Mogućnost proizvodnje vinskog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon

Blažević, Ante

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:553864

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

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

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ante Blažević

MOGUĆNOST PROIZVODNJE VINSKOG DESTILATA OD SORTE GROŽĐA CABERNET SAUVIGNON

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2021.

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 VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini. 2020./2021. održanoj 27. svibnja 2021.
Mentor: doc. dr. sc. Ante Lončarić
Komentor: prof. dr. sc. Borislav Miličević

Mogućnost proizvodnje vinskog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon

Ante Blažević, 0113102854

Sažetak: Za proizvodnju vinskih destilata prednost se daje bijelim sortama grožđa s određenim karakteristikama kao što su ukupna kiselost, nizak pH i relativno nizak sadržaj šećera u moštu. Za proizvodnju kvalitetnih vinskih destilata u Hrvatskoj mogu se koristiti sorte grožđa kraljevina (Imbrina), graševina, šipon (Moslavac), zeleni silvanac, i dr. Međutim, u određenim godinama, a ovisno i o području navedene karakteristike se mogu pronaći i u drugim potencijalno prikladnim sortama. Cilj ovog rada je evaluacija fizikalno-kemijskih karakteristika mošta, vina, vinskog destilata i dozrjelog vinskog destilata, odnosno vinjaka od sorte grožđa cabernet sauvignon kako bi se mogla procijeniti mogućnost korištenja navedene sorte grožđa za proizvodnju vinjaka. Berba i alkoholna fermentacija se provela u Vinogorju Kutjevo, položaju Park prirode Papuk u vinogradu Veleučilišta Požega, a destilacija u laboratoriju Zavoda za tehnologiju ugljikohidrata Prehrambeno tehnološkog fakulteta Osijek u 2020. godini. Provela se analiza kemijskog sastava mošta, vina, analiza kemijskog sastava srednjeg toka sirovih destilata i odrediti hlapivi spojevi metodom plinske kromatografije svih frakcija obje destilacije. Također se odredio i aromatski profil sorte grožđa cabernet sauvignon, dobivenog vina i destilata, a i pratilo dozrijevanje destilata izuzimanjem destilata svakih mjesec dana. Obzirom na količinu ispitane sirovine i uvjete vinifikacije, destilacije i dozrijevanja, rezultati vinskog destilata sorte grožđa cabernet sauvignon pokazali su velik potencijal za proizvodnju vinskih destilata odnosno vinjaka, te postoji mogućnost prilagodbe uvjeta i parametara rada koji bi usavršili finalni proizvod.

Ključne riječi: destilacija, cabernet sauvignon, vino, aromatski profil, vinjak

Rad sadrži: 49 stranica
7 slika
19 tablica
26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 09. srpnja 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of alcoholic beverages
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII. held on May 27, 2021
Mentor: Ante Lončarić, PhD, assistant prof.
Co-mentor: Borislav Miličević, PhD, prof.

The Possibility for the Production of Wine Distillate from the Grapevine Variety Cabernet Sauvignon

Ante Blažević, 0113102854

Summary: In production of wine distillates, vantage is given to white grape varieties with certain characteristics such as total acidity, low pH value and relatively low sugar content in the must. For the production of quality wine distillates in Croatia grape varieties like Kraljevina (Imbrina), Graševina, Šipon (Moslavac), Zeleni Silvanac, etc. can be used. However, in certain years, and depending on the area, these characteristics can be found in other potentially suitable varieties. The aim of this paper is to evaluate the physico-chemical characteristics of must, wine, wine distillate and mature wine distillate or brandy from cabernet sauvignon grape variety in order to assess the possibility of using this grape variety for brandy production. Harvesting and alcoholic fermentation was carried out in the Kutjevo Vineyard, Papuk Nature Park, in the vineyard of Polytechnic Požega, and distillation in the laboratory of the Department of Carbohydrate Technology of the Faculty of Food Technology Osijek in 2020. Analysis of chemical composition of must, wine, analysis of chemical composition of the middle stream of crude distillates was performed and volatile compounds were determined by gas chromatography of all fractions of both distillations. The aromatic profile of the cabernet sauvignon grape variety, the resulting wine and distillate were also determined, and the ripening of the distillate was monitored by excluding the distillate every month. Given the amount of examined raw material and conditions of vinification, distillation and maturation, the results of wine distillate of cabernet sauvignon showed great potential for the production of wine distillates and brandy, with the possibility of adjusting the conditions and operating parameters to improve the final product.

Key words: distillation, cabernet sauvignon, wine, aromatic profile, brandy

Thesis contains: 49 pages
7 figures
19 tables
26 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. Antun Jozinović, PhD, assistant prof. — chair person
2. Ante Lončarić, PhD, assistant prof. — supervisor
3. Borislav Miličević, PhD, prof. — co-supervisor
4. Jurislav Babić, PhD, prof. — stand-in

Defense date: July 9, 2021

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

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. SORTE ZA PROIZVODNJU VINJAKA 4

2.2. PROIZVODNJA VINJAKA 6

2.2.1. Berba 6

2.2.2. Fermentacija 7

2.2.3. Destilacija 8

2.2.4. Dozrijevanje 12

2.2.5. Kemijski sastav vinjaka 14

3. EKSPERIMENTALNI DIO 22

3.1. MATERIJALI I METODE 23

3.1.1. Sorta 23

3.1.2. Berba i fermentacija 24

3.1.3. Destilacija 26

3.1.4. Određivanje hlapivih spojeva plinskom kromatografijom 27

3.1.5. Određivanje aromatskog profila plinskom kromatografijom s masenim detektorom (GC/MS) 30

4. REZULTATI I RASPRAVA 33

4.1. KEMIJSKA ANALIZA MOŠTA 34

4.2. KEMIJSKA ANALIZA VINA 34

4.3. REZULTATI ANALIZE HLAPIVIH SPOJEVA 35

4.4. REZULTATI ANALIZE AROMATSKOG PROFILA 36

5. ZAKLJUČAK 45

6. LITERATURA 47

1. UVOD

Vinski destilati se proizvode u nekoliko regija svijeta. Globalno, vinski destilati (s 1,2 milijarde litara) peta je najveća kategorija žestokih alkoholnih pića (ukupno 20,0 milijardi litara). Danas su najprodavaniji vinski destilati na svijetu iz Indije i Filipina. Danas se vinske destilate može okarakterizirati prema zemljopisnom području na kojem se proizvodi grožđe, korištenoj sorti grožđa i odabranim tehnikama destilacije i starenja. Prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima MPŠVG 2005, *brandy* je alkoholno piće proizvedeno iz rakije od vina kojoj se može dodati vinski destilat pod uvjetom da je destiliran na manje od 94,8 % vol. i da ne prelazi maksimalno 50 % od ukupne količine alkohola u gotovom proizvodu. Treba dozrijevati najmanje 1 godinu u hrastovim posudama ili najmanje 6 mjeseci u hrastovim bačvama zapremine manje od 1000 L. Također mora sadržavati količinu hlapivih tvari jednaku ili veću od 1,25 g/L čistog alkohola (125 grama po hektolitru 100 % vol. alkohola) i mora sadržavati maksimalni udio metanola od 2,0 g/L čistog alkohola (200 grama po hektolitru 100 % vol. alkohola). Prema istim propisima, *brandy* se proizvodi isključivo destilacijom vina, vina pojačanog za destilaciju ili vinskog destilata na manje od 86 % vol. Najpoznatiji francuski vinski destilati su oni iz regija *Cognac* i *Armagnac*. *Cognac* se proizvodi dvostrukom destilacijom u alambic destilatoru. U *Armagnacu* se destilacija odvija u alembic destilatoru s kolonom od 5 do 15 tavana. Poznati španjolski vinski destilati su porijeklom iz regije Jeres, koje su odležale u rabljenim bačvama od *sherryja*. Za proizvodnju u regiji Jeres koristi se sustav miješanja destilata različitih starosti sličan onom koji se koristi za *sherry* vino. Najpoznatiji južnoamerički vinski destilat je Pisco. U Peruu se vinjaci proizvode uglavnom od muškatnog grožđa. U Čileu se prave od različitih sorti i destilira u loncima. Talijanski vinski destilati se ne proizvode unutar definiranih granica određenih zemljopisnih područja kao što je slučaj u Francuskoj. Proizvode se od regionalnog vinskog grožđa, a uglavnom se koriste uređaji za destilaciju s tavanima, premda postoji i niz manjih proizvođača koji koriste alambic destilatore. Njemački vinski destilat naziva *weinbrand* (izgorjelo vino), proizvodi se od uvezenog vina. Suvremeni vinski destilati iz Sjedinjenih Država u Kaliforniji proizvode se uglavnom pomoću kolona s tavanima. Cilj ovog rada je određivanje fizikalno-kemijskih karakteristika mošta, vina, vinskog destilata i dozrjelog vinskog destilata, odnosno vinjaka od sorte grožđa cabernet sauvignon kako bi se mogla procijeniti mogućnost korištenja navedene sorte grožđa za proizvodnju vinjaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SORTE ZA PROIZVODNJU VINJAKA

Cognac je primjer najkvalitetnijeg vinjaka na svijetu, stoga je važno proučiti sorte vinove loze korištene za njegovu proizvodnju jer obilježja sorti direktno utječu na parametre za proizvodnju kvalitetnih vinjaka.

U proizvodnji *Cognaca* koriste se sorte baznog vina koja su uzgajana na tlima bogatim vapnencem (kalcijevim karbonatom). Za mirisne vinjake se smatra da im aroma potječe iz vapnenih tala. U regiji Charentes se konstantno mijenja količina kalcijevog karbonata i miješa se s pijeskom. Usprkos tome navedeni pedološki čimbenik je jedan od razloga vrhunske kvalitete vinjaka regije Charentes (Buglass, 2011). Za proizvodnju *Cognaca* dopušten je uzgoj različitih bijelih sorata: ugni blanc, folle blanche, colombard, semillon, montlis, i folignan (folle blanche x ugni blanc) (Svedberg, 2014). Ugni blanc se spominje kao preporučena i osnovna sorta za proizvodnju *Armagnaca* i *Cognaca* te drugih vinjaka. U Francuskoj sorta ugni blanc zauzima najveće površine. Za ugni blanc se smatra da je uvezen iz Italije gdje poznat pod imenom trebbiano toscano. Prema magazinu „Culture Cognac“ (2009) U francuskoj regiji Charentes 94 – 98 % vinogradarski površina zauzima sorta ugni blanc (Buglass, 2011). U pokrajinama Loire, Longuedoc i Provence se nalaze vinogradi koji zauzimaju 100 000 ha površine, ali u smislu vinarske proizvodnje u Francuskoj sorta ugni blanc nije pretjerano poznata. Kroz povijest situacija sa sortom ugni blanc nije bila takva, u doba kad se pojavila filoksera sorta je postala izrazito značajna. Sorta ugni blanc pokazala je dobar afinitet prema sjevernoameričkim podlogama, koje su nažalost postale neizbježne u vinogradarstvu u Europi (Lefort i Legsile, 1977). Ova sorta ima puno sinonima u svakoj zemlji u kojoj se uzgaja, pa čak i u francuskim pokrajinama nosi drugačiji naziv, tako na primjer pokrajini Charentes Saint Emilion je naziv za ugni blanc, u Provance-i je jedan od naziva clairette ronde, dok se na Korzici naziva rossola, a u Italiji uz već nabrojani naziv, ima velik broj drugih imena od kojih su zanimljivi procacino, albanella i malvasia lunga. U Portugalu naziv je douradinha, a u Australiji je poznata pod imenom white hermitage (Cognac expert blog, 2021).

Sorta ugni blanc klasifikacijom prema fiziološkim i biološkim obilježjima, odnosno prema vremenu dozrijevanja pripada kasnim sortama. Prema agrobiološkim obilježjima naglašava se kao sorta velikog generativnog potencijala i velike bujnosti, ali i visoke otpornosti na sivu plijesan i pepelnicu. Po pitanju gospodarsko-tehnoloških obilježja ima visok godišnji prinos koji iznosi oko 13 tona grožđa/hektaru. Grožđe sadrži relativno malu količinu šećera koja je u

prosjeku 170 g/L, ili preračunato 80 ºOe. Zbog manje količine šećera dobivaju se slabija vina s malom količinom alkohola koja iznosi do 9,5 %. Osim niske koncentracije šećera, ova sorta ima izrazito visoku ukupnu kiselost koja iznosi 9,2 g/L. Iako su vina sorte ugni blanc vrlo lagana i kisela, destilati su mirisni i fini. Početkom kolovoza, u terminu berbe ugni blanc ne dostiže zrelost čime se još više naglašavaju sortne karakteristike nižeg sadržaja šećera i više koncentracije kiselina, dok je pH izrazito nizak 2,5 – 2,8. Ukoliko se produži berba poslije navedenog roka može doći do truljenja koje često izaziva probleme zbog temperature koje su znatno niže i veće vlažnosti zraka (Buglass, 2011).

