). Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (2008.) vinjak se proizvede isključivo destilacijom vina, vina pojačanog za destilaciju ili vinskog destilata na manje od 86 % vol. alkohola. Etanol kao spoj je

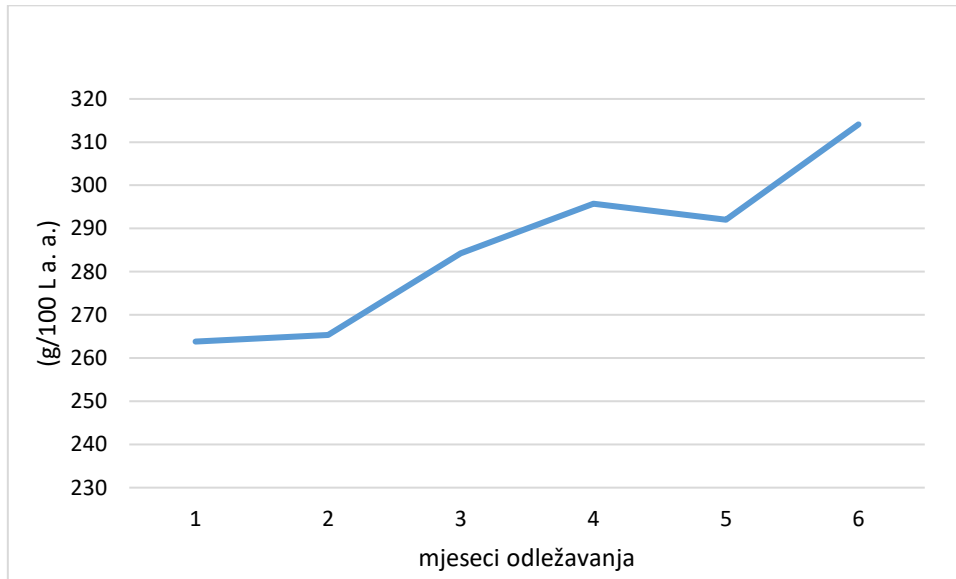
najzastupljeniji u vinskome destilatu, ako Pogledamo u **Tablicu 2** alkoholna jakost iznosi 60.58 %, ta vrijednost odgovara Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (2008.). Vidimo li u **Tablici 2** vrijednosti prvjenca na početku koja je iznosila više od 80 %, njegova vrijednost se do finalnog proizvoda smanjila dodavanjem destilirane vode, a i samo odležavanje u bačvama smanjuje alkoholnu jakost. A razlika između prvjenca i mošta u iznosu alkoholne jakosti može biti posljedica veće količine šećera u moštu i kasnog odvajanja prvijenca ili preranog odvajanja patoke. U **Tablici 2** analiza etil-acetata, estera etanola pokazuje vrijednosti izvan granica preporučenih istraživanjem (Tsakiris i sur., 2013)., što može proizaći iz skladištenja sirovine ili samog procesa destilacije. Koncentracija acetaldehida u finalnom destilatu (5 mg/L) je znatno ispod propisanih granica. Pretpostavlja se da je ovo posljedica nedostatka dodatka sumporovog dioksida u korišteno vino, što ukazuje na kvalitetno izvedenu destilaciju. U zaključku, provedena destilacija vinskog destilata Graševine pokazuje uspješnost postupka, s rezultatima u skladu s regulativama za jaka alkoholna pića. Detaljna analiza fizikalno-kemijskih parametara pruža uvid u kvalitetu destilata i omogućuje optimizaciju postupka za buduće proizvodnje.

