

Tehnologija proizvodnje i analiza komovice

Ivandić, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:795897>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE I ANALIZA KOMOVICE

DIPLOMSKI RAD

LUKA IVANDIĆ

Matični broj: 23

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ PREHRAMBENE
TEHNOLOGIJE

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE I ANALIZA KOMOVICE

DIPLOMSKI RAD

LUKA IVANDIĆ

Matični broj: 23

Split, rujan 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY**

GRAPE MARC SPIRIT PRODUCTION AND ANALYSIS

DIPLOMA THESIS

LUKA IVANDIĆ

Parent number: 23

Split, September 2022

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Tema rada je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić

Proizvodnja i analiza komovice

Luka Ivandić, 23

Sažetak:

Proizvodnja komovice zauzima važno mjesto u proizvodnji jakih alkoholnih i alkoholnih pića. Komovica je jedna od najzastupljenijih vrsta rakija koje se proizvode u Hrvatskoj, a posebice u Dalmatinskoj zagori. Također, ona se koristi kao najčešća osnova za proizvodnju ostalih vrsta rakija i likera. Vrlo je važno da cijeli tehnološki proces proizvodnje komovice bude ispravno proveden, počevši od odabira grožđa, provođenja fermentacije i naposljetku same destilacije prefermentirane komine grožđa iz koje se dobiva komovica. Kako bi se komovica mogla plasirati na tržište trebaju biti zadovoljeni određeni fizikalno-kemijski parametri kvalitete propisani Pravilnikom o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima. U ovom diplomskom radu opisan je tradicionalni tehnološki proces proizvodnje komovice te su urađene osnovne analize (pH, ukupna kiselost, alkoholna jakost i hlapljive komponente) pet uzoraka komovice koje su proizvedene prema opisanom postupku.

Ključne riječi: komovica, fermentacija, destilacija, ukupna kiselost, alkoholna jakost, hlapljive tvari

Rad sadrži: 45 stranica, 19 slika, 7 tablica, 33 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Danijela Skroza
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek
3. Izv. prof. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić

Datum obrane: 20. rujna 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Food Technology

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food Technology
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25
Supervisor: Ph. D. Ivana Generalić Mekinić, Associate Prof.

GRAPE MARC SPIRIT PRODUCTION AND ANALYSIS

Luka Ivandić, 23

Abstract:

The production of grape marc spirit occupies an important place in the production of spirits and alcoholic beverages. Grape marc spirit is the most common type of brandy produced in Croatia, especially in the Dalmatian hinterland. Also, it is mainly used as the basis for the production of other brandies and liqueurs. Therefore, it is very important that the entire technological process of grape marc spirit production is carried out correctly, starting with the selection of grapes, fermentation and finally the distillation of the grape pomace from which the grape marc spirit is obtained. In order to place grape marc spirit on the market, certain physico-chemical quality parameters prescribed by the Ordinance on strong alcoholic and alcoholic beverages must be met. This diploma thesis describes the traditional technological process of grape marc spirit production and performed basic analyses (pH, total acidity, alcohol strength and volatile components) of five samples produced according to the described procedure.

Keywords: grape marc spirit, fermentation, distillation, total acidity, alcoholic strength, volatile substances

Thesis contains: 45 pages, 19 figures, 7 tables, 33 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Danijela Skroza, Ph. D., Assistant Prof.
2. Mario Nikola Mužek, Ph. D., Assistant Prof.
3. Ivana Generalić Mekinić, Ph. D., Associate Prof.

Defence date: September 20th 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Generalić Mekinić u razdoblju od rujna 2021. do lipnja 2022. godine.

Izradu rada pomagao je i doc. dr. sc. Zvonimir Marijanović određivanjem hlapljivih spojeva u uzorcima.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Generalić Mekinić, na strpljenju i susretljivosti te na trudu uloženom pri izradi i pisanju ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na strpljenju, razumijevanju i bezuvjetnoj podršci tijekom silnih godina školovanja.

Također zahvaljujem svojim prijateljima, kolegama i profesorima koji su uvijek bili uz mene.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak ovog diplomskog rada bio je opisati cjelokupni proces proizvodnje komovice na tradicionalan način te proizvesti istu navedenim postupkom, kao i analizirati proizvedene komovice određivanjem njihove pH vrijednosti, stvarne alkoholne jakosti, ukupnih kiselina, te hlapljivih komponenata plinskom kromatografijom.

SAŽETAK

Proizvodnja komovice zauzima važno mjesto u proizvodnji jakih alkoholnih i alkoholnih pića. Komovica je jedna od najzastupljenijih vrsta rakija koje se proizvode u Hrvatskoj, a posebice u Dalmatinskoj zagori. Također, ona se koristi kao najčešća osnova za proizvodnju ostalih vrsta rakija i likera. Vrlo je važno da cijeli tehnološki proces proizvodnje komovice bude ispravno proveden, počevši od odabira grožđa, provođenja fermentacije i naposljetku same destilacije prefermentirane komine grožđa iz koje se dobiva komovica. Kako bi se komovica mogla plasirati na tržište trebaju biti zadovoljeni određeni fizikalno-kemijski parametri kvalitete propisani Pravilnikom o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima. U ovom diplomskom radu opisan je tradicionalni tehnološki proces proizvodnje komovice te su urađene osnovne analize (pH, ukupna kiselost, alkoholna jakost i hlapljive komponente) pet uzoraka komovice koje su proizvedene prema opisanom postupku.

Ključne riječi: komovica, fermentacija, destilacija, ukupna kiselost, alkoholna jakost, hlapljive tvari

SUMMARY

The production of grape marc spirit occupies an important place in the production of spirits and alcoholic beverages. Grape marc spirit is the most common type of brandy produced in Croatia, especially in the Dalmatian hinterland. Also, it is mainly used as the basis for the production of other brandies and liqueurs. Therefore, it is very important that the entire technological process of grape marc spirit production is carried out correctly, starting with the selection of grapes, fermentation and finally the distillation of the grape pomace from which the grape marc spirit is obtained. In order to place grape marc spirit on the market, certain physico-chemical quality parameters prescribed by the Ordinance on strong alcoholic and alcoholic beverages must be met. This diploma thesis describes the traditional technological process of grape marc spirit production and performed basic analyses (pH, total acidity, alcohol strength and volatile components) of five samples produced according to the described procedure.

Keywords: grape marc spirit, fermentation, distillation, total acidity, alcoholic strength, volatile substances

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Jaka alkoholna pića	2
1.1.1. Definicija jakih alkoholnih pića	3
1.1.2. Kategorije jakih alkoholnih pića	4
1.2. Osnovni tehnološki postupci u proizvodnji rakija	5
1.2.1. Priprema sirovine.....	5
1.2.2. Alkoholna fermentacija	7
1.2.2.1. Biokemizam alkoholne fermentacije	8
1.2.3. Destilacija	10
1.2.3.1. Uređaji za destilaciju	11
Prvi tok (prvijenac)	13
Drugi tok (srce, srednji tok, kvalitetna frakcija)	13
Treći tok (patoka).....	14
1.2.3.2. Dinamika prelaska pojedinih sastojaka u destilat	14
1.2.4. Odležavanje, dozrijevanje i završna dorada destilata	14
1.3. Rakije od grožđa	16
1.3.1. Vinjak	16
1.3.2. Lozovača.....	17
1.3.3. Komovica	17
1.4. Metode analize jakih alkoholnih pića	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	20
2.1. Uzorci	20
2.2. Tradicionalni način proizvodnje komovice.....	20
2.3. Metode analize komovice	27
2.3.1. Određivanje pH vrijednosti	27
2.3.2. Određivanje ukupnih kiselina.....	28
2.3.3. Određivanje stvarne alkoholne jakosti	30
a) Priprema destilata komovice.....	30
b) Određivanje stvarne alkoholne jakosti– mjerenje piknometrom.....	32
2.3.4. Određivanje hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom–spektrometrija masa (GC-MS).....	34
3. REZULTATI I RASPRAVA	36

3.1. Proizvodnja komovice.....	36
3.2. Određivanje pH vrijednosti	36
3.3. Određivanje sadržaja ukupnih kiselina	37
3.4. Određivanja alkoholne jakosti.....	38
3.5. Određivanje hlapljivih spojeva	39
4. ZAKLJUČAK.....	41
5. LITERATURA.....	42

UVOD

Komovica predstavlja rakiju proizvedenu od, kao što joj i samo ime kaže, prefermentirane komine grožđa. Rakija komovica uvelike je zastupljena u Dalmaciji i Dalmatinskoj zagori gdje se osim u komercijalne svrhe (industrijska proizvodnja) jako velike količine komovice proizvode na seoskim i obiteljskim gospodarstvima i/ili za vlastite potrebe. Također, komovica se vrlo često koristi kao osnova za proizvodnju drugih rakija i likera. Proizvodnja komovice zasniva se na klasičnom procesu destilacije u kojem zagrijavanjem prefermetirane groždane komine dolazi do isparavanja hlapljivih komponenti te se njihovim kondenziranjem prikuplja destilat, odnosno rakija. U ovom radu proveden je i prikazan postupak proizvodnje komovice na tradicionalan način. Nakon proizvodnje pristupilo se fizikalnim i kemijskim ispitivanjima uzoraka, a dobiveni rezultati uspoređeni su s parametrima propisanim Pravilnikom o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima.