U proizvodnji *Cognaca* spominju se dvije sorte uz ugni blanc koje predstavljaju znatan udio od 2 do 5 % preostalih vinogradarskih površina, ovisno o pojedinom izvoru. Te sorte su Folle Blanche i Colombrad, dok se na manjem dijelu površina mogu pronaći Foligan i Montlis (Svedberg, 2014). Colombard je tradicionalna Francuska autohtona sorta koja u regiji Charentes zauzima 7 500 ha. Do 1970-ih je zauzimala veće površine, ali je zamijenjena poznatijim i prikladnijim sortama (Wine Sercher, 2021). U Kaliforniji i Južnoafričkoj Republici se uzgaja na puno većim površinama. Tamo se uzgaja pod imenom Colombard i French Colombard. Nakon provedenih genetskih analiza zaključilo se da je nastala križanjem dvije sorte Chenin blanc i Gouais blanc (Stara hrvatska Belina). Sorta Gouais blanc je bila ključna u nastanku i križanju velikog broja zapadnoeuropskih sorti. U rano proljeće počinje vegetacija i pripada srednje kasnim sortama (Vin de France, 2021). Razlozi malog uzgoja sorte su izrazita osjetljivost na pepelnicu i sivu plijesan na listovima i kasno dozrijevanje grožđa. Sorta ima izrazito visok prinos te sadrži visoke ukupne kiseline, stoga se ne može koristiti za proizvodnju vina nego samo za proizvodnju vinskih destilata i vinjaka. Za razliku od folle blanche i ugni blanc daje vina s većim udjelom alkohola što nije poželjna karakteristika u proizvodnji vinjaka (Svedberg, 2014).

Od gospodarski važnijih sorti u proizvodnji *Cognaca* je folle blanche. Folle blanche je nastala križanjem sorti gouias blanc i merlot blanc. Zanimljiva činjenica u vezi ove sorte je to što je do kraja 19. stoljeća, odnosno do pojave filoksere, zauzimala najveći udio površina u pokrajini Charentes. Sorta je pokazala da ima afinitet prema sjevernoameričkim podlogama, kao i ugni blanc. Kroz vrijeme sorta je promijenila neke svoje karakteristike, grozd je postao zbijen, samim time je postao osjetljiv na gljivične bolesti u izrazito vlažnim vremenskim uvjetima. Zbog toga je profitabilnost sorte opala i vinogradari su bili prisiljeni naći zamjensku sortu te su odabrali ugni blanc (Svedberg, 2014). Folle blanche se uzgaja isključivo u

Francuskoj, te je poznat kao i ostale sorte pod različitim sinonimima, kao što je piquepoul u regiji gers, dok je u regiji loure poznat kao gros plant. Sorta ima manju bujnost od prije opisanih, ali izgledom i veličinom, te bojom i količinom prinosa odgovara navedenim parametrima. Grožđe sadrži do 170 g/L šećera. Zbog male količine šećera, dobivaju se vina s malom količinom alkohola do 8,5 % (Cognac expert blog, 2021). Vina su laganih i neutralnih aroma s izrazitom notom kiselosti.

Mnogobrojne su sorte grožđa za proizvodnju vina, a jedna od najpoznatijih sorti crnog grožđa je križanac cabernet franca i sauvignona bijelog - cabernet sauvignon. Već 1880. godine došavši iz Francuske, cabernet sauvignon svoje je korijene pustio i na hrvatskom tlu i to prvo na bogato istarsko tlo. Za vrijeme idealnih uvjeta dozrijevanja male, tamno crne bobice su vrlo aromatične. Bogat je taninima, a pulpa šećerom i kiselinama, pa je stoga odlična sorta za proizvodnju različitih vina (Molnar, 2017). Cabernet sauvignon je sorta crnog grožđa srednje do kasne vegetacije, srednje rodnosti. Grožđe sadrži puno veću količinu šećera od 260 do 285 g/L. Zbog visokog udjela šećera daje vina sa većom količinom alkohola koja se kreće u rasponu od 13,7 % do 14,7 % alkohola. pH vrijednost mošta iznosi od 3,3 do 3,4. Vino je aromatično, te prevladavaju voćne note, posebno se ističe aroma crnog ribizla, te je izražena kiselost.

2.2. PROIZVODNJA VINJAKA

2.2.1. Berba

Proizvodnja vinjaka započinje berbom grožđa, koja se može provoditi mehanički i ručno (Louw, 2012). U regiji Charentes berba grožđa je uglavnom mehanizirana, što osigurava neoštećenost bobica tokom branja. To je izuzetno važno za ekstrakciji mošta i za kvalitetu željenog destilata. Zbog tih razloga u transportu grožđa zabranjeno je korištenje centrifugalnih pumpi. Uz centrifugalne pumpe, zabranjena je upotreba Arhimedovih vijaka i preša s kontinuiranim radom. Nakon berbe slijedi prešanje grožđa. Prešanje grožđa se mora provesti odmah nakon berbe zbog potencijalnih plijesni koje počinju fermentaciju (Dhiman i Attri, 2011). Prešanje se provodi mehaničkim ili pneumatskim prešama zbog manjeg oštećenja na kožici. Tokom prešanja se mora voditi računa o visini tlaka kako ne bi došlo do ekstrakcije fenola (Buglass, 2011). Isprešani mošt se transportira u bačve ili kace za fermentaciju. U cilju poboljšanja kvalitete *Cognaca* potrebno je preispitati niz faktora koji utječu na kvalitetu kao što su: uklanjanje peteljki i sjemenki, nekorištenje sumpornih dodataka kasno u vegetaciji kvasaca,

uklanjanje sive plijesni s grožđa i skladištenje vina u hermetičkim uvjetima bez prisutnosti kisika (Dhiman i Attri, 2011).

2.2.2. Fermentacija

Kvalitetan nadzor alkoholnog vrenja je ključni faktor koji osigurava uspjeh u proizvodnji vina, a samim time i vinskih destilata. Fermentacijom se proizvodi etilni alkohol, odnosno etanol i velik broj hlapljivih spojeva budućeg vina i destilata. Preporučena je upotreba više različitih sojeva kvasaca kako bi se stvorio veći aromatski profil krajnjeg proizvoda (Lurton i sur., 2012). Sojevi kvasaca koji sudjeluju u fermentaciji su *Saccharomyces cerevisiae*, te rjeđe prirodno prisutni kvasci na kožici kao što su *S. rasie*, *S. uvarum* i *S. globosus*. U betonskim tankovima na temperaturi od 25 °C provodi se fermentacija (Dhiman i Attri, 2011). Sama fermentacija traje oko 21 dan i nastaje kiselo i zamućeno vino zbog niskog alkoholnog sadržaja do 9 % vol. i visoke koncentracije jabučne kiseline. Zbog ovih karakteristika vino je dovoljno otporno na kontaminacije i omogućava skladištenje vina do destilacije. Ove karakteristike pomažu zaštiti vina tijekom skladištenja do destilacije. Tijekom fermentacije korištenje sumporovog dioksida i kalijeva metabisulfita se u većini slučajeva ne odobrava, jer dodatak tih spojeva može rezultirati do povećane sinteze acetaldehida što negativno utječe na kvalitetu destilata (Lurton i sur., 2012; Louw, 2012). U slučaju niske kvalitete grožđa može se po želji proizvođača dodati sumporni spojevi u relativno malim količinama koje su manje od 20 mg/mL (Buglass, 2011). Istraživanja su dokazala da dolazi do prelaska sumporovog dioksida u destilat, što može rezultirati do nastanka sumporne kiseline i neželjenog snižavanja pH (Dhiman i Attri, 2011). Nadalje, postoji mogućnost sinteze sulfonata iz sumporovog dioksida i acetadehida koji može biti uzrok korodiranja bakrene površine uređaja za destilaciju. Nakon fermentacije u pravilu se odvijala malolaktična fermentacija koja se smatrala nepoželjnom pojavom u ranoj fazi, zbog potencijalnog razvoja bakterija mliječne kiseline koje mogu biti jedan od razloga kvarenja vina. Nakon malolaktične fermentacije dolazi do povećanja etil acetata, ali koncentracija ovog estera ne utječe na promjenu arome, pa se u tom slučaju fermentacija smatra poželjnom. U cilju smanjenja rizika kvarenja vina, uvedeno je pravilo u proizvodnji *Cognac*a da se vino mora destilirati do 31. ožujka naredne godine (Lurton i sur., 2012).

2.2.3. Destilacija

Destilacija je postupak razdvajanje homogene smjese dviju ili više kapljevina različitih vrelišta na pojedine sastavnice. Uređaj koji se u pravilu koristi za destilaciju u proizvodnji vinjaka izrađen je od bakra i bronce i naziva se alambic. Zakonom iz 1936. godine određeni su prihvatljivi oblici, materijal, način zagrijavanja i kapacitet koji čine primarne faktore za proizvodnju kvalitetnog destilata. Na kvalitetu vinskog destilata mogu utjecati dijelovi kao što su kondenzatori, ventili i pomoćna oprema koja moraju biti izrađena od inoksa. Za izgradnju alambic destilatora kao najbolji i najpogodniji materijal smatra se bakar. Bakar ima niz prednosti u odnosu na druge materijale kao što su otpornost na koroziju, ima svojstvo katalizatora, izrazito dobar vodič topline i reaktivan je sa spojevima sumpora i masnim kiselinama.

Alambic destilator za proizvodnju *Cognaca* je sastavljen od nekoliko neizostavnih dijelova koji su propisani zakonom:

Glavni dio destilacijskog uređaja je bakreni kotao (chaudiere), volumena od 2500 L. Kotao je izrađen kako bi izdržao izravni kontinuirani plamen temperature približno 800 °C i konstruiran je za lako održavanje tako da su unutrašnje površine kotla dobro polirane i imaju glatku površinu. Kotao sadrži pomoćnu opremu koja uključuje: otvor, bočni prozor, cijev kojom se kotao puni, ventil za pražnjenje kotla i prskalica za čišćenje kotla. (A)

Kapa (chapiteau, chapeau) i njezin oblik ovise o posebnim specifikacijama i zahtjevima traženim od strane destilera. Kape su manje od kotla te im je volumen od 10 % do 12 % kotla te se nalaze direktno iznad kotla. Volumen i oblik kape određuju odvajanje i sakupljanje hlapljivih spojeva. Proces selekcije hlapivih spojeva zasniva se na principu kondenziranja u kapi i vraćanju nazad u kotao. U kapi se odvija deflegmacija i refluks se vraća nazad u početnu otopinu. (B)

Labuđi vrat (col de eygne) je cijev oblika labudovog vrata i spaja kapu s kondenzatorom, to jest usmjerava alkoholno-vodenu paru u spiralnu cijev kondenzatora. U procesu vraćanja refluksa oblik i visina labuđeg vrata ima iznimno važnu ulogu (C)

Predgrijač (chaufee-vin) je dio destilacijskog uređaja koji ima vrlo visoku učinkovitost. Nalazi se oko labuđeg vrata. U predgrijaču se zagrijava vino namijenjeno za sljedeću destilacije tijekom početnih sati prethodne destilacije. Usmjeravanjem vrućih para destilacije iz kotla pomoću labuđeg vrata prema kondenzatoru zagrijava se vino za sljedeću destilaciju. (D)

Spirala (serpentin) je posljednji dio jednostavnog destilacijskog uređaja. Kao i većina dijelova, spirala je izrađena od bakra. Bakar pomaže u dobivanju netopljivih spojeva tijekom fermentacije, jer reagira s pojedinim spojevima destilata kao što su sumporov dioksid i masne kiseline. Istaloženi spojevi se uklanjaju filtracijom iz destilata. Spirala ima dvije važne uloge, a to su kondenziranje alkoholno-vodenih para i hlađenje destilata na temperaturu za filtraciju. Spiralna cijev na početku ima veći promjer kako bi ubrzala kondenzaciju, zatim se promjer progresivno smanjuje dok ne dospije do hidrometra. (E)

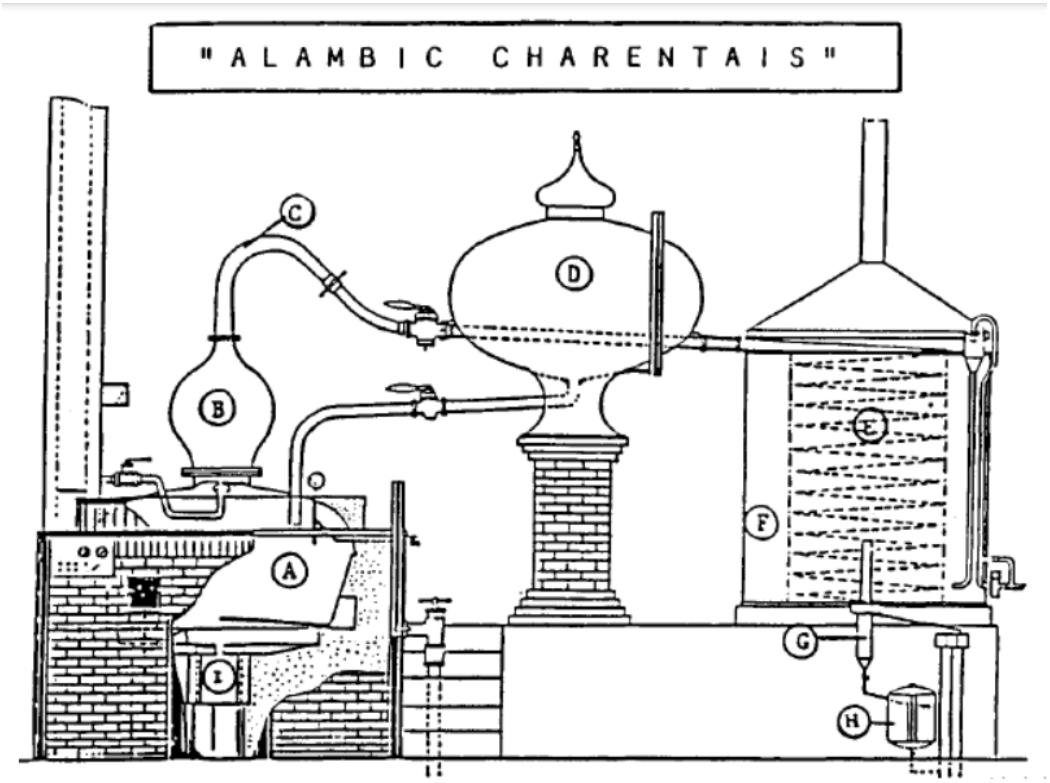
Kondenzator (condenseur) je cilindrični spremnik izrađen od nehrđajućeg čelika ili bakra, u njemu se nalazi spiralna bakrena cijev. Kapacitet kondenzatora može varirati od 4000 L do 6000 L. Tijekom destilacije ispunjen je vodom niske temperature. Tijekom procesa vruća zagrijana voda izlazi na vrhu pomoću odvodne cijevi, dok hladna voda na dnu ulazi u kondenzator. (F)