### 4.3 Rezultati proizvoda tijekom odležavanja

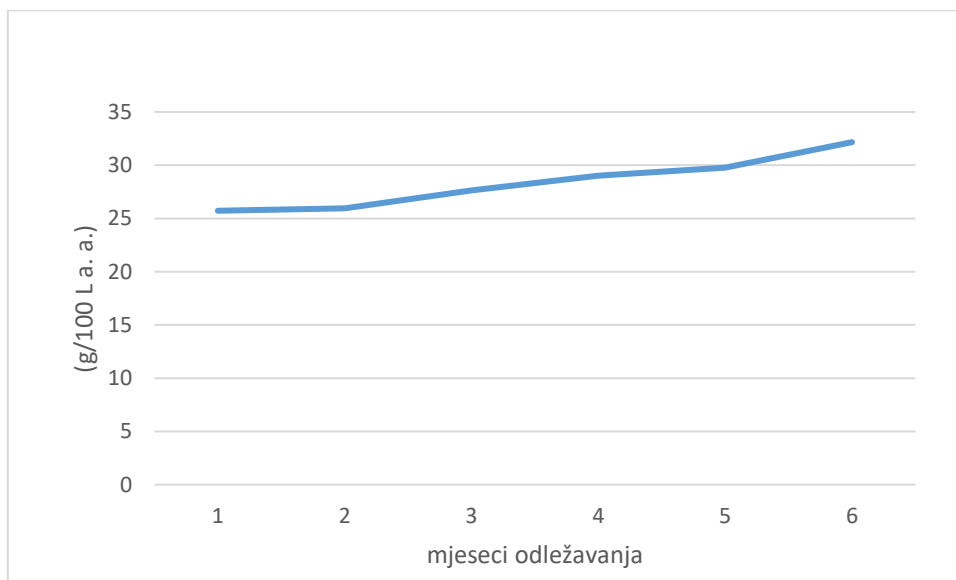
**Tablica 3** Fizikalno-kemijski parametri i hlapivi spojevi finalnog proizvoda tijekom odležavanja

	1. MJESEC	2. MJESEC	3. MJESEC	4. MJESEC	5. MJESEC	6. MJESEC
<i>Etanol (% VOL)</i>	60,75 ± 0,91	60,93 ± 0,38	60,79 ± 0,64	60,56 ± 0,34	60,48 ± 0,16	60,24 ± 0,11
<i>γ (kg/m<sup>3</sup>)</i>	907,43	907,0268	907,3404	907,8556	908,0348	908,5724
<i>Acetaldehid (g/100 L a. a.)</i>	14,95	15,46	16,7	16,86	16,46	17,59
<i>Metanol (g/100 L a. a.)</i>	12,61	12,86	13,33	13,51	13,21	14,24
<i>1-Propanol (g/100 L a. a.)</i>	9,95	10,11	10,51	10,78	10,7	11,19
<i>Etil-acetat (g/100 L a. a.)</i>	22,14	23,02	24,47	24,96	24,56	26,52
<i>2-butanol (g/100 L a. a.)</i>	0	0	0	0	0	0
<i>2-metil-propanol (g/100 L a. a.)</i>	19,92	19,88	21,27	22,08	21,73	23,37
<i>Butanol (g/100 L a. a.)</i>	2,56	2,9	3,8	4,86	5,29	5,95
<i>Acetal (g/100 L a. a.)</i>	18,71	18,32	19,48	19,92	19,17	20,25
<i>3-metil-butanol (g/100 L a. a.)</i>	149,88	149,71	160,41	167,23	164,37	177,07
<i>2-metil-butanol (g/100 L a. a.)</i>	25,72	25,95	27,62	29,02	29,77	32,16
<i>hlapive komp (g/100 L a. a.)</i>	263,82	265,35	284,27	295,7	292,05	314,1

Kako bi lakše mogli vidjeti utjecaj odležavanja na pojedine hlapive komponente, na sljedećim slikama (2-11) su prikazani pojedini spojevi tijekom odležavanja.

