

# Hlapljivi spojevi rakija od šljive, jabuke i kruške

---

Ljubas, Ivan

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:167:771686>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-22**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**HLAPLJIVI SPOJEVI RAKIJA OD ŠLJIVE, JABUKE I  
KRUŠKE**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVAN LJUBAS**

**Matični broj: 51**

**Split, listopad 2022.**

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

**HLAPLJIVI SPOJEVI RAKIJA OD ŠLJIVE, JABUKE I KRUŠKE**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVAN LJUBAS**

**Matični broj: 51**

**Split, listopad 2022.**

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

**VOLATILE COMPOUNDS OF BRANDY FROM PLUM, APPLE  
AND PEAR**

**DIPLOMA THESIS**

**IVAN LJUBAS**

**Parent number: 51**

**Split, October 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., sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

**Mentor:** doc. dr. sc. Zvonimir Marijanović

## HLAPLJIVI SPOJEVI RAKIJA OD ŠLJIVE, JABUKE I KRUŠKE

Ivan Ljubas, 51

### Sažetak:

Voćne rakije spadaju u jaka alkoholna piće dobivena alkoholnom fermentacijom i destilacijom etilnog alkohola prirodnog podrijetla iz plodova voćki. Minimalni udio alkohola u voćnim rakijama je 37,5 % vol. Cilj ovog istraživanja bio je ustanoviti i usporediti profil hlapljivih spojeva tri različita uzorka voćne rakije. Hlapljivi spojevi izolirani su mikroekstrakcijom vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME), koristeći svijetlo plavo i sivo vlakno i identificirani uz pomoć vezanog sustava plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS). Identificirano je ukupno 25 hlapljivih spojeva od kojih je 14 estera, 4 aldehida, 4 viša alkohola, 2 monoterpena, 1 seskviterpen. Najzastupljeniji hlapljivi spojevi su viši alkoholi 3-metilbutan-1-ol te etilni esteri etil-dekanoat i etil-oktanoat. Uočene su razlike u aromatskim profilima uzoraka ovisno o različitim recepturama i proizvodnim procesima.

**Ključne riječi:** voćna rakija, hlapljivi spojevi, HS-SPME, GC-MS,

**Rad sadrži:** 44 stranice, 14 slika, 7 tablica, 49 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

|    |                                 |                    |
|----|---------------------------------|--------------------|
| 1. | prof.dr.sc. Olivera Politeo     | predsjednik        |
| 2. | doc.dr.sc. Franko Burčul        | član               |
| 3. | doc.dr.sc. Zvonimir Marijanović | član mentor-mentor |

**Datum obrane:** 17.10.2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničnom (pdf format) obliku** pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology 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.

**Mentor:** Ph. D. Zvonimir Marijanović, Assistant Professor

### VOLATILE COMPOUNDS OF BRANDY FROM PLUM, APPLE AND PEAR

Ivan Ljubas, 51

#### Abstract:

Fruit brandies belong to strong alcoholic beverages obtained by alcoholic fermentation and distillation of ethyl alcohol of natural origin from the fruits of fruit trees. The minimum alcohol content in fruit brandy is 37,5% vol. The aim of this research was to establish and compare the profile of volatile compounds of three different samples of fruit brandy. Volatile compounds were isolated by headspace solid phase microextraction (HS-SPME), using a light blue and gray fiber and were identified by a hyphenated system gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 25 volatile compounds were identified, of which 14 were esters, 4 aldehydes, 4 higher alcohols, 2 monoterpenes, 1 sesquiterpene. The most common volatile compounds are higher alcohols 3-methylbutan-1-ol and ethyl esters ethyl decanoate and ethyl octanoate. Differences in the aromatic profiles of the samples were observed depending on different recipes and production processes.

**Keywords:** fruit brandy, volatile compounds, HS-SPME, GC-MS

**Thesis contains:** 44 pages, 14 figures, 7 tables, 49 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

|   |                   |
|---|-------------------|
| 1. Ph. D. Olivera Politeo, Full Professor           | chair person      |
| 2. Ph. D. Franko Burčul, Assistant Professor        | member            |
| 3. Ph. D. Zvonimir Marijanović, Assistant Professor | member-supervisor |

**Defence date:** 17.10.2022.

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

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA**

- Odrediti profil hlapljivih spojeva 3 uzorka voćnih rakija metodom mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)
- Identificirati izolirane hlapljive spojeve koristeći vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)
- Analiza i usporedba dobivenih rezultata ispitivanih uzoraka

## SAŽETAK

Voćne rakije spadaju u jaka alkoholna piće dobivena alkoholnom fermentacijom i destilacijom etilnog alkohola prirodnog podrijetla iz plodova voćki. Minimalni udio alkohola u voćnim rakijama je 37,5% vol. Cilj ovog istraživanja bio je ustanoviti i usporediti profil hlapljivih spojeva tri različita uzorka voćne rakije. Hlapljivi spojevi izolirani su mikroekstrakcijom vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME), koristeći svijetlo plavo i sivo vlakno i identificirani uz pomoć vezanog sustava plinska kromatografija-je 14 estera, 4 aldehida, 4 viša alkohola, 2 monoterpena, 1 seskviterpen. Najzastupljeniji hlapljivi spojevi su viši alkoholi 3-metilbutan-1-ol te etilni esteri etil-dekanoat i etil-oktanoat. Uočene su razlike u aromatskim profilima uzoraka ovisno o različitim recepturama i proizvodnim procesima.

**Ključne riječi:** voćna rakija, hlapljivi spojevi, HS-SPME, GC-MS,



## **SUMMARY**

Fruit brandies belong to strong alcoholic beverages obtained by alcoholic fermentation and distillation of ethyl alcohol of natural origin from the fruits of fruit trees. The minimum alcohol content in fruit brandy is 37,5% vol. The aim of this research was to establish and compare the profile of volatile compounds of three different samples of fruit brandy. Volatile compounds were isolated by headspace solid phase microextraction (HS-SPME), using a light blue and gray fiber and were identified by a hyphenated system gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 25 volatile compounds were identified, of which 14 were esters, 4 aldehydes, 4 higher alcohols, 2 monoterpenes, 1 sesquiterpene. The most common volatile compounds are higher alcohols 3-methylbutan-1-ol and ethyl esters ethyl decanoate and ethyl octanoate. Differences in the aromatic profiles of the samples were observed depending on different recipes and production processes.

**Keywords:** fruit brandy, volatile compounds, HS-SPME, GC-MS

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| UVOD.....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....   | 3  |
| 1.1. Jaka alkoholna pića .....  | 3  |
| 1.2. Voćne rakije .....   | 4  |
| 1.2.1. Destilacija.....   | 5  |
| 1.2.2. Povijesni pregled sirovina za proizvodnju rakije .....               | 7  |
| 1.2.3. Proizvodnja rakije od šljiva .....                                   | 8  |
| 1.2.4. Proizvodnja rakije od krušaka .....                                  | 11 |
| 1.2.5. Proizvodnja rakije od jabuka .....                                   | 14 |
| 1.3. Hlapljiva svojstva rakija od: šljiva, krušaka i jabuka.....            | 15 |
| 1.3.1. Primarne komponente arome.....                                       | 15 |
| 1.3.2. Sekundarne komponente arome .....                                    | 16 |
| 1.3.3. Aromatske tvari nastale tijekom destilacije.....                     | 17 |
| 1.3.4. Aromatske tvari nastale tijekom odlaganja .....                      | 17 |
| 1.4. Određivanje hlapljivih sastojaka rakije.....                           | 17 |
| 1.4.1. Određivanje srodnih hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom..... | 19 |
| 1.4.2. GC-MS .....  | 20 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 22 |
| 2.1. Aparatura i kemikalije.....  | 22 |
| 2.2. Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME).....             | 22 |
| 2.3. GC-MS analiza hlapljivih organskih spojeva .....                       | 24 |
| 3. REZULTATI .....  | 25 |
| 4. RASPRAVA .....   | 37 |
| 5. ZAKLJUČAK.....   | 39 |
| 6. LITERATURA .....   | 40 |

## UVOD

Alkohol je bio prisutan na zemlji mnogo prije nego što su se pojavili prvi ljudi. Razvio se prije 1,5 milijardi godina, kada su bakterije proizvele alkohol u procesu fermentacije. Ljudi su počeli konzumirati alkohol prije najmanje 7000 godina. Pronađeni su ostaci keramike iz tog vremena, u čijim su porama arheolozi pronašli ostatke piva i vina (1). Stari narodi vjerovali su da su alkoholna pića proizvodi bogova ili darovana od Boga, te da im mogu pomoći u borbi protiv nepoznatih sila, nesreća i bolesti. Proizvodnja rakije na Balkanu počela je tek dolaskom Turaka. Rakija se brzo proširila u narodu i potpuno potisnula proizvodnju piva.

Sve do 8. stoljeća, kada su arapski liječnici otkrili destilaciju i dobiveni destilat nazvali „al-kohol“, alkoholna pića su se dobivala prirodnim vrenjem, kuhanjem mlijeka, voća i pojedinih žitarica. Visoko postotno pročišćeni alkohol počeo se proizvoditi čak 600 godina kasnije, kada je 1400. godine benediktinac Basilius Valentin destilacijom dobio čisti alkohol i nazvao ga „*spiritus vini*“, a kasnije je dobio široku primjenu u medicini (2).

Veliki skok u proizvodnji i potrošnji rakije na područjima Balkana veže se za polovinu 16. stoljeća. Proizvodnja, iako još uvijek primitivna, dobivala je na masovnosti. Kada je u pitanju proizvodnja rakije i oprema kojom se služilo, usmena predaja s generacije na generaciju i skućena dokumentacija, govore da se u srednjem vijeku rakija "pekla" u "kazanima" načinjenim od gline, dok se transport alkoholnih para odvijao kroz drvenu "cijev", prema improviziranoj "tabarki". Značajniji pomak u poboljšanju opreme dolazi krajem 19. stoljeća kada su domaći proizvođači počeli preuzimati inovacije iz Austro-Ugarske i posebice Francuske, koja je bila svjetski poznata po svojim kotlovima tipa „Charante“. Poslije Drugog svjetskog rata radi se na unapređenju i modernizaciji opreme, pa domaćinstva i novoosnovane tvornice nabavljaju opremu prema standardima namjenjenim za dobivanje visokokvalitetnih voćnih rakija. Na Balkanu se rakija proizvodila od različitih plodova voća, a najčešće od šljive.

Neke zemlje srednje i istočne Europe poznate su po svojoj tradiciji u proizvodnji voćnih rakija, poput Slovačke (bošacka slivovica), Češke (slivovice), Bugarske (slivova rakya), Mađarske (pálinka), Poljske (śliwowica łacka), a na zapadnom djelu Njemačka (Zwetschgenwasser), Francuska (Kirsch d'Alsace), Luksemburg (eau-de-vie de

prunelles de marque nationale luxembourgeoise) i Austrija (Wachauer Marillenbrand) (3). Pored navedenih država, u tradicionalne proizvođače rakije pripadaju i Hrvatska, Srbija, Crna Gora te Bosna i Hercegovina (4). Prema nekim pokazateljima, u Hrvatskoj se rakija prvobitno proizvodila u južnijim dijelovima (5).

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (Narodne novine 61/09) su alkoholna pića definirana kao prehrambeni proizvod kojeg ljudi konzumiraju, a koja imaju specifična senzorska svojstva. Alkoholna pića sadrže minimalno 15% zapremine alkohola (5). Dobivaju se izravno destilacijom prirodno preferiranih sirovina poljoprivrednog podrijetla, maceracijom, sitnjenjem ili sličnom preradom bilja u etanolu prirodnog podrijetla. Proizvodnja jakih alkoholnih pića temelji se na alkoholnom vrenju šećera iz voća, odnosno svih sirovina podrijetlom iz bilja koje sadrže visok udio šećera i škroba. Osim šećera, fermentaciji i određenim kemijskim promjenama podliježu i ostali sastojci biljnih sirovina. Neki od tih sastojaka su pektin i aminokiseline, koji se također nalaze u destilatu (6).

Etilni alkohol se koristi u procesu proizvodnje jakih alkoholnih pića, a svi njegovi sastojci moraju biti poljoprivrednog podrijetla. Takav alkohol ne smije imati drukčiji miris i okus od onog koji proizlazi od korištenih sirovina, a minimalna jačina alkohola je 96,0% vol. (5). Dobiva se destilacijom i rektifikacijom prevrelih hranjivih šećernih baza i iz prevrele komine škrobnih sirovina, pri čemu se škrob hidrolizira do fermentabilnih šećera koje kvasci mogu prekuhati. Kod voćnih rakija alkohol se dobiva direktnom destilacijom prevrele komine voća ili vina (7). S obzirom na postupak proizvodnje, postotak alkohola ili količinu šećera u pićima, odnosno njihovu kvalitetu, jaka alkoholna pića se dijele na: prirodna i umjetna jaka alkoholna pića te aromatična vina (5).

Proizvodnja prirodnih jakih alkoholnih pića moguća je destilacijom i alkoholnim vrenjem prirodnih sirovina, a karakterizira ih aroma koja je specifična te potječe od sirovine od koje je piće proizvedeno, te nije dopušteno dodavanje aroma i alkohola. Ovisno o sirovini od koje se proizvode, prirodna jaka alkoholna pića dijele se na voćne rakije, votke, viski, rum, gin (8).

Umjetna jaka alkoholna pića dobivaju se maceriranjem biljnih sirovina u etanolu prirodnog podrijetla i destilacijom macerata. Poslije ovog procesa destilat se miješa s etanolom i određenim aromatskim spojevima. Sadrže prirodnu aromu korištenog bilja u maceraciji, a ne sadrže štetne i gorke tvari koje nisu destilirane (8).

