Utjecaj gama - zračenja komine grožđa na parametre kakvoće rakije komovice

Barić, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:287245

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Agriculture

UTJECAJ GAMA – ZRAČENJA KOMINE GROŽĐA NA PARAMETRE KAKVOĆE RAKIJE KOMOVICE

DIPLOMSKI RAD

Matej Barić

Zagreb, srpanj, 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Agriculture

Diplomski studij:

Hortikultura – Vinogradarstvo i vinarstvo

UTJECAJ GAMA – ZRAČENJA KOMINE GROŽĐA NA PARAMETRE KAKVOĆE RAKIJE KOMOVICE

DIPLOMSKI RAD

Matej Barić

Mentor:

doc. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj

Zagreb, srpanj, 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture

IZJAVA STUDENTA

O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Matej Barić**, JMBAG 0178103808, rođen 20.08.1996. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

UTJECAJ γ-ZRAČENJA KOMINE GROŽĐA NA PARAMETRE KAKVOĆE RAKIJE KOMOVICE

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____ _____

Potpis studenta

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Mateja Barića**, JMBAG 0178103808, naslova

UTJECAJ GAMA-ZRAČENJA KOMINE GROŽĐA NA PARAMETRE KAKVOĆE RAKIJE KOMOVICE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:			potpisi:
1.	doc. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj	mentor	_____
2.	doc. dr. sc. Luna Maslov Bandić	član	_____
3.	doc. dr. sc. Domagoj Stupić	član	_____

Zahvala

Zahvaljujem cijeloj svojoj obitelji, naročito roditeljima i bratu, na neizmjernoj podršci tijekom svog obrazovanja i života. Veliko hvala ocu na svakoj pomoći i prenešenom znanju u struci bez kojeg ne bi mogao ni pokušati postići željene ciljeve, ali uz njega sam siguran da to neće biti problem.

Hvala mojoj Petri koja me poticala svakog dana da budem što bolji student, a još bitnije bolja osoba te što stalno vjeruje u mene i potiče me da se ne skrivam pred ljudima, već da dokažem svoje znanje i uspješno savladam svaku prepreku koju mi život pruži. Pružila mi je podršku u najtežim trenutcima i uspješno mi pomogla u završavanju ovog koraka života.

Neizmjerno hvala djedu, koji je svojim iskustvom, pričama i znanjem poticao moje ambicije i bez koga ne bi danas stajao ovdje pred mentorom i komisijom, prezentirajući ovaj rad.

Hvala svome mentoru, Marinu, na pruženom strpljenju i pomoći tijekom izrade ovog rada, prenešenom znanju i prije svega prijateljstvu tijekom druženja na fakultetu.

Također, hvala svim profesorima na pruženom znanju i iskustvima te svim kolegama na predivnim uspomenama koje ću zauvijek pamtiti i mnogim stečenim prijateljstvima.

Sadržaj

1. Uvod 1

1.1. Cilj istraživanja 3

2. Pregled literature 4

2.1. Vinova loza (*Vitis Vinifera*) 4
2.1.1. Sorta 'Chardonnay' 4

2.2. Negativni hlapljivi spojevi u destilatima 5
2.2.1. Metanol 5
2.2.2. Etil-acetat 6
2.2.3. Acetaldehid 6
2.2.4. Viši alkoholi 7