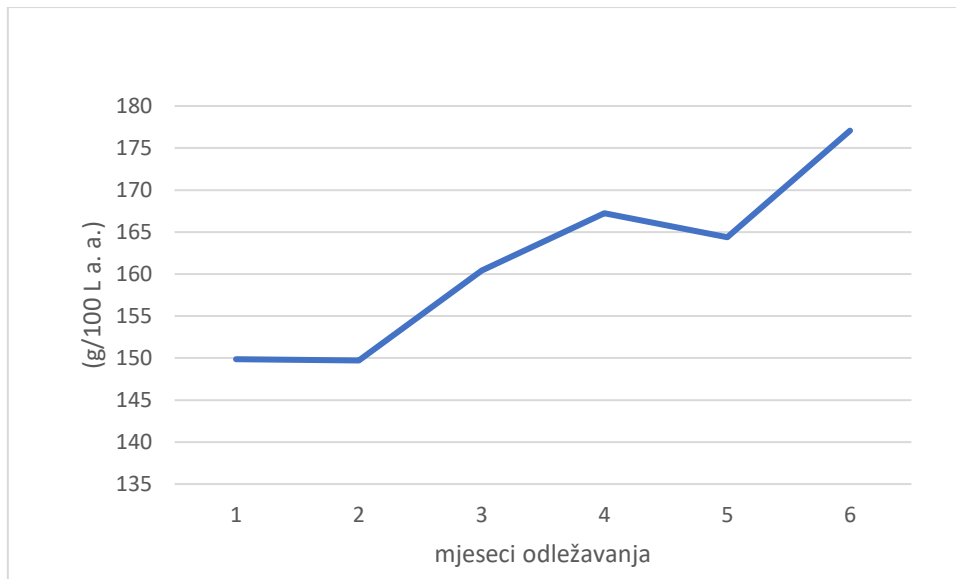


**Slika 2** Prikaz promjene koncentracije ukupnih hlapivih komponenti kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka

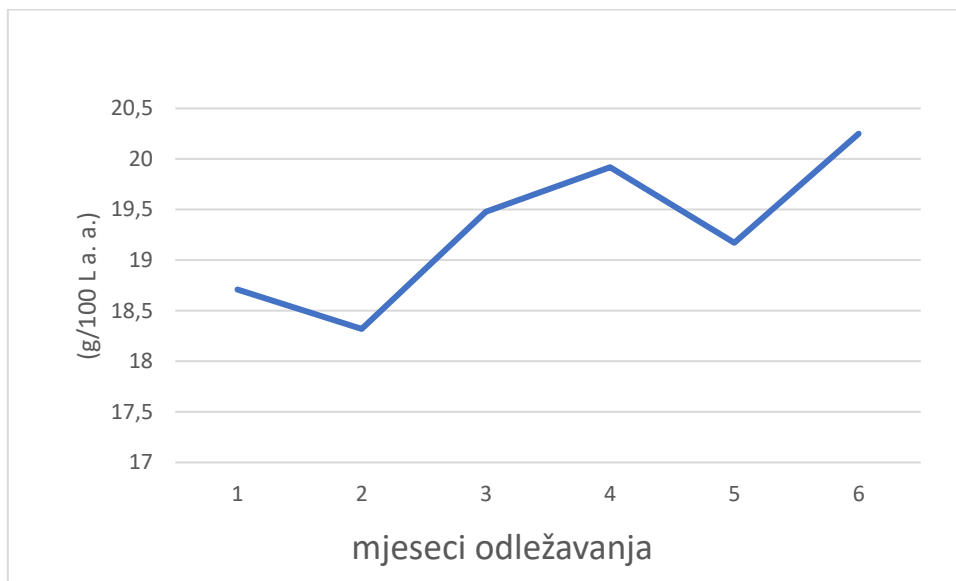


**Slika 3** Prikaz promjene koncentracije 2-metil-butanola kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka

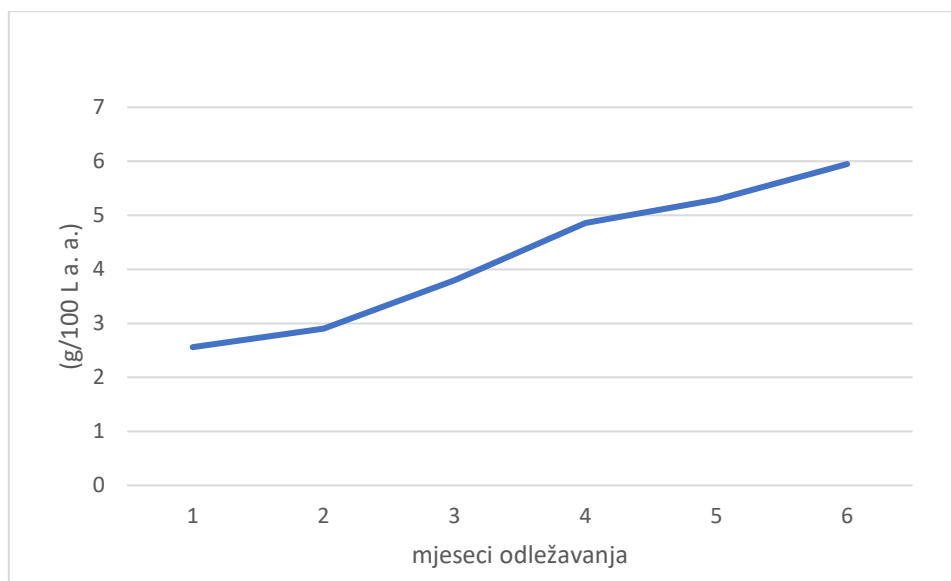




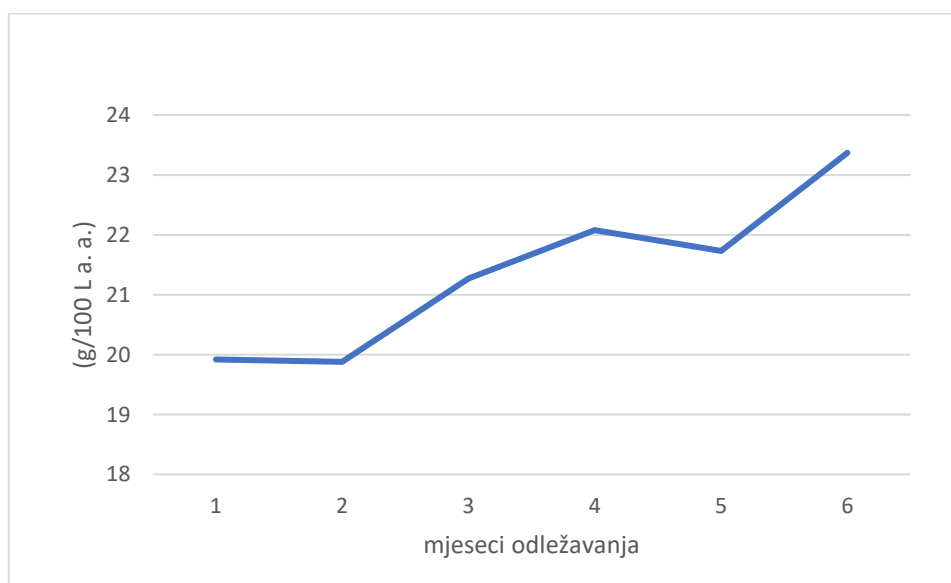
**Slika 4** Prikaz promjene koncentracije 3-metil-butanola kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