1. OPĆI DIO

1.1. Jaka alkoholna pića

Osnova postupka proizvodnje svih alkoholnih pića je alkoholna fermentacija različitih biljnih sirovina koje sadrže izrazito visok udio šećera i/ili škroba. Sirovine koje se najčešće koriste za proizvodnju jakih alkoholnih pića su stoga razne vrste voća, žitarice ili krumpir. Fermentaciji i ostalim kemijskim promjenama koje se događaju tijekom ovog procesa ne podliježu samo šećeri već i ostali prisutni spojevi kao što su pektini, aminokiseline, fenolni spojevi i brojni drugi spojevi, što u konačnici rezultira specifičnim organoleptičkim odlikama pojedinog pića. [1, 2]

Jaka alkoholna pića se dobivaju izravno destilacijom prefermentiranih sirovina ili pak maceracijom sirovina u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla dobivenom destilacijom. Ovisno o korištenoj sirovini, količini šećera, primijenjenom tehnološkom postupku proizvodnje i u konačnici o količini alkohola u konačnom proizvodu se razlikuju tri skupine jakih alkoholnih pića: [3]

- **Prirodna jaka alkoholna pića** koja se proizvode destilacijom prefermentiranih komina, a okarakterizirana su specifičnom aromom koja potječe od sirovina iz kojih su proizvedena. Tu spadaju voćne i žitne rakije.
- **Umjetna jaka alkoholna pića** koja se proizvode maceracijom sirovina u alkoholu, destilacijom voćnih sokova i/ili dodatkom rafiniranog alkohola i aromatskih tvari, i kao takva sadrže sve karakteristike sirovina iz kojih su proizvedena i to u oplemenjenom obliku.
- **Aromatizirana vina** koja se proizvode maceracijom mirodija i aroma u prefermentiranim voćnim sokovima (vinima), sa ili bez dodatka šećera i rafiniranog alkohola.

1.1.1. Definicija jakih alkoholnih pića

U Republici Hrvatskoj temeljni propisi koji se odnose na zakonsku regulativu vezanu za jaka alkoholna pića su Pravilnik o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09, 141/09, 86/11, 104/11, 118/12, 30/15, 52/21, u daljnjem tekstu Pravilnik) i Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (NN 138/05).

Pravilnikom se uređuju opći zahtjevi kakvoće, definicija, opisivanje, prezentiranje i označavanje jakih alkoholnih pića te zaštita njihovih zemljopisnih oznaka, a njegove Odredbe primjenjuju se na sva jaka alkoholna pića koja se nalaze na tržištu Republike Hrvatske bez obzira gdje su proizvedena (u ili izvan Republike Hrvatske) i da li su namijenjena za izvoz, ili ne. Odredbe ovoga Pravilnika također se primjenjuju i na upotrebu etilnog alkohola i/ili destilata poljoprivrednog podrijetla u proizvodnji te na upotrebu naziva jakih alkoholnih pića kod prezentiranja i označavanja hrane.

Jaka alkoholna pića u smislu ovoga Pravilnika su alkoholna pića: [4]

- (a) namijenjena za ljudsku potrošnju;
- (b) koja imaju posebna senzorska svojstva;
- (c) koja sadrže minimalno 15% vol. alkohola;
- (d) koja su proizvedena:
 - (i) ili izravno:
 - destilacijom, sa ili bez dodavanja aroma, prirodno prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla, i/ili;
 - maceracijom ili sličnom preradom bilja u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i/ili u destilatima poljoprivrednog podrijetla, i/ili u jakim alkoholnim pićima u smislu ovoga Pravilnika, i/ili;
 - dodavanjem aroma, šećera ili drugih sladila sadržanih u Prilogu 1. točki 3. ovoga Pravilnika i/ili drugih poljoprivrednih proizvoda i/ili prehrambenih proizvoda etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i/ili destilatima poljoprivrednog podrijetla i/ili jakim alkoholnim pićima u smislu ovoga Pravilnika,
 - (ii) ili miješanjem jakog alkoholnog pića s jednim ili više:
 - drugih jakih alkoholnih pića i/ili;
 - etilnim alkoholom poljoprivrednog podrijetla ili destilatima poljoprivrednog podrijetla, i/ili;
 - drugih alkoholnih pića, i/ili pića.

Nadalje, Pravilnikom je propisano da korišteni etilni alkohol mora biti isključivo poljoprivrednog podrijetla, te da alkoholna pića ne smiju sadržavati sintetski etilni alkohol, niti bilo koji drugi alkohol koji nije poljoprivrednog podrijetla. [4]

1.1.2. Kategorije jakih alkoholnih pića

Jaka alkoholna pića, ovisno o vrsti sirovine i tehnološkom postupku proizvodnje, se svrstavaju u sljedeće kategorije: [1, 2, 5]

- **Rakije-** u koje spadaju rakije od grožđa, voćne rakije, rakije od voćne komine, specijalne rakije,
- **Rakije po posebnim postupcima-** rakije koje se spravljaју od aromatičnog bilja ili plodova maceracijom ili miješanjem ekstrakta s nekom osnovnom rakijom (whiskey, rum, gin, žitne rakije, rakije od aromatskog bilja, rakije od voćnih macerata),
- **Jaka alkoholna pića po posebnim postupcima-** proizvodi koji se dobivaju razrjeđivanjem etilnog alkohola poljoprivrednog podrijetla, destilata ili njihovih smjesa i mogu se aromatizirati ili posebnim postupcima samo pročišćavati (votka, domaći rum, domaći brandy, jaka alkoholna pića od voća),
- **Likeri-** specijalna skupina pića koja se proizvodi od alkohola i šećernog sirupa uz dodatak aromatičnih tvari i boje koja potječe od biljnih proizvoda ili plodova. U likere se ubrajaju razne vrste brandya (narančin, višnjin,...), likeri od jaja, čokolade i drugi.
- **Miješana jaka alkoholna pića (kokteli)-** pića koja nastaju miješanjem dvaju ili više jakih alkoholnih pića, miješanjem alkohola s voćnim sokovima, aromama ili vinom. Kokteli sadrže minimalno 15% vol. alkohola.

1.2. Osnovni tehnološki postupci u proizvodnji rakija

Za proizvodnju rakija mogu se koristiti gotovo sve vrste voća i druge biljne sirovine koje imaju visok udio šećera. Također, mogu se koristiti i ostaci (nusproizvodi) koji se dobiju preradom navedenih sirovina, a tu se ubrajaju kom i trop voća, vinski talog i ostali nusproizvodi. Najpogodnije voćne vrste za proizvodnju rakija su koštunjavo voće (šljiva, marelica, breskva, trešnja, višnja), jezgričasto voće (jabuka, kruška, dunja), jagodičasto ili bobičasto voće (malina, kupina, borovnica, jagoda), vino i vinski ostaci (voćno vino, fermentirana komina, fermentirani mošt, vinski talog), te južno voće (naranča, smokva, rogač). [1, 6]

Na kakvoću sirovine, a samim time i konačni proizvod, utječe više različitih čimbenika od kojih su neki uvjetovani geografskim i klimatskim položajem, primjenom agrotehničkih zahvata tijekom uzgoja, načinom berbe, transporta i prerade, stupnjem zrelosti plodova i kemijskim sastavom sirovine.

Tehnološki postupak proizvodnje rakija obuhvaća sljedeće korake: [7]

- a) Pripremu sirovine
- b) Alkoholnu fermentaciju (vrenje)
- c) Destilaciju
- d) Dozrijevanje destilata
- e) Formiranje destilata.

1.2.1. Priprema sirovine

Predobrada, odnosno priprema sirovine za fermentaciju obuhvaća jedinične operacije kao što su branje, transport, skladištenje, pranje, usitnjavanje, odvajanje koštica ili peteljki, cijedenje, transport komine, itd.

Berba sirovina može biti ručna ili strojna. Ručna berba je znatno sporija i skuplja od strojne berbe, ali se pri ručnoj berbi manje oštećuju plodovi što u konačnici ima bolji utjecaj na kvalitetu alkoholnog pića. Vrlo je važan i odabir trenutka berbe zbog optimalne tehnološke zrelosti plodova koji se prerađuju.

Kao što se može vidjeti iz tablice 1, prema sadržaju šećera u voću, može se predvidjeti udio alkohola odnosno količina rakije koja se može proizvesti iz određene količine sirovine. Zbog toga se plodovi beru u fazi tehnološke zrelosti, odnosno kada ona

posjeduje optimalna svojstva (razvijena sortna aroma, visok sadržaj šećera i suhe tvari) najpogodnija za željeni proizvod. [8]

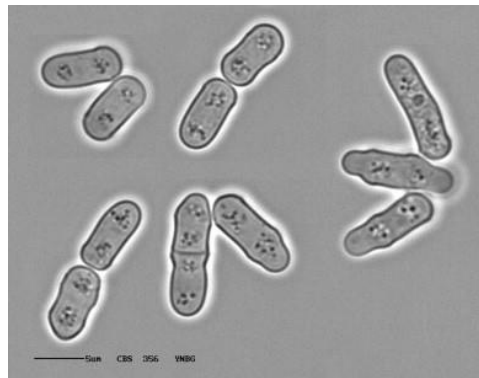
Tablica 1. Sadržaj šećera i prinosi (randmani) čistog alkohola i rakije sa 40% vol. alkohola od 100 kg voća ili grožđa [8]

Voće, grožđe, poluproizvod	Sadržaj šećera (%)		Čisti alkohol (L) iz 100 kg voća		Količina rakije sa 40% vol. iz 100 kg voća
	Variranje	Prosječno	Variranje	Prosječno	
Jabuka	6 – 15	10	3 – 6	5	12,5
Kruška	6 – 14	9	3 – 6	5	12,5
Kajsija	5 – 14	7	3 – 7	4	10
Trešnja	6 – 18	11	4 – 9	6	15
Višnja	7 – 14	9	3 – 7	5	12,5
Malina	4 – 6	5,5	2,5 – 3	3	7,5
Ribiz	4 – 9	-	-	3,5	8,5
Kupina	4 – 7	5,5	-	3,5	8,5
Grožđe	9 – 20	15	4 – 10	8	20
Komina grožđa	-	-	3,3 – 3,8	3,5	8,5
Vinski talog	-	-	5,5 – 6,6	5,5	13,5
Vino	-	-	9 – 12	10	25

Nakon berbe važno je što brže obaviti transport sirovine do mjesta prerade ili skladištenja, te, ukoliko je moguće, što prije krenuti s preradom. Jedna od osnovnih operacija koje prethode postupcima u kojima se tkivo sirovine dezintegrira (muljanje, otkošćavanje, rezanje, sjeckanje, mljevenje, itd.) je pranje. Nakon pranja (ukoliko je potrebno) pristupa se muljanju, pasiranju ili mljevenju (ovisno o vrsti sirovine koja se prerađuje). Muljanje predstavlja postupak usitnjavanja, homogenizacije i miješanja sirovine kako bi se stvorili uvjeti pogodni za provođenje alkoholne fermentacije. U izmuljanoj sirovini fermentacija kreće brže, traje kraće i obavlja se lakše i potpunije. [1, 7]

1.2.2. Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija ili vrenje predstavlja biokemijski proces prevođenja šećera iz voćne ili groždane komine u alkohol, pri anaerobnim uvjetima uz djelovanje kvasaca (slika 1).