2.3. Gama zračenje 7

3. Materijali i metode 9

3.1. Berba i zračenje komine 9
3.1.1. Prikupljanje uzoraka 9
3.1.2. Ozračivanje uzoraka 10

3.2. Alkoholna fermentacija 11

3.3. Destilacija 13
3.3.1. Prva destilacija 13
3.3.2. Druga destilacija 15

3.4. Analiza 15
3.4.1. Analiza hlapljivih spojeva 15
3.4.2. Analiza ukupne kiselosti i ukupnih estera 16

3.5. Statistička analiza 17

4. Rezultati i rasprava 18

4.1. Rezultati 18

4.2. Rasprava 24

5. Zaključak 27

6. Popis literature 28

Životopis 31

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Mateja Barića**, naslova

UTJECAJ GAMA-ZRAČENJA KOMINE GROŽĐA NA PARAMETRE KAKVOĆE RAKIJE KOMOVICE

Istraživanje obuhvaća utjecaj gama zračenja komine grožđa na sastav hlapljivih spojeva nastalih u rakiji komovici. Komina grožđa (*Vitis vinifera*), sorte 'Chardonnay', tretirana je gama zračenjem u dozama 5, 7 i 10 kGy čime se inhibiralo prirodne mikroorganizme i enzime u komini koji utječu na prekursore odgovorne za nastajanje hlapljivih spojeva u destilatu. Ozračena komina je podvrgnuta alkoholnoj fermentaciji, a zatim destilaciji na jednostavnom destilacijskom uređaju. Koncentracije hlapljivih spojeva utvrđene su plinskim kromatografom sa plameno-ionizacijskim detektorom. Destilati proizvedeni od ozračene komine grožđa imali su smanjene koncentracije hlapljivih spojeva u odnosu na kontrolni uzorak, osim acetaldehida. Uzorak ozračen sa 5 kGy rezultirao je smanjenjem koncentracije metanola za 57%, etil-acetata 14%, viših alkohola za 60% i povećanjem koncentracije acetaldehida za 66%. Kod uzorka tretiranog sa 7 kGy koncentracija metanola smanjena je za 70%, etil-acetata 30% i viših alkohola za 16% te 70% više acetaldehida, dok u uzorku tretiranom sa dozom 10 kGy destilat sadrži 87% manje metanola, 36% manje etil-acetata i 48% manje viših alkohola te 27% više acetaldehida.

Ključne riječi: komovica, gama zračenje, destilat, komina, grožđe

Summary

Of the master's thesis – student **Matej Barić,** entitled

EFFECTS OF GAMMA IRRADIATION OF GRAPE POMACE IN QUALITY PARAMETERS OF GRAPE POMACE SPIRIT

In this research the effect of gamma irradiation of grape pomace on the volatile compounds in distillate was investigated. Grape pomace from cultivar 'Chardonnay' (*Vitis vinifera*) were treated with gamma irradiation with doses of 5, 7 and 10 kGy which were supposed to inactivate work of natural microflora and enzymes found in grape in order to decrease unwanted and harmful compounds in the distillate. The irradiated grape pomace was subjected to alcoholic fermentation and distillation on 'Alambic' distillation apparatus and analysis of volatile compounds were done using gas chromatography. Samples distillated from irradiated fruit showed lower concentrations of volatile compounds. Sample that was irradiated with 5 kGy contained 57% less methanol, 14% less ethyl acetate, 60 % less higher alcohols and 66% more acetaldehyde. Sample irradiated with 7 kGy contained 70% less methanol, 30% less ethyl acetate, 16% less higher alcohols and 70% more acetaldehyde. Sample irradiated with 10 kGy contained 87% less methanol, 36% less ethyl acetate, 48% less higher alcohols and 27% more acetaldehyde.

Keywords: gamma irradiation, distillate, grape pomace, grape

1. Uvod

Komovica je jako alkoholno piće proizvedeno postupkom destilacije fermentirane grožđane komine. U proizvodnji je dopušten dodatak vinskog taloga u kominu. Maksimalno 25 kg vinskog taloga je dopušteno dodati na 100 kg komine, dok količina alkohola nastalog iz dodanog vinskog taloga ne smije prelaziti 35% ukupnog alkohola u destilatu (Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, 2009.).

Proizvodnja komovice je započeta otprilike 700 godina pr. Kr. u Italiji (Vaccarini i Pillon, 2017.), dok je sredinom 15. stoljeća unaprjeđenjem tehnologije stekla ozbiljniji status, ali samo kod siromašnog stanovištva kao nusproizvod vina kako bi se ugrijali tijekom hladnih zima (Miller, 2000.). Danas je komovica stekla svjetsku slavu pod nazivom 'Grappa' zahvaljujući talijanskim naporima koji su rezultirali proglašenjem 'Grappa-e' zaštićenom oznakom od strane Europske unije 1997. godine (Pozzi, 2017.).