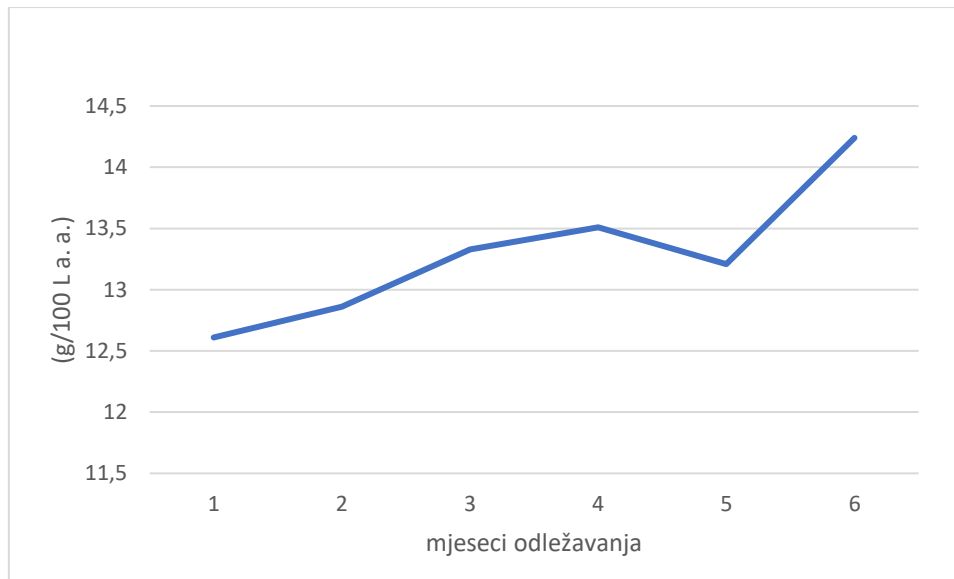
**Slika 5** Prikaz promjene koncentracije acetala kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



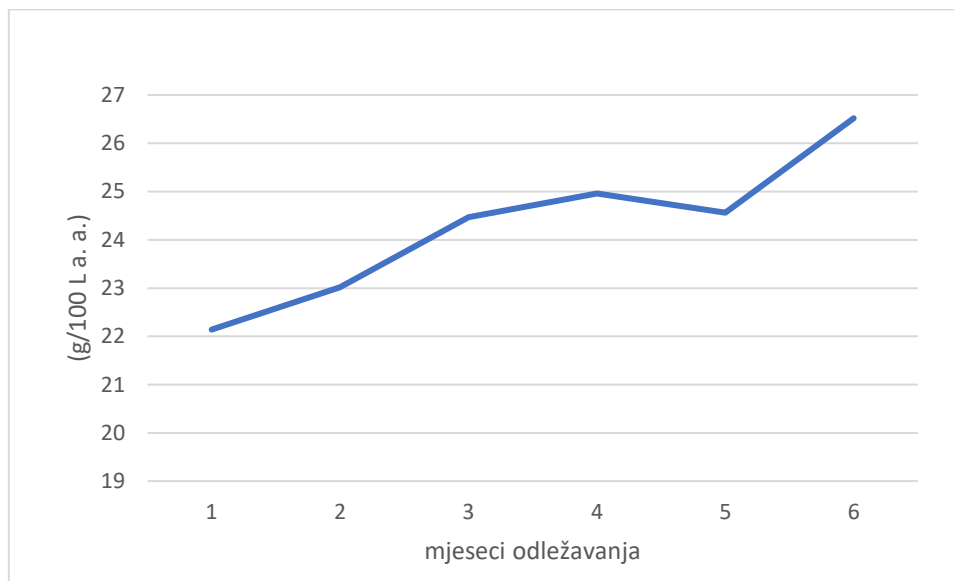
**Slika 6** Prikaz promjene koncentracije butanola kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