Hidrometar (porte-alcoometer) ima višenamjenski dio koji služi kao filtracijski uređaj za destilat, služi za praćenje sadržaja alkohola i temperature destilata. Hidrometar ima posebnu ulogu u praćenju tijeka destilacije. (G)

Tank za prvijenac (cuvon de tetes) predstavlja mali tank od nehrđajućeg čelika volumena oko 55 L i koristi se za sakupljanje prvog dijela, tzv. „glave“ destilata. (H)

Grijač (bruleur) je dio uređaja koji se nalazi ispod kotla i opremljen je s pouzdanim sigurnosnim sustavim i svijetlom. Goriva koja se koriste su prirodni plin, propan i butan. S prednje strane nalazi se upravljačka ploča s kojom se kontrolira protok plina kako bi se lakše kontroliralo rad grijača. Ispod kotla temperatura dostiže vrijednosti od 760 °C do 870 °C. Grijanjem se mora postići visoka temperatura kako bi se kreirale arome (Dhiman i Attri, 2011). (I)

Alambic destilacijski uređaj (**Slika 1**) s karakterističnim izgledom nalik na tikvicu pokazao se kao idealno rješenje u koncentriranju i selekciji hlapljivih spojeva tijekom destilacije.



Slika 1 Shematski prikaz građe alambic destilacijskog uređaja (Léauté, 1990)

Proizvodnja *Cognaca* se provodi u dvije destilacije (**Slika 2**). U ovom tipu uređaja svaka destilacija zahtjeva provođenje kompliciranog postupka u proizvodnji *Cognaca* znanog pod nazivom *'coupe*', što znači rezanje, odnosno frakcioniranje. '*Coupe*' postupak predstavlja razdvajanje destilata ovisno o sadržaju alkohola i hlapivih spojeva. Destilat se dijeli na 3 dijela. Početni destilat '*head*', odnosno prvijenac, je destilat bogat metanolom, acetaldehidom, izuzetno je bogat etanolom, oštrog mirisa i iznosi 1 - 1,5 % ukupnog destilata. Zatim slijedi '*hearts*', odnosno srce, predstavlja temelj za proizvodnju *Cognaca* i samo se srce redestilira (2. put destilira). Na kraju izlazi patoka, odnosno '*tails*', što predstavlja destilat s manje od 5 % alkohola u sebi. Ovisno o kvalitativnim ciljevima i kvaliteti vina, destileri mogu sami odlučiti kad je pravi trenutak za separaciju navedenih dijelova. Destileri imaju opciju, kod redestilacije, da recikliraju, odnosno ponovno destiliraju dijelove iz prve destilacije. Dijelove destilata mogu redestilirati zajedno s prvim destilatom ili s vinom, što ovisi o ciljanim rezultatima proizvođača (Lurton i sur., 2012).

U alambicu vino se intenzivno zagrijava i dolazi do isparavanja, pri kojem spojevi iz vina reagiraju i stvaraju karakteristične arome krajnjeg proizvoda. U prvoj destilaciji dobivaju se 3 frakcije:

Frakcija Prvijenac - '*heads*' – prvi tok destilata, 1 - 1,5 % ukupnog destilata, destilira se prvih 15 minuta.

Frakcija Srce - '*hear*t' – *brouilius* (srednji tok) se destilira 6 sati. Najveća frakcija koja se koristi za redestilaciju.

Frakcija Patoka - '*tails*' – destilira se oko 60 minuta. Sadrži više alkohole i niske koncentracije etanola.

Odvojena patoka i prvijenac se redestiliraju s novim količinama vina. Nakon prve destilacije srce destilata se hladi i nastaje opalescentna, pomalo zamućena tekućina, tzv. 'duša vina', alkoholne jakosti 27 - 30 % vol.

Srce destilata se redestilira u četiri frakcije:

Frakcija - 'prvijenac' - destilacija traje oko 30 minuta;

Frakcija 'srce 1' - redestilacija traje oko 6 sati;

Frakcija 'srce 2' - redestilacija traje 4 sata i 30 minuta;

Frakcija 'patoka' - zadnji tok, redestilacija traje oko sat vremena.

Prvijenac destilata sadržava najveće koncentracije etil acetata, acetaledehida, metanola i viših alkohola. Nabrojane komponente u visokim koncentracijama nisu poželjne, te štete kvaliteti destilata, stoga se iz tog razloga prvijenac odvaja. Važno je odrediti granicu frakcioniranja prvijenca od srca jer prvijenac sadrži najveću koncentraciju etanola i mirisnih estera koji oblikuju aromu destilata. Količina destilata koja se odvaja čini 0,5 – 1 % ukupne količine vina koja se destilira. Provedena istraživanja su dokazala da se odjeljivanje prvijenca od srca provodi kad se postigne temperatura destilacije od 74 do 76 °C (Spaho, 2017). Nakon uklanjanja prvijenca, sakuplja se srce kao najkvalitetniji dio koji sadrži dovoljnu količinu alkohola, mirisnih estera i drugih hlapivih spojeva bitnih za kvalitetu finalnog proizvoda.

Uklanjanjem patoke prilikom destilacije rješava se nepoželjni okus uzrokovan visoko-zasićenim masnim kiselinama koje su nastale u fermentaciji, te prelaze u destilat zagrijavanjem taloga koji stvara netopive soli s bakrom, odnosno površinom bakrenog kotla (Dhiman i Attri, 2011). Patoka sadrži visoku koncentraciju metanola u odnosu na etanol, te sadrži visoku koncentraciju teško hlapivih kiselina. Zbog nepovoljnih senzorskih svojstava visokih koncentracija tih spojeva krucijalno je postaviti granicu uklanjanja patoke od srca destilata. Najjednostavniji pokazatelj su miris i opadanje alkoholne jakosti na izlazu destilata. Prema istraživanjima odvajanje srca od patoke treba provesti kada temperatura destilacije dosegne 87 – 88 °C, a patoka se može skupljati do 92 °C, nakon čega je destilacija gotova (Spaho, 2017).

Ukupno prva destilacija traje približno 9 sati, a druga oko 14 sati, što je približno 24 sata, odnosno jedan dan za proces pretvorbe vina u nezreli destilat. Dobiveni destilat može sadržavati alkoholnu jakost više od 72 %, što je zakonom maksimalno dopuštena granica (Buglass, 2011).



Slika 2 Shematski prikaz dvostruke destilacije

2.2.4. Dozrijevanje

Finalni destilat koji sadrži 65 - 70 % vol. alkohola se skladišti u specijalne bačve koje se prave od hrasta iz šuma pokrajine Limousin (**Slika 3**). Drvo hrasta kitnjaka nije prikladno za proizvodnju bačvi zbog nemogućnosti velike izmjene tijekom godina dozrijevanja između vinjaka, drva i vanjskog okoliša. Za proizvodnju bačvi koristi se drvo visoke kvalitete. Čest je slučaj da proizvođač ima vlastitog bačvara kako bi osigurali da bačve zadovoljavaju ciljeve proizvodnje svojom konstrukcijom. Koriste se isključivo stabla stara 40 - 50 godina za proizvodnju dužica. Specifično je to što su stabla sječena i komadi iz kojih se proizvode dužice ostaju neko vrijeme izloženi zraku. Takav postupak omogućava dozrijevanje drveta, samim time oksidira tanine i fenole, razvijaju se plijesni koje daju specifično tamnu boju dužicama, degradira se lignin i eliminira se dio visoko astrigentnih tanina. U dodiru s destilatom dolazi do otapanja raznih komponenti hrastovih bačvi, naročito polifenola, lignina, tanina, pektina, i minerala, što se očituje kao promjena boje destilata (Dhiman i Attri, 2011). Najmanje 30 mjeseci destilati dozrijevaju u bačvama volumena 350 L. Donesen je zakon kojim je određeno da period od 30 mjeseci započinje 1. listopada godine kad je bila berba grožđa (Bouglass, 2011). Poslije perioda od 30 mjeseci prebacuju se u drvene spremnike u kojima mogu dozrijevati čak i desetljećima. Tijekom starenja, destilat je izložen vlažnim uvjetima, niskoj temperaturi i umjerenim promjenama godišnjih doba čime se osigurava kontroliran proces dozrijevanja. Podrumi su posebno konstruirani na određenim lokacijama što osigurava harmonično dozrijevanje (Lurton i sur., 2012). Cijeli proces dozrijevanja destilata podijeljen je na dvije faze. Tijekom prve faze dolazi do povećanja kiselosti, formira se acetal, a tanini oksidiraju i daju tamniju boju destilata. Hemiceluloza se hidrolizira, esteri i lignini reagiraju s

alkoholom te nastaju voćni mirisi i aroma vanilije. Tijekom procesa starenja dolazi do kemijskih reakcija, što rezultira pojavom široke palete aroma, od aroma sličnih porto vinu do aroma orašastih plodova i sušenog cvijeća (Bouglass, 2011). U periodu od 15 godina dolazi do smanjenja koncentracije alkohola za 6 – 8 %, a pH vrijednost u 50 godina dozrijevanja pada s 5 na 3,5.

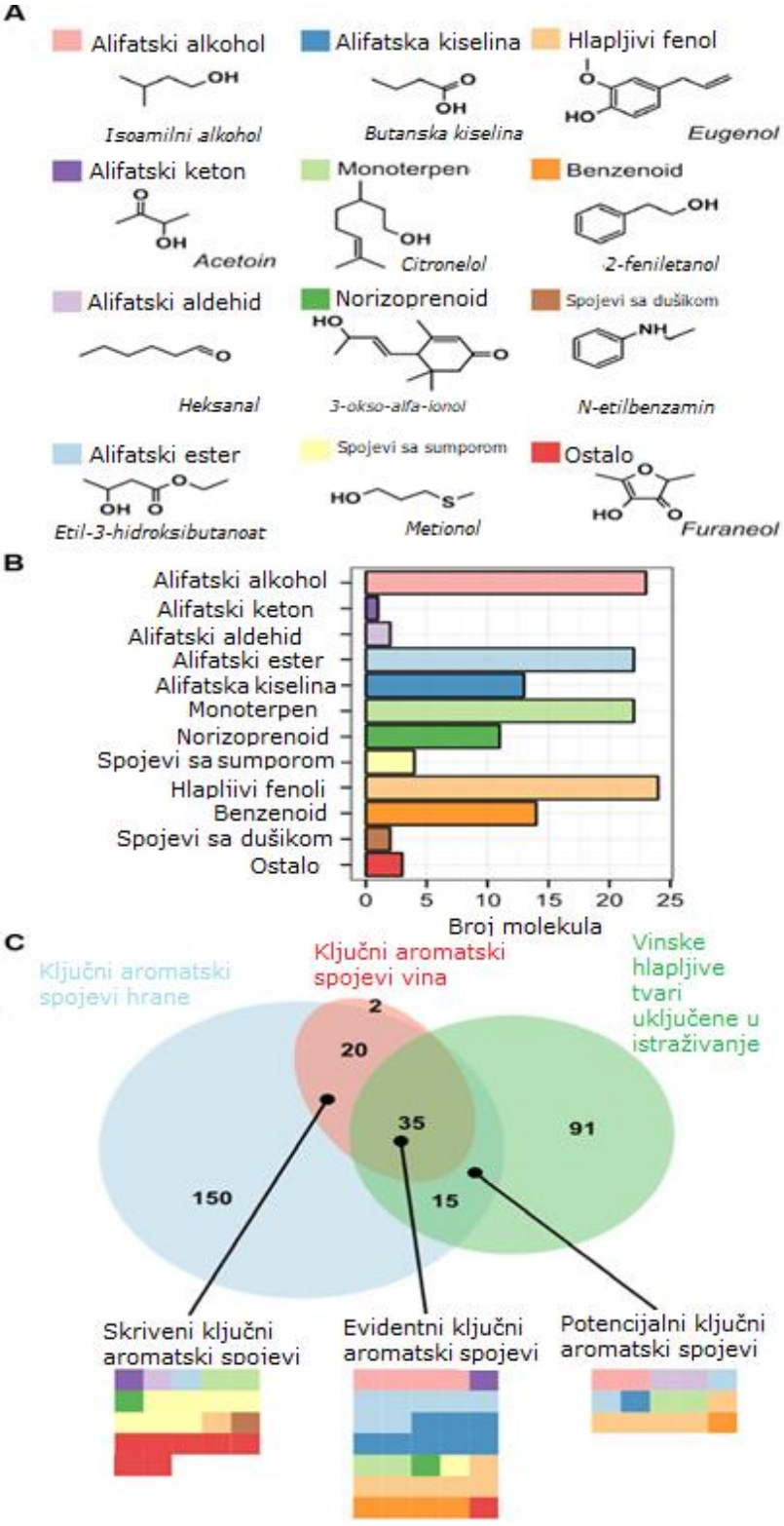
Što se tiče *Cognaca*, on se na tržište plasira kad dostigne 40 % vol. alkohola, a to se često postiže razrjeđivanjem destiliranom vodom, a za postizanja navedene koncentracije potrebno je jako dugo odležavanje u bačvama. Skoro svi proizvođači imaju zalihe jako starog *Cognaca* kojeg koriste za miješanje (blending) s mlađim *Cognacima* (Dhiman i Attri, 2011). Dozreli *Cognaci* se premještaju iz svojih hrastovih bačava u staklene posude, odnosno demižone poznate pod Francuskim nazivom *'Dame-Jeanne*', kako bi se smanjili daljnji gubici uzrokovani isparavanjem i kako bi se ograničio intenzivni drveni okus. U mračnim dijelovima podruma poznatim kao '*Paradise*' čuvaju se najstariji *'eaux-de-vie'*. *Cognaci* svoj vrhunac postižu tek nakon 50 - 60 godina dozrijevanja. Određeni *'eaux-de-vie*' su skladišteni u drvenim spremnicima skoro 100 godina i upotrebljavaju se u izrazito malim količinama kako bi oplemenili završnu notu najprestižnijim i najskupocjenijim *Cognacima* (Lurton i sur., 2012). *Cognac* ima visoku cijenu zbog visoke cijene dugoročnog dozrijevanja i potrebom za što bržim stavljanjem u promet. Zbog potrebe stavljanja novih količina *Cognaca* u promet, razvila se metoda miješanja odležalih destilata s destilatima dobivenim postupkom jednostruke destilacije u destilacijskom uređaju koja daje približno jednake finalne proizvode. Postupak miješanja ima nedostatke u vidu nedovoljne količine estera i drugih aromatskih komponenti koje su isključivo rezultat dozrijevanja u drvenim bačvama. Postoji dopunski postupak dodavanja ekstrakta drveta, ulja od vinskog taloga, odnosno bonificateurs-a, koje nadopunjuju aromatski profil finalnog proizvoda (Bouglass, 2011). Također, u cilju što brže proizvodnje destilati se razrjeđuju s demineraliziranom vodom. Kod ovakvog načina razrjeđivanja može nastati zamućenje destilata zbog manje topljivosti viših alkohola i estera ili taloženja bakrenih i kalcijevih soli. Prije punjenja u staklene boce, *Cognac* se mora profiltrirati na temperaturi od 5 °C. Kada se *Cognac* napuni u boce, gotova je faza dozrijevanja (Dhiman i Attri, 2011).