Maceracijom aromatičnog bilja proizvode se aromatizirana vina. Za pripremu aromatiziranog vina koristi se vino koje mora biti zastupljeno u finalnom proizvodu sa minimalno 75% prije samog procesa obogaćivanja (9).

## 1.2. Voćne rakije

Rakije od voća proizvode se u većini naše zemlje koja je pogodna za uzgoj voća i vinove loze. Proizvodnja rakije je glavna djelatnost nekih proizvođača, ali postoji i veliki broj domaćinstava koji ju proizvode za vlastite potrebe. Voćna rakija je posebna zbog svoje kvalitete i niske otkupne cijene. Znatna količina šljiva prerađuje se u šljivovicu, našu najzastupljeniju voćnu rakiju. Mana proizvodnje šljivovice je što ovisi od pokrajine do pokrajine zbog nestašice ploda. Većina onih koji proizvode rakije od voća i grožđa uvjereni su da su njihovi proizvodi najbolji, a iskustvo iz prakse pokazuje da se često radi o pićima s dosta mana i lošom kvalitetom (10).

Proizvodnju voćnih i groždanih rakija treba shvatiti jednako ozbiljno kao i druge proizvodnje pića i hrane, a treba imati na umu da je ona često zahtjevnija od drugih vrsta prerade voća i grožđa. Uspjeh u proizvodnji rakije ovisi o nizu faktora, između kojih treba istaknuti: kvalitetu, vrijeme i način prerade berbe voća ili grožđa, postupak izvođenja alkoholnog vrenja, način na koji se vrši destilacija (pečenja) i skladištenje rakije (10).



**Slika 1.** Rakija (11)

U tablici 1. prikazan je sadržaj šećera i količine čistog alkohola na 100 kg voća od različitih voćnih sirovina od kojih se proizvode rakije.

**Tablica 1. Sadržaj šećera i količine čistog alkohola kod različitih sirovina (10)**

| Voće, grožđe, poluproizvod | Sadržaj šećera (%) |           | Čisti alkohol (L) iz 100 kg voća |           | Količina rakije (L) 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   |
| Šljiva                     | 8 – 15             | 10        | 4 – 8                            | 6         | 12   |
| Breskva                    | 7 – 12             | 8         | 3 – 6                            | 4,5       | 11   |
| 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  |
| Ribizla                    | 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   |

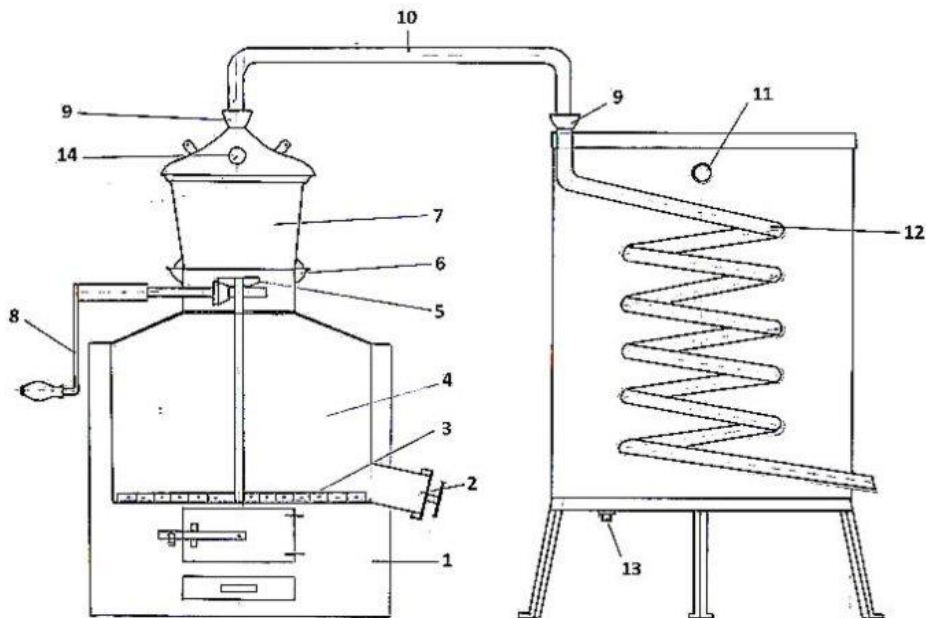
U Hrvatskoj se najčešće proizvode šljivovica, viljamovka, vinjak, lozovača i komovica. Što se zaštite voćnih rakija u Hrvatskoj tiče, na razini Europske unije zaštićene su hrvatska stara šljiva i slavonska šljiva. Karakterizira ih specifičan, točno definiran način proizvodnje, odležavanja i skladištenja (14).

Dobra rakija može se dobiti samo od ispravno zrelog voća. Truli i pljesnivi plodovi ne smiju se koristiti u preradi. Strani, truli mirisi takvog voća destilacijom prelaze u rakiju i smanjuju njezinu kvalitetu. Uobičajena je praksa da se za proizvodnju rakije koriste nezreli i otpali plodovi, ali u takvim situacijama morate računati na rakiju slabije kvalitete (10).

### 1.2.1. Destilacija

Destilacija se odvija u tradicionalnim bakrenim kotlovima. Destilacija je metoda separacije komponenti iz smjese dviju ili više tekućina koje se temelje na različitim temperaturama vrelišta komponenti. Etanol ima nisku točku vrelišta te isparava prije vode i nakon hlađenja se ukapljuje u drugoj posudi stvarajući destilat. Kada prevrela komina dostigne temperaturu od 100 °C počinje isparavati i prelaziti u destilat.

Destilacija se dijeli na tri frakcije: prvijenac, srce i patoku. Prvu frakciju karakterizira mutna bijela boja, neprijatan miris i niska koncentracija etanola. Izrazito jak, oštar te neprijatan miris potječe od aldehida, ketona, metanola, estera i viših alkohola. Prvijenac zbog manje koncentracije etanola koji otapa komponente ima mutan i bjelkast destilat. Pri 70% vol. - 75% vol. se prekida prva frakcija te se baca zbog nepoželjnih karakteristika. Srednja frakcija je najkvalitetniji dio destilacije. Sadrži visoku koncentraciju etanola u kojem su otopljene poželjne komponente arome. Srednja frakcija se skuplja kad njen volumni udio dosegne 60% vol. - 75% vol. i završava na 40% vol. - 45% vol. Zadnja frakcija (patoka) mora se odvojiti od srednje frakcije kad počne sadržavati neugodne komponente. Uglavnom su to visokomolekulske komponente te sadrže neugodne mirise (12).



**Slika 2.** Kotao za destilaciju (13)

1 – ložište, 2 – ispusni otvor, 3 – mješalo, 4 – kotao, 5 – zupčanik, 6 – vijenac – vodena brtva, 7 - kapak od kotla, 8 – ručica za miješanje, 9 – priključci – vodena brtva, 10 – spojna cijev – lula, 11 – otvor za oticanje vode, 12 – hladnjak – spirala sa pet navoja, 13 – čep za punjenje hladnjaka, 14 – termometar.



### 1.2.2. Povijesni pregled sirovina za proizvodnju rakije

Tragajući za porijeklom *Prunus domestica L.*, Henkik i suradnici prema Mišiću prvi su otkrili da je nastala prirodnom nasumičnom hibridizacijom trna (*Prunus spinosa L.*) i drijena (*Prunus cerasifera L.*). Mišić naglašava da je kasnije Rilin u svome istraživanju 1936. godine to potvrdio pronalaskom velikog broja spontanih hibrida između ove dvije vrste šljive u šumama regije Majkop na Kavkazu (17). Pored trešnje, jedna od najstarijih voćnih vrsta je šljiva. Još u prapovijesti čovjek je koristio njezine plodove za prehranu. U iskopinama sojenice, kod Bodenskog jezera, Mišić navodi pronalazak kamenčića trnine i čička. Nisu zabilježeni pouzdani dokazi o podrijetlu i prostranstvu određenih vrsta šljive u europskim zemljama. Većina se slaže da potječe iz istočnih zemalja Azije i Kine. Poznato je da su se stari narodi (Tatari, Huni, Turci) na području Kavkaza, sjeverne Perzije, obale Kaspijskog jezera u Anatoliji hranili i trgovali voćem raznih sorti šljiva. Iz ovih predjela šljiva je prevezena u Egipat, Siriju, Mezopotamiju i na otok Kretu još 5900 godina prije Krista (19). Niketić (1988) navodi da se najviše zadržala u Siriji, oko grada Damaska, pa su je neki botaničari nazvali *Coccumelea de Syria* (17).

Vjeruje se da prvi pisani dokaz o šljivi kao biljnoj vrsti potječe iz 6. stoljeća prije Krista, od grčkih pjesnika Hipona i Arhioga. U spisu "*Erga kai hemeraj*" iz 287. godine prije Krista, botaničar Teofrast (370-286. prije Krista) podrijetlom iz Grčke opisuje tri sorte šljive. Pisac Plinije Stariji (23-79) podrijetlom iz Rima u svom djelu *Naturalis historia* i *Palladius* (IV. stoljeće) te djelu "*De Re Rustica*" opisuje brojne sorte šljive (17).

Prastanovnici Sjeverne Amerike, Indijanci, su koristili plodove autohtonih sjevernoameričkih vrsta šljiva u prehrani i prije dolaska Europljana. Tek su u drugoj polovici 17. stoljeća europski kolonisti u Sjevernu Ameriku donijeli domaće sorte šljive (*Prunus domestica*) i crnog trna (*Prunus institia*). Šljiva se poslije uzgaja u dijelovima Južne Amerike, Africi i Australiji.

Kada je u pitanju Hrvatska, tradicionalno, jedna od najzastupljenijih sorti šljive u Hrvatskoj takozvana Bistrica, je ujedno i osjetljiva na šarku. Bistrica je po kvaliteti plodova i aromatskim komponentama izvrsna sorta. Uzgaja se u cijeloj regiji, naročito u Lici (19).

Osim šljive, u proizvodnji rakije često se koristi i kruška. S proizvodnjom od oko 16 milijuna tona, kruška je šesta među voćkama u svijetu (iza agruma, banana, jabuka, manga i maslina), a druga među listopadnim voćkama (iza jabuke). Kruška je voće sjeverne Zemljine polutke. Azija je svjetski proizvođač krušaka (s 9 720 295 tona 1999. godine ili 49,23% svjetske proizvodnje), slijede Europa (s oko 21,36%) te Sjeverna i Južna Amerika (s oko 5%). Najveći proizvođači kruške su Kina, Italija, SAD, Španjolska, Rusija, Japan, i Francuska. Kruška je jedna od najrasprostranjenijih voćnih konzumenata. Služila je čovjeku kao hrana još u mladom kamenom dobu. U to vrijeme uzgajala se skupa s jabukom u suptropima, te u sjeverozapadnim predjelima Himalaje. Kasnije se pod utjecajem čovjeka proširila na neka područja Irana, Kavkaza, gornjih tokova Tigrisa i Eufrata. Preko Male Azije i Grčke prenesena je u Europu i druge kontinente (17).

Jabuka (*Malus domestica*) je najprostranije jabučasto voće. Prednost jabuke je njen kemijski sastav i lako čuvanje što je čini najboljom voćkom za upotrebu u svježem stanju u bilo kojem djelu godine. Za proizvesti rakiju od jabuke od velikog značaja je poznavati količinu kiselina i šećera u plodovima. Najbolje su se pokazale sorte *Jonatan* i *Zlatni delišes* budući da su sklonije povoljnijim količinama kiselina i šećera u odnosu na ostale sorte (20). Jabuka sadrži oko 80% vode, dok se udio suhe tvari kreće oko 20%, a sadržaj šećera varira između 3% - 15%, ovisno o sorti i nivou zrelosti (21).

### 1.2.3. Proizvodnja rakije od šljiva

Proizvodnja rakije od šljiva vrši se destilacijom ili rektifikacijom isključivo profermentiranih plodova šljive iz roda *Prunus domestica*, do najviše 86% vol. sadržaj etanola, tako da poželjna svojstva mirisa i aroma destilata proizlaze isključivo od destilirane sirovine (17).

Koštuničavo voće namijenjeno za konzumaciju u svježem stanju se podvrgava sušenju. Uglavnom se obiru ručno bez strojeva u srednjoj tehnološkoj zrelosti, prije nego što potpuno omekšaju, radi lakšeg transporta. Pretpostavlja se da će za dan-dva spontano postići punu tehnološku zrelost (maksimalni sadržaj i odnos kiselina, šećera, mirisa i arome). Kada je koštuničavo voće namijenjeno za proizvodnju rakije, berba se vrši u tehnološkoj zrelosti ili u fazi slabe prezrelosti, kada sadrži najveću količinu i najpogodniji odnos šećera i arome. U tom razdoblju nema pravog porasta šećera niti

pada kiselina. Puna zrelost prepoznaje se po boji pokožice i mezokarpa, čvrstoći i okusu. Takvo voće se relativno lako priprema za alkoholno vrenje. Veza peteljke s rodnom granom i plodom slabi, pa se lakše odvajaju (22).

Zbog nastanka cijanovodične kiseline u jezgri koštice, treba prilikom pripreme za fermentaciju odvojiti košticu, jer u svom sastavu nema šećera i zauzima prostor fermentora (23).