Slika 1. Kvasac iz roda *Schizosaccharomyces* [9]

Uloga kvasaca tijekom fermentacije je obaviti pretvorbu šećera u alkohol, što potpunije, u što kraćem vremenskom roku i uz nastanak što manje količine sekundarnih produkata. Brojni vanjski čimbenici utječu na rad kvasaca, a jedan od najznačajnijih je temperatura. Temperatura u rasponu od 15 do 22°C je najpovoljnija za njihov rad, rast i razmnožavanje pa je u najvećem broju slučajeva upravo ta temperatura ciljana u procesu fermentacije.

1.2.2.1. Biokemizam alkoholne fermentacije

Glavni produkti alkoholne fermentacije su etilni alkohol i ugljikov dioksid, dok su sekundarni produkti glicerol, mliječna kiselina, brojni aldehidi, alkoholi, esteri i drugi spojevi.

Godine 1815. Gay-Lussac postavlja prvu jednadžbu alkoholne fermentacije, koja se koristi još i danas, a koja glasi:



Liebig 1845. godine postavlja kemijsku teoriju prema kojoj je fermentacija isključivo kemijski proces i da aktivnost kvasca nije rezultat njegova života već njegova raspadanja, dok 1860. godine Pasteur postavlja biološku teoriju u kojoj objašnjava i dokazuje da je alkoholna fermentacija rezultat rasta i razmnožavanja kvasaca. Tek 1895. godine je Buchner donekle razjasnio proces alkoholne fermentacije otkrićem da je stvarni nositelj alkoholne fermentacije kvasac, ali posredstvom skupine enzima koji se zajednički nazivaju zimazama.

Kao što je već spomenuto, alkoholna fermentacija je složeni biokemijski proces koji se odvija u više stupnjeva: [1]

- 1° - razlaganje glukoze fosforizacijom, pri čemu nastaje glukozo-6-fosfat,
- 2° - glukozo-6-fosfat pod djelovanjem glukozofosfatimeraze prelazi u fruktozo-6-fosfat,
- 3° - fruktozo-6-fosfat uz fosfofruktokinazu i ATP gradi fruktozo-1,6-difosfat, čime se završava anaerobni proces razlaganja šećera,
- 4° - fruktozo-1,6-difosfat se uz prisustvo iona cinka, kobalta i kalcija i uz djelovanje enzima aldolaze razlaže na 3-fosforglicerinski aldehyd i fosfordioksiaceton,
- 5° - fosfordioksiaceton se uz enzim izomerazu prevodi u 3-fosforglicerinski aldehyd koji u daljnjem procesu vrenja pod djelovanjem fosfoferaze, triozofosfata i NAD-a oksidira do 1,3-difosfoglicerinske kiseline,
- 6° - 1,3-difosfoglicerinska kiselina pomoću fosfortransferaze i ADP-a gradi ATP i nastaje 3-fosforglicerinska kiselina,
- 7° - 3-fosforglicerinska kiselina pod djelovanjem fosforgliceromutaze izomerira u 2-fosforglicerinsku kiselinu,

8° - 2-fosforglicerinska kiselina se pomoću enzima endolaze prevodi u fosforenolpirogroždanu kiselinu,

9° - iz fosforenolpirogroždane kiseline pod djelovanjem fosfortransferaze i ADP-a nastaje enolpirogroždana kiselina i ATP, te se enolpirogroždana kiselina u daljnjem procesu prevodi u pirogroždanu kiselinu,

10° - u anaerobnim uvjetima uz djelovanje enzima piruvatdekarboksilaze odvajanjem ugljikovog dioksida od pirogroždane kiseline nastaje acetaldehid,

11° - posljednji stupanj nastajanja etilnog alkohola iz ugljikohidrata je taj da se acetaldehid pod djelovanjem alkoholdehidrogenaze i NAD.H₂ reducira u etilni alkohol.

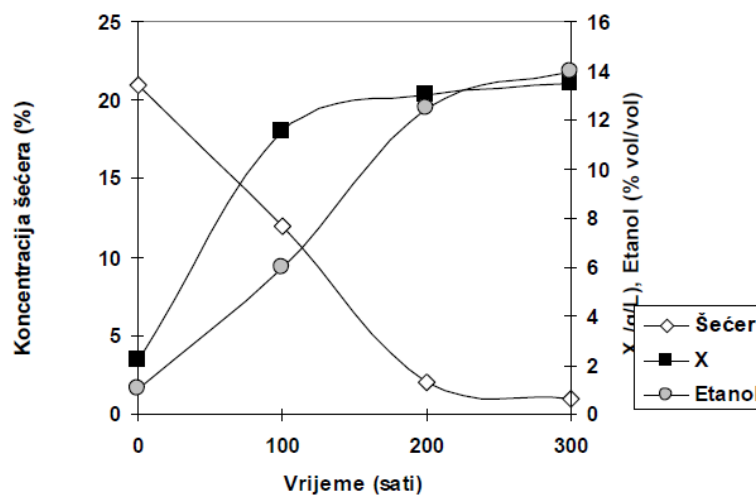
Zbog složenosti cjelokupnog kemizma alkoholne fermentacije koji je vidljiv iz navedenog teksta, uglavnom se kod opisivanja fermentacije koriste "samo" tri osnovne faze, i to:

- a) početak fermentacije,
- b) glavna fermentacija i
- c) završetak fermentacije.

U *početnoj fazi* dolazi do razmnožavanja kvasaca pri čemu se oslobađa mala količina ugljikovog dioksida, a zbog oslobađanja energije blago se povećava i temperatura medija. Također, u ovoj fazi nastaje i mala količina alkohola, ali što je najvažnije, u ovoj fazi ne bi smjelo doći do većih temperaturnih oscilacija.

Nakon početne faze slijedi *glavna fermentacija* gdje u znatnoj mjeri nastaje alkohol uz oslobađanje velikih količina ugljikovog dioksida, što je vidljivo praćenjem izlaska mjehurića plina kroz vrenjaču (ako je postavljena), opažanjem podizanja komine i osluškivanjem laganog šuštanja.

Treća faza ili *završna fermentacija* se odvija znatno sporije od prethodnih faza zbog toga što je u mediju nakon prethodnih faza zaostalo znatno manje šećera. Kod ove faze treba pažljiv i pravilno odrediti kraj fermentacije.



Slika 2. Dinamika alkoholne fermentacije [3]

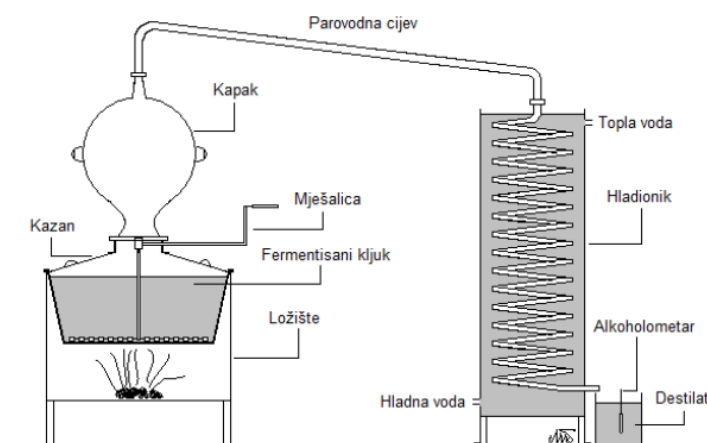
Vrijeme trajanja alkoholne fermentacije ovisi o vrsti sirovine, ali i o predobradi i pripremljenosti iste. Koncentracija šećera je najviša na početku fermentacije, a etanola najniža. Daljnjim odvijanjem fermentacije koncentracija šećera se snižava, a etanola raste (slika 2). U najpovoljnijim slučajevima fermentacija traje dva tjedna, uobičajeno trajanje je od 3 do 6 tjedana, a ponekad traje i dulje. Završetak vrenja se određuje mjerenjem sadržaja šećera u prevreloj komini pomoću saharometra ili moštne vage. Ukoliko je izmjerena količina neprevrelog šećera visoka, fermentacija još nije završena. [1, 3, 6, 7, 10, 11, 12, 13]

1.2.3. Destilacija

Nakon završenog procesa alkoholnog vrenja, u proizvodnji jakih alkoholnih pića slijedi korak destilacije. Destilacija je fizikalno-kemijski proces odvajanja komponenti na osnovu različitih temperaturnih vrelišta na način da zagrijavanjem smjese lakše hlapljive komponente prelaze u plinovito stanje, kondenziraju se, te se kao produkt dobiva ohlađeni destilat. Zagrijavanjem prevrelih sirovina u destilacijskom kotlu, hlapljivi sastojci isparavaju i prelaze u parnu fazu, a nakon hlađenja se kondenziraju i u vidu destilata izlaze na kraju procesa. Cilj destilacije je proizvodnja alkoholnog pića s višim udjelom alkohola, a koje također sadrži optimalan omjer alkohola i primjesa kao što su tvari arome, hlapljive kiseline, viši alkoholi i druge tvari koje destilatu daju posebnost, kvalitetu i izvornost. [1, 6, 8, 14, 15, 16]

1.2.3.1. Uređaji za destilaciju

Danas postoje razni uređaji i izvedbe uređaja za destilaciju, ali u osnovi, svi se sastoje od ložišta, kotla, gornjeg dijela za destilaciju koji se naziva kapa (klobuk ili poklopac), spojne cijevi (od poklopca do hladila) i hladila (kondenzatora). Najjednostavniji i najrašireniji uređaj za destilaciju naziva se alambik ili lampek uređaj (slika 3). [7]



Slika 3. Alambik ili lampek kotao [15]

Kotao u kojemu ide sirovina, odnosno najčešće fermentirana komina ili masulj, se postavlja iznad ložišta. Zagrijavanjem sirovine koja se povremeno miješa (kako ne bi došlo do zagaranja) izdvajaju se pare koje se kreću u kapu odakle pomoću parovodne cijevi odlaze u kondenzator. U kondenzatoru se nalaze hladila kroz koja obično cirkulira hladna voda, te nakon kondenzacije para na dnu uređaja izlazi dobiveni destilat.