Komovica, kao i ostale voćne rakije, sastoji se od mnogo različitih kemijskih spojeva od kojih su najzastupljeniji voda i etanol, ali su prisutni i mnogi drugi kompleksniji spojevi koji su nosioci arome rakije (Tsakiris i sur., 2014.). Najznačajniji spojevi koji pridonose prepoznatljivoj aromi komovice su aldehidi, viši alkoholi, esteri, ketoni, hlapljive kiseline i dr. (Spaho, 2017.).

Ovi hlapljivi spojevi definiraju svaku voćnu rakiju, ali u komovici, zbog posebnosti postupka proizvodnje mnogi od njih prilikom destilacije dostižu visoke koncentracije te tako mogu narušavati aromu i okus. Također, mnogi od njih mogu ozbiljno naštetiti ljudskom organizmu. Smanjenju visokih koncentracija pojedinih hlapljivih spojeva najčešće se pristupa tehnikom frakcioniranja destilata, odnosno odvajanju dijelova destilata tijekom destilacije (Spaho, 2017.). Svaki hlapljivi spoj ima svoju temperaturu vrelišta i poznavajući to prilikom destilacije može se u pojedinom trenutku odvojiti dio destilata u kojemu je visoki udio pojedinog spoja.

Ovakvom tehnikom nije moguće potpuno kontrolirati kemijski sastav rakije pa se uz navedene načine treba pristupiti i tretiranju sirovine prije fermentacije. Komina, zbog svog fizikalnog sastava, ostavlja mnogo zračnog prostora unutar smjese i tako omogućava pojavu jakih oksidacijskih procesa prije i tijekom same fermentacije (Miller, 2000.). Zračenjem komine gama zrakama pokušalo bi se utjecati na oksidacijske procese inhibiranjem oksidacijskih enzima, inhibiranjem spontane mikroflore, a samim time i na alkoholnu fermentaciju te u konačnici, kvalitetu destilata.

Zračenje, u proizvodnji hrane, ima značajnu ulogu u postupcima pasteriziranja te produljenju roka trajanja plodova (Rodriguez- Perez i sur., 2015.), a koristi se i u medicini, znanosti, farmaceutskoj industriji, za dezinfekciju i sterilizaciju prostora, alata, opreme te liječenja kancerogenih oboljenja (Peraić, 2020.). Postoje različiti tipovi zračenja korištenih u svrhe čuvanja hrane od propadanja, kao što su UV-zračenje, gama zračenje i x-ray zračenje (IAEA, 1994.). Gamma zračenje je fizikalni proces izlaganja predmeta elektromagnetskim

valovima valne duljine 10^{-9} do 10^{-12} cm (gama zrakama) na sobnoj temperaturi, stoga se naziva još i hladna pasterizacija (Gupta i sur., 2015; Stalter i Howarth, 2012.).

Svojim ionizirajućim svojstvima, gama zrake, prodiru i razaraju stanične strukture (Ananthakumar i sur., 2006.) i inhibiraju prirodne mikroorganizme i pektolitičke enzime sa minimalnim učinkom na miris, okus i nutrijente hrane (Fredericks i sur., 2010.).

U proizvodnji destilata, ovakve fizikalne promjene imaju značajan utjecaj, jer ihnibiranjem prirodne mikroflore i pektolitičkih enzima potencijalno se smanjuje mogućnost stvaranja štetnih produkata oksidacije i alkoholne fermentacije poput metanola, etil-acetata i acetaldehida, bez gubitka prepoznatljivih aroma u destilatu.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog rada je ustanoviti da li će gama zračenje komine grožđa rezultirati smanjenom koncentracijom pojedinih hlapljivih spojeva kao što su metanol i acetaldehid u rakiji komovici te utjecati na pozitivne arome u formiranom destilatu. Pretpostavlja se da će gama zračenje komine grožđa utjecati na oksidacijske procese inhibiranjem oksidacijskih enzima i spontane mikroflore, a samim time i na alkoholnu fermentaciju te u konačnici, kvalitetu destilata.