Koštuničavo voće, ovisno o vrsti i sorti, dozrijeva tijekom cijelog ljeta i do kraja jeseni, tako da se obiranje i daljnji procesi odvijaju na različitim vanjskim temperaturama. Trešnje, višnje, marelice, šljive, zatim rane sorte šljiva i breskve dozrijevaju u ljetnom razdoblju, kada su vanjske temperature visoke, što značajno utječe na odvijanje alkoholnog vrenja i očuvanje pregrijanog soka do destilacije. S tim u vezi treba napomenuti da je optimalna temperatura za reprodukciju kvasaca 25 °C - 30 °C. Pri ovim uvjetima alkoholna fermentacija je vrlo burna, pri čemu temperatura raste zbog oslobađanja topline pa može prijeći 30 °C. Alkoholna fermentacija na povišenoj temperaturi dovodi do značajnog gubitka etanola i arome, koji djelomično izlazi s CO<sub>2</sub>. Tijekom alkoholnog vrenja na temperaturi višoj od optimalne nastaje više hlapljivih kiselina i estera, što rezultira nižim randmanom (prinosom) rakije, a i slabijom kvalitetom (17).

Optimalna temperatura za alkoholno vrenje je 16 °C - 20 °C. Posuda za vrenje ne smije biti napunjena više od 60% volumena, da ne bi uslijedilo prelijevanje fermentacijske mase zbog oslobađanja velike količine CO<sub>2</sub> u početnoj fazi fermentacije. Posude za vrenje potrebno je pokriti odgovarajućim poklopcima ili najlonom (26).

U većini slučajeva vrenje počinje spontano, ali se za vrenje voćne komine preporuča koristiti odabrane sojeve kvasca prilagođene fermentaciji na nižoj temperaturi. Bitno je da vrenje počne što prije i da potpuno završi bez prestanka (17). Orijentacijski se može očekivati da prvo burno, a zatim i tiho, alkoholno vrenje šljive započinje na temperaturi od 15 °C - 20°C traje oko četiri tjedna, a na temperaturama od 25 °C završava se za 10 dana - 15 dana. Treba napomenuti da je higijena posuda za fermentaciju vrlo bitna i da ih je poželjno tijekom fermentacije što bolje zatvoriti, posebno nakon što je započela fermentacija (26).

Destilacija prevrele sladovine ima za cilj odvojiti sve hlapljive sastojke u njoj i pretvoriti ih u destilat. Destilacija prevrelog soka od šljive provodi se neposredno nakon

vrenja u aparatima za destilaciju volumena (najčešće 80 L - 500 L) (17). Veća učinkovitost se postiže manjim destilacijskim aparatima, jer većina aparata nije potpuno kompatibilna s rashladnom površinom hladnjaka u većim destilacijskim komorama (manja kondenzacija pare). Prije ulijevanja u tijelo aparata (kotao) bitno je da unutar njega dospije što manje koštica, ako ih je tijekom vrenja postojalo u kipućej masi, od njih nastaju anioni  $CN^-$ , što je štetno i nepoželjno (17).



**Slika 3.** Rakija od šljiva (18)

Sirova mekana šljivovica prenosi se u kotao na ponovnu destilaciju (ponovnu destilaciju ili prepečenicu) kako bi nastala prepečenica ili "ljuta" rakija. Nakon temeljitog pranja kotla za destilaciju (tzv. destilator tipa Lampeka ili Charant) kao i ostalih dijelova aparata, tijelo se napuni sirovom mekom rakijom do 80% volumena, a ostatak se prelije s vodom. Tijekom destilacije treba težiti ravnomjernom ritmu zagrijavanja dna aparature, kako bi struja izlaznog destilata bila ravnomjerna. Hlađenje alkoholno-vodne pare treba biti ravnomjerno i postupno. Tom prilikom obvezno je frakcioniranje, odnosno odvajanje frakcija ploda i melase. U prvijencu, to jest prvoj frakciji, nalaze se toksične komponente kao što su metanol, viši alkoholi, benzaldehid, cijanovodika, etilni ester octene kiseline i acetaldehid. Uobičajno se od početnog volumena sirove meke rakije koja se podvrgava destilaciji odvoji 0,5% - 2,0%. Od te frakcije dalje se prikuplja glavina destilacije (27).

Dobiveni destilat šljive pretoči se u posude od specifičnog materijala, poput inox tankova ili staklene posude na odležavanje 3 - 6 mjeseci. Ako je namjena destilata odležavanje, pretače se u drvene bačve od duda, bagrema ili hrasta, volumena 50 L -

1000 L. Ovdje je važno naglasiti da šljivovice svoju najbolju kvalitetu dobivaju odležavanjem u hrastovim bačvama. Optimalan volumen bačve za odležavanje je oko 500 L, pa će se u bačvi manjeg od ovog volumena brže odvijati procesi izdvajanja komponenti iz drva (17).

U bačvama većim od 500 L zapremnine ti će procesi ekstrakcije imati manji intezitet. Odležani destilat šljive, ovisno o kvaliteti i potencijalu destilata i bačve, može dozrijevati 4 g - 25 g. Tijekom tog razdoblja odvijaju se različiti kemijski procesi između kemijskih komponenti destilata i drva, koji rezultiraju sintezom velikog broja spojeva kojih nije bilo na početku destilata. Destilat se postupno razrjeđuje destiliranom vodom da se postigne koncentracija 40% vol. - 45% vol., a s tim će se izvršiti završno formiranje (17).

#### 1.2.4. Proizvodnja rakije od krušaka

Voćna rakija viljamovka dobiva se destilacijom i/ili rektifikacijom profermentiranog soka isključivo svježih krušaka ili krušaka sorte viljamovka, do maksimalno 86% vol. sadržaj etanola, a od destiliranih sirovina proizlaze miris i aroma. William's je izvorna stara narodna engleska sorta gdje se zove *Williams Christbirner*, dok je u SAD-u *Bartlett*. Smatra se najcjenjenijom, ne samo među brojnim vrstama krušaka, nego i među svim voćnim vrstama. Najviše je koncentrirana aroma u predjelu oko sjemenke iz koje se dobija vrlo kvalitetna rakija dok je u većini industrija to otpad. Ovdje je posebno važno da se prilagođenim postupcima prerade, određenim načinom provođenja alkoholnog vrenja i destilacije, može sačuvati primarna aroma viljamovke i pretočiti u vrlo specifičnu rakiju kojoj daje izrazito posebna aromatska svojstva (23).



**Slika 4.** Rakija od krušaka (24)

Krušku viljamovku najbolje je obrati dok su plodovi još pretežno zeleni, ali i s vidljivim dijelom žute boje, dok se plodovi lako odvajaju od rodnih grana. U stanju zrelosti u plodovima je ostalo oko 60% maksimalne količine škroba koji nije hidroliziran u šećere. Dozrijevanje kruške treba se odvijati postupno u hladu, pri čemu se preostala količina škroba hidrolizira do fermentabilnih šećera (17).

Rano ubrani plodovi zrelosti 70% -80% mogu se čuvati u hladnjačama i do 3 mjeseca. Viljamovka se čuva u hladnjačama na temperaturi od 0 °C - 3 °C, tako da su promjene tijekom skladištenja minimalne. Ako bi se kruške iz hladnjače koristile za proizvodnju rakije, prethodno ih je potrebno određeno vrijeme držati na odgovarajućoj temperaturi kako bi dozrele. Optimalna temperatura za dozrijevanje viljamovke je 15,6 °C. Većinu ploda čini srednji sloj s oko 97%, dok kožica ima 2,5%, a ljuska sjemenke sadrži 0,5%. Suha tvar ima oko 14%, ukupni šećeri čine 7,2% - 10%, fruktoza 5,9% - 8,5%, glukoza 1,3% - 2,3%, saharoza 0,1% - 0,4%, sorbitol 1,1% - 1,4%, a ukupne kiseline 0,1% - 0,35%, dok je pH 4,0 - 4,3 (17).

Razvrstavanjem plodova krušaka tijekom ili nakon berbe i zrenja osigurat će se prerada jednako zrelih plodova u hladovini unutar pogona destilerije. Ukoliko se zna da plod viljamovke ima najviše aroma kada dobije u potpunosti žutu boju i omekša te se djelomično pokvari, onda su opravdani svi napori i ulaganja da se vrše daljnji postupci u toj fazi sazrijevanja, odnosno zrelosti. Optimalno zreli plodovi kruške idu na mljevenje na mlin za jabuke, a potom se mljevena masa pasira. Kod ovog procesa peteljke i sjemenke trebaju biti odvojene, a sok mora biti tekući. Ovako pripremljeni voćni sok može se lako prenijeti pumpom, pa čak i destilirati preko kolone (17).

Kako bi se na minimum svela oksidacija tijekom primarne obrade i kasnije, pulpa voća ne smije biti u dodiru sa željezom. U istu svrhu, voćni sok se odmah prenosi u fermentor, u kojem treba što prije započeti alkoholno vrenje i stvaranje CO<sub>2</sub>, kako bi se osigurali potrebni anaerobni uvjeti. Na početku rada treba dodati prethodno pripremljen i namnožen aktivni selekcionirani kvasac. Kom viljamovke izložen je kontaminaciji maslačnih bakterija koje se učestalo pojavljuju u toplijim danima i ukoliko je pH koma visok. Destilati dobiveni od ove vrste koma imaju miris i okus po užeglom maslacu, što je posljedica nastalih kiselina: maslačne, valerijanske, heksanske i njihovih estera. S obzirom da popravak takvih destilata nije jednostavan, treba spriječiti

nastanak ovih nepoželjnih kiselina. Ako zakiselimo kom prije alkoholnog vrenja, onemogućiti ćemo i aktivnost bakterija koje proizvode akrolein – spoj koji ima jako nadražljivo djelovanje na njih i vid (26).

Dodavanjem 100 g/hL - 150 g/hL  $H_3PO_4$  ili oko 100 g/hL konc.  $H_2SO_4$ , pH vrijednost koma se spušta na 3,0 – 3,2 te alkoholno vrenje postaje dosta čišće (17).

Provođenjem destilacije bez čekanja nakon završene fermentacije dobivamo rakiju viljamovku s manje metanola, jer pektinske tvari do tada nisu potpuno hidrolizirane. Osim toga, dobivena rakija će imati izraženiju i čišću karakterističnu aromu, jer će u kraćem vremenu pretrpjeti manje promjene. Ovakva rakija će imati manje kiseline, estera i aldehida koji se stvaraju i nakon završetka vrenja. Neposredno prije početka destilacije voćni sok treba homogenizirati, tako da gusti i tekući dio budu u ravnomjernom omjeru u cijelom volumenu. Prilikom te homogenizacije dio  $CO_2$  će napustiti smjesu pa se destilacija odvija ravnomjernije (17).

Destilacija prekuhane viljamovke može biti otežana zbog povećane gustoće, ako prethodno nisu dodani pektolitički enzimi koji smanjuju viskoznost koma. Zato je praktično ovu smjesu razrijediti dodavanjem 20% vode. Destilacijom na jednostavnim uređajima dobiva se sirova mekana rakija s koncentracijom etanola od 25% vol. - 30% vol. Druga destilacija provodi se vrlo pažljivo i sporije, uz obavezno odvajanje frakcija. Kada je plod kruške viljamovke ispravan, a potom prevrela komina dobivena od njega i sirova meka rakija, odvaja se prva frakcija - prvijenac u količini od 1% - 1,5% volumena rakije prepečenice. Potrebna količina prvog ekstrakta točnije se utvrđuje kušanjem, odnosno kada se osjeti da je većina najhlapljivijih sastojaka predestilirana, poput acetaldehida i etil acetata, oštrog, vrlo karakterističnog mirisa (22).

Dobiveni destilat viljamovke pretače se u posude od posebnog materijala, poput tankova od nehrđajućeg čelika (inox) ili staklenih posuda na odležavanje 3 - 6 mjeseci. Nakon ovog odležavanja u dodiru s atmosferskim kisikom destilat viljamovke gubi svoju oštrinu i specifičan neugodan ton novog destilata. Postupno se razrjeđuje destiliranom vodom do koncentracije 40% vol. - 43% vol., s kojom će doći do konačnog formiranja. Viljamovka treba biti bez boje i bez zamućenja to jest bistra, sa specifičnim mirisom sorte kruške Viljamovka, punog harmoničnog i ugodnog okusa (22). Rakija viljamovka blijedo žute boje izuzetno je rijetka.

### 1.2.5. Proizvodnja rakije od jabuka

Jabuke se beru kada su spremne za konzumaciju – aroma dostiže puninu i optimalnu količinu šećera. Berbu uglavnom obavljaju ljudi da bi se smanjila šteta na plodu, iako se automatizirana berba sve više koristi zbog nestašice radne snage. Prilikom berbe, jabukama je nužno ukloniti peteljke da ne bi došlo do vrenja u komu i nastanka stranih mirisa koji se potom prenose na rakiju, što jednako utječe na njezinu kvalitetu. Prilikom preuzimanja sirovine kontrolira se sadržaj šećera, a zatim se jabuke klasiraju i čiste od zemlje i drugih mehaničkih nečistoća (17).

Maceriranje i prešanje se provodi da bi sam proces fermentacije trajao što kraće, ali i kako bi šećer, odnosno saharoza, koja je jedan od šećera koji se nalazi u jabuci po mogućnosti fermentirala u etilni alkohol. U većini slučajeva ovaj tehnološki postupak se izvodi na mlinovima ili valjcima, gorak okus komu daju koštice koje bi se trebale ukloniti, a samim tim i alkoholnom proizvodu, što je mana. Prilikom zakretanja valjaka, meso i koža guraju se kroz razna sita, gdje se dodatno odstranjuju koštice. Mljevene jabuke zatim se transportiraju u kontejnere gdje se odvija fermentacija. Duljina fermentacije ovisi o količinama šećera, temperaturi na kojoj se odvija i količini aktivnog kvasca koji vrši fermentaciju (7). Fermentiranje koma jabuke traje otprilike 2 - 3 tjedna, ovisno o priloženim parametrima.