Kotao je posuda cilindričnog ili oblika polu-lopte u koju se stavlja prevrela sirovina. Dno kotla je najčešće ravno, a debljina stijenki kotla je obično 4 do 10 mm, ovisno o njegovoj zapremnini.

Kotlovi su uglavnom izrađeni od bakra ili inoxa. Na otvor kotla se nastavlja kapa koja predstavlja bakrenu komoru koja služi za sakupljanje alkoholno-vodenih para te ih usmjerava u parovodnu cijev. Također, veličina kape ovisi o zapremnini kotla. Parovodna ili spojna cijev je obično izrađena od bakra, može biti različitih duljina, a njena uloga je spajanje i prevođenje para iz kape do spiralnog hladila unutar kondenzatora.

Hladnjak ili kondenzator je posuda cilindričnog oblika koja sadrži određenu zapreminu vode, obično dvostruko veću od same zapremnine kotla. U hladnjaku se nalaze hladila, odnosno bakrene cijevi koje mogu biti postavljene spiralno, cilindrično, cjevasto ili cjevasto-cilindrično. Kroz njih prolazi para, a protustrujno kroz hladnjak, ili se u njemu već nalazi, struji hladna voda. Hladna voda uzrokuje kondenzaciju para pa na dnu hladnjaka u konačnici izlazi destilat. [1, 6, 7, 17, 18]

Osim osnovnih kotlova i hladnjaka, postoje i uređaji koji sadrže rektifikatore i deflagmatore. Deflagmacija predstavlja proces pročišćavanja i pojačavanja alkohola u destilatu, a provodi se u kotlovima koji pored osnovnog hladnjaka imaju i hladnjak koji se naziva deflagmator (slika 4).



Slika 4. Uređaj za destilaciju s deflagmatorom [19]

Rektifikacija predstavlja proces destilacije vina, komine ili sirovog destilata na složenim kolonskim uređajima za destilaciju koji pored rektifikacijske kolone imaju i deflagmator koji pridonosi boljem pročišćavanju destilata (slika 5).



Slika 5. Uređaj za destilaciju s rektifikacijskom kolonom [20]

Prvi tok (prvijenac)

Prvi tok ili prvijenac je prvi (početni) dio destilata koji sadrži velike količine metanola i obično je mutan. Također ima oštar i neugodan miris jer sadrži acetaldehid, etilni ester, metilni ester mravlje kiseline i druge spojeve negativnih organoleptičkih karakteristika. Odvajanje prvog toka se provodi pri temperaturama od 68 do 85°C. Kod destilacije prvog toka tijekom kratkog vremena koncentracija alkohola se smanjuje na 68-70% i gubi se oštar miris aldehida što se koristi kao organoleptička procjena kraja destilacije ove frakcije. [14]

Drugi tok (srce, srednji tok, kvalitetna frakcija)

Destilacija drugog toka traje dosta dulje u odnosu na prvu fazu. U ovom toku destiliraju komponente koje će finalnom proizvodu dati posebnost i ukazati na podrijetlo, odnosno sirovinu od koje je destilat proizveden. Koncentracija alkohola kod destilacije ovog toka se dugo kreće oko 68-70%, a nakon što koncentracija alkohola počne opadati, približava se kraj izdvajanja ove frakcije, destilat poprima reski miris i kod alkoholne jakosti destilata od 50% smatra se da je destilacija drugog toka završena. [14]

Treći tok (patoka)

Treći tok, patoka ili plavić je posljednja frakcija koja se hvata sve dok koncentracija alkohola ne padne na 2-3%. U posljednjem toku je najveći udio hlapljivih kiselina pa zbog toga ovu frakciju karakterizira neugodan miris. Treći tok se može ponovno destilirati kako bi se iskoristio zaostali etanol. [2, 14]

1.2.3.2. Dinamika prelaska pojedinih sastojaka u destilat

Pomoću koeficijenata isparavanja alkohola, primjesa i rektifikacije moguće je odrediti brzinu prelaska pojedinih sastojaka u destilat i ona se uglavnom kreće sljedećim redoslijedom: [1, 2, 21,]

- a) Etilni alkohol (etanol)- najvažnija komponenta destilata čija koncentracija opada ravnomjerno tijekom destilacije,
- b) Metilni alkohol (metanol)- ravnomjerno prelazi u destilat tijekom destilacije, a kako destilacija ide kraju koncentracija mu se također smanjuje,
- c) Aldehidi i etil-formijat- najzastupljeniji su u prvijencu, a nakon toga koncentracija im naglo opada,
- d) Etil-acetat- destilira se u prvoj frakciji uz nagli pad koncentracije, a manje količine mogu dospjeti i u treći tok,
- e) *n*- propanol- prelazi u prvijenac,
- f) Hlapljive kiseline- najmanje su zastupljene u prvom, a najviše u trećem toku,
- g) Furfural- se pojavljuje početkom srednjeg toka i do njegovog kraja se povećava, a zatim mu se količina smanjuje u zadnjoj frakciji.

1.2.4. Odležavanje, dozrijevanje i završna dorada destilata

Po završetku destilacije destilati nisu odmah pogodni za konzumaciju jer imaju izražen i jak miris, opalescentni su i nemaju razvijen svojstveni okus i aromu. Stoga je potrebno njihovo odležavanje i dozrijevanje. Tijekom procesa odležavanja dolazi do spontanog bistrenja destilata, povećanja količine mirisnih i aromatičnih tvari, te samim time i do poboljšanja njihova okusa. [22, 23, 24]

Vrijeme dozrijevanja destilata ovisi o samoj vrsti destilata, a obično traje 4-8 tjedana. Iako je u pravilu destilat bolji što je stariji i što dulje vremena odleži, neke rakije dozriju jako brzo, kao na primjer rakija od kruški Viljamovki koja dozrije već nakon 4 tjedna. Također dozrijevanjem se može utjecati i na boju destilata. Ako se želi da destilat ostane bezbojan, dozrijevanje će se provoditi u staklenoj ili inox ambalaži, a ukoliko se želi da destilat dobije tamniju boju i specifičnu aromu dozrijevanje se obično provodi u drvenoj ambalaži. Izbor drveta također utječe na boju destilata pa tako hrast daje maslinasto-zelene tonove, orah jantarno-žute, dud jantarne, bagrem žute, itd. [6,15]

Arome koje se razvijaju u destilatima koji stare u drvenim posudama ovise prvenstveno o vrsti samog drveta od kojeg su posude izrađene, a dokazano najpovoljnije karakteristike daje drvo hrasta. [25] Ekstrakcija sastojaka hrastovine, i to tanina, hemiceluloze i lignina, pod utjecajem alkohola uz oksidaciju pojedinih sastojaka rakije, te esterifikaciju tijekom koje nastaju esteri veoma prijatne arome, dio je kemijskih reakcija koje se odvijaju tijekom procesa dozrijevanja i čuvanja destilata u drvenoj ambalaži. [15] Jedna od najvažnijih reakcija tijekom dozrijevanja i odležavanja destilata je stvaranje acetaldehida iz etanola. Acetaldehid s alkoholima tvori acetale koji destilatu daju poželjne organoleptičke note, odnosno ugodnu aromu i mekan okus. Kada je riječ o esterima treba naglasiti da se tijekom procesa starenja njihov sadržaj ne mijenja, već se mijenja samo njihov međusobni odnos. Primjerice, dolazi do smanjenja količine estera viših alkohola, a udio etil acetata se povećava. Starenjem se povećava i kiselost destilata čime se olakšava hidroliza hemiceluloze što u konačnici rezultira izdvajanjem šećera koji odležanim destilatima daju željenu notu arome. [21, 23, 26, 27]

Nakon dozrijevanja destilata potrebno je napraviti njegovo formiranje. Formiranje predstavlja postupak smanjivanja vol. % alkohola na jačinu koja je optimalna za pojedine vrste destilata, zbog toga što preveliki udio alkohola obično prekriva aromu same rakije. Rakije kao konačni proizvod obično sadrže 40-50 vol. % alkohola (tablica 2). Formiranje se provodi na način da se destilat miješa sa određenom količinom destilirane vode, pri čemu treba znati da se miješanjem litre alkohola i litre vode ne dobiju dvije litre nego nešto manja količina (1,92 litre) mješavine. Zbog toga postoje jednadžbe za izračun i tablice u kojima se može očitati koliko je potrebno dodati vode za postizanje željene alkoholne jakosti rakija. [6, 7, 9, 15]

Tablica 2. Preporučene alkoholne jačine nekih rakija od voća i grožđa [8]

Rakija	Konačna alkoholna jačina (% vol.)
Šljivovica	40 – 45
Jabukovača	40 – 42
Kruškovača	40 – 45
Breskovača	45 – 50
Lozovača	43 – 50
Komovica	43 – 50

1.3. Rakije od grožđa

Izuzev vina, od grožđa se može proizvesti i niz drugih alkoholnih pića tj. jakih alkoholnih pića, odnosno rakija. Ovisno o vrsti sirovine razlikuje se više vrsta rakija, ali svima je zajedničko da se proizvode destilacijom fermentiranih proizvoda od grožđa. Najpoznatije rakije od grožđa su vinjak, brandy, lozovača, komovica, droždenka i vinovica. [1, 5, 8]

1.3.1. Vinjak

Vinjak je jako alkoholno piće dobiveno destilacijom vina, te odležavanjem dobivenog vinskog destilata u hrastovim bačvama. Zakonom je propisano da vinjak koji se stavlja na tržište mora imati najmanje 37,5% vol. alkoholne jakosti. Također, u gotovom proizvodu ograničena je i količina ukupnih hlapljivih tvari na najmanje 125 grama, te količina metilnog alkohola na najviše 200 grama na hektolitar preračunato na 100% vol. alkohola.