Slika 3 Limousin bačva (Guillon Painturaud, 2021)

2.2.5. Kemijski sastav vinjaka

Vino sadrži preko 300 različitih hlapivih aromatskih spojeva, a njihova sinteza ovisi o sorti, stupnju zrelosti grožđa, ekološkim uvjetima proizvodnje grožđa, i tehnologiji proizvodnje vina. Velik broj spojeva sintetizira se iz ugljikohidrata tijekom alkoholne fermentacije mošta (Slika 4.)



Slika 4 Prikaz aroma prisutnih u vinu

Jaka alkoholna pića gotovo uvijek imaju približno isti omjer etanola i vode. Iz **tablice 1** se može vidjeti da nižu točku vrelišta ima etanol od vode, zbog čega će se etanol prvi destilirati, a temperaturni raspon destilacije je u rasponu između 78,3 i 100 °C (Spaho, 2017). Osim za

alkohol i vodu, jako je kompliciranо izračunati koeficijent hlapivosti svih spojeva u sirovini. Svi hlapivi spojevi imaju 3 glavna kriterija za destilaciju:

1. Točka vrelišta;
2. Međusobni odnos s alkoholom ili vodom;
3. Promjena sadržaja alkohola u pari.

Postoji nekoliko načina u odnosu hlapivih spojeva s vodom ili alkoholom:

- Spoj je topljiv u alkoholu i destilira kada je para bogata alkoholom;
- Spoj je topljiv u vodi i destilira kad je para siromašna alkoholom;
- Spoj je topljiv i u vodi i u alkoholu te se destilira tijekom cijele destilacije;
- Spoj je netopljiv u vodi, ali ga vodena para svejedno prenosi, tzv. hidrodestilacija (Dhiman i Attri, 2011).

Tablica 1 Hlapive tvari i njihove temperature vrelišta

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

Etanol je glavni sastojak svih jakih alkoholnih pića u kojima je prisutan u visokoj koncentraciji. Etanol nastaje alkoholnom fermentacijom sirovina bogatim šećerom, odnosno glukozom, fruktozom i složenim šećerima. Temperatura vrelišta etanola iznosi 78,3 °C, te se destilira na početku destilacije u najvećoj koncentraciji. Tijekom destilacije smanjuje se koncentracija etanola u destiliranoj pari. Uz vodu najzastupljeniji je sastojak vinskih destilata, te kao takav

stupa u reakcije s širokom paletom sastojaka kao što su organske kiseline i aldehidi te s njima tvori spojeve kao što su esteri i acetali. Oksidacijom etanola nastaje acetaldehid, koji je direktni prekursor octene kiseline (Lučić, 1986). Sadržaj etanola u vinjacima nakon dodavanja destilirane vode iznosi 40 % vol., dok koncentracija etanola u vinskim destilatima prije dodavanja vode iznosi oko 70 % (Tsakiris i sur., 2014). U vinskim destilatima nalaze se sastojci koji dolaze iz vina i spojevi koji su nastali nizom reakcija tijekom destilacije kao što su: viši alkoholi, metanol, aldehidi, esteri, fenoli i ketoni.

Esteri se smatraju jednim od glavnih nositelja aroma u destilatima. Velik utjecaj na kvalitetu destilata imaju zbog niskog praga detekcije (Spaho, 2017). Djelovanjem visoke temperature tokom destilacije hlapivi esteri su pod utjecajem različitih kemijskih reakcija koje direktno utječu na promjene u koncentracijama, samim time i na aromatski profil destilata. Određeni hlapivi esteri mogu promijeniti svoj udjel ovisno o sastavu sirovina, trajanju destilacije i pH vrijednosti. Većina estera su dobro topljiva u alkoholu, te se destiliraju u ranijim fazama zajedno s alkoholom. Odvajanjem prvijenca se uklanjaju visoke koncentracije estera, zato se frakcioniranje treba provesti oprezno jer su esteri jedni od najvažnijih nositelja arome destilata (Louw i Lambrechts, 2012). Esteri uglavnom daju jako ugodne cvjetne i voćne note, te samim time su izuzetno važne za dobivanje kvalitetne arome. Tijekom procesa destilacije se stvara nepoželjni etil-acetat, koji nastaje zbog izravne kemijske reakcije određenih estera s octenom kiselinom, ali istovremeno se i odvija hidroliza etil-acetata, isto tako odvija se i hidroliza drugih estera. Prema istraživanju Dhiman i Attri (2011) ukupna koncentracija hlapivih spojeva u destilatu iznosi 328 mg/L. Najzastupljeniji hlapivi ester u destilatu je etil-acetat, te čini 80 % ukupnih hlapivih estera u destilatu. Istraživanje Tsakiris-a i sur. (2013) navodi da destilati sadrže između 400 i 800 mg/L hlapivih estera. Velika je uloga omjera etil-acetata s ostalim esterima, jer je to pokazatelj kvalitete destilata, te samim time što je omjer veći, povećava se kvaliteta krajnjeg destilata (Spaho, 2017).

U istraživanju Louw i Lambrechts (2012) navode da se u visokim koncentracijama pojavljuje i etil laktat. Etil laktat uglavnom izlazi u patoci, dok etil acetat izlazi s prvijencom. Etil laktat je nepoželjan spoj u destilatu, a veće koncentracije se javljaju u slučajevima kad se malolaktična fermentacija odvila u vinu. Etil laktat nosi maslačne note, zaslužan je za miris užeglog maslaca koji je izrazito nepoželjan u destilatu. Prag osjetljivost ovog estera iznosi 250 mg/L. U niskim koncentracijama (do 154 mg/L) je poželjan, jer balansira snažne note

drugih hlapivih estera (Spaho, 2017). Prema istraživanju Léauté-u (1990) poželjne koncentracije etil laktata su 27,1 – 73,6 mg/L. Dietil sukcinat se javlja uz etil laktat, koji se također smatra nepoželjnim spojem i uklanja se odvajanjem patoke.

Porijeklo estera može biti od ekstrakcija iz kvaščevih stanica. Nadalje u vinima je identificirano preko 160 estera, no u destilatima se može identificirati malo manji broj. Esteri, uz navedene, koji pridonose aromi su: etil heksanoat, etil 2-metilbutanoat, izoamil acetat, fenil-etil acetat, izobutil acetat, heksil acetat i etil sukcinat (Christoph i Bauer-Christoph, 2007). Sadržaj estera se povećava tijekom starenja, a to je rezultat spore esterifikacije etanola s organskim kiselinama. Zbog nedostatka antioksidanata i antimikrobnih spojeva dolazi do povećavanja koncentracije etil butirata. Vinski destilati dobiveni od baznih vina koja su bila u dužem kontaktu s talogom sadrže značajno veće koncentracije etil laurata i etil dekanoata. Tokom dozrijevanja, esteri gube utjecaj na aromu i okus, jer se povećava topljivost estera u etanolu zbog ekstrahiranih spojeva iz drvene hrastove bačve (Tsakiris i sur., 2013). U mladim destilatima nositelji voćnih aroma su esteri viših masnih kiselina. Značajnu ulogu imaju acetatni esteri viših masnih kiselina, samo u slučaju ako se nalaze u visokim koncentracijama. Acetatni esteri su nositelji voštanih nota. Acetatni esteri su slabo topljivi u vodi, stoga pri višim koncentracijama mogu prouzrokovati flokulacije i zamućenje destilata (Spaho, 2017).

Aldehid nastaje kao produkt oksidacije etanola pod djelovanjem visokih temperatura destilacije i u prisustvu bakra kao katalizatora. Acetali su spojevi koji nastaju reakcijom između aldehida i alkohola. Acetali imaju ulogu u umanjivanju oštrih mirisa aldehida i alkohola, imaju ugodan miris i poboljšavaju senzorska svojstva. Acetaldehid je najzastupljeniji aldehid, te predstavlja oko 90 % ukupnog sadržaja aldehida u destilatu (Spaho, 2017). Acetaldehid je nusproizvod koji nastaje na početku fermentacije. Tijekom dozrijevanja nastaje oksidacijom etanola, što može biti povezano s dodatkom sumporovog dioksida u bazno vino. U vinjacima i vinskim destilatima acetaldehid je nađen u koncentracijama 0,20 - 0,25 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2013), dok prema istraživanju Dhiman-a i Attri-a (2011) koncentracije iznose 60,8 mg/L, a Léauté (1990) u svom radu iznosi rezultate o koncentraciji koja iznosi 41,3 - 56,2 mg/L (40 % alkohol). Pri nižim koncentracijama acetaldehid ima aromu lješnjaka, prezrele jabuke i trešnje. Drugi aldehidi koji mogu biti prisutni u destilatu su acetoin, formaldehid, propinaldehid, diacetil, akrolein, benzaldehid, izobutiraldehid, n-valeraldehid i izovaleraldehid, no u znatno nižim

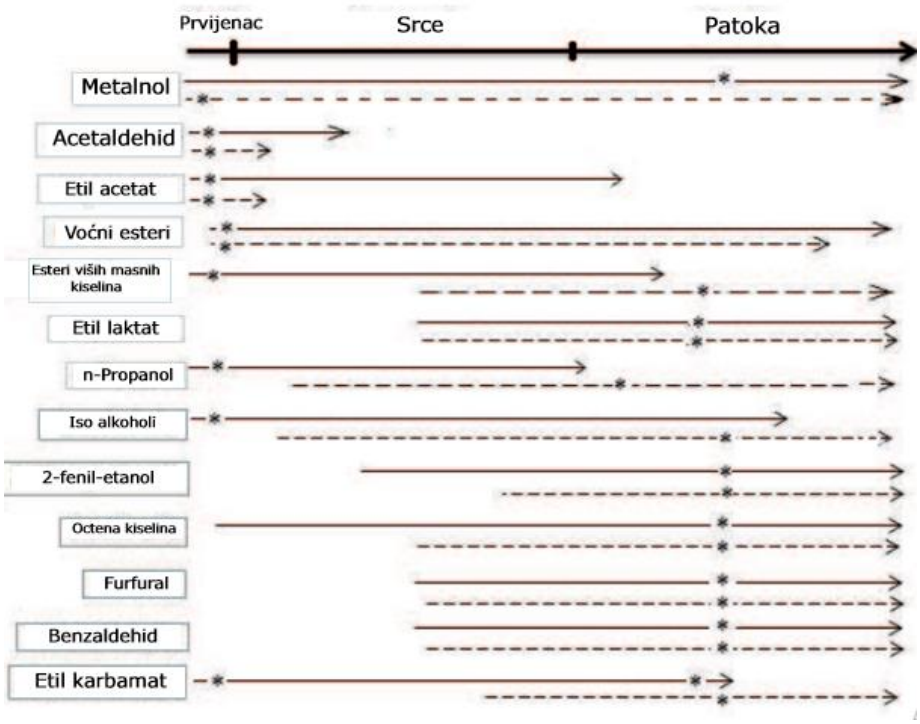
koncentracijama koje su većinom ispod praga osjetljivosti. Furfural je aldehid koji nastaje tijekom destilacije kao produkt oksidacije askorbinske kiseline ili kao produkt dehidracije pentoza. Furfural je direktni produkt zagrijavanja sirovine na temperaturu potrebnu za destilaciju i u pravilu furfural nastaje tijekom cijele destilacije, odnosno što je destilacija duža, nastaje više furfurala. Sastavni je dio svih voćnih destilata, stoga može poslužiti kao parametar za dokazivanje prirodnosti destilata (Spaho, 2017). Njegove visoke koncentracije u destilatima nisu poželjne, iako nosi mirisne note na badem i karamel. U destilatima se možem naći u rasponu 0,5 - 82,5 mg/L a.a., ovisno o različitoj literaturi (Léauté, 1990; Dhiman i Attri, 2011; Tsakiris i sur., 2013). Istraživanje Awad-a i sur. (2017) navodi da su niske koncentracije furfurala u destilatima od 6,53 mg/L, a 5,80 mg/L iznosi prag za detekciju furfurala. Nadalje, furfural i raspadni produkti furfurala mogu potjecati iz karamele koja se služi za poboljšanje kvalitete vinjaka ili iz hrastove bačve. Prema istraživanju Tsakiris-a i sur. (2013) navodi se da dvostruka destilacije doprinosi višem sadržaju furfurala i njegovih derivata.