2. Pregled literature

2.1. Vinova loza (*Vitis Vinifera*)

Vinova loza je višegodišnja, listopadna, biljka penjačica iz vrste Vitis, porodice lozica (Vitaceae). Biljka porijeklom iz područja današnje države Gruzije i bliskog istoka (Ighbareyeh i Carmona, 2018.), proširena je po cijelom svijetu i sada je poznato oko 10 000 sorata (Maletić i sur., 2008.). Karakteristika vinove loze su vitice, koje joj omogućuju penjanje po potpornju. Područje za uzgoj vinove loze je između 25° i 52° sjeverne geografske širine i 30° i 45° južne geografske širine (Jackson, 2001.). Vinova loza traži topla, dobro osunčana i prozračna područja sa dobro raspoređenim oborinama tijekom godine (600-800 mm) i što manje niskih temperatura i mrazeva, prosječno 10 – 12°C godišnje (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.).

2.1.1. Sorta 'Chardonnay'

'Chardonnay' je francuska sorta vinove loze nastala spontanim križanjem sorata 'Pinota' i 'Gouais Blanca' (Bowers i sur., 1999.). U zadnjih dvadesetak godina, zbog svoje prilagodljivosti uvjetima i jednostavnog uzgoja, postala je najpopularnija bijela sorta vinove loze. 'Chardonnay' spada u sorte II. epohe dozrijevanja, odnosno rane sorte koje dozrijevaju krajem kolovoza ili početkom rujna (Mirošević i Turković, 2003.). Sortu karakterizira srednje velik do mali valjkast grozd sa bobicama srednje veličine te visoka otpornost na *Botrytis C* (Mirošević i Turković, 2003). Zbog umjerenog sadržaja kiselina i šećera te ugodnom aromom, 'Chardonnay' je vrlo često osnova u proizvodnji pjenušaca, ali i destilata.

Slika 1.1. Grozd sorte 'Chardonnay'
Izvor: http://www.tastetour.com/chardonnay/ - pristup: 23.6.2021.

2.2. Negativni hlapljivi spojevi u destilatima

Tijekom fermentacije sirovine i destilacije nastaju razni spojevi koji narušavaju aromu i kvalitetu gotovog destilata. Te spojeve nije moguće u potpunosti otkloniti, ali se njihove koncentracije mogu određenim postupcima dovesti na minimum te su oni dozvoljeni u određenim granicama (Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, 2009.). Koncentracije neželjenih spojeva smanjuju se frakcioniranjem destilata.

Tijekom dugogodišnjeg razvoja tehnologije proizvodnje jakih alkoholnih pića, zaključeno je da se ovi spojevi javljaju u određenom periodu destilacije, ovisno o njihovom vrelištu (Spaho, 2017). Stoga, uzeći u obzir temperature vrelišta pojedinog spoja pristupilo se frakcioniranju destilata, odnosno odvajanju dijelova destilata tijekom proizvodnje u kojima se nalaze najviše koncentracije štetnih spojeva. Tako je dokazano da se u početku destilacije nalazi najviše koncentracije spojeva koji imaju nižu točku vrelišta od etanola (79°C), a koji imaju jako toksično djelovanje na organizam čovjeka te na miris i aromu destilata (Tsakiris i sur., 2014.). U srednjoj frakciji destilata se nalaze spojevi koji daju miris i aromu destilata i ono je najkvalitetniji dio, dok se u trećoj frakciji nalaze spojevi masnih kiselina koji pridonose negativnim aromama (Tsakiris i sur., 2014.).

Jakobović i sur. (2006.), su u svome istraživanju dokiseljavanjem komine grožđa sorte 'Graševina' analizirali kemijski sastav rakije komovice i uspoređivali sa kemijskim sastavom komovice proizvedene tradicionalnim putem. Grožđe se nakon prešanja tretiralo sa 40 g vinske kiseline na 100 kg komine te se podvrgnulo fermentaciji. Nakon dvostruke destilacije komine na jednostavnom destilacijskom uređaju utvrđene su značajne razlike u koncentracijama većine sastojaka između tretmana u pokusu (Jakobović i sur., 2006.). Koncentracija nekih viših alkohola je bila viša u rakiji od dokiseljene komine, dok se koncentracija metanola, ukupnih aldehida, ukupne kiselosti i ostalih viših alkohola smanjila.

Najnovije istraživanje (Peraić 2020.), uspješno dokazuje smanjenje koncentracije metanola, acetaldehida, etil-acetata i viših alkohola kao rezultat tretiranja masulja šljive gama zračenjem dozama od 5 kGy i 10 kGy prije alkoholne fermentacije.