Najznačajnija jedinična operacija u proizvodnji vinjaka koja ga razlikuje od običnog vinskog destilata je odležavanje destilata u hrastovim spremnicima najmanje godinu dana ili najmanje 6 mjeseci ukoliko se koriste bačve zapremnine manje od 1000 litara. [5]

Za dobivanje kvalitetnog vinjaka važan je odabir odgovarajuće sorte grožđa obzirom da nije svaka sorta pogodna za proizvodnju kvalitetnog vinjaka. Poželjno je koristiti sorte s povoljnim omjerom šećera i kiselina, jako je važna i boja, okus, te miris grožđa. [2] Za proizvodnju vinjaka pogodna su vina koja imaju manju količinu ekstrakta, kao što su bijela vina i roze. Za postizanje visoke kvalitete vinjaka mlado vino bi trebalo sadržavati oko 1-2% vinskog kvasca. Obzirom da sumpor pogoduje nastajanju aldehida tijekom fermentacije ili nastanku tio-estera koji imaju neugodan oštar miris tijekom destilacije, mlado vino koje je namijenjeno proizvodnji vinjaka se ne bi smjelo sumporiti. [1, 3, 28]

1.3.2. Lozovača

Lozovača je vinska rakija koja se dobiva destilacijom prevrelog groždanog masulja, a kada se stavlja na tržište, mora imati alkoholnu jakost najmanje 37,5% vol. Količina hlapljivih tvari u lozovači treba biti najmanje 140 grama, a količina metilnog alkohola najviše 400 grama na hektolitar, preračunato na 100% vol. alkohola. [5] Tehnološki proces proizvodnje lozovače čine sljedeći koraci: berba grožđa, muljanje i odvajanje peteljki, fermentacija masulja, destilacija fermentiranog masulja, te odležavanje i formiranje rakije.[8] Za proizvodnju lozovače najbolje je koristiti grožđe sa 10-15% šećera i 6-12% kiselina. Neke rane sorte grožđa podložne su razvoju pljesni pa se treba voditi računa o zdravstvenom stanju grožđa jer prerada oboljelih plodova rezultira lozovačom muškatnog okusa i mirisa. Također, lozovača se često proizvodi i od stolnog grožđa. Lozovača je bezbojna i stoga se čuva u emajliranim, staklenim ili inox posudama. Često je osnova za proizvodnju različitih likera i/ili travarica pa joj se često prilikom ili nakon destilacije dodaju aromatične i ljekovite biljke, razni plodovi ili eterična ulja. [1, 28]

1.3.3. Komovica

Komovica je proizvod koji se dobiva destilacijom fermentirane grožđane komine neposredno s vodenom parom ili nakon dodatka vode komini. Komini se može dodati i vinski talog čija količina ne smije biti veća od 25 kg na 100 kg komine. Pri stavljanju na

tržište alkoholna jakost komovice, kao gotovog proizvoda, mora biti najmanje 37,5% vol. alkohola, količina hlapljivih tvari najmanje 140 grama, a količina metilnog alkohola najviše 1000 grama na hektolitar, preračunato na 100% vol. alkohola. [5, 29] Komovica se najčešće proizvodi kako bi se iskoristio nusproizvod koji nastaje pri proizvodnji vina, iako je komovica proizvedena od kvalitetnih sorti grožđa vrlo cijenjena. Ovisno o zemlji u kojoj se proizvodi, komovica ima i različite nazive; u Italiji je „*grappa*“, u Francuskoj „*orujo*“, u Španjolskoj „*bagaceira*“, u Grčkoj „*tsipouro*“, u Portugalu „*eau-de-vie de marc*“, itd. Od 100 kg komine koja se dobije od vina jačine oko 10 vol. % alkohola, može se očekivati dobitak od oko 10-11 litara komovice jačine 50 vol. % alkohola. [8, 28] Komovica se često koristi kao temeljna rakija za proizvodnju orahovice, travarice i ostalih likera. Ako proizvedena komovica sadrži izrazito sortnu aromu grožđa treba je čuvati u staklenim posudama, dok se rakija od manje vrijednih sorti grožđa može čuvati i u hrastovim bačvama gdje će se dodatno aromatizirati i poprimiti zlatno-žutu boju. [3]

1.4. Metode analize jakih alkoholnih pića

Analiza jakih alkoholnih pića propisna je Pravilnikom o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (NN 138/05), te se samo tako provedena analiza, u za to ovlaštenim ustanovama može smatrati valjanom. Ovim Pravilnikom su propisane metode uzorkovanja i fizikalno-kemijske metode analize jakih alkoholnih pića, te navedeni i objašnjeni osnovni pojmovi.

Prema Pravilniku o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića, za utvrđivanje sukladnosti alkoholnih pića s propisanim općim zahtjevima kakvoće u svrhu službene kontrole koriste se sljedeće referentne fizikalno-kemijske metode analize [30]:

- I. Određivanje stvarne alkoholne jakosti izražene volumenom (alkoholna jakost) u alkoholnim pićima piknometrijom, elektronskom denzimetrijom i denzimetrijom uz upotrebu hidrostatske vage;
- II. Određivanje ukupnog suhog ekstrakta gravimetrijskom metodom;
- III. Određivanje hlapljivih komponenata i metanola metodom plinske kromatografije;
- IV. Određivanje *trans*-anetola metodom plinske kromatografije;
- V. Određivanje glicirizinske kiseline metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti;
- VI. Određivanje kalkona metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti;

- VII. Određivanje koncentracije žumanjka fotometrijskom metodom;
- VIII. Određivanje hlapljive kiselosti;
- IX. Određivanje cijanovodične kiseline;
- X. Određivanje ukupnih šećera.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Uzorci

Kao materijali u ovom radu korišteni su uzorci rakija komovica proizvedenih na tradicionalan način, za vlastite potrebe proizvođača, u Dalmatinskoj zagori. Ukupno je prikupljeno pet uzoraka koji su proizvedeni na tri različita kotla. Od ukupnog broja uzoraka tri komovice su proizvedene na istom kotlu, dok su preostale dvije proizvedene na drugim kotlovima. Destilaciju su provodile različite osobe, a proizvedene komovice su kao sirovinu koristile prevrelu kominu različitih sorti grožđa, individualnih sorti i njihovih smjesa.

Komovica 1 proizvedena je od komine koja potječe od više od 10 sorti grožđa iz starog nasada vinograda. Kod ovog uzorka je korištena komina i bijelih i crnih sorti, a neke od njih su: *Plavac mali (Šarac)*, *Glavinuša (Okatac)*, *Plavina (Plavka)*, *Vugava* i druge.

Komovica broj 2 proizvedena je od komine sorti grožđa *Babić*, *Vranac* i *Merlot*.

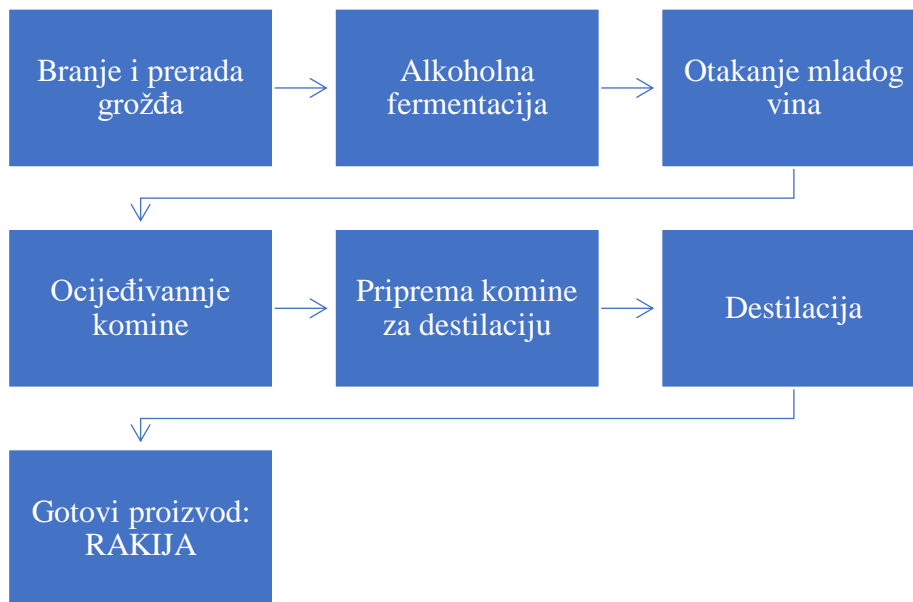
Komovica broj 3 proizvedena je od komine sorte grožđa *Plavac mali*.

Komovica broj 4 proizvedena je od komine sorti grožđa *Plavina (Plavka)* i *Vranac*.

Komovica broj 5 proizvedena je od komine sorti grožđa *Plavina (Plavka)* i *Vranac*.

2.2. Tradicionalni način proizvodnje komovice

Kao što je već ranije spomenuto, komovica se proizvodi destilacijom prevrele komine grožđa koja se smatra nusproduktom u proizvodnji vina. Proizvodnja kvalitetne komovice zapravo kreće od samog postupka pravilne proizvodnje vina, stoga je prvi korak pravovremena i pravilno provedena berba, te što brži transport i prerada ubranog grožđa. Poželjno je brati samo zdravo grožđe, što je kod tradicionalne berbe lakše jer se ona odvija ručno, a ne strojno. Nakon berbe slijedi primarna prerada (muljanje i runjanje) ubranog grožđa čime se dobiva masulj.



Slika 6. Tehnološka shema proizvodnje vinskih destilata (rakija)

Masulj, ili u narodu, posebice u Dalmatinskoj zagori- mast, je izmuljano, svježe zgnječeno grožđe, sa ili bez peteljkovine. Tako pripremljenom masulju odredi se količina šećera i ista regulira ukoliko je potrebno, vrši se sumporenje, te se dodaju kvasci čime započinje fermentacija. Nakon pravilno provedene fermentacije masulj se otakanjem i cijedenjem (slike 7 i 8) odvaja u dvije frakcije; mlado vino i prevrelu kominu koja dalje služi kao sirovina za proizvodnju komovice.



Slika 7. Spontano otakanje vina pod utjecajem gravitacije



Slika 8. Cijeđenje i prešanje vina korištenjem drvene preše

Dobivenu kominu potrebno je što prije destilirati, a ukoliko se ne prerađuje odmah, potrebno ju je zatvoriti ili prekriti kako bi joj se u što većoj mjeri onemogućio doticaj sa zrakom. Kod tradicionalne proizvodnje komina se uglavnom destilira odmah nakon cijedenja ili u vremenskom periodu od 2-3 dana nakon, a za to vrijeme se čuva u čvrstim najlonskim vrećama koje je potrebno dobro zatvoriti.