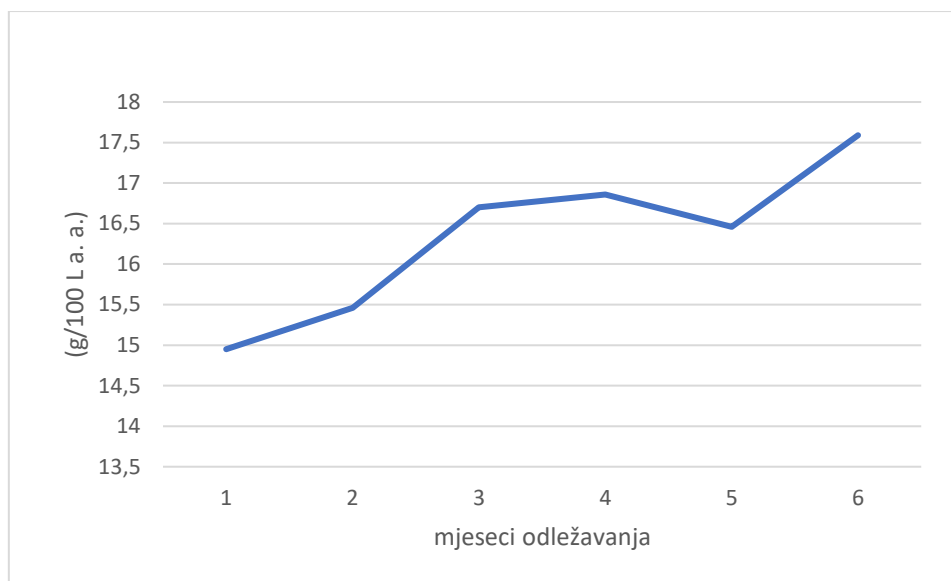
**Slika 7** Prikaz promjene koncentracije 2-metil propanola kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



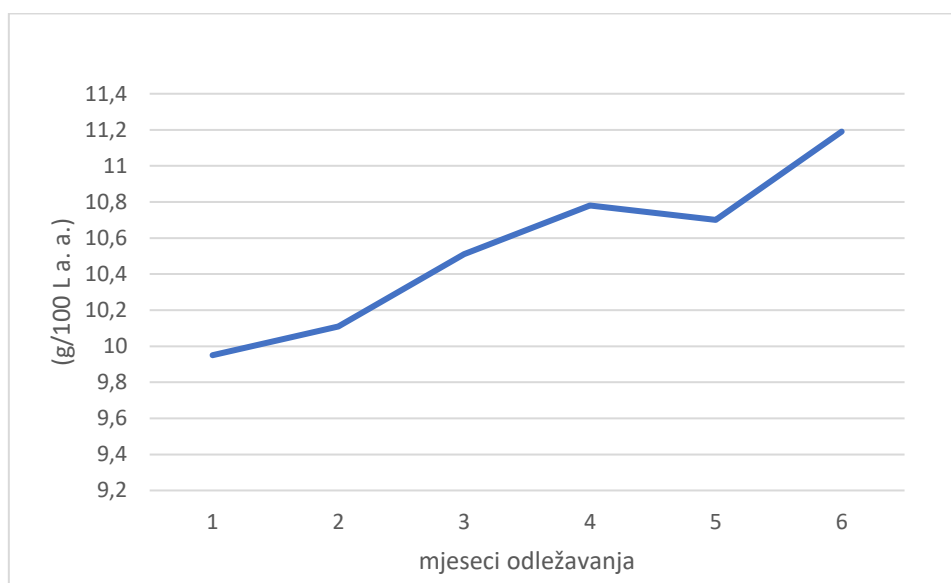
**Slika 8** Prikaz promjene koncentracije metanola kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



**Slika 9** Prikaz promjene koncentracije etil-acetata kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



**Slika 10** Prikaz promjene koncentracije acetaldehida kroz 6. mjeseci odležavanja vinjaka



**Slika 11** Prikaz promjene koncentracije 1- propanol kroz 6 mjeseci odležavanja vinjaka

Nakon destilacije, finalni proizvod od graševine podvrgnut je procesu odležavanja u bačvama tijekom šest mjeseci. Analizirali smo promjene fizikalno-kemijskih parametara i prisutnost hlapivih spojeva kako bismo pratili evoluciju proizvoda kroz vrijeme. Prema pravilima koja propisuje vinjak, potrebno je da proizvod sadrži najmanje 86 % vol. alkohola ili da se dodavanjem destilirane vode smanji na manje od 86 % vol. alkohola. **Tablica 3** jasno pokazuje