Metanol, odnosno metilni alkohol nastaje tijekom fermentacije kao produkt hidrolize metosilnih skupina pektina. Metanol je toksičan, stoga je zakonski ograničena koncentracija u vinskim destilatima koja iznosi 2 g/L a.a. Metanol ne utječe na aromatski profil destilata, te je sličan okusom etanolu. U malim koncentracijama je prisutan i u vinu u koncentraciji 40 - 60 mg/L, a njegova se koncentracija povećava tijekom destilacije na 300 - 700 mg/L a.a. (Tsakiris i sur., 2013). U svom radu Léauté (1990) navodi koliko utječu destilacijski uređaji na koncentriranje metanola i drugih pojedinih spojeva, a rezultati pokazuju da vinjaci (40 % vol.) destilirani alambic destilacijskim uređajem sadržavaju 149 - 217 mg/L metanola. Koncentracija metanola se smanjuje tijekom dozrijevanja u drvenim bačvama.

U destilatima najveća skupina aromatskih hlapivih spojeva su viši alkoholi. Nastaju tokom alkoholne fermentacije i u visokim koncentracijama nisu poželjni u destilatima. Najznačajniji viši alkoholi su: izoamilni alkohol, izobutilni alkohol i 1-propanol. Ostali viši alkoholi čine 5 % ukupne koncentracije. Viši alkoholi i njihovi esteri posjeduju žestok i opor miris. U malim koncentracijama imaju utjecaj na aromatsku kompleksnost, dok u višim koncentracijama stvara neugodnu aromu i miris koji kvare kvalitetu destilata. Viši alkoholi su topljivi u alkoholu, djelomično su topljivi u vodi i imaju visoku temperaturu vrelišta. Zbog navedenih svojstava, destiliraju se kada je para bogata alkoholom, stoga se zajedno

s visokim udjelom etanola pojavljuju u prvijencu, a ne u ostalim frakcijama bez obzira na visoku temperaturu vrelišta (Spaho, 2017). Prema Tsakiris-u (2013) koncentracija viših alkohola dostiže koncentraciju 2,5 - 5,0 g/L a.a., dok prema drugim istraživanjima (Léauté, 1990) imaju koncentraciju 1014 - 1750 mg/L (40 % vol.), što se podudara s istraživanjem Dhiman-a i Attri-a (2011) čiji rezultati navode koncentracije do 1544 mg/L. Tijekom dozrijevanja destilata dolazi do sinteze različitih estera koji imaju poželjan utjecaj na končanu aromu, stoga se smatra da su viši alkoholi poželjni u destilatu (Louw i Lambrechts, 2012). U patoci na samom kraju destilacije, viši alkoholi se očituju kao masne mrlje, jer su djelomično topivi u vodi, zbog toga se nazivaju patočna ulja (Spaho, 2017).

Octena kiselina je najzastupljeniji predstavnik hlapivih kiselina, te predstavlja 90 % ukupni hlapivih kiselina. Kako joj i samo ime govori, miris joj je nalik octu. Zbog nepažljive fermentacije, odnosno oksidacije etilnog alkohola bakterijskim djelovanjem, nalazi se u vinima, te koncentracija raste sa starenjem. Prema istraživanjima Tsakiris-a i sur. (2013), koncentracija octene kiseline se kreće u rasponu 0,20 - 1,0 g/L a.a., dok istraživanje Dhiman i Attri (2011) navode da je koncentracija ukupnih hlapivih kiselina u *Cognacu* od 288 mg/L. Prema istraživanju koje je proveo Spaho (2017) koncentracija ukupnih hlapivih kiselina u destilatu dobivenom dvostrukom destilacijom iznosi 0,36 g/L a.a. Nadalje, navodi da je niža koncentracija octene kiseline poželjna zbog snižavanja ukupne kiselosti destilata, što je jedan od pokazatelja kvalitete. Propionska i maslačna kiselina mogu biti prisutne kao produkt bakterijske aktivnosti, dok su masne kiseline s brojem C atoma 6 - 18 produkt kvasaca. Slobodne masne kiseline u destilatima poput *Cognaca* su prisutne u manjim koncentracijama nego u vinima jer se odvija esterifikacija tijekom destilacije (Christoph i Bauer, 2007). Na **slici 5** prikazana je raspodjela glavnih hlapivih spojeva i u kojem se djelu akumulira pojedinačna komponenta.



Slika 5 Raspodjela glavnih hlapivih spojeva upotrebom različite opreme za destilaciju: puna linija, alambic destilator; isprekidana crta, destilacija u koloni i * prikazuje gdje se akumulira viša komponenta

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI I METODE

3.1.1. Sorta

Za potrebe istraživanja kompatibilnosti sorte za proizvodnju vinskih destilata u klimatsko-pedološkim uvjetima istočne Hrvatske, korištena je sorta cabernet sauvignon. Sorta je dio kolekcije vinograda Veleučilišta u Požegi na obroncima Papuka, kraj grada Kutjeva, gdje je navedena sorta brana.

Cabernet sauvignon jedna je od najpoznatijih svjetskih sorti grožđa na svijetu. Uzgaja se u gotovo svim većim zemljama proizvodnje vina, u raznolikim klimatskim uvjetima od australske doline Okanagan do libanonske doline Beqaa. Cabernet sauvignon postao je međunarodno prepoznatljiv zahvaljujući svojoj istaknutosti u bordoškim vinima, gdje se često miješa s merlotom i cabernet francom. Iz Francuske i Španjolske, grožđe se proširilo Europom do Novog svijeta gdje je pronašlo nove domove na mjestima poput kalifornijskih planina Santa Cruz, Paso Robles, doline Napa, novozelandskog zaljeva Hawkes, južnoafričke regije Stellenbosch, australijske rijeke Margaret, McLaren Vale i Coonawarra regije, te čileanske doline Maipo i Colchagua. Veći dio 20. stoljeća bilo je to najraširenija vrhunska sorta crnog vina na svijetu sve dok ga 1990-ih nije nadmašio Merlot. Unatoč svojoj istaknutosti u industriji, cabernet sauvignon je relativno nova sorta, proizvod slučajnog križanja između cabernet franca i sauvignona blanca tijekom 17. stoljeća na jugozapadu Francuske. Njegova se popularnost često pripisuje lakoći uzgoja - grožđe ima debele kore, a vinova loza je izdržljiva i srednje rodnosti, srednje do kasnije vegetacije kako bi izbjegla mraz i otporna je na vinogradarske opasnosti kao što su trulež i insekti, te dosljedan prikaz strukture i arome koje izražavaju tipični karakter sorte. Prepoznatljivost je pomogla u prodaji vina potrošačima, čak i kada su iz nepoznatih vinskih regija. Njegova široka rasprostranjenost također je doprinijela kritikama grožđa kao "kolonizatora" koji preuzima vinske regije na štetu autohtonih sorti grožđa.



Slika 6 Cabernet Sauvignon grozd (https://media.winefolly.com/alasdair-elmes-367916-cabernet-grapes.jpg)

3.1.2. Berba i fermentacija

Berba vinove grožđa sorte cabernet sauvignona je odrađena 11. 11. 2020. godine. Berba je bila otežana i odgađana zbog čestih padalina. Berba je obavljena ručno, grožđe je odlagano u klasične kašete. Grožđe je bilo visoke kvalitete bez obzira na vremenske uvjete prije berbe. Nakon berbe, grožđe je transportirano do podruma Veleučilišta u Požegi, gdje je odrađena primarna prerada i fermentacija. Primarna prerada je obavljena automatskim uređajem za muljanje, te je mošt transportiran u inoks tankove.



Slika 7 Muljača – runjača (Jakobović, 2013)

Za potrebe eksperimenta odvojeno je 29 litara mošta u demižon. U demižonu je odvijena fermentacija sa selekcioniranim kvascem Siha 9., te je fermentacija započela istog dana kad i berba 11. 11. 2020. godine. Fermentacija je sporo kretala te je 17. 11. dodana hrana za kvasce Speedferm i SIHA sol. Kvasac i hrana za kvasce su se otapali u vodi na temperaturi 35 °C u periodu od 15 minuta, s povremenim miješanjem prije dodavanja u mošt. Kvasac i hrana za kvasce dodani su u mošt u količini 30 g/100 L mošta. Nakon dodatka hrane za kvasce, fermentacija se odvija usporeno, te je 4. 1. 2021. dostigla koncentraciju reducirajućih šećera ispod 2 g/L. Fermentacija je provođena bez procesa sumporenja. Fermentacija je završena 4. 1. 2021.

„SIHA 9“ je jedan od selekcioniranih i posebno uzgojenih kvasaca na tržištu koji fermentaciju provodi bez zastoja. Krase ga brojne pozitivne osobine kao što su brza provedba predfermentacije i fermentacije, bez razgradnje jabučne kiseline i kao najvažnija karakteristika niska proizvodnja hlapljivih kiselina (SIHA® Active Yeast 9, Technical Data Sheet).

SIHA sol za fermentaciju je čisti diamonijev fosfat za prehranu kvasca u težim fermentacijskim uvjetima. Sprječava zastoje u fermentaciji. SIHA SpeedFerm hranjiva tvar za kvasce posebna je hranjiva smjesa napravljena od inaktiviranih kvasca, koja sadrži vitamine, minerale i aminokiseline. Optimalna prehrana kvasaca hranjivom tvari kvasaca SIHA SpeedFerm osigurava siguran konačni stupanj fermentacije i veći udio živih stanica do kraja alkoholne fermentacije(https://www.eaton.com/us/en-us/catalog/yeast-nutrients/siha-speedferm.html). Postupak fermentacije mošta prikazan je u **tablici 2**.

Tablica 2 Postupak fermentacije mošta

Vinogorje Kutjevo	
Položaj park prirode Papuk	
UZORAK Cabarnet sauvignon	Berba 11.11.2020.
Volumen samotoka 29 L	
Kvasac: Siha 9	Masa kvasca 7 g
Hrana za kvasce: Speedferm 9 g	
Hrana za kvasce: Siha sol 3 g	17.11.2020.
Reducirajući šećeri	
16,8 g/L	08.12.2020
11,86 g/L	10.12.2020
9,22 g/L	11.12.2020
8,97 g/L	21.12.2020
1,97 g/L	4.1.2021.

3.1.3. Destilacija

Proces destilacije je proveden u laboratorijskom destilacijskom uređaju kapaciteta 20 L. Destiliranje vina počelo je 4.1.2021. U destilacijski uređaj dodavalo se oko 15 litara vina. Prema tome sva količina vina se destilirala u 2 serije tijekom prve destilacije. Bilo je potrebno 7 minuta i 35 sekundi da se kotao zagrije, odnosno vino počne destilirati. U prvoj destilaciji odvajano je prvih 0,5 % destilata od ukupnog volumena koji se destilira. Nakon toga se destilat skupljao sve dok alkoholna jakost nije došla na vrijednost manje od 5 %. Alkoholna jakost se mjerila alkoholometrom svakih 100 mL da bi se utvrdila brzina padanja alkoholne vrijednosti. Nakon provedene prve destilacije ukupna količina sirovog destilata iznosila je 7,5 litara. U **tablici 3** je prikazan proces prve destilacije.

Tablica 3 Postupak 1. destilacije

	1.destilacija 1. dio	1. destilacija 2. dio
volumen koji se destilira	14,2 L	14,5 L
vrijeme da počne destilacija	7 min 32 s	7 min 42 s
prvijenac 0,5 %	71 mL	72,5 mL
alkoholna jakost prvijenca	68 %	68 %
konačni volumen srca	3775 mL	3750mL
konačna alkoholna vrijednost srca	39,84 %	38,63 %
Temperatura destilacije	74 - 88 °C	74 – 88 °C

U drugoj destilaciji ukupna količina prvijenca koji se odvajao od srca iznosi 1 % od ukupne količine destilata iz prve destilacije, a to je 73 mL. Prikupljeno je samo srce destilata, odnosno dok alkoholna jakost nije pala ispod 50 % vol. Svakih 100 mL se mjerila alkoholna jakost radi praćenja brzine opadanja alkoholne jakosti. U **tablici 4** prikazani su parametri 2. destilacije. Konačna količina destilata, odnosno srca nakon druge destilacije iznosila je 3300 mL, a alkoholna vrijednost je iznosila 74 %. Dobiveni destilat je razrijeđen s destiliranom vodom na 55 %, odnosno dodano je 1140 mL destilirane vode.