2.2.1. Metanol

Metanol (CH_3OH), metilni alkohol, je najjednostavniji alkohol vrlo neugodna mirisa te bezbojna, zapaljiva i hlapiva tekućina. Izuzetno je otrovan spoj koji kroničnim trovanjem izaziva cirozu jetre, smanjenje vida, sljepoću, a prilikom akutnog djelovanja može paralizirati centar za disanje i izazvati smrt. Letalna doza mu je 30 mL. Molekule metanola i etanola su čvrsto povezane te uvijek dolaze zajedno kao produkt fermentacije.

U biljnim proizvodima nastaje enzimatskom razgradnjom pektina. U grožđu se pektini nalaze u staničnim stijenkama bobe te čine 0,5 – 4 % ukupne mase svježe biljne tvari (Maletić i sur., 2008.). Dodavanjem pektolitičkih enzima prilikom primarne prerade grožđa, potiče se razgradnja pektina čime se oslobađaju dodatne arome u moštu te se tako ujedno potiče i

oslobađanje metanola. U komovici, koncentracija metanola propisana je na najviše 1000 g/hL a.a. (Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, 2009.) .

Točka vrelišta metanola je 64,7 °C, odnosno niža od vrelišta etanola te se zagrijavanjem njihove čestice odvajaju. Radi svoje niže točke vrelišta, metanol se pojavljuje u destilatu u najvećoj mjeri pri početku destilacije. Unatoč tome, metanol je neizbježan spoj u gotovom destilatu, jer nastaje tijekom cijelog procesa destilacije. Peraić (2020.) je u svom radu pristupio gama zračenju masulja šljive kako bi inhibirao rad pektina u plodu šljive što je rezultiralo smanjenju koncentracije metanola u sirovom destilatu. Udio metanola kod primljene doze 10 kGy iznosio je 10 596 mg/l a.a. dok je u kontrolnom uzorku iznosio 13 185,94 mg/L a.a., odnosno smanjenje za 15,4 % (Peraić, 2020.).

2.2.2. Etil-acetat

Etil-acetat ($CH_3COOCH_2CH_3$) je najzastupljeniji ester u alkoholnom piću nastao esterifikacijom etanola i octene kiseline tijekom alkoholne fermentacije. Etil-acetat je bezbojna tekućina koja se najviše koristi u proizvodnji ljepila i acetona. U svojim niskim koncentracijama daje ugodne voćne arome, dok u visokim daje neugodan miris koji naslućuje njegovu upotrebu u ljepilu. U vinskim destilatima, njegove koncentracije variraju između 0,4 i 0,8 g/L a.a (Tsakiris i sur., 2014.).

Također, njegova koncentracija se povećava tijekom destilacije reakcijom octene kiseline i etanola. Vrelište etil-acetata je 77 °C te se najviša koncentracija nalazi u prvome toku destilata. Peraić (2020.), u svom radu navodi smanjenje koncentracije etil-acetata sa 22 312 mg/L a.a u destilatu neozračenog masulja šljive, do 626 mg/L a.a prilikom zračenja masulja dozom od 10 kGy. , odnosno 97,2 %.

2.2.3. Acetaldehid

Acetaldehid (CH_3CHO), etanal, je organski spoj koji se prirodno nalazi u biljkama, ali je i produkt rada kvasaca tijekom alkoholne fermentacije te je redovni sastojak vina i raznih voćnih destilata. Tijekom alkoholne fermentacije, radom kvasaca, acetaldehid reducira do etanola, a prilikom destilacije, etanol oksidira i kao produkt oksidacije ponovno nastaje acetaldehid što rezultira puno višom koncentracijom acetaldehida u destilatima nego u vinima.

Također, ovaj spoj je toksičan i smješten je u prvu skupinu kancerogenih spojeva od Međunarodne agencije za istraživanje raka (IARC). Uz svoju toksičnost, acetaldehid, u nižim koncentracijama može izazvati iritacije na očima i u dišnom sustavu, dok kod visokih koncentracija uzrokuje kašalj, slabost, crvenilo kože, plućni edem te povišen krvni tlak (IARC, 1982.).