Po završetku fermentacije slijedi destilacija. Tokom ovog procesa fermentirana komina se zagrijava u kotlu, a nastale pare se ukapljaju hlađenjem i sakupljaju u spremnike. Cilj je odvojiti etilni alkohol i nečistoće u povoljnom omjeru koji rakiji daje specifična svojstva. Bakreni kotlovi koji imaju dobru toplinsku provodnost su se pokazali kao najbolji za ovaj postupak (23).



**Slika 5.** Rakija od jabuka (25)



### **1.3. Hlapljiva svojstva rakija od: šljiva, krušaka i jabuka**

Berbom sirovine izvrsnih svojstava, pravilnim muljanjem, pravilnim alkoholnim vrenjem, načinom destilacije i sazrijevanjem destilata, proizvod bi u konačnici trebao biti izvanrednog kemijskog sastava specifičnih senzorskih svojstava rakije (29). Tokom alkoholnog vrenja mikroorganizmi djeluju te nastaju različiti nusprodukti koji se odvajaju destilacijom i znatno utječu na organoleptička svojstva destilata. Metoda destilacije znatno kontrolira omjer i koncentraciju sastojaka. Sve ove komponente arome mogu se svrstati u sljedeće skupine (30):

- primarne komponente arome,
- sekundarne komponente arome,
- aromatične tvari nastale tijekom destilacije,
- aromatične tvari nastale tijekom odlaganja.

U jakim alkoholnim pićima najviše se pronalazi i najzastupljeniji su spojevi iz skupine aldehida, viših alkohola, hlapivih kiselina i estera.

#### **1.3.1. Primarne komponente arome**

Primarni aromatski spojevi imaju preteču iz biljaka gdje nastaju kao produkti sekundarnog biljnog metabolizma, enzimatskim utjecajem prilikom zrenja i sazrijevanja biljnog tkiva iz prekursora arome. Primarna aroma sadrži veliki broj spojeva koji su nazočni u različitim omjerima. Pri proizvodnji voćnih rakija treba nastojati da se ti spojevi zadrže u što većim količinama (5).

Od hlapljivih spojeva vrlo su važni fenoli i terpeni koji su nositelji cvjetnog mirisa. Metanol je nusprodukt voćnih rakija koji nastaje enzimskom razgradnjom pektina, a s obzirom na to da je topljiv u vodi, ne utječe na aromu destilata (31).

### 1.3.2. Sekundarne komponente arome

Alkoholna fermentacija ima veliku ulogu u kreiranju i uspostavljanju sekundarne strukture arome. Aromatski najvažniji spojevi u jakim alkoholnim pićima su viši alkoholi i esteri (30).

Viši alkoholi su alkoholi s više od dva atoma i kvantitativno su najzastupljeniji spojevi u destiliranim alkoholnim pićima. Nastaju kao paralelni produkti alkoholnog vrenja iz aminokiselina. Imaju znatan utjecaj na aromatsku strukturu destiliranih pića. U malim koncentracijama doprinose ugodnom mirisu i okusu, dok u većim koncentracijama imaju negativan utjecaj na aromu destilata. Vrlo važni za aromu alkoholnih pića su 2-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, 2-metilpropan-1-ol, propan-1-ol i 2-feniletanol. Izobutanol (2-metilpropan-1-ol) i izoamil alkohol (3-metilbutan-1-ol) su nositelji mirisa alkohola i otapala. Miris propan-1-ola opisuje se kao sladak i prijatan, dok visok sadržaj može upućivati na propadanje destilata i nalikovati otapalu. Udio butan-1-ola usko je povezan s lošom kvalitetom sirovine i ima negativan utjecaj na okus. Hexan-1-ol u visokim koncentracijama daje travnatu aromu. 2-Feniletanol je aromatski alkohol koji nastaje iz L-fenilalanina djelovanjem kvasaca. U niskim koncentracijama pridonosi ugodnom okusu i mirisu ruže (30).

Esteri su spojevi koji nastaju reakcijom karboksilne skupine organske kiseline i fenola te hidroksilne skupine alkohola. Vrlo su važni u formiranju aromatskog profila rakije, stvarajući voćni karakter. Najvažniji esteri u rakiji su etil-acetat i etil-laktat. Etil-acetat se nalazi u prvom toku, dok je etil-laktat najčešće u zadnjem toku. U rakiji su važni etilni esteri masnih kiselina nastali reakcijom etanola i prekursora zasićenih monokarboksilnih kiselina. Većina estera posjeduje nisko vrelište i odvajaju se u ranoj fazi destilacije, stoga je važno kontrolirati u kojoj će točki biti zaustavljen prvi destilacijski tok. U vremenskom intervalu između završene fermentacije i destilacije nastaju esteri između alkohola i kiselina sintetiziranih tijekom alkoholnog vrenja (31).

Ketoni i aldehidi nastaju kao nusproizvodi alkoholnog vrenja. Acetaldehid je najzastupljeniji aldehyd u alkoholnim pićima. Njegov miris opisuju kao iritantan i neprivlačan. U niskim koncentracijama je voćne arome koja asocira na trešnje, lješnjake i prezele jabuke. Acetaldehid i drugi kratkolančani alifatski aldehidi imaju plijesniv, oštar i masan miris, pa nisu poželjni. Dugolančani aldehidi imaju ugodniju aromu i prisutni su u niskim koncentracijama (30). Najčešća kiselina je octena kiselina,

karakterističnog okusa i jakog mirisa. Povišen udio ove kiseline pokazatelj je mikrobiološke kvarljivosti, ima negativan utjecaj na aromu i doprinosi stvaranju povišenog udjela etil-acetata. Kratkolančane masne kiseline poput kaprinske, kaprilne i laurinske imaju neprijatan miris po užeglom maslacu i pokvarenom siru (31).

### **1.3.3. Aromatske tvari nastale tijekom destilacije**

Vrijeme kada će se izvršiti destilacija ima veliki učinak na sveukupni profil aromatskih spojeva u finalnom proizvodu jer odgađanjem destilacije može dovesti do viših koncentracije aldehida, estera, metanola, kiselina i drugih loših komponenti. Procesom destilacije dolazi do nastanka novih spojeva kao što su heterociklički spojevi, furfural i spojevi koji sadrže sumpor. Učestalo dolazi do reakcije alkohola i aldehida što rezultira tvarima koje pozitivno utječu na cjelokupni profil arome (32).

### **1.3.4. Aromatske tvari nastale tijekom odlaganja**

U svim proizvodnjama alkoholnih pića kao i rakija na aromu ima znatan utjecaj odležavanje proizvoda u posebnim posudama. Tijekom odležavanja alkohol iz rakije sazrijeva te reagira sa komponentama iz posude (hrastove bačve) u kojoj se nalazi te se razgrađuju neke postojeće komponente. Mnoga istraživanja ukazuju da 60% aromatičnih tvari koje se nalaze u finalnom proizvodu potječu iz hrastove bačve, tj. od drveta. Esencijalni spojevi su aromatski aldehidi, siringin i vanilin, kao i produkti esterifikacije i oksidacije (29).

## **1.4. Određivanje hlapljivih sastojaka rakije**

Plinska kromatografija (GC) predstavlja tehniku za analizu širokog spektra uzoraka, kao i alkoholnih pića (Commission Regulation (EC) No.2870/2000). S obzirom na to da se dobivaju procesom destilacije, jaka alkoholna pića ispunjavaju nužan uvjet za analiziranje ovim tehnikama, to jest plinska kromatografija može ispitivati samo spojeve koji hlape na određenim temperaturama. Prilikom analize

potrebno je osigurati minimalnu količinu uzorka budući da su komponente koje se analiziraju u tekućem stanju u alkoholnoj ili vodeno-alkoholnoj otopini. Mirisne komponente imaju tendenciju isparavanja, što ispunjava jedan od osnovnih zahtjeva plinske kromatografije. Međutim, žestoka pića su vrlo složena smjesa u vodeno-etanolnoj otopini, pa osim hlapljivih sadrže i veliki broj nehlapljivih spojeva.

GC tehnika se temelji na općem pravilu koje se primjenjuje na svaku vrstu kromatografije, a to je da se spojevi različito vežu na mobilne i nepokretne faze. Plinska kromatografija je kromatografija u kojoj je pokretna faza plin, a nepokretna faza može biti u tekućem ili krutom stanju. Prema fizikalno-kemijskim pojavama na kojima se kromatografija temelji, plinska kromatografija je adsorpcijska (plin-krutina) ili razdjelna (plinsko-tekuća) kromatografija. Ispitivani uzorak (smjesa spojeva) unosi se sa strujom inertnog plina nosača u kromatografsku kolonu ispunjenu čvrstom ili tekućom fazom. Tekuća stacionarna faza se adsorbira na inertnom čvrstom nosaču – dijatomejskoj zemlji ili se kemijski veže na unutarnju stijenu kapilarne cijevi (kapilarni stupac). Ukoliko je nepokretna faza tekućina, prolaz smjese spojeva kroz kolonu je odvojen između nepokretne tekuće faze i pokretne faze plina nositelja. Do razdvajanja smjese spojeva dolazi ako imaju različitu topljivost u tekućoj nepokretnoj fazi, pa će se elucija odvijati prema njihovoj topljivosti. Prva komponenta koja napusti kolonu najslabije se otapa u nepokretnoj fazi. Odvojene komponente na izlazu iz kolone pomiješane samo s molekulama plina nosača (pokretna faza) ulaze u detektor. Detektor može biti plamenoionizacijski, detektor toplinske vodljivosti, detektor hvatanja elektrona, fotoionizacijski, infracrveni spektrometar, maseni spektrometar itd. Signal koji dobivamo s detektora se obrađuje i bilježi u obliku kromatograma putem računala (22).

Uzorak se unosi u dio sustava koji se naziva injektor, po konstrukciji je to metalni blok čija se temperatura kontrolira. Osnovni dio plinskog kromatografa je plinsko-kromatografska kolona. Mogu biti od raznih metala ili stakla. Mogu biti pakirane ili kapilarne kolone. Puno učinkovitije su kapilarne kolone koje imaju značajno veću duljinu (30 m - 150 m) i puno manji unutarnji promjer (0,25 mm - 0,75 mm). Ovi su stupovi izrađeni od kvarca i presvučeni poliamidom s vanjske strane kako bi se osigurala njihova elastičnost.

Ovisno o kemijskoj prirodi nepokretne faze, kolone se dijele na polarne, polupolarne i nepolarne. U području analiza alkoholnih pića pretežito se koriste kolone sa polupolarnim nepokretnim fazama. Kolone za plinsku kromatografiju nalaze se u peći

čija se temperatura može kontrolirati. Povećanje temperature utječe na brzinu eluiranja i učinkovitost odvajanja komponenti iz smjese. Radna temperatura može biti nepromijenjena tijekom trajanja kromatografije (izotermni uvjeti) ili se može povećati (programirani uvjeti). Kao detektor, plamenoionizacijski detektor koristi se za ispitivanje uobičajenih parametara u jakim alkoholnim pićima, dok se spektrometar masa koristi za specifične vrste analiza (etil-karbamat, arome). Ovaj detektor pruža mogućnost izravne identifikacije komponenti neke smjese korištenjem biblioteka masenih spektara poznatih spojeva.

Plinskom kromatografijom može se ispitati sadržaj manje uobičajenih spojeva koji čine aromu alkoholnih pića (esteri i spojevi terpenskog tipa) (22). Za ovu vrstu ispitivanja uzorak se mora pripremiti prije ubrizgavanja u plinski kromatograf kako bi se povećala koncentracija ovih spojeva. Uzorak se obično ekstrahira odgovarajućim otapalom ili mješavinom otapala, kao što su petroleter, eter i metilen-klorid. Za analizu nekih hlapljivih komponenti kao što su alkoholi i kratkolančani aldehidi nije potrebna prethodna ekstrakcija (22).

Plinske kromatografija je referentna tehnika koju je usvojila Europska komisija uredbom br. 2870/2000 za određivanje 1-dietoksietana (acetal), 2-metilbutan-1-ol (aktivni amil-alkohol), 3-metilbutan-1-ol (izoamil-alkohol), metanol (metil-alkohol), etil etanoat (etil-acetat), butan-1-ol (*n*-butanol), butan-2-ol (sekundarni butanol), 2-metilpropan-1-ol (izobutil alkohol), propan-1-ol (*n*-propanol) i etanal (acetaldehid) u alkoholnim pićima (Uredba Europske Komisije (EC) br. 2870/2000).

#### **1.4.1. Određivanje srodnih hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom**

Pojam srodnih spojeva odnosi se na hlapljive tvari koje nastaju zajedno s etanolom tijekom fermentacije, destilacije i sazrijevanja alkoholnih pića. Ova metoda je prikladna za određivanje: acetala (1,1-dietoksietana), acetaldehida (etanala), metanola (metilalkohola), etil-acetata (etiletanoata), *n*-propanola (propan-1-ol), *n*-butanola (butan-1-ol), izobutilni alkohol (2-metilpropan-1-ol) i izoamilni alkohol (3-metilbutan-1-ol) u jakim alkoholnim pićima (21). Kvalifikacija komponenata provodi se metodom korekcijskih faktora uz korištenje odgovarajućeg internog standarda (npr. pentan-3-ol).