Destilacija komine i proizvodnja komovice na tradicionalan način, uglavnom za vlastite potrebe, u Dalmatinskoj zagori provodi se na klasičnom kotlu za destilaciju koji se sastoji od ložišta, kotla, kapka, parovodnih cijevi i hladnjaka (slika 9).



Slika 9. Kotao za destilaciju rakije

Postupak destilacije odvija se tako da se u kotao prije stavljanja komine na njegovo dno postavi malo slame koja je u ovom slučaju prekrivena jutenom vrećom (slika 10). To se uglavnom radi kod kotlova koji nemaju miješalo kako bi se spriječilo zagaranje komine na stijenci kotla. Također, u ovu svrhu može se dodati i određena količina vode u kotao.



Slika 10. Punjenje kotla kominom

Nakon što se kotao napuni zatvara se kapkom koji služi za prikupljanje para tijekom destilacije i za njihovo usmjeravanje u parovodnu cijev koja se spaja na vrh kapka (slika 11). Svi spojevi se dobro zabrtve da se što više smanje potencijalni gubitci alkohola, aroma i ostalih hlapljivih spojeva.

Uslijed zagrijavanja kotla hlapljive komponente iz komine isparavaju, skupljaju se u vrhu kape i odlaze u parovodnu cijev koja ih dalje provodi do hladnjaka. Hladnjak nije ništa drugo nego limena posuda cilindričnog oblika u kojoj se nalaze bakrene cijevi u obliku spirale oko kojih struji ili se već nalazi hladna voda (slika 12). Parovodna cijev se spaja direktno na spiralne bakrene cijevi. Ona dovodi paru iz kotla koja se prolazeći kroz cijevi hladi okolnom vodom i tako kondenzira. Na dnu hladnjaka nalazi se otvor na kojem izlazi gotovi, hladni kondenzat, odnosno destilat ili komovica (slika 13).



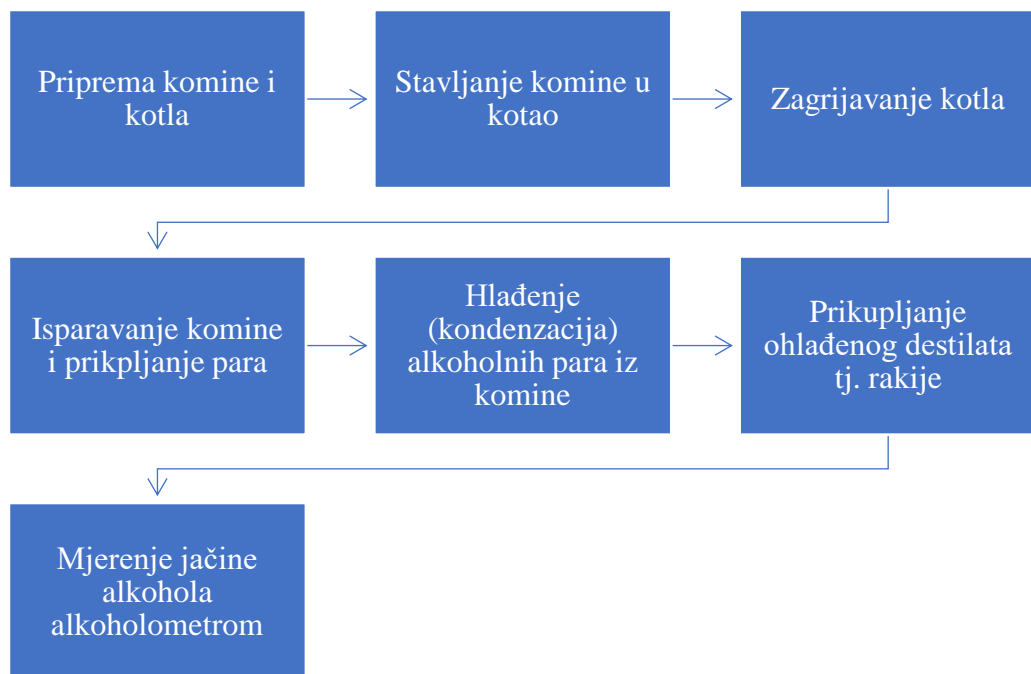
Slika 11. Zatvaranje kotla kapkom



Slika 12. Spiralne bakrene cijevi hladnjaka



Slika 13. Gotova komovica



Slika 14. Tehnološka shema postupka destilacije

2.3. Metode analize komovice

U ovom diplomskom radu, fizikalno-kemijskim metodama ispitivana su neka od fizikalno-kemijskih svojstava jakih alkoholnih pića. Metode korištene u ovom radu su:

- 1) Određivanje pH vrijednosti,
- 2) Određivanje ukupnih kiselina titracijom,
- 3) Određivanje stvarne alkoholne jakosti gravimetrijski,
- 4) Određivanje hlapljivih komponenata i metanola plinskom kromatografijom.

2.3.1. Određivanje pH vrijednosti

Princip metode:

pH vrijednost uzorka se mjeri tako da se elektroda pH-metra uroni u uzorak konstantne temperature pazeći da ista ne dodiruje stijenke posude. Elektroda se ostavi nekoliko minuta kako bi se izmjerena pH vrijednost stabilizirala nakon čega se na zaslonu uređaja očita rezultat (slika 15). Prije i nakon rada potrebno je elektrodu isprati destiliranom vodom i obrisati.

Aparatura i pribor:

- Laboratorijski stolni pH-metar
- Staklena čaša volumena 40 ml
- Boca štrcaljka s destiliranom vodom
- Papirnati ubrusi.

Postupak rada:

Staklena čaša volumena 40 ml napuni se uzorkom kojem se termometrom izmjeri temperatura. Potom se isprana i obrisana elektroda pH-metra uroni u uzorak, te očita rezultat nakon što se vrijednost stabilizira. Nakon mjerenja elektroda se ponovno dobro ispere.



Slika 15. pH-metar [31]

2.3.2. Određivanje ukupnih kiselina

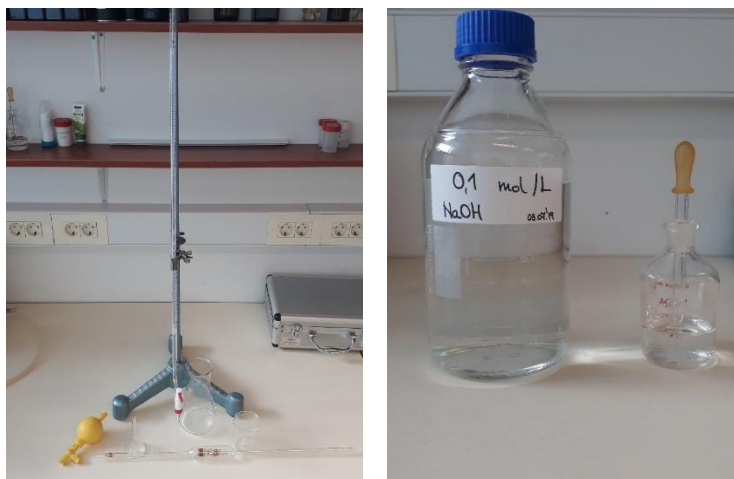
Princip metode:

Određivanje ukupnih kiselina temelji se na titraciji uzorka s 0,1 mol/L otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) uz korištenje fenolftaleina kao indikatora (slika 16). Ova metoda koristi se za određivanje ukupnih kiselina kod svih vrsta alkoholnih pića. [30]

Aparatura, pribor i reagensi:

- Pipeta volumena 50 ml
- Propipeta
- Erlenmeyer tikvica volumena 250 ml

- Bireta volumena 25 ml
- Staklena čaša volumena 100 ml
- Stakleni lijevak
- Otopina natrijevog hidroksida (NaOH) (0,1 mol/L)
- Indikator fenolftalein (C₂₀H₁₄O₄) (1%).



Slika 16. Posuđe i pribor za titraciju

Postupak rada:

U Erlenmeyerovu tikvicu se otpipetira 50 ml uzorka komovice, doda par kapi indikatora te titrira otopinom lužine do prve stabilne promjene boje uzorka iz bezbojne u ružičastu. Prema utrošenom volumenu natrijevog hidroksida za titraciju izračuna se količina ukupnih kiselina u uzorku i ista se izrazi preko octene kiseline u mg/L uzorka ili prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima u g 100/L apsolutnog alkohola. Kod mjerenja razlika između rezultata dvaju paralela ne smije premašiti ± 5 mg/L.[30]

Količina ukupnih kiselina računa se prema formuli:

$$UKK = \frac{a \times 6 \times f \times 1000}{ml \text{ uzorka}}$$

gdje je:

- UKK- količina ukupnih kiselina (mg/L apsolutnog alkohola) utrošak 0,1 mol/L otopine NaOH (ml)
- f- faktor otopine NaOH ($f = 1$).

2.3.3. Određivanje stvarne alkoholne jakosti

Određivanje stvarne alkoholne jakosti uključuje pripremu destilata te nakon destilacije određivanje alkoholne jakosti piknometrijom, elektronskom denzimetrijom ili denzimetrijom uz korištenje hidrostatske vage. U ovom radu korištena je gravimetrijska metoda korištenjem piknometra.[30]

a) Priprema destilata komovice

Princip metode:

Dobiveni uzorak komovice potrebno je destilirati radi odvajanja etilnog alkohola i drugih hlapljivih spojeva. Ova metoda je prikladna za određivanje stvarne alkoholne jakosti u alkoholnim pićima.

Aparatura i pribor:

- Vodena kupelj
- Kalota za grijanje
- Kuglice za vrenje
- Aparatura za destilaciju: tikvica s okruglim dnom i spojevima od brušenog stakla, rektifikacijska kolona (Vigreux kolona), koljenasti konektor s dugim hladilom, spiralna cijev za hlađenje, ispusna cijev kojom se destilat dovodi do dna prihvatne graduirane tikvice u kojoj se nalazi mala količina destilirane vode (slika 17).