Točka vrelišta mu je 20 °C i njegova koncentracija je najviša u prvoj frakciji destilata, ali nastaje tijekom destilacije i u ostalim frakcijama. U destilatima njegova koncentracija varira između 0,2 i 0,25 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014.). Peraić (2020.), zračenje masulja šljive u dozi

od 10 kGy rezultiralo je koncentraciji acetaldehida u sirovom destilatu od 295 mg/L a.a. za razliku od 1091 mg/L a.a. kod neozračenog masulja.

2.2.4. Viši alkoholi

Grupa spojeva koji nastaju kao produkt alkoholne fermentacije iz aminokiselina ili šećera. Viši alkoholi su kvantitativno najzastupljenija grupa spojeva arome u alkoholnim pićima (Nykanen, 1986.). U visokim koncentracijama, pak narušava organoleptička svojstva. Povećana koncentracija viših alkohola je rezultat povećane biomase kvasaca ili alkoholne fermentacije pri visokim temperaturama.

Najzastupljeniji viši alkoholi u destilatima su 1-propanol, metil-2-propanol-1, 2-metil-1-butanol i 3-metil-1-butanol te 2-feniletanol. Viši alkoholi su spojevi topljivi u etanolu te se najviše koncentracije javljaju u prvom toku destilata. Vinski destilati sadrže koncentracije viših alkohola od 2,5 – 5,0 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014.). Peraić (2020.), je zračenjem masulja šljiva dozom 10 kGy ostvario puno nižu koncentraciju viših alkohola (5333 mg/L a.a.) u odnosu na neozračeni masulj, gdje je količina viših alkohola u sirovom destilatu iznosila 6857 mg/L a.a.

2.3. Gama zračenje

Gama zračenje spada u jedne od toksikološki najdetaljnije ispitanih metoda prerade prehrambenih proizvoda i kao takvo ne potvrđuje nikakvo štetno djelovanje ili nesigurnost tretirane hrane dozom jednakom ili većom od 10 kGy (FAO/IAEA/WHO, 1999.).

Primjena gama zračenja na prehrambenim proizvodima dugogodišnja je tema istraživanja mnogih autora. Njihovi radovi su fokusirani na utjecaj ionizirajućih zraka na polifenolna i fenolna svojstva te antioksidativnu aktivnost kao metodu kojom se može povećati kvaliteta i produljiti rok čuvanja prehrambenih proizvoda i proizvoda biljnog podrijetla. Postoje mnogobrojna istraživanja utjecaja različitih tipova zračenja na grožđu i vinu (Mihaljević Žulj i sur., 2019; Gupta i sur., 2015; Ayed i sur., 1999; de Kock i Holz, 1991; Al-Badhir, 1998.), jakim alkoholnim pićima (Peraić, 2020.) i ostalih poljoprivrednih proizvoda (Rodriguez-Perez i sur., 2014; Harrison i Were, 2006; Alighourchi i sur., 2008).

U istraživanju Mihaljević Žulj i sur. (2016.), tretiranjem grožđa sorata 'Traminac' i 'Merlot' zračenjem od 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 i 3.5 kGy gama zračenjem raspravljaju o promjeni u kemijskom sastavu vina proizvedenog od tog grožđa. Jednako kao i Gupta i sur. (2015.), zračenje nije utjecalo na osnovne parametre vina kao što su etanol, pH, titrirajuća i hlapljiva kiselost. Međutim, koncentracije hlapivih spojeva u moštu ozračenog grožđa su uveliko promijenjene. U primjeru obje sorte, koncentracije aminokiselina su se smanjile gdje je najveći utjecaj imala doza od 1.0 kGy kod 'Traminca' i 1.5 kGy kod 'Merlota.' Gupta i sur. (2015.), na sortama 'Cabernet Sauvignon' i 'Shiraz' pokazuju, ipak, najveći utjecaj zračenja na sadržaj polifenolnih spojeva, kao i Mihaljević Žulj i sur. (2019.) te Ayed i sur. (1999.) , pokazujući veliki porast antocijana rezultirajući vinima crvenije boje i jačeg voćnog okusa. Sva tri istraživanja dolaze do zaključka da su promjene u vinima proizvedenog od ozračenog grožđa rezultat

djelovanja ionizirajućih zraka na kožicu bobe grožđa pri čemu dolazi do degradacije membrane i stanične stijenke kožice što olakšava ekstrakciju fenolnih spojeva smještenih u bobi.