Koncentracije analita izražavaju se u gramima na 100 litara apsolutnog alkohola. Prije ove analize neophodno je odrediti jačinu alkoholnih pića. Jaka alkoholna pića koja se analiziraju ovim metodama su: viski, rakija, rum, lozovača, voćna rakija (22). Srodni spojevi u alkoholnim pićima prethodno se određuju izravnim ubrizgavanjem alkoholnog pića ili razrijeđenog uzorka u sustav plinske kromatografije (GC). Prije ubrizgavanja u alkoholno piće treba ubaciti prikladni interni standard. Povezani spojevi se odvajaju temperaturnim programom na prikladnoj kromatografskoj koloni i detektiraju pomoću plameno-ionizacijskog detektora. Koncentracija svakog srodnog spoja određena je u odnosu na interni standard pomoću faktora korekcije dobivenih tijekom kalibracije pod istim kromatografskim uvjetima koji se primjenjuju u analizi alkoholnih pića (17).

Osim ako nije drugačije navedeno, koriste se samo standardi s čistoćom većom od 97%, kupljeni od ovlaštenog dobavljača, bez drugih srodnih spojeva u ispitnom razrjeđenju (ovo se potvrđuje ubrizgavanjem pojedinačnih standarda srodnih spojeva pri istim kromatografskim uvjetima) i voda čija je kvaliteta najmanje 3 prema standardu ISO 3696. Acetaldehid i acetal se moraju skladištiti na tamnim mjestima i gdje su temperature niže od 5 °C, a ostali standardi se mogu držati na sobnim temperaturama. Spojevi koji se koriste kao standardi za određivanje hlapivih komponenti u destilatima su: metanol, apsolutni alkohol, 2-metilpropan-1-ol, propan-1-ol, 2-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, etil acetat, butan-1-ol, butan-2-ol, acetal, acetaldehid. Također se koriste pentan-3-ol, pentan-1-ol, 4-metilpentan-1-ol i metil-nonanoat (22).

#### **1.4.2. GC-MS**

Kombinacija GC-MS je jedna od metoda za identifikaciju sastojaka složenih organskih spojeva. Visoka osjetljivost masenog spektrometra (potrebna količina uzorka je  $\approx 10 \mu\text{g}$  -  $10 \mu\text{g}$ ), kao i mogućnost brzog snimanja spektra masa (u manje od 1 s), omogućuju spajanje GC kolone na spektrometar masa i izravno snimanje masenih spektara svih eluiranih spojeva. Analizom dobivenih spektara, i retencijskih podataka identificiraju se spojevi ispitivane smjese. Stoga se ovom kombinacijom uloga plinske kromatografije uglavnom svodi na odvajanje, a uloga spektrometrije mase na identifikaciju komponenti smjese. Dugo je najveći problem pri spajanju ova dva

instrumenta bila velika razlika tlakova. Dok postoji visoki vakuum u spektrometru masa, tlak na izlazu iz GC stupca je malo iznad atmosferskog. Kako bi se kompenzirala ta razlika i istovremeno povećala koncentracija spojeva koji dopijevaju u ionski izvor masenog spektrometra, napunjene GC kolone spojene su na ionski izvor preko tzv. separatora. Bez obzira na konstrukciju, zadaća separatora je ciljano uklanjanje malih molekula plina nositelja (najčešće helija) iz eluata i propuštanje mnogo većih organskih molekula u izvor iona (33).

Za razliku od klasičnih GC-MS sustava, najnovija generacija instrumenata nužno je povezana s računalom, što uvelike proširuje mogućnosti metode. Zadaća računala je vrlo složena i obavlja sljedeće operacije: kontinuirana kontrola rada uređaja, kontinuirano automatsko snimanje masenih spektara tijekom kromatografije (cikličko snimanje) - prilikom završetka snimanje jednog spektra, počinje snimanje drugog, pohrana, obrada i prikupljanje svih GC-MS podataka, naknadna obrada kromatograma i masenih spektara; određivanje bruto formula iona na temelju precizno izmjerenih masa; identifikaciju spojeva usporedbom njihovih masenih spektara sa spektrima poznatih spojeva iz računalne biblioteke (17).

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **2.1. Aparatura i kemikalije**

Za eksperimentalni dio ovog rada korištena je navedena aparatura:

- Uređaj za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi, Supelco Co. (SAD)
- Svijetlo plavo vlakno s ovojnicom polidimetilsiloksan/divinilbenzen (PDMS/DVB) dužine 5 cm, Supelco Co. (SAD)
- Sivo vlakno s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/Carboxen/PDMS) dužine 5 cm, Supelco Co. (SAD)
- Vodena kupelj i magnetna miješalica, Heidolph EKT 3001 (Njemačka)
- Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS): plinski kromatograf (GC 8990A), i spektrometar masa (MSD 5977E), Agilent Technologies (SAD)
- Kolona HP-5MS, Agilent Technologies (SAD)

Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu:

- NaCl(s), Kemika (Hrvatska)

### **2.2. Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)**

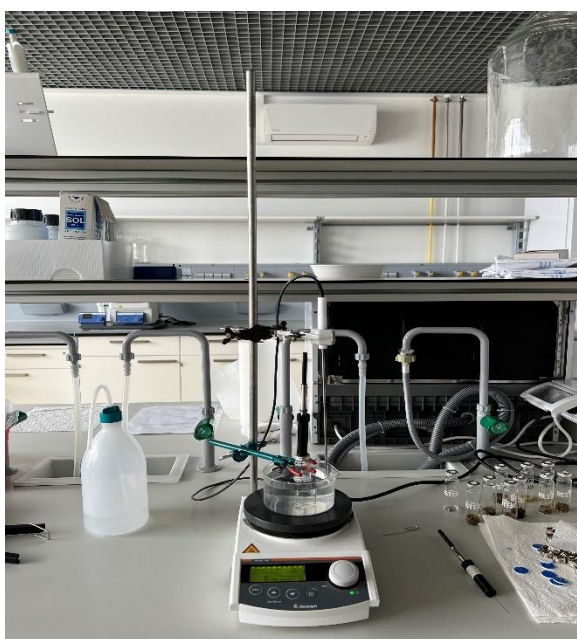
HS-SPME metodom provedena je mikroekstrakcija hlapljivih organskih spojeva korištenjem sivog vlakna s ovojnicom (50/30  $\mu\text{m}$ , DVB/Carboxen/PDMS) i svijetlo plavog vlakna s ovojnicom (65  $\mu\text{m}$ , PDMS/DVB). Prije upotrebe vlakna je nužno kondicionirati zagrijavanjem u injektoru GC-MS uređaja. Plavo vlakno se aktivira zagrijavanjem na 250 °C u trajanju od 30 minuta, a sivo vlakno 60 minuta na 270 °C.





**Slika 6.** Vlakna s ovojnicama 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB (svijetlo plavo vlakno) i 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS (sivo vlakno)

Volumen od 5 mL uzorka rakije se prelije u staklenu bočicu od 20 mL te se doda žličica NaCl-a nakon toga hermetički zatvara politetrafluoretilen/silikon brtvom. Potom se miješa u magnetnoj miješalici te zagrijava u vodenoj kupelji na temperaturi od 60 °C u trajanju od 15 minuta. Nakon 15 minuta kondicioniranja SPME igla se uranja u bočicu te izvlači vlakno pomoću kojeg se vrši ekstrakcija u trajanju od 40 minuta uz kontinuirano miješanje. Nakon uzorkovanja, vlakno se uvlači u iglu vadi iz bočice te postavlja u GC-MS injektor gdje se odvija toplinska desorpcija ekstrahiranih spojeva u trajanju od 7 minuta na 250 °C.



**Slika 7.** Aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na čvrstoj fazi (HS-SPME)

### 2.3. GC-MS analiza hlapljivih organskih spojeva

Koristeći vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa izvršili smo mjerenja ekstrahiranih hlapljivih organskih spojeva.

Tehnički uvjeti rada plinskog kromatografa (GC 8990A) za HP-5MS kolonu:

- temperaturni i vremenski intervali kolone: 2 minute izotermno na 70 °C, potom eksponencijalni porast temperature od 3 °C po minuti do 200 °C ,
- vrijeme odgode otapala (engl. *solvent delay time*) : 1,8 minuta
- temperatura injektora: 250 °C,
- omjer razdvajanja 1 : 50,
- plin nositelj: helij protoka 1mL/min
- Uvjeti rada masenog spektrometra:
- Energija ionizacije: 70 eV,
- Temperatura ionskog izvora: 280 °C,
- Raspon snimanja m/z: 30 - 350.

Analizom izmjerenih uzoraka rakije identificirani su spojevi čiji spektar približno slični spektru neodređene komponente navedenog pika iz kromatograma ukupne ionske struje. Određeno je i retencijsko vrijeme pojedinačnog kemijskog spoja te relativni udjeli pojedinačnih komponenti izražen u postotcima.



**Slika 8.** Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)

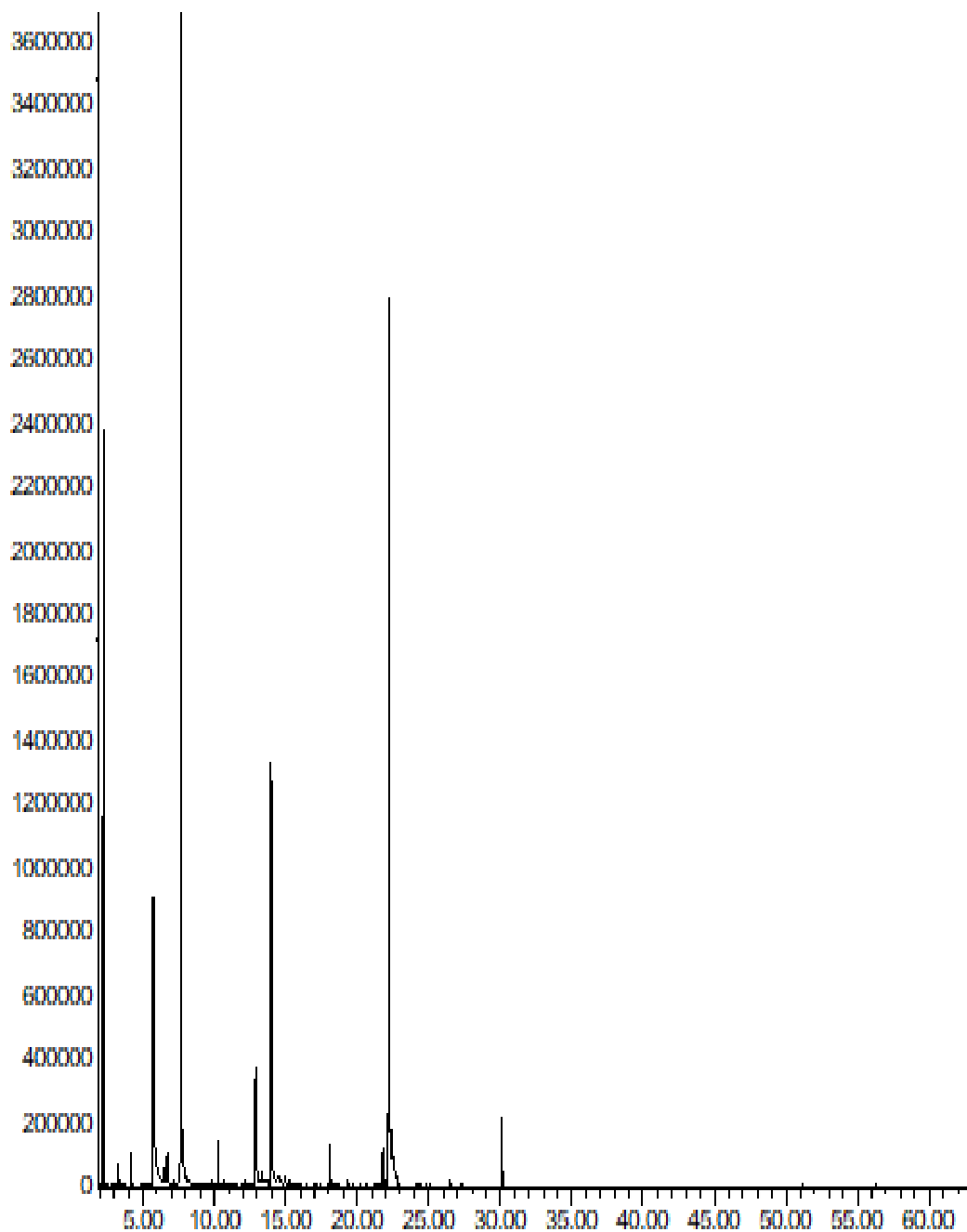
### 3. REZULTATI

Rezultati GC-MS analize uzoraka rakije prikazani su u tablicama i u obliku kromatograma. U tablicama su navedeni identificirani spojevi, njihov udio te retencijski indeks na HP-5MS koloni (RI).