Postupak rada:

Prije početka rada potrebno je znati da se za alkoholna pića čija je jakost manja od 50 % vol. odmjerava 200 ml alkoholnog pića u tikvicu, a za alkoholna pića čija je alkoholna jakost veća od 50 % vol. odmjerava 100 ml.

200 ml uzorka odmjeri se u odmjernu tikvicu i prenese u destilacijsku tikvicu s okruglim dnom, a odmjerna tikvica se ispere s tri alikvota od približno 20 ml destilirane vode. Svaki alikvot vode za ispiranje doda se u destilacijsku tikvicu i doda se par kuglica za vrenje.

U tikvicu koja se koristi za prihvaćanje destilata ulije se 20 ml destilirane vode, te se postavi u hladnu vodenu kupelj. Destilacija se provodi tako da se izbjegava burno vrenje sve dok razina destilata ne bude nekoliko milimetara ispod kalibracijske oznake odmjerne tikvice. Kada temperatura destilata padne za približno 0,5°C početne temperature tekućine, nadopuni se do oznake destiliranom vodom i dobro promiješa. Tako dobiveni destilat služi za daljnji proces određivanja stvarne alkoholne jakosti. Također, treba uzeti u obzir da je jakost alkoholnih pića dva puta jača od alkoholne jakosti destilata.[30]



Slika 17. Destilacija uzorka komovice

b) Određivanje stvarne alkoholne jakosti– mjerenje piknometrom

Princip metode:

Alkoholna jakost se određuje gravimetrijski korištenjem piknometra, mjerenjem i usporedbom gustoće alkoholnog destilata u odnosu na gustoću destilirane vode. Važno je pri tome da uzorak i destilirana voda budu iste temperature kod mjerenja. Na osnovu dobivene relativne gustoće destilata, iz tablica po Osbornu očita se udio alkohola u uzorku.[1]

Aparatura i pribor:

- Analitička vaga s točnošću od $\pm 0,1$ mg (slika 16)
- Piknometar s brušenim čepom (10 ml) (slika 16)
- Vodena kupelj s termostatom s točnošću $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Postupak rada:

Prije početka rada potrebno je baždariti piknometar. Čisti, osušeni i prazni piknometar se važe (A), nakon čega se izvaže piknometar napunjen destiliranom vodom (B). Zapremnina piknometra računa se kao razlika masa piknometra s vodom i praznog piknometra (V). Kada bi piknometar imao točno onoliku zapreminu koliko na njemu piše, onda bi težina vode u piknometru bila umnožak 0,99823 i poznatog volumena piknometra. Kako u praksi to baš i nije slučaj potrebno je izračunati i faktor korekcije koji se označava s F [$F = 0,99823 / (B-A)$]. Nakon toga se mjeri težina piknometra koji sadrži uzorak (C), te se potom iz dobivenih podataka izračuna gustoća destilata preko koje se u tablicama nađe alkoholnu jakost.[1]

Računanje stvarne alkoholne jakosti provodi se prema sljedećim jednažbama:

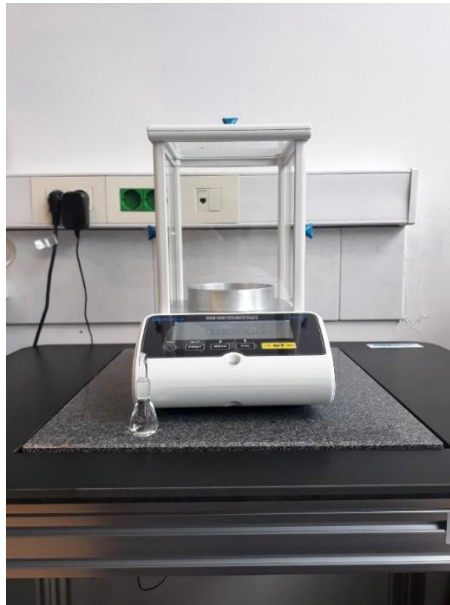
$$F = \frac{0,99823}{B - A}$$

$$D = (C - A) \times F$$

u kojima su:

- A- masa praznog piknometra (g)
- B- masa piknometra s destiliranom vodom (g)
- F- faktor korekcije (L⁻¹)
- C- masa piknometra s destilatom (g)
- D- gustoća ispitivanog destilata (g/L)

Iz dobivene vrijednosti relativne gustoće, iz tablica po Osbornu (NN 138/2005) očita se količina alkohola izražena u % vol.



Slika 18. Analitička vaga i piknometar

2.3.4. Određivanje hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom–spektrometrija masa (GC-MS)

Princip rada:

Za određivanje izoliranih hlapljivih spojeva u uzorcima koristi se plinski kromatograf u kombinaciji s masenim detektorom, a prisutnost pojedinih spojeva u uzorku potvrđuje se usporedbom retencijskih indeksa pikova s kromatograma s poznatim pikovima iz literature ili sa spektrima masa iz baze podataka. [32]

Aparatura:

- aparatura za mikroekstrakciju na krutoj fazi (SPME):
 - nosač za vlakno
 - plavo vlakno: s filmom polidimetilsiloksan/karboksen (PDMS/CAR)
- magnetska miješalica
- spregnuta tehnika plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS):
 - GC 7820A Agilent Technologies
 - MSD 5977E Agilent Technologies
 - kolona HP-5MS J&W.

Postupak rada:

Prije upotrebe potrebno je aktivirati sivo vlakno kondicioniranjem istog tijekom 30 min pri 250°C postavljanjem SPME igle u injektor kromatografa.

U staklenu posudu od 15 ml se ulije 2 ml uzorka. Posuda se hermetički zatvori teflonskom PTFE/silikon septom te postavi u vodenu kupelj zagrijanu na 40°C tijekom 15 minuta. Nakon kondicioniranja uzorka, SPME igla se postavi u posudu iznad uzorka gdje vlakno sakuplja vršne pare tijekom 40 min (slika 19). Nakon uzorkovanja, SPME vlakno se vrati u iglu, izvuče iz posude i odmah postavlja u GC-MS injektor (250°C, 7 min), gdje se provede toplinska desorpcija ekstrahiranih spojeva izravno u kolonu.



Slika 19. Aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)

[33]

Analiza izoliranih isparljivih spojeva provodi se spregnutom tehnikom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS) na kapilarnoj koloni HP-5MS (5% fenil)-metilpolisiloksan; $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$; debljina sloja stacionarne faze $0,25\text{ }\mu\text{m}$).

Za svaki analizirani uzorak, kao rezultat GC-MS analize dobiveni su sljedeći podaci:

- kromatogram ukupne ionske struje,
- ime spoja ili spojeva čiji spektar ili spektri su najbližiji spektru nepoznate komponente pojedinog pika iz kromatograma ukupne ionske struje; sličnosti spektara koji se uspoređuju izraženi su vjerojatnošću u postotcima,
- vrijeme zadržavanja pojedine komponente,
- relativni udio pojedine komponente izražen u postotcima.[32]

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Proizvodnja komovice

Proizvodnja komovice je složeni tehnološki proces koji obuhvaća više jediničnih operacija koje su detaljnije opisane u poglavlju 1.2. Komovice koje su predmet istraživanja ovog diplomskog rada proizvedene su na tradicionalni način na alambik kotlovima za destilaciju manjeg kapaciteta, odnosno kotlu namijenjenom proizvodnji rakija za vlastite potrebe. Proizvedene komovice su uzorkovane (0,5 L) i korištene u daljnjim analizama.

3.2. Određivanje pH vrijednosti

U tablici 3 prikazani su rezultati određivanja pH vrijednosti uzoraka dobiveni mjerenjem pH-metrom pri sobnoj temperaturi od 23°C.

Tablica 3. pH vrijednost ispitivanih uzoraka komovice

UZORAK	pH	TEMPERATURA (°C)
1	4,55	23
2	4,54	23
3	4,56	23
4	4,52	23
5	4,33	23

Iz navedene tablice vidi se da je pH vrijednost ispitivanih uzoraka, osobito uzoraka 1-4, vrlo slična, dok je posljednji uzorak (uzorak 5) imao nešto nižu pH vrijednost (4,33). Prema pH vrijednostima može se pretpostaviti i zaključiti da je grožđe od koje je proizvedena komina, odnosno rakija komovica, bilo zdravo i da je fermentacija pravilno provedena. U slučaju nižih pH vrijednost (ne vrijedi za sve vrste rakija) rakija bi imala manu octikavosti što bi ukazivalo na problem u ranijoj fazi proizvodnje, točnije na provedbu fermentacije i postfermentativnih postupaka. U slučaju nepravilno vođene fermentacije najčešće dolazi do povećanja koncentracije hlapljivih kiselina, osobito

octene kiseline, koja u fazi destilacije lako prelazi u destilat i na taj način znatno utječe na njegovu pH vrijednost.

3.3. Određivanje sadržaja ukupnih kiselina

Tablica 5. Količina ukupnih kiselina (mg/L a.a.) u uzorcima komovice

UZORAK	Ukupne kiseline (mg/L a.a.*)
1	561 ± 4
2	255 ± 4
3	276 ± 0
4	243 ± 4
5	678 ± 0

*a.a. apsolutni alkohol

Prema Pravilniku dozvoljena gornja granica ukupne kiselosti za komovicu iznosi 1500 mg/L apsolutnog alkohola. U tablici 5 prikazani su rezultati određivanja količine ukupnih kiselina ispitivanih uzoraka komovice, te je vidljivo da je kod svih analiziranih uzoraka koncentracija prisutnih ukupnih kiselina zadovoljavajuća, odnosno unutar propisanih granica. Raspon detektiranih vrijednosti ukupne kiselosti se u uzorcima kreće od 243 mg/L a.a. u uzorku 4 pa do 678 mg/L u uzorku 5. Viša koncentracija od propisane upućivala bi također, kao i u slučaju određivanja pH vrijednosti, na nepravilno provedenu fermentaciju ili kontaminaciju komine bakterijama octene kiseline.