Uz radove vezane na vino i vinske sorte, također se istraživao i utjecaj zračenja na stolnim sortama kao mogućnost produljenja vremena skladištenja grožđa. De Kock i Holz (1991.), navode da zračenjem sorata 'Berlinka' i 'Waltham Cross' dozama 1.5, 2.0 i 3.0 smanjuje mogućnost zaraze *Botrytis cinerea*-om i tako produljuje vrijeme skladištenja grožđa, naročito u kombinaciji sa SO_2. Slične rezultate dobio je i Al-Badhir (1998.), koji u svom istraživanju navodi da doza zračenja od 0.5 – 1.0 kGy na sorti 'Helwani' i doza 1.5 – 2.0 kGy na sorti 'Baladi' produljuje vrijeme skladištenja za 50%.

U proizvodnji jakih alkoholnih pića, zračenje, dosada nije puno istraživano. Najznačajniji rad u kojemu se istražuje utjecaj ionizirajućih zraka na destilate je onaj Peraića (2020.), u kojem gama zračenjem dozama od 5.0 i 10.0 kGy tretira plodove šljive sorte 'Elena' prije fermentacije. Rezultati ovog istraživanja pokazali su značajan utjecaj zračenja na sastav sirovog destilata, a naročito na smanjenje koncentracija negativnih hlapivih spojeva. U svom istraživanju, Peraić (2020.), navodi da se koncentracija metanola, smanjuje za 15,4% pri tretiranju dozom od 5.0 kGy te 19,6% kod doze 10.0 kGy. Uz metanol, najznačajnije razlike na aromatski profil destilata, pokazalo je smanjenje koncentracije acetaldehida za 70,4% pri zračenju sa 5.0 kGy i 73% sa 10.0 kGy te smanjenje koncentracije etil-acetata za čak 95,8% kod 5.0 kGy i 97,2% kod 10.0 kGy.

3. Materijali i metode

3.1. Berba i zračenje komine

3.1.1. Prikupljanje uzoraka

Grožđe sorte 'Chardonnay' (*Vitis vinifera*) ubrano je 21. rujna 2020. godine iz vinograda u privatnom vlasništvu Rezidencije Družbe Isusove Fratrovac u Gradu Zagrebu. Po završetku berbe, grožđe je ostavljeno preko noći na nižoj temperaturi kako se tvari arome više nakupile u kožici i zatim lakše ekstrahirale prilikom primarne prerade. Idućeg dana, grožđe je runjenjem i muljanjem odvojeno od peteljke, a bobe grožđa mehanički uništene kako bi ispustile vlastiti sok (mošt). Mošt, zajedno sa masuljem, prebačeno je u mehaničku prešu marke 'Vaslin' gdje se stiskanjem dvaju koluta sa svake strane, mošt cijedio od masulja i prikupljao u prihvatnu kadu.

Po završetku prešanja, iz preše je prikupljeno četiri uzorka komine grožđa, svaki po 10 kg te se ručnim refraktometrom izmjerila količina šećera od 96 °Oe u svakom koji su potom stavljeni u označene zasebne plastične posude sa poklopcem. Jedan uzorak je označen za kontrolu, a ostali sa predviđenim dozama zračenja.

Slika 3.1. Prešanje grožđa sorte 'Chardonnay' (*Vitis vinifera*)
Izvor: Autor

3.1.2. Ozračivanje uzoraka

Uzorak 'Kontrola' je ostavljen u podrumu i započeta je kontrolirana alkoholna fermentacija, dok su ostali uzorci u označenim posudama preneseni na Institut Ruđer Bošković u Gradu Zagrebu gdje su podvrgnuti gama zračenju na panoramskom uređaju sa ^{60}Co izvorom gama zračenja, u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju (LRKD). LRKD je jedini laboratorij u Hrvatskoj koji se bavi fundamentalnim istraživanjima u radijacijskoj kemiji i dozimetriji i koji je razvio ovaj svjetski priznati standardni dozimetar za dozimetriju visokih doza. Materijali se ozračuju u skladu s nacionalnim pravilnikom (Narodne novine br. 046/1994) i međunarodnim propisima ISO standardom (International Organization for Standardisation), HRN EN ISO 13485:2016 *Medicinski uređaji – Sustavi upravljanja kvalitetom – Zahtjevi za regulatorne namjene*, i normom HRN EN ISO 11137-1:2015 *Sterilizacija proizvoda za medicinsku upotrebu*.