Tablica 2. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva uzorka rakije od šljiva izoliranih pomoću svijetlo plavog vlakna (SP)

| Red. broj                    | RI   | Spoj                  | Udio (%)      |
|------------------------------|------|-----------------------|---------------|
| 1.                           | <900 | dietil-acetat         | 6,59          |
| 2.                           | <900 | 3-metilbutan-1-ol     | 15,75         |
| 3.                           | <900 | 2-furankarboksaldehid | 0,31          |
| 4.                           | <900 | 3-metilbutil-acetat   | 0,15          |
| 5.                           | 966  | benzaldehyd           | 7,07          |
| 6.                           | 994  | $\beta$ -mircen       | 0,21          |
| 7.                           | 996  | etil-heksanoat        | 0,59          |
| 8.                           | 1034 | limonen               | 21,24         |
| 9.                           | 1099 | nonanal               | 1,77          |
| 10.                          | 1175 | etil-benzoat          | 3,39          |
| 11.                          | 1198 | etil-oktanoat         | 10,97         |
| 12.                          | 1370 | undekanal             | 1,07          |
| 13.                          | 1326 | metil-dekanat         | 0,17          |
| 14.                          | 1397 | etil-dekanoat         | 26,07         |
| 15.                          | 1593 | etil-dodekanoat       | 1,95          |
| <i>Ukupno identificirano</i> |      |                       | <b>97,30%</b> |

Abundance



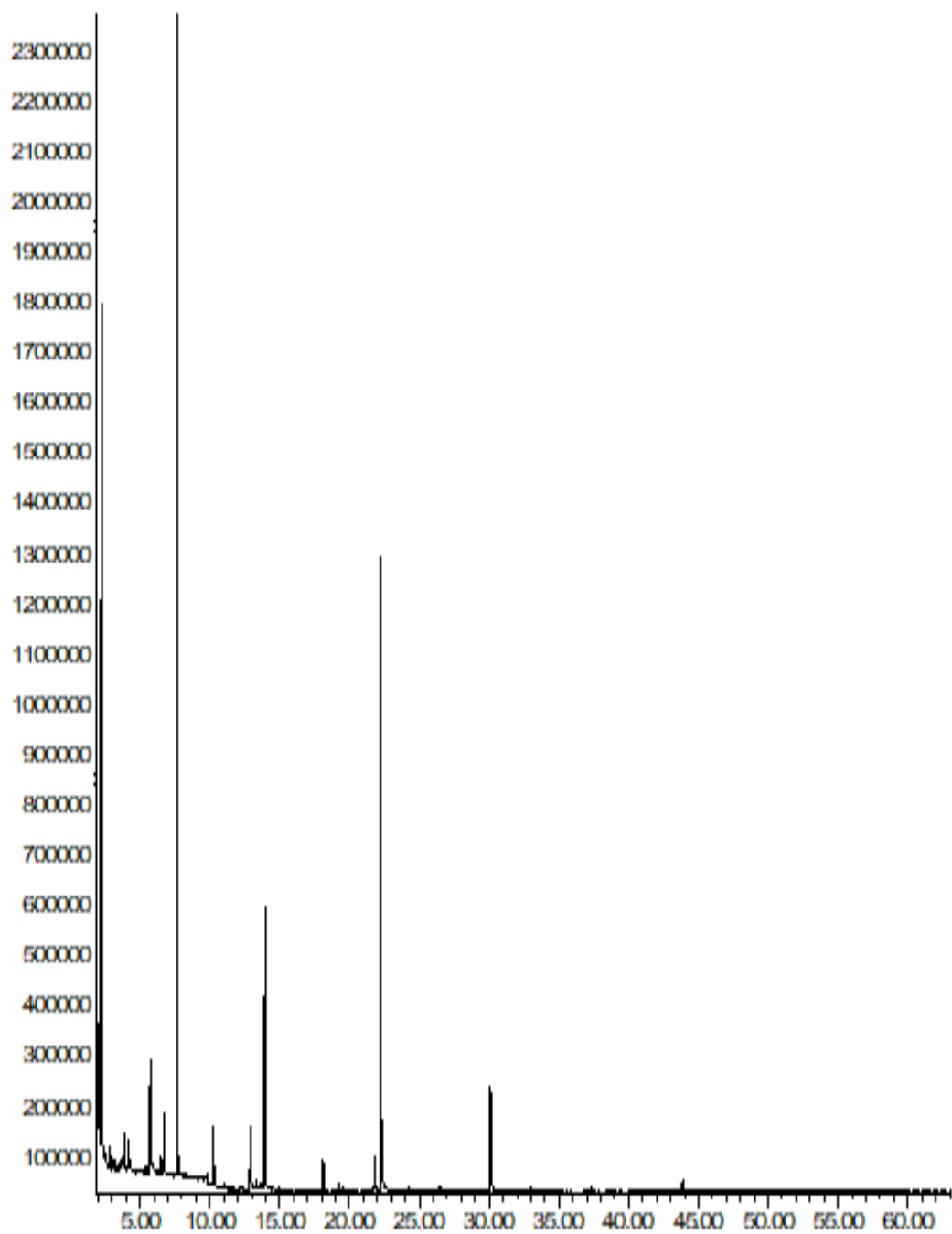
Time->

**Slika 9.** Kromatogram ukupne ionske struje hlapljivih spojeva uzorka rakije od šljiva izoliranog HS-SPME metodom s PDMS/DVB ovojnicom (svijetlo plavo vlakno).

**Tablica 3.** Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva uzorka rakije od šljiva izoliranih pomoću sivog vlakna (S)

| Red. broj                    | RI   | Spoj                | Udio (%)      |
|------------------------------|------|---------------------|---------------|
| 1.                           | <900 | dietil-acetat       | 6,13          |
| 2.                           | <900 | 3-metilbutan-1-ol   | 15,95         |
| 3.                           | <900 | 3-metilbutil-acetat | 0,50          |
| 4.                           | 966  | benzaldehyd         | 3,14          |
| 5.                           | 994  | $\beta$ -mircen     | 0,38          |
| 6.                           | 996  | etil-heksanoat      | 1,45          |
| 7.                           | 1034 | limonen             | 29,05         |
| 8.                           | 1099 | nonanal             | 1,61          |
| 9.                           | 1175 | etil-benzoat        | 2,21          |
| 10.                          | 1198 | etil-oktanoat       | 8,46          |
| 11.                          | 1370 | undekanal           | 1,05          |
| 12.                          | 1397 | etil-dekanoat       | 21,56         |
| 13.                          | 1593 | etil-dodekanoat     | 4,28          |
| <i>Ukupno identificirano</i> |      |                     | <b>95,77%</b> |

Abundance

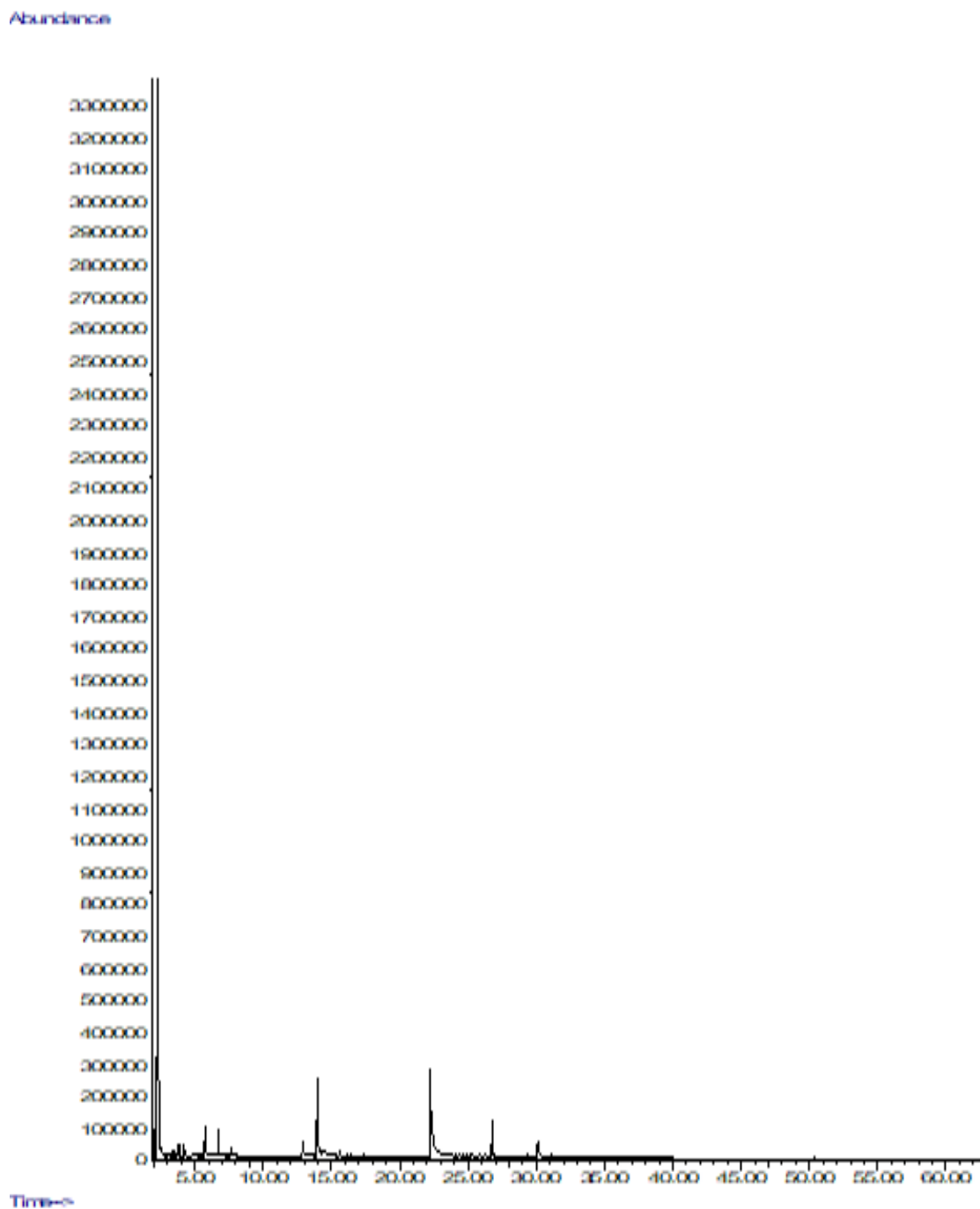


Time→

**Slika 10.** Kromatogram ukupne ionske struje hlapljivih spojeva uzorka rakije od šljiva izoliranog HS-SPME metodom s DVB/Carboxen/PDMS ovojnicom (sivo vlakno).

**Tablica 4.** Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva uzorka rakije od jabuka izoliranog pomoću svijetlo plavog vlakna (SP)

| Red. broj                    | RI   | Spoj                               | Udio (%)      |
|------------------------------|------|------------------------------------|---------------|
| 1.                           | <900 | 3-metilbutan-1-ol                  | 70,01         |
| 2.                           | <900 | 3-metilbutil-acetat                | 0,75          |
| 3.                           | 966  | benzaldehyd                        | 2,19          |
| 4.                           | 996  | etil-heksanoat                     | 1,64          |
| 5.                           | 1175 | etil-benzoat                       | 1,46          |
| 6.                           | 1198 | etil-oktanoat                      | 6,97          |
| 7.                           | 1397 | etil-dekanoat                      | 11,09         |
| 8.                           | 1514 | ( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -farnezen | 2,59          |
| 9.                           | 1593 | etil-dodekanoat                    | 1,37          |
| <i>Ukupno identificirano</i> |      |                                    | <b>96,07%</b> |



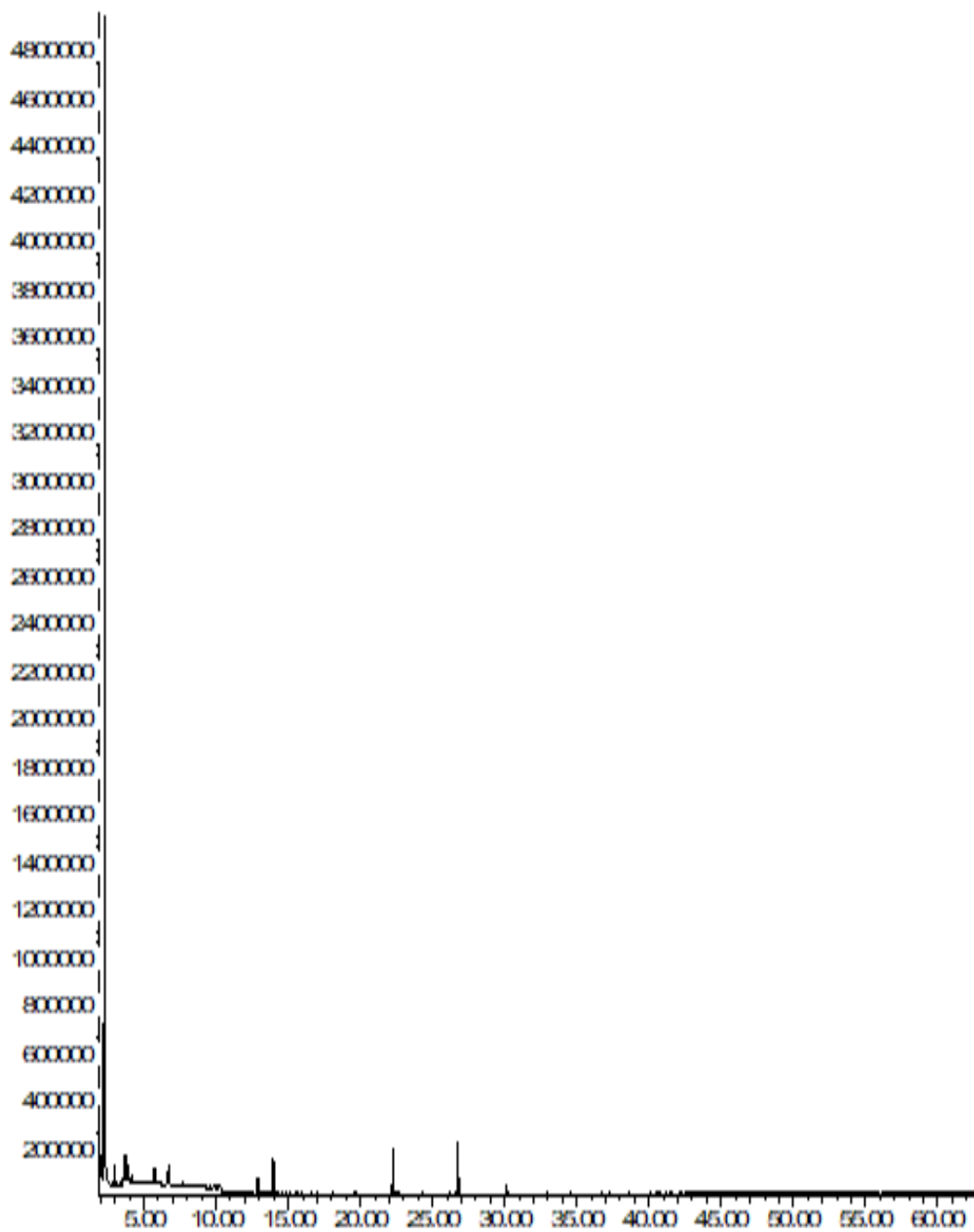
**Slika 11.** Kromatogram ukupne ionske struje hlapljivih spojeva uzorka rakije od jabuka izoliranog HS-SPME metodom s PDMS/DVB ovojnicom (svijetlo plavo vlakno)