Tablica 4 Postupak 2. destilacije

	2. destilacija
volumen koji se destilira	7,3 L
vrijeme da počne destilacija	4 min 36 s
prvijenac 1%	73 mL
alkoholna jakost prvijenca	85 %
konačni volumen srca	3300 mL
konačna alkoholna vrijednost srca	74 %
volumen patoke	965 mL
konačna alkoholna vrijednost patoke	26 %
Temperatura destilacije	71 – 78 °C

3.1.4. Određivanje hlapivih spojeva plinskom kromatografijom

Stvarna alkoholna jakost, odnosno udio etanola, u uzorcima vinskih destilata određen je prema metodi Wang i sur. (2003) dok je udio metanola, propan-1-ola, etil acetata, 3- metil-butan-1-ola i 2-metil-propan-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 (MPŠVG, 2005).

Analiza je provedena na Shimadzu GC-2010 Plus uređaju za plinsku kromatografiju. Korišteni kromatograf se sastoji od pećnice s temperaturnim rasponom 4-450 °C, automatskog uzorkivača AOC-20s , auto injektora AOC-20i i plameno-ionizacijskog detektora (FID). Kromatograf je spojen s izvorima plinova dušika, vodika i zraka, a upravljanje se obavlja pomoću specijalnog računalnog programa LabSoultion GCsolution (Release 2.41SU1). Određivanje hlapivih spojeva se obavlja direktnim injektiranjem vinskog destilata, odnosno njegovog odgovarajućeg razrjeđenja uz interni standard u kromatograf. Razdvajanje spojeva je postignuto temperaturnim programiranjem kolone uz plameno-ionizacijski detektor. Za razdvajanje sastojaka uzorka korištena je plinska kromatografska kolona InertCap Pure-Wax dimenzija 0,53 mm × 30 m, debljine filma 1,0 µm. Temperature detektora i injektora iznosile su 260 i 250 °C. Volumen injektiranja uzorka iznosio je 1 µL (cijepanje 1:10). Prvotna temperatura kolone iznosila je 45 °C. Nakon 8. minute slijedi porast temperature od 15 °C/min do finalne temperature od 200 °C, te je na toj temperaturi termostatirana još 5 min. Dušik je korišten kao plin nosioc, te je protok iznosio 2,42 mL/min.

3.1.4.1 Određivanje udjela etanola

Udjel etanola je određen prema metodi Wang i sur. (2003). Identifikacija etanola izvršena je na osnovu vremena retencije usporedbom s vremenom retencije standarda etanola (Dr. Ehrenstorfer, Njemačka) čistoće 99,9 %, a udio etanola određen je metodom unutarnje (interne) kalibracije. Acetonitril čistoće ≥ 99,9 % je korišten kao interni standard (I.S.) (J.T. Baker, Nizozemska). Faktor odaziva detektora (engl. *relative response factor*, RRF) je odrađen prije određivanja udjela etanola u uzoricima. Za određivanje faktora odaziva detektora pripremljene su osnovne otopine acetonitrila (ACN) i etanola (E) u koncetraciji od 1% (w/v) s destiliranom vodom. Za izračun faktora odaziva detektora iz osnovnih otopina acetonitrila i etanola napravljene su otopine narednih omjera (ACN/E) 15:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 i 1:15.

Svaka pripremljena otopina je injektirana u GC i izrađen je pravac linearne regresije. Na pravcu linearne regresije apscisa predstavlja omjer njihovih masenih koncentracija, a ordinata predstavlja omjer površina E i ACN. Nagib dobivenog pravca predstavlja faktor odaziva detektora na etilni alkohol u odnosu na inertni standard. Za analizu uzorka vinskog destilata otpipetirano je 0,1 mL uzorka i dodano 1 mL otopine 1 %-tnog internog standarda i otopina direktno injektirana u plinski kromatograf. Masena koncentracija etanola (γE) izračunava se prema **formuli (1)**:

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

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)

Množenjem faktora 0,1167 s masenom koncentracijom etanola dobivena je stvarna alkoholna jakost. Sve analize uzoraka vinskih destilata provedene su u dva ponavljanja i svaka otopina je injektirana dva puta.

3.1.4.2 Određivanje hlapivih srodnih spojeva

Određivanje udjela etil acetata, metanola, 3-metilbutan-1-ola, 2-metilpropan-1-ola ipropan-1-ola provedeno je prema metodi za određivanje hlapivih srodnih spojeva plinskom kromatografijom iz Priloga 1. Pravilnika o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (MPŠVG, 2005). Metoda je prikladna za određivanje estera, alkohola i aldehida različitim alkoholnim pićima (vinjaka, whiskey, rakija od grožđa, ruma, lozovača i voćna rakija). Identifikacija srodnih spojeva obavljena je na osnovu vremena retencije usporedbom s vremenom retencije standarda, a kvantifikacija metodom internog standarda. Pentan-1-ol čistoće ≥ 99,8 % je korišten kao interni standard (I.S.) (Dr. Ehrenstorfer, Njemačka). Standardi hlapivih srodnih spojeva kupljeni su od firme Dr. Ehrenstorfer, Njemačka, a čistoća spojeva bila je prikladna za GC analizu (≥ 98,5 %). Faktori odaziva detektora su određeni za svaki hlapivi srodni spoj. Interni standard napravljen je tako da je otpipetirano 3 mL pentan-1-ola u tikvicu od 100 mL i dopunjeno 40 % (V/V) etanolom. Zapisana je ukupna masa tikvice i internog standarda. Otopine hlapivih srodnih spojeva su pripremljene na način da je po 3 mL otopine svakog spoja otpipetirano u odmjernu tikvicu od 100 mL, zapisane su mase svakog dodanog spoja pojedinačno i ukupne mase tikvica nadopunjenih sa 40 % (V/V) etanolom. 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. Zapisane su mase tikvice, svake dodane komponente i ukupne mase tikvice. Faktor odziva detektora (RRFx) za svaki hlapivi srodni spoj izračunava se prema **formuli (2)**:

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

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

A_x – površina pika hlapivog srodnog spoja

w_x – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini A (µg/g)

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

Vialica za uzorak je prvo izvagana, te je otpipetirano 0,9mL uzorka vinskog destilata i zabilježena je masa. U vialicu je otpipetirano 0,1 mL I.S. i ponovno je zabilježena masa. Prilikom vaganja potrebno je zabilježiti i temperature 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 (MPŠVG, 2005). Nakon vaganja uzorka, potrebno je uzorak promiješati i direktno injektirati u plinski kromatograf. Sve analize uzoraka vinskih destilata provedene su u dva ponavljanja, a svaka otopina je injektirana dva puta. Maseni udio hlapivog srodnog spoja (wx) izračunava se pomoću **formule (3)**:

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

gdje je: w_x – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini za analizu (µg/g)

A_x – površina pika hlapivog srodnog spoja

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

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

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

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

RRF_x – faktor odziva detektora za hlapivi srodni spoj

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

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

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

w_x – maseni udio hlapivog srodnog spoja u otopini za analizu (µg/g)

ρ – gustoća alkohola (kg/m3)

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

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

Metoda mikroekstakcije na čvrstoj fazi (SPME) je korištena za određivanje aromatskog profila. Metoda koja je korištena je mikroekstrakcija na čvrstoj fazi (SPME). Unutar aparata nalazi se igla koja sadrži polimernu stacionarnu fazu na koju apsorbiraju aromatični sastojci. Polidimetilsiloksan-divinilbenzen debljine 65 µm je korišten kao punilo. 5 g vina je odvagano

u bočicu od 10 mL. 1 g NaCl je dodano za poboljšanje adsorpcije. Magnet se stavlja u bočicu te se hermetički zatvara s teflonskim čepom. Bočicu se stavlja u vodenu kupelj i uz miješanje se aromatične tvari adsorbiraju unutar igle koja se ubode u teflonski čep. Igla ne smije dodirivati uzorak. Prije ispuštanja igle u nadprostor uzorak se miješa i zagrijava 5 minuta radi boljeg zasićenja nadprostora i time bolje adsorpcije aromatičnih sastojaka. Postupak se provodi 45 minuta na temperaturi od 40 °C. Poslije završetka adsorpcije igla se stavlja u injektor plinskog kromatografa nakon čega se događa toplinska desorpcija. Prilikom izrade ovog rada korišten je plinski kromatograf tvrtke Agilent 7890 B s maseno-selektivnim detektorom Agilent 5977 A. Uvjeti rada plinskog kromatografa:

Parametri ekstrakcije:

- Temperatura ekstrakcije: 40 °C
- Vrijeme ekstrakcije: 45 minuta
- Tip mikroekstrakcijske igle: 65 µm PDMS/DVB (Supelco).

GC-MS analitički uvjeti:

Kolona: HP5; 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent)

- Početna temperatura: 40 °C (2 minute)
- Temperaturni gradijent: 3 °C/min do 120 °C, zatim 10 °C/min do 250 °C

Plin nosač: helij (čistoće 5,0) s protokom 1 mL/min pri 40 °C

- Konačna temperatura: 250 °C
- Temperatura injektora: 250 °C
- Temperatura detektora 280 °C
- Desorpcija uzorka u injektoru: 7 min

Komponente arome grožđa identificirane su na osnovu njihovih spektara masa i na osnovi njihovih vremena zadržavanja, odnosno retencijskih indeksa. Svaka točka na kromatogramu osim vremena zadržavanja i intenziteta sadrži i spektar masa. Dobiveni spektri masa na vrhovima kromatografskih pikova uspoređeni su s bazom podataka NIST 2.0 i s bazom koja je kreirana na instrumentu tijekom prijašnjih analiza mošta. Obzirom da su spektri masa komponenata mošta jako slični i ovise o instrumentu i uvjetima snimanja, dodatni kriterij za identifikaciju su retencijski

indeksi komponenata koji se izračunavaju usporedbom vremena zadržavanja komponenata s vremenom zadržavanja ravnolančanih ugljikovodika. Iz tog razloga je analizirana smjesa ravnolančanih ugljikovodika C7 – C20 priređena u laboratoriju prema istim uvjetima analize. Određena su vremena zadržavanja pojedinih ravnolančanih ugljikovodika te su izračunati retencijski indeksi komponenata mošta prema **jednadžbi (5)**:

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

gdje je:

I - retencijski indeks zadržavanja,

x - nepoznati spoj,

n - broj ugljikovih atoma u manjem n-alkanu,

N - broj ugljikovih atoma u većem n-alkanu,

t,r - prilagođeno vrijeme zadržavanja.

Dobivena vremena zadržavanja, odnosno indeksi retencije, su uspoređena s literaturom i dodatno su potvrđena identifikacije komponenata. Za izračun koncentracija pojedinih komponenti arome upotrijebljen je mirtenol.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KEMIJSKA ANALIZA MOŠTA

Sorta grožđa cabernet sauvignon je u vrijeme berbe razvila potrebnu količinu šećera od 94 ºOe. Također, kiseline su bile niže, ali u okvirima karaktera sorte, te je sadržavala 9 g/L. pH samotoka je bio u rasponu tipičnom za sortu, 3,32.

Tablica 5 Kemijska analiza samotoka

Parametri	
Količina šećera	94 ° BRIX
pH	3,32
UKUPNE KISELINE	9 g/l

4.2. KEMIJSKA ANALIZA VINA

Od rezultata vrijedi izdvojiti parametre po kojima slijedi usporedba sa sortama za proizvodnju *Cognaca*. Najčešće spominjani parametri u literaturi su: ukupne kiseline, alkoholna jakost i pH. Alkoholna jakost vina Cabernet sauvignon (tablica 7.) iznosi 13,18 % vol., što u odnosu s vinom sorte Ugni blanc predstavlja izrazito veću vrijednost, koja iznosi 9,5 % vol. Ukupne kiseline izražene kao vinska kiselina pokazuju značajnu razliku, odnosno veće odskakanje od vrijednosti koje navodi (Buglass, 2011). . Vina sorte ugni blanc obilježava ukupna kiselost od 9,2 g/L. Cabernet sauvignon, gledajući iz perspektive parametra ukupne kiselosti za proizvodnju vinjaka i vinskih destilata nailazi na odstupanje. Iz navedenih rezultata iščitava se ukupna kiselina koja iznosi 7,35 g/L što predstavlja značajnu razliku, odnosno 20 % manje u odnosu na preporučenu kiselost. pH je posljednji parametar koji je potrebno navesti za usporedbu. pH Ugni blanca je izrazito nizak i iznosi 2,5 - 2,8. Kod Cabernet sauvignona pH je nešto viši i iznosi 3,41, što je dovoljno nizak pH za smanjenu mikrobiološku aktivnost. pH vrijednosti od 3 do 3,4 su dovoljno niske da onemogućuju rast većine mikroorganizama, dok kvasci na toj pH vrijednosti nesmetano rastu (Dürru i sur., 2010). Kemijska analiza uzorka vina nakon fermentacije prikazana je u Tablici 6.