minimalno smanjenje udjela etanola ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), s prosječnim postotkom od oko 60 %, što i dalje zadovoljava propisane standarde. Općenito etanol nastaje alkoholnom fermentacijom, ovaj puta fruktoze iz grožđa. Ovo blago smanjenje može se povezati s vezanjem acetaldehida. Daljnja analiza parametara pokazuje da su većina fizikalno-kemijskih svojstava i hlapivih komponenti povećane tijekom razdoblja odležavanja u bačvama. Ukupna količina hlapivih spojeva povećala se za 50.28 g/100 L a. a. u odnosu na početnu vrijednost, ispunjavajući propisane standarde od najmanje 200 grama po hektolitr preračunato na 100 % vol. alkohola. Specifično, udio 2-metil-propanola, etil-acetata i 1-propanola pokazuje porast, no bitno je napomenuti da njihove količine ostaju unutar sigurnih granica, pridonoseći kompleksnosti okusa finalnog proizvoda. Količina etil-acetata, estera etanola i octene kiseline, također se povećava tijekom odležavanja. Ova spoj doprinosi aromi destilatu, ali njena koncentracija ostaje unutar granica propisanih standarda. Metanol, koji nastaje razgradnjom metoksiliranog pektina tijekom fermentacije voća, povećava se tijekom odležavanja, te općenito njegova količina ovisi o količini pektina koji se nalazi u voću. Općenito metanol je najjednostavniji alifatski alkohol koji nastaje prirodnim putem tokom proizvodnje jakih alkoholnih pića. Iznimno je opasan jer je otrovan i može izazvati sljepoću i pri konzumaciji iznimno male količine. Potrebno provoditi kontinuiranu kontrolu proizvodnje jakih alkoholnih pića kako bi koncentracija metanola ostala unutar dozvoljenih granica (Ohimain, 2016). Važno je napomenuti da, iako je metanol prisutan, količine ostaju unutar sigurnih granica, ne predstavljajući rizik za ljudski organizam. S druge strane, količina acetaldehida značajno raste tijekom razdoblja odležavanja. Više koncentracije acetaldehida mogu biti povezane s dodatkom sumpornog dioksida tijekom vinifikacije baznog vina. Acetaldehid je jedan od komponenti koje je poželjan u malim koncentracijama, jer tada doprinose cvjetnom aromatskom profilu destilata, a dok prekomjerna prisutnost acetaldehida nije poželjna jer može pridonijeti neugodnom mirisu destilata odnosno daje oštar, iritirajući miris, te postoji mogućnost toksičnosti pri iznimno visokim koncentracijama. Što se tiče propanola, koji je prisutan u destilatu kao rezultat destilacije, primjećujemo da se količina povećava tijekom vremena odležavanja. Propanol u malim koncentracijama doprinosi kompleksnosti arome. Propanol se uspješno miješa s etanolom. Ove analize ukazuju na pozitivne promjene i postizanje željenih organoleptičkih karakteristika tijekom šestomjesečnog odležavanja, stvarajući konačni proizvod koji zadovoljava visoke standarde kvalitete i sigurnosti.

## **5. ZAKLJUČAK**

- Na osnovi analize vinskih destilata od sorte 'Graševina' može se zaključiti kako je navedena sorta prikladna za proizvodnju vinskih destilata.
- Aromatski profil vinskog destilata dobiven u ovom radu pokazuje potencijal u proizvodnji vinskih destilata, i daljnji smjer usporedbe rezultata s drugim sortama.
- Prva destilacija rezultirala je smanjenjem alkoholne jačine, a srce destilacije (druga frakcija) predstavlja konačni proizvod s alkoholnom jakosti od 60.58 % vol. Jakost koja je izmjerena odgovara pravilniku o jakim alkoholnim pićima.
- Tijekom odležavanja destilata u hrastovoj bačvi došlo je do promjene aromatskog profila destilata.
- Tijekom odležavanja destilata 6 mjeseci u hrastovoj bačvi došlo je do porasta koncentracija većine spojeva, ali treba istaknuti da je sve u granicama pravilnika o jakim alkoholnim pićima, te da oni svojom koncentracijom obogaćuju aromu vinskog destilata.
- Tijekom odležavanja destilata 6 mjeseci u hrastovoj bačvi alkoholna jakost se smanjila, ali i dalje je u vrijednostima koje su propisane pravilnikom o jakim alkoholnim pićima.
- Dobiveni rezultati ukazuju na važnost praćenja razvoj određenih aromatskih spojeva i promjenu njihove koncentracije tijekom procesa odležavanja kao bi u konačnici dobili kvalitetan finalni proizvod.