**Tablica 5.** Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva uzorka rakije od jabuka izoliranog pomoću sivog vlakna (S)

| Red. broj                    | RI   | Spoj                               | Udio (%)      |
|------------------------------|------|------------------------------------|---------------|
| 1.                           | <900 | 3-metilbutan-1-ol                  | 52,93         |
| 2.                           | <900 | 2-metilbutan-1-ol                  | 24,91         |
| 3.                           | <900 | heksanol                           | 2,10          |
| 4.                           | <900 | 3-metilbutil-acetat                | 0,57          |
| 5.                           | 966  | benzaldehyd                        | 1,25          |
| 6.                           | 996  | etil-heksanoat                     | 1,36          |
| 7.                           | 1175 | etil-benzoat                       | 1,60          |
| 8.                           | 1198 | etil-oktanoat                      | 3,61          |
| 9.                           | 1397 | etil-dekanoat                      | 4,27          |
| 10.                          | 1514 | ( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -farnezen | 5,14          |
| 11.                          | 1593 | etil-dodekanoat                    | 0,75          |
| <i>Ukupno identificirano</i> |      |                                    | <b>98,49%</b> |

Abundance

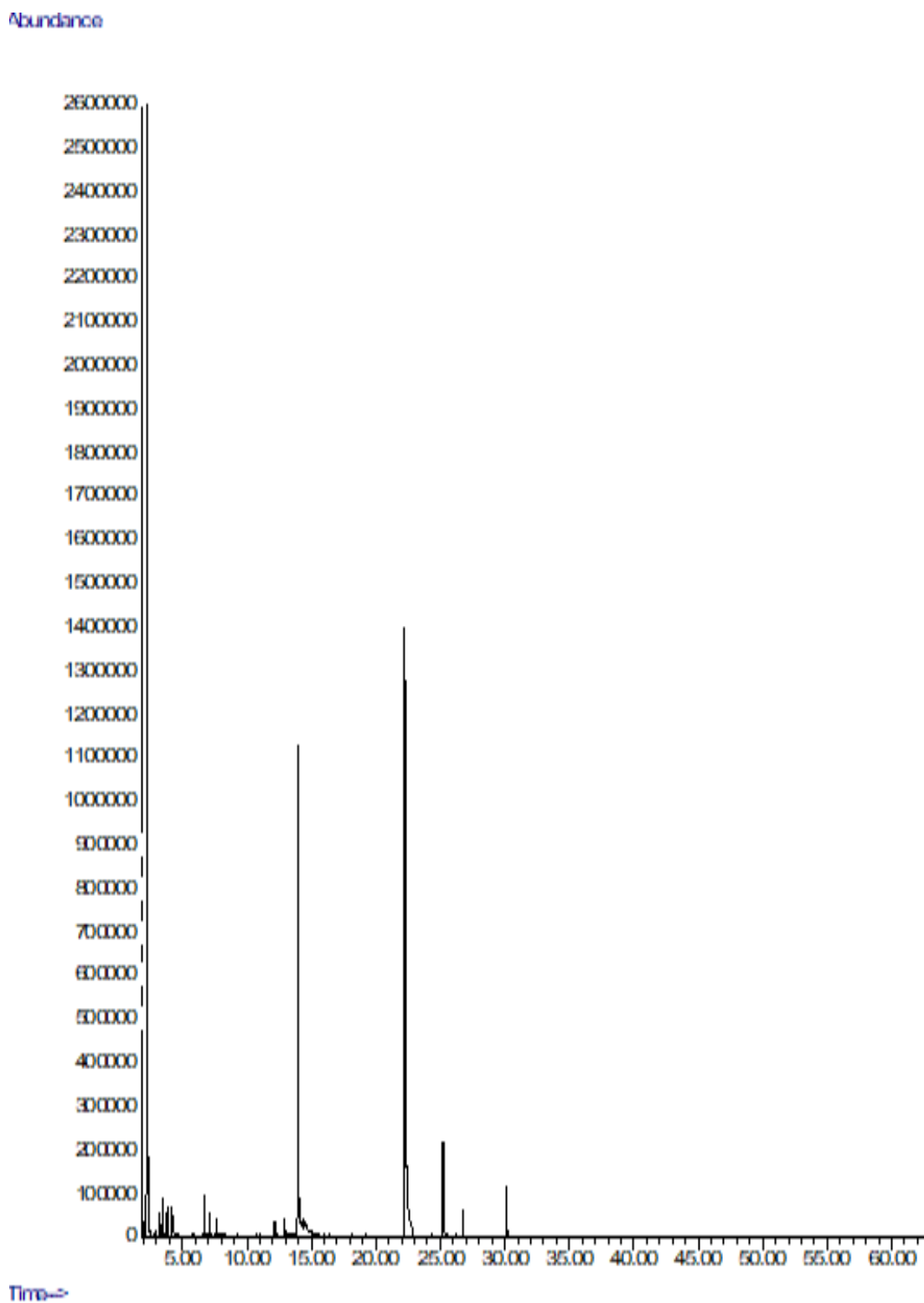


Time-->

**Slika 12.** Kromatogram ukupne ionske struje hlapljivih spojeva uzorka rakije od jabuka izoliranog HS-SPME metodom s DVB/Carboxen/PDMS ovojnicom (sivo vlakno).

**Tablica 6 .** Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva uzorka rakije od krušaka izoliranog pomoću svijetlo plavog vlakna (SP)

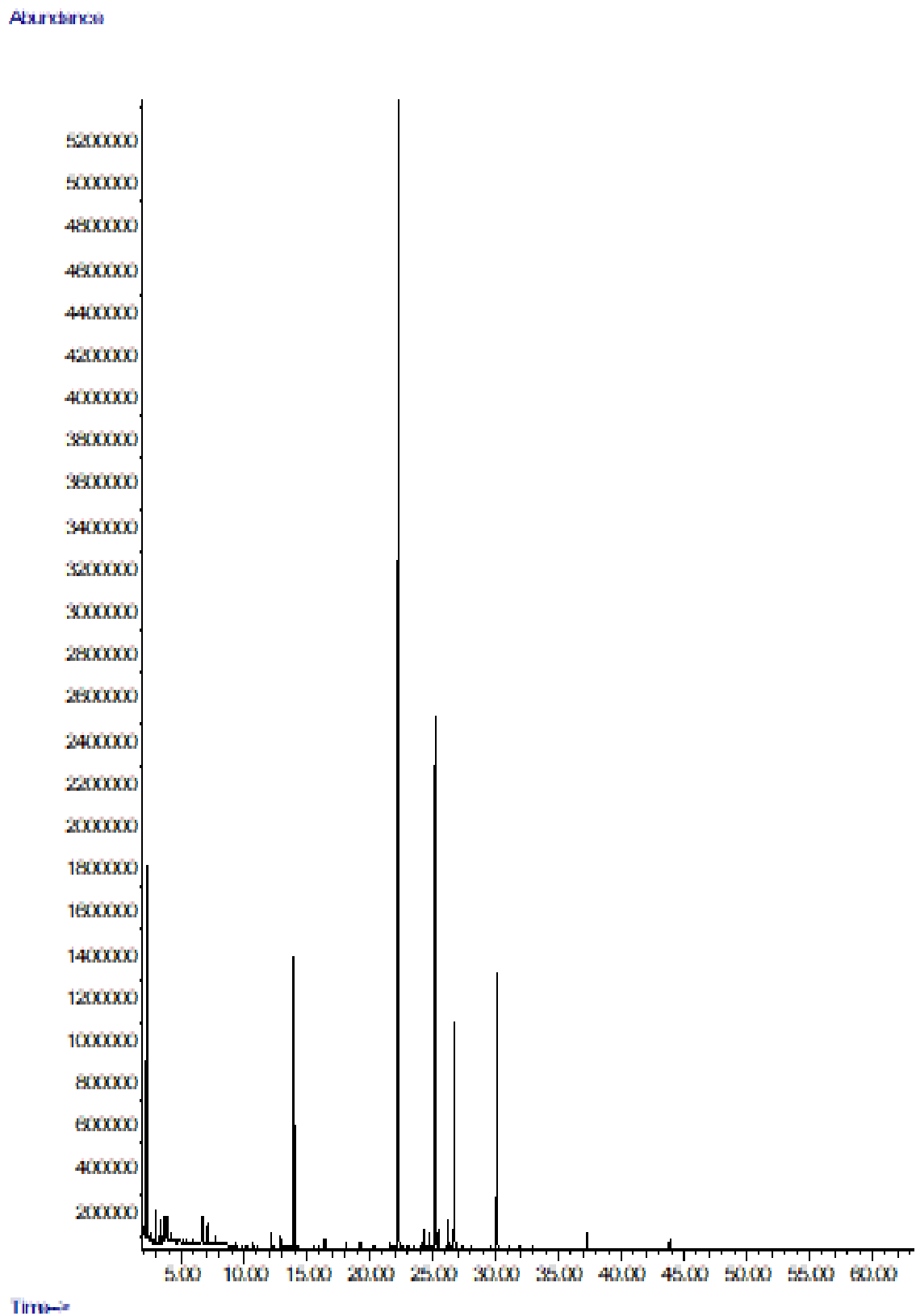
| Red. broj                    | RI   | Spoj                               | Udio (%)      |
|------------------------------|------|------------------------------------|---------------|
| 1.                           | <900 | dietil-acetat                      | 5,53          |
| 2.                           | <900 | 3-metilbutan-1-ol                  | 32,54         |
| 3.                           | <900 | 2-furankarboksaldehid              | 0,81          |
| 4.                           | <900 | etil-2-metilbutanoat               | 0,80          |
| 5.                           | <900 | heksanol                           | 0,55          |
| 6.                           | 996  | etil-heksanoat                     | 1,14          |
| 7.                           | 1034 | limonen                            | 0,45          |
| 8.                           | 1175 | etil-benzoat                       | 0,74          |
| 9.                           | 1198 | etil-oktanoat                      | 18,84         |
| 10.                          | 1397 | etil-dekanoat                      | 28,90         |
| 11.                          | 1480 | etil-deka-2,4-dienoat              | 3,48          |
| 12.                          | 1514 | ( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -farnezen | 1,05          |
| 13.                          | 1593 | etil-dodekanoat                    | 2,47          |
| <i>Ukupno identificirano</i> |      |                                    | <b>97,30%</b> |



**Slika 13.** Kromatogram ukupne ionske struje hlapljivih spojeva uzorka rakije od krušaka izoliranog HS-SPME metodom s PDMS/DVB ovojnicom (svijetlo plavo vlakno)

**Tablica 7 .** Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva uzorka rakije od krušaka izoliranog pomoću sivog vlakna (S)

| Red. broj                    | RI   | Spoj                               | Udio (%)      |
|------------------------------|------|------------------------------------|---------------|
| 1.                           | <900 | dietil-acetat                      | 1,79          |
| 2.                           | <900 | 3-metilbutan-1-ol                  | 6,50          |
| 3.                           | <900 | etil-butanoat                      | 0,31          |
| 4.                           | <900 | heksanol                           | 0,51          |
| 5.                           | <900 | 3-metilbutil-acetat                | 0,34          |
| 6.                           | 996  | etil-heksanoat                     | 0,64          |
| 7.                           | 1016 | heksil-acetat                      | 0,48          |
| 8.                           | 1034 | limonen                            | 0,16          |
| 9.                           | 1175 | etil-benzoat                       | 0,43          |
| 10.                          | 1198 | etil-oktanoat                      | 8,84          |
| 11.                          | 1270 | 2-feniletil-acetat                 | 0,38          |
| 12.                          | 1370 | undekanal                          | 0,21          |
| 13.                          | 1326 | metil-dekanoat                     | 0,28          |
| 14.                          | 1397 | etil-dekanoat                      | 38,58         |
| 15.                          | 1480 | etil-deka-2,4-dienoat              | 17,25         |
| 16.                          | 1514 | ( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -farnezen | 8,16          |
| 17.                          | 1593 | etil-dodekanoat                    | 8,85          |
| 18.                          | 1793 | etil-tetradekanoat                 | 0,50          |
| 19.                          | 1992 | etil-heksadekanoat                 | 0,40          |
| <i>Ukupno identificirano</i> |      |                                    | <b>94,61%</b> |



**Slika 14.** Kromatogram ukupne ionske struje hlapljivih spojeva uzorka rakije od krušaka izoliranog HS-SPME metodom s DVB/Carboxen/PDMS ovojnicom (sivo vlakno).

## 4. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je izolirati hlapljive spojeve tri uzorka voćne rakije (šljive, jabuke, kruške) mikroekstrakcijom vršnih para na čvrstoj fazi koristeći dva vlakna različite polarnosti: svijetlo plavo (PDMS/DVB) i sivo (DVB/CAR/PDMS). Za identifikaciju spojeva je korišten vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa na nepolarnoj HP-5MS koloni, a rezultati su prikazani u obliku tablica i kromatograma.