Tablica 6 Kemijska analiza vina

Alkohol (% vol.)	13,18
Ekstrakt ukupni g/L	30,7 g/L
Šećer reducirajući g/L	8,64
Ukupne kiseline (kao vinska) g/L	7,35
Hlapive kiseline (kao octena) g/L	0,72
Nehlapive kiseline g/L	6,13
pH	3,41
SO_2 slobodni mg/L	-
SO_2 vezani mg/L	-
SO_2 ukupni mg/L	-

4.3. REZULTATI ANALIZE HLAPIVIH SPOJEVA

Hlapivi spojevi određeni su plinskom kromatografijom. U istraživanju koje je proveo Tsakiris (2013) navedeno je da viši alkoholi dosežu koncentracije 2500 - 5000 mg/L a.a.. Viši alkoholi zasebno ne predstavljaju značajnu koncentraciju, stoga se višim alkoholima izražava ukupna koncentracija. Prema istraživanju koje je proveo Léauté (1990) viši alkoholi su prisutni u koncentracijama koje se kreću od 2535 do 2907,5 mg/L a.a. Znajući da se viši alkoholi ponašaju kao etanol kod destilacije na alembic destilatoru i nakupljaju u prvijencu i srcu, stoga se može zaključiti da je odvajanjem 0,5 % prvijenca u prvoj destilaciji i 1 % prvijenca u drugoj destilaciji imalo utjecaj na niže koncentracije viših alkohola u finalnom destilatu.

Viši alkoholi su važni za aromu i punoću destilata, ovakav rezultat upućuje da će dobiveni destilat biti lakšeg okusa i neutralnijeg mirisa, odnosno manje punoće. Alkoholna jakost srca destilata iznosi 73,18 %, što nije u intervalu 70 – 72 % koji je naveden za alkoholnu jakost destilata ugni blanc (Buglass, 2011), ali dobivena alkoholna jakost predstavlja zadovoljavajuću jakost. Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (MPŠVG, 2005), vinjak je proizvod dobiven od vinskog destilata ili redestilacijom vinskog destilata na manje od 86 % vol. alkohola. Razlika u iznosu alkoholnoj jakosti može biti posljedica veće količine šećera u moštu i kasnog odvajanja prvijenca ili preranog odvajanja patoke. Prijevremeno odvajanje patoke ne stvara veliki problem jer su uklonjeni neželjeni viši alkoholi, dok kasno odvajanje prvijenca može uzrokovati povišenu koncentraciju metanola. Prema Pravilniku o vinu (1996) maksimalna količina estera u vinskim destilatima, izraženih kao etil-ester octene kiseline, iznosi od 500 do 2500 mg/L. U istraživanju koje je proveo Spaho (2017) navodi se da su niže koncentracije acetatne kiseline (90 % ukupnih kiselina) pokazatelj kvalitete i smatraju se jako poželjnim. To je od velike važnosti za destilate koji su

predviđeni za duže odležavanje jer se s vremenom povećava kiselost. Do porasta octene kiseline dolazi zbog oksidacije etanola, nadalje na povećanje ukupne kiselosti mogu utjecati fenolne kiseline koje se s vremenom otpuštaju iz drveta (Tsakiris i sur., 2013). Nadalje, udio estera izražen kao etil acetat u srcu destilata je u rasponu koji navodi Tsakiris i sur. (2013), odnosno 400 - 800 mg/L a.a. Finalni destilat sadrži 447,3 mg/L a.a. U finalnom destilatu nalaze se manje koncentracije hlapljivih spojeva u usporedbi sa srcem 2. destilacije zbog podešavanja alkoholne jakosti finalnog proizvoda. Iako metanol ima nisku temperaturu vrelišta, najveći udio se izdvojio u patoci zbog njegove veće topljivosti u vodi. Koncentracija metanola iznosi 0,4 g/L a.a., što znači daje u 10 puta manjoj koncentraciji u odnosu na dozvoljenu koncentraciju propisanu Pravilnikom (MPŠVG, 2005). Važno je napomenuti i acetaldehid, acetaldehid je nusproizvod koji nastaje na početku fermentacije. Acetaldehid je prisutan u koncentraciji od 0,0834 g/L a.a. U vinjacima i vinskim destilatima acetaldehid je nađen u koncentracijama 0,20 - 0,25 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2013), dok prema istraživanju Dhiman-a i Attri-a (2011) koncentracije iznose 60,8 mg/L, a Léauté (1990) u svom radu iznosi rezultate o koncentraciji koja iznosi 41,3 - 56,2 mg/L (40 % alkohol). Pri nižim koncentracijama acetaldehid ima aromu lješnjaka, prezrele jabuke i trešnje. U tablici 7. su prikazani rezultati analize hlapivih spojeva tijekom provedbe prve i druge destilacije.

Tablica 7 Rezultati analize hlapivih spojeva

mg/L a.a.	1. destilacija	2. destilacija			Destilat finalni
		Prvijenac	Srce	Patoka	
Acetaldehid	86,1 ± 3,9	499,3 ± 51,9	103,3 ± 0,6	0 ± 0	83,4 ± 14,4
Etil-acetat	367,2± 25,3	82242,1 ± 1107	512,9 ± 11	0 ± 0	447,3 ± 12,3
Metanol	75 ± 4,3	0 ± 0	440 ± 9,6	1267,6 ± 120	400 ± 1
Propanol	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
Izobutanol	0 ± 0	284,9 ± 402,9	42,6 ± 0,1	107,4 ± 1,6	35,8 ± 4,8
2-butanol	381,9±154,1	7146,6 ± 439,9	539,8 ± 38	25,8 ± 1,2	451,6 ± 94,7
Butanol	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	8 ± 1,2	0 ± 0
Izoamilni alkohol	1512 ± 64,7	13417,4 ± 274,6	1928,2 ± 11,8	256,1 ± 9	1676,8 ± 45,9
Etanol (%)	41,43 ± 1,6	7,58 ± 0,17	73,18 ± 0,26	27,51 ±0,43	58,56 ± 0,47
ɣ (uzorka)	946,42	987,16	877,99	964,64	911,33

4.4. REZULTATI ANALIZE AROMATSKOG PROFILA

Rezultati analize uzoraka mošta, vina, srca destilata i odležanog destilata na plinskom kromatografu s masenim detektorom obavljene su u dva ponavljanja za svaki uzorka. U **tablici 8.** je prikazan aromatski profil mošta od sorte grožđa cabernet sauvignon. Iz prikazane tablice

vidljivo je da su organske kiseline prisutne u malim koncentracijama, te su jedino 1-heksanol i beta damascenonin u značajno višoj koncentraciji prisutan u moštu. 1-heksanol spada u više alkohole te je nositelj voćnog aromatičnog okusa, dok je beta damascenonin nositelj cvjetnih aromatskih nota. Sorte vinove loze koje se koriste u proizvodnji vinskih destilat i vinjaka nemaju kompleksnu aromu, niti izražene pojedine arome, stoga se visoke koncentracije aromatskih spojeva u vinu, a samim time i u moštu, za proizvodnju vinskih destilata i vinjaka ne smatraju poželjnima.

Tablica 8 Aromatski profil mošta od sorte grožđa cabernet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (µg/L)
7,6583	851	2-Heksenal	39,75
8,7062	868	1-Heksanol	452,09
18,8683	1007	Heksanska kiselina	9,15
18,9579	1009	1-Heksill acetat	18,69
19,3227	1195	p-Cimen	7,22
20,859	1047	Benzacetaldehid	8,09
24,1811	1098	Nonanal	6,61
24,0183	1096	linalol	9,74
31,9140	1250	Fenetil acetat	23,94
32,6289	1264	Felandral	6,09
33,4574	1277	Nonanska kiselina	12,04
33,9122	1286	Perilil alkohol	6,59
37,4621	1376	Dekanska kiselina	8,48
37,6816	1377	.Beta damascenonin	96,70
38,5342	1398	Dodekanal	4,77
38,9731	1417	Alfa jonon	1,89
39,5903	1448	Geranil aceton	10,44
40,0890	1469	Dodekanol	6,82
40,3621	1477	Trans-beta jonon	2,90
41,7758	1556	Dodekanska kiselina	1,68
43,1983	1649	Dihidro metil jasmonat	6,89
44,5658	1754	Alfa heksacinamaldehid	2,60
44,4564	1745	Tetradekanska kiselina	1,95
45,2362	1810	Isopropil miristat	24,44

U **tablici 9** je prikazan aromatski profil vina od sorte grožđa cabernet sauvignon. Iz navedene tablice vidljivo je da su nastali različiti esterski spojevi, od čega je najviše nastalo etil oktanata, etil dekanata i etil laurata. Nadalje, povećale su se koncentracije organskih kiselina, te se pojavila acetatna kiselina. Kvantitativno najveća skupina hlapivih spojeva u vinu su alkoholi, te

esteri. Od navedenih estera etil oktanat nosi cvjetnu aromu i aromu marelice i ananasa, etil dekanoat je nositelj arome kruške i grožđa i etil laurat ima cvjetnu i voćnu aromu.

Tablica 9 Aromatski profil vina od sorte grožđa cabarnet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
2,5326	622	Octena kiselina	0,485
3,5886	734	Izoamilni alkohol	10,433
5,3838	804	2,3-Butandiol	0,767
8,7062	868	1-Heksanol	0,183
9,1205	874	Izoamil laktat	0,405
17,9541	997	Etilkaproat	0,656
18,8683	1007	Heksanska kiselina	0,364
24,0183	1096	Linalol	0,283
24,4407	1103	Fenetil alkohol	1,065
29,1359	1191	Etil oktanoat	1,648
29,3227	1195	Oktanska kiselina	6,027
31,9140	1250	Fenetil acetat	0,195
37,4621	1376	Dekanska kiselina	0,249
37,6816	1377	.beta damascenoni	0,019
38,1038	1391	Etil dekanoat	2,117
38,1805	1393	Dekanska kiselina	0,003
41,7758	1556	Dodekanska kiselina	0,296
42,2547	1584	Etil laurat	0,848
44,5658	1754	Alfa heksacinamaldehid	0,018
44,5048	1749	Miristinska kiselina	0,072
44,835	1776	Etil miristat	0,112
45,2362	1810	Izopropil miristat	0,194
47,0555	1978	Etil palminat	0,513

Nakon provedene prve destilacije kvantitativno najveća skupina hlapivih spojeva su viši alkoholi, kao što je navedeno u prethodnim poglavljima. U tablici 10. prikazane su koncentracije aromatskih spojeva. Iz tablice se može vidjeti da su u najvišoj koncentraciji prisutni izoamilni alkohol i 1-heksanol, što je sukladno s drugim provedenim istraživanjima (Ferrari i sur., 2004; Marangon i sur., 2020). Izoamilni alkohol je nositelj zagorene arome i arome kakaa. Nadalje, u destilatu prve destilacije primjećuje se značajan porast estera, najznačajniji detektirani predstavnici estera su etil oktanoat, etil dekanoat i etil laurat.

Tablica 10 Aromatski profil prvog destilata od sorte grožđa cabarnet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
2,5326	622	Octena kiselina	1,519
3,5886	734	Izoamilni alkohol	55,640
4,2467	763	2-metil-1-butanol	1,175
8,7062	868	1-Heksanol	1,227
9,1205	874	Izoamil acetat	1,739
17,9541	997	Etil heksanoat	4,712
24,4407	1103	Fenetil alkohol	0,280
29,1359	1191	Etil oktanoat	6,624
31,9140	1250	Fenetil acetat	7,354
37,4621	1376	dekanska kiselina	0,278
38,1038	1391	Etil dekanoat	5,781
42,2547	1584	Etil laurat	2,333
44,5048	1749	Miristinska kiselina	0,101
44,835	1776	Etil miristat	0,063

Tablica 11 prikazuje aromatski profil prvijenca 2. destilacije. Iz navedene tablice može se primijetiti da se nalazi višestruko veća koncentracija estera, te puno veća koncentracija izoamilnog alkohola. Kao što je prethodnim poglavljima navedeno, esteri čine nositelje arome u destilatima, stoga je potrebno pravilo odrediti točku u kojoj se treba odvojiti prvijenac od srca. Od estera u značajnoj koncentraciji je prisutan etil acetat. Omjer etil acetata s drugim esterima je parametar kvalitete i što je veći omjer, veća je i kvaliteta. Kvantitativno najzastupljeniji esteri u prvijencu su etil oktanoat, fenetil acetat i etil dekanoat. Fenetil acetat je nositelj cvjetnih, mednih i ružinih nota.

Tablica 11 Aromatski profil prvijenca 2. destilacije od sorte grožđa cabarnet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
25812	633	Etil acetat	16,212
3,5886	734	Izoamilni alkohol	41,085
4,2467	763	2-Metil-1-butanol	19,783
8,7062	868	1-Heksanol	2,154
9,1205	874	Izoamil acetat	0,336
17,9541	997	Etil heksanoat	3,715
29,1359	1191	Etil oktanoat	5,362
38,1038	1391	Etil dekanoat	2,880
42,2547	1584	Etil laurat	1,973
44,835	1776	Etil miristat	0,108

Izvršena je analiza srednjeg toka, odnosno srca destilata, te se može zaključiti da je koncentracija estera manja nego u prvijencu (Tablica 12). Suprotno od estera, viši alkoholi, u prvom redu izoamilni alkohol i 1-heksanol, su u višoj koncentraciji nego u prvijencu. Suprotno od premise navedene u poglavljima ispred, viši alkoholi se destiliraju u većoj koncentraciji u srednjem toku zbog nešto višeg vrelišta od etanola i zbog topljivosti u samom etanolu.