## **6. LITERATURA**



- Buglass, A.J., Handbook of Alcoholic Beverages, 2 Volume Set: Technical, Analytical and Nutritional Aspects. John Wiley & Sons. 2011.
- Cikron M.: Analiza hlapljivih komponenata rakija od kruške i dunje. Završni rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2020.
- Dhiman, A., Attr S., Handbook of Enology: Principles, Practices and Recent Innovations. Production of Brandy, 2011.
- Dimitrov, D., Ivanova, S: Aromatic profile of Bulgarian grape and fruit (plum) brandies, 2016.
- Epstein, B.S., Brandy: A Global History. Reaktion Books, 2014.
- Frketić M.: Cognac. Završni rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2021.
- Kontrec M.: *Utjecah načina berbe grožđa na tijek fermentacije i kvalitetu crnih vina*. Diplomski rad. Poljoprivredni fakultet, Osijek, 2017.
- Lučić R.: *Proizvodnja jakih alkoholnih pića*, Nolit, Beograd, 1986.
- Louw, L. and Lambrechts, M. G: Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation, 2012.
- Lurton L., Ferrari G., Snackers G. : *Cognac: production and aromatic characteristics*, 2012.
- MP, Ministarstvo poljoprivrede. Pravilnik o metodologiji za praćenje stanja poljoprivrednog zemljišta. Narodne Novine 47, 2019.
- MPRIRR, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja: Pravilnik o jakim alkoholnim. Narodne novine 46/07 i 155/08, 2008.
- MPŠIVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića. Narodne novine 38/05, 2005
- Mrvčić J.: Voćne, žitne i šećerne rakije, Zagreb, 2016.
- Obradović, V., Mesić, J., Andrić, B.: Graševina kraljica Slavonije. Fakultet turizma i ruralnog razvoja u Požegi. Požega, 2023.

- Ohimain E.I., Methanol contamination in traditionally fermented alcoholic beverages: the microbial dimension. SpringerPlus 5, 1607, 2016.
- Orbanić F.: Polifenolni sastav vina različitih crnih sorata (V.Vinifera L.) dozrijevanih u hrastovim bačvama. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb, 2019.
- Orlić, S., Jeromel, A.: *Proizvodnja vina* U Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji, str. 131-188. Plejada, Zagreb, 2010.
- Patljak, M.: *Mogućnost proizvodnje vinskog destilata od sorte Syrah*. Diplomski rad. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek 2021.
- Pezer, M.: Usporedba fizikalno-kemijskih i senzorskih karakteristika vinskih destilata. Diplomski rad. Prehrambeno biotehološki fakultet. Zagreb, 2016.
- Preiner, D.: *Graševina – simbol hrvatskog vinogradarstva*. Glasnik zaštite bilja 86-94: 45(5), 2022.
- Robinson J.: Oxford Companion to Wine, Oxford, 1999.
- Širić, F.: *Utjecaj hrastovog drveta na kvalitetu rakije od jabuka*. Diplomski rad. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek 2022.
- Tešević, V., Nikićević, N., Jovanović, A., Djoković, D., Vujisić, Lj., Vučković, I. i Bonić, M: Volatile Components from Old Plum Brandies. *Food Technology and Biotechnology*, 43 (4): 367-372, 2005.
- Tripalo, L.: *Karakteristike vinskih destilata od autohtonih sorti vinove loze regije bregovita Hrvatska*. Diplomski rad. Agronomski fakultet. Zagreb 2021.
- Tsakiris A., Kallithraka S, Kourkoutas Y: Grape brandy production, composition, and sensory evaluation, 2013.