GC-MS analizom uzoraka identificirano je ukupno 25 hlapljivih spojeva: 14 estera, 4 aldehida, 4 viša alkohola, 2 monoterpena, 1 seskviterpen. Svijetlo plavim vlaknom je identificirano 17 spojeva, a sivim 20 spojeva, dok je 7 spojeva identificirano u svim uzorcima u različitim udjelima: 3-metilbutan-1-ol, 3-metilbutil-acetat, etil-heksanoat, etil-benzoat, etil-oktanoat, etil-dekanoat, etil-dodekanoat.

U uzorku rakije od šljive identificirano je 15 hlapljivih spojeva, a  $\beta$ -mircen i nonanal su pronađeni samo u tom uzorku. Visoki udio limonena ukazuje na postojanost arome citrusa (41).  $\beta$ -mircen je monoterpen kojima ima zemljanu aromu sa naznakom voća. Najzastupljeniji spoj poslije limonena je etil-dekanoat, ester etanola i kaprinske kiseline koji ima voćnu aromu grožđa (36). Identificirano je također još 5 estera: etil-heksanoat, etil-benzoat, etil-oktanoat, etil-dodekanoat, metil-dekanoat. Etil-heksanoat je nositelj voćnih aroma po jabuci i banani, etil-dodekanoat asocira na voćne i cvjetne arome (37). Etil-oktanoat daje voćne mirise poput marelice i ananasa (35). Etil-benzoat ima ugodan miris po slatkastom voću poput višnje i grožđa (42). Uočen je i viši alkohol 3-metilbutan-1-ol koji spada u izoamilne alkohole te ima oporu aromu i aromu bilja (36). Dietil-acetat nastaje esterifikacijom etanola i octene kiseline. Zbog karakterističnog mirisa koji podsjeća na ljepilo, veliki udio dietil-acetata smatra se manom (37). Također su identificirana 4 aldehida: benzaldehid, nonanal, undekanal, 2-furankarboksialdehid. Benzaldehid je najvažniji aromatski aldehid prisutan u košticama šljive asocira na miris badema (43). Nonanal karakterizira miris ruža i naranče (44). Undekanal daje aromu citrusa (45), 2-furankarboksialdehid se nalazi u znatno malim količinama ima aromu badema (46).

U uzorku rakije od jabuke identificirano je 11 hlapljivih spojeva, najviše su zastupljeni 3-metilbutan-1-ol, etil-2-metilbutanoat, etil-dekanoat. Od estera sadrži: etil-heksanoat, etil-benzoat, etil-oktanoat, etil-dekanoat, etil-dodekanoat. Viši alkoholi koji

su identificirani su 3-metilbutan-1-ol, etil-2-metilbutanoat i heksanol. Heksanol većinom ima negativan utjecaj na na aromu i kvalitetu alkoholnih pića. U visokim koncentracijama daje travnat i ljut okus kod alkoholnih pića (38;39). Uzorak sadrži samo jedan aldehyd to jest benzaldehid, te farnezen seskviterpen koji se nalazi u omotaču jabuka, ali i drugog voća, a odgovoran je za karakterističan miris zelene jabuke (47).

U uzorku rakije od kruške identificiran je 21 hlapljivi spoj i svi su većinom identificirani u prethodno analiziranim uzorcima izuzev etil-butanoata, etil-tetradekanoata, etil-heksadekanoat, 2-feniletal-acetata, heksil-acetata i etil-deka-2,4-dienoata. Etil-butanoat podsjeća na miris ananasa i naranče (48). 2-Feniletal-acetat i heksil-acetat su acetali i oni imaju ulogu reduciranja oštrih mirisa alkohola i aldehida (40). Etil-deka-2,4-dienoat ima ulogu sredstva za poboljšanje okusa, mirisa (49). U najvećim koncentracijama su zastupljeni etil-dekanoat, 3-metilbutan-1-ol, etil-deka-2,4-dienoat.



## 5. ZAKLJUČAK

Uzimajući u obzir dobivene rezultate i raspravu ovog rada mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- HS-SPME metodom ekstrakcije mogu se izolirati hlapljivi spojevi iz uzoraka voćne rakije.
- GC-MS analizom tri uzorka rakije identificirano je 25 hlapljivih spojeva.
- Upotrebom sivog vlakna identificirano je više hlapljivih spojeva nego svijetlo plavim.
- 17 spojeva je izolirano pomoću oba korištena vlakna. Svijetlo plavim vlaknom nisu izolirani etil-tetradekanoat, etil-heksadekanoat, 2-feniletal-acetat, heksil-acetat, etil-butanoat, 2-metilbutan-1-ol, a sivim etil-2-metilbutanoat, 2-furankarboksaldehid, metil-dekanoat.
- Najvažniji hlapljivi aromatski spojevi u rakijama pripadaju skupini viših alkohola i estera.
- Kod sve 3 rakije identificirano je da su najzastupljeniji spojevi: 3-metilbutan-1-ol, etil-dekanoat i etil-oktanoat.
- Iz rezultata je vidljivo da su esteri najzastupljeniji hlapljivi spojevi u sva tri uzorka.
- Razlike u aromatskim profilima uzoraka mogu se objasniti različitim recepturama i proizvodnim procesima.

## 6. LITERATURA

1. Stamenković S, Mitrović J i Pešić M. Alkoholna fermentacija. Leskovac: Tehnološki fakultet u Leskovcu; 2019. Dostupno na: <https://www.scribd.com/document/126107684/alkoholna-fermentacija> (Pristupljeno 6.9.2022.)
2. Savić D. Industrijska mikrobiologija. Leskovac: Tehnološki fakultet u Leskovcu, 2007.
3. Coldea TE, Socaciu C, Moldovan Z, Mudura E. Minor Volatile Compounds in Traditional Homemade Fruit Brandies from Transylvania-Romania, as Determined by GC-MS Analysis. Not Bot Horti Agrobo. 2014; 42(2):530-7. Dostupno na: <https://doi.org/10.15835/nbha4229607> (Pristupljeno: 2.9.2022.)
4. Milanov G, Beleski K, Cvetković J, Nedelkovski D. Uticaj sorte grožđa i tehnoloških postupaka na kvalitet grožđanih napitaka. Banjaluka: Agro-knowledge Journal. 2014; 15(4):425-438.
5. Banović N. Kvaliteta rakije loze proizvedene pri različitim uvjetima fermentacije od sorte grožđa Izabela (Diplomski rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2016. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:301309> (Pristupljeno 2.9.2022.)
6. Mujić I. Tehnologija proizvodnje jakih alkoholnih pića, Veleučilišni udžbenik. Rijeka: Veleučilište u Rijeci. 2010.
7. Grba S, Stehlik-Tomas V, Stanzer D, Mrvčić J, Marić V, et al. Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji. Zagreb: Plejada, 2010.
8. Cvetković T. Fizikalne, kemijske i senzorske karakteristike voćnih rakija s područja Like (Završni rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2020. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:481631> (Pristupljeno 5.9.2022.)
9. Grba, S i Stehlik-Tomas, V. Proizvodnja jakih alkoholnih pića. U: Ranić I, urednik. Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji. Zagreb: Plejada, 2010. str. 229-264.

10. Blesić M, Mijatović D, Radić G i Blesić S. Proizvodnja rakija od voća i grožđa. U: Praktično vinogradarstvo i vinarstvo. Sarajevo; 2013.
11. URL: <https://www.agroklub.ba/vocarstvo/kvalitetna-rakija-od-sljiva-muljanje-temperatura-destilacija/63877/> (Pristupljeno 8.9.2022.)
12. Spaho N. Distillation techniques in the fruit spirits production. U: Mendes M, urednik. Distillation innovative applications and modeling. London UK: IntechOpen; 2017. str . 133-134. Dostupno na: <https://doi.org/10.5772/66774> (Pristupljeno 5.9.2022.)
13. URL: <https://www.narodnilijek.com/web/pecenje-rakije-destilacija/> (Pristupljeno 4.10.2022.)
14. Cesar P. Fizikalno – kemijske karakteristike voćnih rakija (Završni rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2020. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:922360> (Pristupljeno 5.09.2022.)
15. Mišić P, et al. Voćarstvo. Beograd: Zajednica za voće i povrće Agroekonomik Beograd, 1994.
16. Mišić P. Šljiva. Beograd: Nolit, 1996.
17. Urošević I. Uticaj sojeva selekcionisanog kvasca i hraniva u fermentaciji na hemijski sastav i senzorne karakteristike voćnih rakija (Doktorska disertacija). Beograd: Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, 2015.
18. URL: <https://gospodarski.hr/rubrike/agroekonomika/proizvodnja-rakije-od-sljive-tradicija-i-zarada/> (Pristupljeno 8.9.2022.)
19. Cipurić M. Dinamika i razdoblje cvatnje sorata šljive (Diplomski rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet; 2020. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:315360> (pristupljeno 3.9.2022.)
20. Lukin P. Fizikalno-kemijska karakterizacija destilata jabuke (Završni rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2018. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:025163> (pristupljeno 5.9.2022.)
21. Banić M. Rakije,whisky i liker. Zagreb: Gospodarski list, 2006.

22. Nikićević N, i Tešević V. Jaka alkoholna pića - analitika i praksa. Zemun: Poljoprivredni fakultet, 2009.
23. Nikićević N. Mogućnosti smanjivanja sadržaja metanola u rakiji šljivovici. (Diplomski rad) Zemun: Poljoprivredni fakultet, 1992.
24. URL: <https://www.vrtlarica.hr/kruskovaca-rakija-od-kruske/> (Pristupljeno 8.9.2022.)
25. URL: <https://sadnicejabuke.rs/2018/02/23/rakija-od-jabuke-calvados/> (Pristupljeno 8.9.2022.)
26. Paunović R, i Ljekočević M. Uticaj vrste i sorte koštičavog voća na sadržaj cijanovodonične kiseline i benzaldehida. Zemun: Zbornik radova Poljoprivrednog fakulteta u Zemunu, 1991. str. 131-141.
27. Radovanović R, i Popov-Raljić J. Senzorne analize prehrambenih proizvoda. Zemun: Poljoprivredni fakultet, Novi Sad: Tehnološki fakultet, 2001.
28. Puškaš V. Priručnik za proizvodnju voćnih rakija. Sremski Karlovci: Kairos, 2011.
29. Siroglavić D. Profil hlapljivih spojeva likera od limuna, mirte i naranče (Diplomski rad). Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet; 2021. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:824550> (Pristupljeno 6.9.2022.)
30. Pavlović Ž. Usporedna ispitivanja hlapljivih spojeva rakije travarice (Diplomski rad). Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet; 2020 Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:465603> (Pristupljeno 7.9.2022.)
31. Jurić D. Primjena plinske kromatografije za određivanje sastava i udjela hlapivih komponenti različitih vrsta rakija s područja Hercegovine (Diplomski rad). Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek; 2018. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:220725> (Pristupljeno 28.8.2022.)
32. Prce M. Utjecaj sistema za destilaciju na kakvoću destilata od jabuke (Diplomski rad). Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek; 2012. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:496744> (Pristupljeno 3.9.2022.)

33. Milosavljević S. Strukturne instrumentalne metode. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, 1997.
34. Skendrović H. Izrada baždarnih krivulja za analizu spojeva fermentacijske arome u vinu (Završni rad). Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2020. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:792106> (Pristupljeno: 6.9.2022.)
35. Tuntar V. Karakterizacija likera teranino na osnovi fizikalno-kemijskih parametara i senzornih svojstava (Specijalistički završni rad). Rijeka: Veleučilište u Rijeci; 2016. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:125:319054> (Pristupljeno: 7.9.2022.)
36. Devčić B. Alkoholna fermentacija rogača i profil arome rakije od rogača (Diplomski rad). Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2019. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:880156> (Pristupljeno: 8.9.2022.)
37. Lukić I, Miličević B, Banović M, Tomas S, Radeka S, Peršurić Đ. Aroma Compounds in Marc Distillates. *Food Technol. Biotechnol.* 2011;49 (2):214–227. Dostupno na: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf100214k> (Pristupljeno 10.9.2022.)
38. Oliveira JM, Faria M, Sá F, Barros F, Araújo IM. C6-alcohols as varietal markers for assessment of wine origin. *Analytica Chimica Acta.* 2006;563:300–309. Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267005020635> (Pristupljeno 10.9.2022.)
39. Perić F. Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata „Kraljevina“ i „Ranfol“ (Diplomski rad). Zagreb: Agronomski fakultet; 2018. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:087444> (Pristupljeno: 6.9.2022.)
40. URL: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/\\_-Limonene#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/_-Limonene#section=Top) (Pristupljeno 14.9.2022.)
41. URL: <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1004771.html> (Pristupljeno 14.9.2022.)
42. Hrvatska enciklopedija (LZMK), Broj 2 (Be-Da), str. 55. Za izdavača: Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 2000.g. ISBN 953-6036-32-0
43. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nonanal> (Pristupljeno 14.9.2022.)

45. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Undecanal> (Pristupljeno 14.9.2022.)
46. URL: <http://bs.watersourcechem.com/furfurole-product/> (Pristupljeno 14.9.2022.)
47. HUELIN F, MURRAY K.  $\alpha$ -Farnesene in the Natural Coating of Apples. *Nature* 210, 1260–1261; 1966. Dostupno na: <https://doi.org/10.1038/2101260a0> (Pristupljeno 14.9.2022.)
48. Schieberle H.-D, Belitz W, Grosch P. *Food chemistry*. Berlin: Springer; 2009.
49. URL: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethyl-2E\\_4Z-deca-2\\_4-dienoate](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethyl-2E_4Z-deca-2_4-dienoate) (Pristupljeno 14.9.2022.)