Tablica 12 Aromatski profil srca destilata 2. destilacije od sorte grožđa cabarnet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3,5886	734	Izoamilni alkohol	42,989
4,2467	763	2-Metil-1-butanol	23,953
8,7062	868	1-Heksanol	1,719
17,9541	997	Etil heksanoat	1,475
29,1359	1191	Etil oktanoat	7,077
38,1038	1391	Etil dekanoat	1,869
42,2547	1584	Etil laurat	0,755
47,0555	1978	Etil palminat	0,618

U patoci, odnosno zadnjem toku destilata, sukladno premisama nalazi se manja koncentracija pojedinačnih estera i viših alkohola. Iznimka je etil laurat, koji se pojavio u značajno većoj koncentraciji. Razlog tome je manja topljivost u etanolu i više vrelište.

Tablica 13 Aromatski profil patoke 2. destilacije od sorte grožđa cabernet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3,5886	734	Izoamilni alkohol	21,09100
4,2467	763	2-Metil-1-butanol	10,12527
17,9541	997	Etil heksanoat	9,2649
18,8683	1007	Heksanska kiselina	1,19131
24,4407	1103	Fenetilni alkohol	3,25990
29,1359	1191	Etil oktanoat	6,80472
31,9140	1250	Fenetil acetat	0,29517
37,4621	1376	Dekanska kiselina	1,03934
38,1038	1391	Etil dekanoat	1,994
42,2547	1584	Etil laurat	1,657
44,835	1776	Etil miristat	0,287

Tablica 14 prikazuje aromatski profil finalnog destilata. Finalni destilat sadrži više nego dovoljnu koncentracije estera i viši alkohola. U usporedbi sa srcem 2. destilacije primjetna manja koncentracija aromatskih spojeva zbog podešavanja alkoholne jakosti finalnog

destilata. Starenjem dolazi do promjene omjera estera, što će u konačnici rezultirati uglađenom i dobro balansiranom aromom. U istraživanju Marangon-a i suradnika (2020.) provedena je proizvodnja grappe od grožđa sorte cabernet sauvignon. Usporedbom aromatskog profila s grappom iz navedenog istraživanja uočena su odstupanja u okanoatu i etil dekanoatu. Dobiveni rezultati su višestruko manji u odnosnu na navedeno istraživanje, odnosno etil oktanoat i etil dekanoat su prisutni u grappi u koncentacijama 2522 µg/L i 3185, dok su navedeni spojevi u finalnom destilatu u koncentracijama od 769,16 i 168,72 µg/L. Ostali aromatski spojevi i njihove količine su u skladu s istraživanjima provedenim na destilatima proizvedenim od sorte grožđa cabernet sauvignon (Ferrari i sur., 2004; Marangon i sur., 2020).

Tablica 14 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3,5886	734	Izoamilni alkohol	3,773
8,7062	868	1-Heksanol	0,200
9,1205	874	Izoamil acetat	0,833
17,9541	997	Etil heksanoat	1,055
18,9579	1009	n-Heksil acetat	0,116
29,1359	1191	Etil oktanoat	0,769
38,1038	1391	Etil dekanoat	0,169
42,2547	1584	Etil laurat	0,104
44,835	1776	Etil miristat	3,773
47,0555	1978	Etil palminat	0,200

Tablica 15 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon nakon 2. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
35,886	734	Izoamilini alkohol	289,283
91,205	874	Izoamil acetat	10,025
179,541	997	Etil heksanoat	40,020
189,579	1009	n-heksil acetat	5,066
244,407	1103	Fenetilni alkohol	1,992
291,359	1191	Etil oktanoat	98,436
381,038	1391	Etil dekanoat	53,360
422,547	1584	Etil laurat	23,094
448,350	1776	Etil miristat	1,618
470,555	1978	Etil palminat	10,025

Tablica 16 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon nakon 3. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3,5886	734	Izoamilni alcohol	312,988
9,1205	874	Izoamil acetat	14,738
17,9541	997	Etil heksanoat	47,539
18,9579	1009	n-heksil acetat	4,376
24,4407	1103	Fenetilni alkohol	3,801
29,1359	1191	Etil oktanoat	97,173
38,1038	1391	Etil dekanoat	70,216
42,2547	1584	Etil laurat	28,559
44,835	1776	Etil miristat	1,460
47,0555	1978	Etil palminat	2,054

Tablica 17 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon nakon 4. mjeseca skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3,5886	734	Izoamilni alkohol	406,107
9,1205	874	Izoamil acetat	36,071
17,9541	997	Etil heksanoat	104,390
18,9579	1009	n-heksil acetat	4,107
24,4407	1103	Fenetilni alkohol	3,508
29,1359	1191	Etil oktanoat	105,856
38,1038	1391	Etil dekanoat	91,311
42,2547	1584	Etil laurat	36,971
44,8350	1776	Etil miristat	2,291
47,0555	1978	Etil palminat	2,298

,

Tablica 18 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon nakon 5. mjeseci skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3.5886	734	Izoamilni alkohol	1168,975
9.1205	874	Izoamil acetat	9,734
17.9541	997	Etil heksanoat	76,865
18.9579	1009	n-heksil acetat	3,398
24.4407	1103	Fenetilni alkohol	4,801
29.1359	1191	Etil oktanoat	112,789
38.1038	1391	Etil dekanoat	90,931
42.2547	1584	Etil laurat	45,379
44.835	1776	Etil miristat	2,725
47.0555	1978	Etil palminat	3,258

Tablica 19 Aromatski profil finalnog destilata od sorte grožđa cabernet sauvignon nakon 6. mjeseci skladištenja

RT	RI	Aromatski spoj	Koncentracija (mg/L)
3.5886	734	Izoamilni alkohol	710,513
9.1205	874	Izoamil acetat	245,031
17.9541	997	Etil heksanoat	89,189
18.9579	1009	n-heksil acetat	6,910
24.4407	1103	Fenetilni alkohol	6,106
29.1359	1191	Etil oktanoat	135,675
38.1038	1391	Etil dekanoat	106,860
42.2547	1584	Etil laurat	46,126
44.835	1776	Etil miristat	2,765
47.0555	1978	Etil palminat	2,941

Aromatski profil vinskog destilata se konstantno mijenjao tokom skladištenja, zbog interakcija destilata sa hrastovom bačvom došlo je do promjena u aromatskom profilu. Koncentracije svih aromatskih spojeva su postupno rasle. Izoamilni alkohol i izoamil acetat su imali najveći porast koncentracije. Navedeni spojevi nastaju tokom fermentacije. Glavni uzrok porasta estera su reakcije esterifikacije etanola i karboksilnih kiselina dolaze iz drveta bačve. Nakon 6 mjeseci skladištenja u hrastovom buretu manjem od 1000 litara vinski destilat se može nazvat vinjakom. Dobiveni vinjak ima puno veću koncentraciju aromatskih spojeva nego *grappa* proizvedena od grožđa sorte cabernet sauvignon (Marangon i sur., 2020). Navedena *grappa* ima višestruko manje koncentracije etil heksanoata i n-heksil acetata, etil oktanoata, etil laurata, etil dekanoata i etil miristata i etil palminata. Awad i suradnici (2017) su proveli opsežno istraživanje aromatskog profila *Cognaca* proizvedenog od sorte grožđa ugni blanc. Aromatski profil *Cognaca* iz navedenog istraživanja ima određena preklapanja sa dobivenim vinjakom, ali i razlike u etil esterima koja se u vinjaku nalaze u značajno većoj koncentraciji. Povećana koncentracija etil heksanoata, etil oktanoata i etil dekanoata može biti uzrokovana sortnim karakteristikama i fermentacijskim uvjetima jer navedeni aromatski spojevi nastaju tijekom fermentacije.

5. ZAKLJUČAK

U provedenom istraživanju prikladnosti sorte grožđa cabernet sauvignon za proizvodnju vinskih destilata i vinjaka, provedene su odgovarajuće fizikalno-kemijske analize koje su pokazale zadovoljavajuće rezultate. Prvenstveno, sortne karakteristike pokazale su se odgovarajuće za proizvodnju vinskih destilata. Nadalje, tehnologija obrade grožđa je bila na visokoj razini, te se u najkraćem mogućem roku grožđe obradilo, samim time se smanjio doticaj za zrakom i očuvala se prvotna visoka kvaliteta sirovine. Također, period čuvanja vina nakon završene fermentacije je bio kratak, shodno tome zadržala se visoka kvaliteta vina. Cijeli proizvodni proces se odvijao pod kontroliranim uvjetima te je vanjski utjecaj na sirovinu i finalni proizvod sveden na minimum. Fizikalno-kemijski parametri dobivenog sirovog destilata su vrlo obećavajući. Niske koncentracije acetaldehida i metanola su vrlo bitan faktor koji ukazuje da je ubrano grožđe bilo zadovoljavajuće kvalitete. Također, odsutnost velike količine ukupne kiselosti destilata pokazatelj je kvalitete. Nadalje, koncentracija hlapivih estera je u željenom rasponu, što ukazuje na širinu aromatskog profila. Etil acetat se nalazi u destilatu u željenim koncentracijama što je poželjna karakteristika. Obzirom na količinu ispitane sirovine i uvjete vinifikacije, destilacije i dozrijevanja, rezultati vinskog destilata sorte grožđa cabernet sauvignon pokazali su velik potencijal za proizvodnju vinskih destilata odnosno vinjaka, te postoji mogućnost prilagodbe uvjeta i parametara rada koji bi usavršili finalni proizvod.

6. LITERATURA

Awad, P., Athès, V., Decloux, M., Ferrari, G.,Snakkers, G., Raguenaud, P., Giampaoli, P.: Evolution of Volatile Compounds during the Distillation of Cognac Spirit. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 65, 7736−77482 017.

Buglass, A.J.: Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects, Volume II. Wiley, West Sussex2011.

Christoph, N., Bauer-Christoph, C.: Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation, and Ageing, Bavarian Health and Food Safety Authority, Würzburg, 2007.

Cognac expert blog, https://blog.cognac-expert.com/, PRISTUPLJENO:_ 18. lipnja 2021

Dürr, P., Albrecht, W., Gössinger, M., Hagmann, K., Pulver, D., & Scholten, G.: Technologie der Obstbrennerei. Obst- und Weinbau, Stuttgart,2010.

Dhiman, A., Attri, S. :Handbook of Enology: Principles, Practices and Recent Innovations. Production of Brandy. Parmar University of Horticulture and Forestry, Nauni, 2011.

Eaton : Technical Data Sheet : SIHA® Active Yeast 9. Eaton , Njemačka 2016. https://www.eaton.com/content/dam/eaton/products/filtration-solutions/yeasts/siha-active-yeast-9/technical-datasheets/eaton-siha-active-yeast-9-technicaldatasheet-en.pdf (18.6.2021.)

Eaton : Technical Data Sheet : SIHA® Speedferm. Eaton , Njemačka 2016. https://www.eaton.com/us/en-us/catalog/yeast-nutrients/siha-speedferm.html

Elmes A: Cabernet Sauvignon. Wine Folly, 2018. https://media.winefolly.com/alasdair-elmes-367916-cabernet-grapes.jpg(18.6.2021.)

Ferrari G.,Lablanquie O., Cantagrel R., Ledauphin J., Payot T.,Fournier N, Guichard E.: Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS, and sensory evaluation. Agric. Food Chem,52, 5670−5676, 2004

Guillon Painturaud, https://www.cognac-guillon-painturaud.fr/wp-content/uploads/2020/06/Cognac-Brut-de-Fut-Guillon-Painturaud.jpg

Jakobović M: Strojevi i oprema u vinarstvu-interna skripta. Veleučilište u Požegi, Požega , 2013.

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

Lefort,P. L., Legisle N.: Quantitative stock-scion relationships in vine preliminary investigations by the analysis of reciprocal graftings. Institut National de la Recherche Agronomique Station de Recherche de Viticulture, Colmar, France, Vitis 16, 149-161, 1977.

Louw, L., Lambrechts, M. : Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation. Alcoholic Beverages, 281-298, Woodhead Publishing Limited, Woodhead, 2012.

Lučić, R.: Proizvodnja jakih alkoholnih pića.Nolit, Beograd, 1986.

Lurton, L., Ferrari, G., Snakkers, G. : Cognac: production and aromatic characteristics. Alcoholic Beverages, 242-266, Woodhead Publishing Limited, Woodhead, 2012.

Marangon C. M., Rosso M. D., Carraro R., Flamini R. : Changes in volatile compounds of grape pomace distillate (Italian grappa) during one-year ageing in oak and cherry barrels. Food chemistry, Volume 344, 2021.

Molnar J: Utjecaj ranije zaustavljene alkoholne fermentacije na aromatski profil i boju vina sorte Cabernet Sauvignon. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, Osijek, 2017.

MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića. Narodne novine 38/05, 2005.

MPŠVG, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva: Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima. Narodne novine 172/04, 2005.

Narodne Novine br. 61/2009. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima. Zagreb: Narodne novine d.d.Spaho, N.: Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. U knjizi Distillation - Innovative Applications and Modeling 130-152 InTech, Rijeka, 2017. Preuzeto s http://dx.doi.org/10.5772/66774

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

Spaho, N.: Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. U knjizi Distillation - Innovative Applications and Modeling 130-152 InTech, Rijeka, 2017. Preuzeto s http://dx.doi.org/10.5772/66774

Svedberg G.: Cognac : kungen av eau-de-vier. Stevali, Švedska, 2014.

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

Vin de France, http://www.vindefrance-cepages.org/en/, PRISTUPLJENO:_ 18. lipnja 2021

Wine Sercher, https://www.wine-searcher.com/, PRISTUPLJENO: 18. lipnja 2021.