3.4. Određivanja alkoholne jakosti

Rezultati određivanja stvarne alkoholne jakost uzoraka komovice ispitivanih u ovom radu prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Stvarna alkoholna jakost ispitivanih uzorka

UZORAK	ALKOHOLNA JAKOST (% VOL.)
1.	48
2.	48
3.	49
4.	47
5.	42

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima, za stavljanje na tržište komovica mora imati alkoholnu jakost gotovog proizvoda najmanje 37,5% vol. U tablici 6 navedene su vrijednosti stvarne alkoholne jakosti ispitivanih uzoraka u ovom diplomskom radu. Iz pogleda na tablicu može se vidjeti da prema parametru o alkoholnoj jakosti svi uzorci zadovoljavaju odredbe Pravilnika, te bi se kao takvi mogli stavljati na tržište. Najnižu alkoholnu jakost imao je uzorak 5 (42%), dok se ista kod ostalih uzoraka kretala između 47-49% vol.

3.5. Određivanje hlapljivih spojeva

U tablici 7 prikazani su rezultati izolacije i identifikacije hlapljivih spojeva u ispitivanim uzorcima koji su određeni vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS).

Tablica 7. Rezultati analize hlapljivih spojeva vezanim sustavom GC-MS

		UZORAK 1	UZORAK 2	UZORAK 3	UZORAK 4	UZORAK 5
SPOJ	RI*	Udio (%)				
Alkoholi						
3-metil-butan-1-ol	< 900	39,7	54,26	55,88	60,16	34,64
2-metil-butan-1-ol	< 900	-	-	0,43	-	-
2-metil-propan-1-ol	< 900	-	-	-	8,75	-
Esteri						
Etil-acetat	< 900	31,81	22,47	34,45	13,93	54,66
Etil-heksanoat	996	1,05	0,8	0,88	-	0,66
Dietil-sukcinat	1181	0,65	-	-	-	-
Etil-oktanoat	1198	3,08	4,05	2,14	3,08	2,09
Etil-dekanoat	1397	7,58	10,78	2,23	8,72	5,94
3-metil-butil-acetat	< 900	-	0,47	-	-	-
Etil-dodekanoat	1593	2,08	2,97	-	1,92	1,26
Terpeni						
Limonen	1035	10,91	1,73	-	-	-
γ -terpinen	1065	-	0,33	-	-	-
Ukupno identificirano (%)		96,83	97,86	96,01	96,56	96,25

*RI- retencijski indeks ili retencijsko vrijeme-vrijeme zadržavanja u koloni

U tablici 7 prikazani su detektirani hlapljivi spojevi ispitivanih uzoraka komovice. Očekivano su u najvećoj mjeri zastupljeni viši alkoholi. To su alkoholi koji imaju više od dva ugljikova atoma i kvantitativno su najzastupljeniji spojevi u destiliranim alkoholnim pićima i u većini alkoholnih pića se nalaze u relativno visokim udjelima u odnosu na ostale hlapljive spojeve arome.

Najvažniji viši alkoholi za aromu alkoholnih pića su 2-metilbutan-1-ol i 3-metilbutan-1-ol (izoamilni alkohol), 2-metilpropan-1-ol (izobutanol), propan-1-ol, i 2-feniletanol. Od navedenih viših alkohola, u svim ispitivanim uzorcima pronađen je 3-metilbutan-1-ol koji je u svim uzorcima bio dominantan s koncentracijom koja se kretala od 34,6% u uzorku 5 do 60,2% u uzorku 4. Od ostalih viših alkohola u uzorku 3 pronađen je 2-metilbutan-1-ol (0,43%), a u uzorku 4 je detektirana prisutnost 2-metilpropan-1-ola (8,75%).

Esteri identificirani u uzorcima komovice su etil-acetat, etil-heksanoat, dietil-sukcinat, etil-oktanoat, etil-dekanoat, etil-dodekanoat i 3-metil-butil-acetat. Za alkoholna pića su najvažniji acetatni esteri, tj. esteri različitih alkohola i octene kiseline, najzastupljeniji ester iz ove skupine je etil-acetat što potvrđuju i rezultati dobiveni u ovom istraživanju. Etil-acetat je prisutan u svim uzorcima i to u vrlo visokoj koncentraciji. Njegov udio je bio sljedeći: 13,93% u uzorku 4, 22,47% u uzorku 2, 31,81% u uzorku 1, 34,45% u uzorku 3 te 54,66% u uzorku broj 5. Manji udjeli etil-acetata doprinose aromi destilata voćnim mirisom, a zanimljivo je da se omjer ukupnih estera i etil-acetata koristi kao indikator kvalitete jakih alkoholnih pića, većim omjerom veća je i kvaliteta proizvoda. Također se vidi još da je etil-heksanoat jedan od zastupljenijih estera i nositelj je voćne arome, dok su ostali zastupljeni esteri slabiji nositelji arome. Najveći udio etil-heksanoata pronađen je u uzorku 1. Dietil-sukcinat je detektiran samo u uzorku 1 i to u izrazito niskoj koncentraciji, dok je etil-dekanoat pronađen samo u uzorku broj 2. U svim uzorcima je potvrđeno prisustvo etil-oktanoata (2,14-4,05%) i etil-dekanoata (2,23-10,78%), dok etil-dodekanoat nije pronađen samo u uzorku 3.

U uzorku 1 i uzorku 2 neočekivano je detektirana prisutnost terpena limonena i γ -terpinena. Ova dva spoja su nosioci ugodnih mirisa i dominantni su u citrusima, a pretpostavlja se da su se u uzorcima komovice našli uslijed neodgovarajućeg pakiranja uzoraka (plastične boce od sokova).

4. ZAKLJUČAK

Tradicionalnim postupkom proizvodnje komovice dobivena je komovica jednako dobrih karakteristika kao i komovica dobivena industrijski. Sam postupak se ne razlikuje mnogo od industrijske proizvodnje u smislu tehnoloških parametara. Dobivenim uzorcima su određeni fizikalno-kemijski parametri (pH, ukupna kiselost, alkoholna jakost) i navedeni rezultati su bili unutar zakonskih okvira propisanih Pravilnikom o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima te nije bilo uzoraka koji su odstupali. Analizom hlapljivih spojeva omogućen je uvid u aromatski profil uzoraka koji je zadovoljavajuć.

5. LITERATURA

1. Mujić I. Tehnologija proizvodnje jakih alkoholnih pića. Rijeka, Hrvatska: Veleučilište u Rijeci; 2010.
2. Lučić R. Proizvodnja jakih alkoholnih pića. Nolit, Beograd 1986.
3. Grba S. i suradnici Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji / Ranić, Ilija (ur.). Zagreb: Plejada, 2010
4. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima NN 61/09, 141/09, 86/11, 104/11, 118/12, 30/15, 52/21 (https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_05_61_1405.html) Pristupljeno 25.9.2021.
5. Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima NN 172/2004 (https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2004_12_172_3004.html) Pristupljeno 25.9.2021.
6. Banić M. Rakije, whisky i likeri, Gospodarski list, Zagreb 2006.
7. Škoflek D. Udruga proizvođača rakije iz voća, Proizvodnja rakije iz voća, Izvorno Hrvatsko za EU, Osijek 2009.
8. Jović S. Priručnik za spravljanje rakije, Partenon, Beograd 2006.
9. <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/schizosaccharomyces> Pristupljeno 25.9.2021.
10. Jurić D. Primjena plinske kromatografije za određivanje sastava i udjela hlapivih komponenti različitih vrsta rakija s područja Hercegovine, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2018.
11. Šumanovac S. Proizvodnja rafiniranog etilnog alkohola iz melase šećerne repe modificiranim postupkom po Vogelbuschu, Specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2016.
12. Keršek E. Ljekovito bilje u vinu i rakiji, Grafički zavod Hrvatske d.o.o., Zagreb, 2004.
13. Buglass A.J. Handbook of alcoholic beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects, A John Wiley and Sons, Ltd., Publication 2011.
14. Pezer M. Usporedba fizikalno-kemijskih i senzorskih karakteristika vinskih destilata, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb 2016.
15. Blesić M., Mijatović D., Radić G., Blesić S. Praktično vinogradarstvo i vinarstvo, Štamparija Fojnica d.o.o., Sarajevo 2013.
16. Norrman O. Home Distillation Handbook: How to distill quality alcohol at home inexpensive and safely, Bokforlaget Exakt Malmoe, Malmoe 1999.

17. Berglund K.A. A guide for small distilleries, Department of Chemical Engineering & Materials Science, Department of Agricultural Engineering, Michigan State University, USA 2004.
18. Spaho N. Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production, University of Sarajevo, Faculty of Agriculture and Food Sciences, BiH, 2017.
19. <https://www.cuprumns.co.rs/sr/rakijski-kazani> Pristupljeno 18.12.2021.
20. http://img4.imagetitan.com/img.php?image=20_kazan1.png Pristupljeno 18.12.2021.
21. Patljak M. Mogućnost proizvodnje vinskog destilata od sorte grožđa syrah, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2021.
22. https://kupdf.net/download/tehnologija-proizvodnje-vonih-rakija_5a915acbe2b6f58255fccbd9_pdf# Pristupljeno 18.12.2021.
23. Cesar P. Fizikalno-kemijske karakteristike voćnih rakija, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb 2020.
24. Rupert M. Karakterizacija i procjena kvalitete rakija „Biska“, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb 2017.
25. Jelaš S. Finalizacija voćnih rakija s različitim biljnim dodacima, Završni rad, Sveučilište u Požegi, Poljoprivredni odjel, Preddiplomski stručni studij prehrambena tehnologija, Požega 2019.
26. Sahor R. Proizvodnja proizvoda od vinskog destilata, Interna skripta, Zagreb 1999.
27. Mangas J., Rodriguez R., Moreno J., Blanco D. Changes in the Major Volatile Compounds of Cider Distillates During Maturation, Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 29, 357–364 (1996)
28. Pavlović Ž. Usporedna ispitivanja hlapljivih spojeva rakije travarice, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split 2020.
29. Nikićević N, Tešević V. Proizvodnja voćnih rakija vrhunskog kvaliteta, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2010.
30. Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_11_138_2599.html) Pristupljeno 25.9.2021.
31. <https://www.shtreber.com/mera-kiselosti-rastvora> Pristupljeno 11.2.2022.
32. Marijanović Z. Primjena ultrazvučne ekstrakcije otapalom i mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi za karakterizaciju meda, Doktorski rad, Osijek, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek; 2014., 34-35, 87.
33. Kovačić D. Karakterizacija aromatičnih spojeva rakije biske, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split 2021.