Uređaj za panoramsko ozračivanje na Institutu Ruđer Bošković sastoji se od valjkastog kućišta unutar kojeg se nalaze kružno poredani nosači sa šipkama u kojima su smještene kapsule kobalta-60. Kada zračenje nije potrebno, nosači s izvorima zračenja se spremaju u siguran položaj, točnije u olovni spremnik koji se nalazi nekoliko metara ispod razine poda. Prilikom ozračivanja određenog materijala izvori zračenja se podižu u radni položaj. Spuštanje u siguran položaj, odnosno podizanje izvora zračenja u radni položaj vrši se iz komandne sobe koja je od komore za ozračivanje odijeljena debelim betonskim zidom. Aktivnost izvora zračenja opada s vremenom. Za kobalt-60 vrijeme u kojem se aktivnost smanjuje na polovicu početne vrijednosti je 5,27 godina.

Slika 3.2. Uređaj za panoramsko zračenje
Izvor: Institut Ruđer Bošković, Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju

Količina energije zračenja koju ozračeni predmet apsorbira ovisi o vremenu u kojem će biti izložen zračenju, te o njegovoj udaljenosti od izvora zračenja. Konstrukcija panoramskog uređaja zračenja je takva da brzina doze zračenja (Gy/s) opada s kvadratom udaljenosti. Polje je najhomogenije i najveće brzine doze u samom centru izvora.

Voda, odnosno povećana vlažnost u materijalu koji se ozračuje pojačava učinak zračenja. Najveći učinak zračenje može se postići u otopini neke tvari jer u tom slučaju svu energiju apsorbira voda, odnosno pobuđuje se radioliza vode, a nastali radiolitički produkti su visoko reaktivne čestice koje brzo reagiraju s molekulama otopljene tvari.

Homogenost polja oko centra izvora te brzina doza na određenim udaljenostima od centra izvora mjeri se i kontrolira dozimetrijskim mjerenjima s primjenom ionizacijske komore. Kako bi se validiralo da su izlaganjem materijala u polju zračenja prethodno odabrane doze zračenja ekvivalentno apsorbirane tim materijalom, provode se dozimetrijska mjerenja na osnovu prethodno utvrđenih doznih mapa u materijalu određene gustoće. Za dozimetrijska mjerenja stručnjaci u laboratoriju koriste svoj kemijski dozimetar na bazi etanol-klorobenzena (ECB) (ISO/ASTM 51538:2017).

Odabrane doze zračenja su bile 5, 7 i 10 kGy. Posude s kominom su bile smještene na visini od 72 cm od poda komore i na udaljenosti 65 cm od centra uređaja. Na ovoj udaljenosti brzina doze na dan ozračivanja je bila 1,18 kGy/h. Jedini parametar koji se prati je vrijeme zračenja. Iz brzine doze i ciljane doze zračenja određuje se vrijeme zračenja. Temperature komore za ozračivanje je bila oko 18° C.

Nakon zračenja komina je spremljena na hladnom i suhom mjestu do transporta u laboratorij.

3.2. Alkoholna fermentacija

Za uspješniju i bržu fermentaciju, svakom uzorku dodan je selekcionirani kvasac *Saccharomyces cerevisie* (Lalvin QA23). 'QA23' je kvasac selekcioniran u Portugalu, na Sveučilištu Tras os Montes e Alto Douro (UTAD). Ovaj kvasac je jako prisutan u proizvodnji svih bijelih vina radi svoje brze, ali ujednačene fermentacije. Naročito se koristi u proizvodnji bijelih laganih vina punih aroma i mirisa, poput Chardonnay-a i Sauvignon-a. Optimalna temperatura fermentacije je 14-28 °C pri kojoj dovodi fermentaciju do 13-14 vol.%. (Lallemand Oenology, 2020.). Prema preporuci proizvođača, potrebno je 25-50 g/hL koji se otapaju u toploj vodi temperature 35-40 °C i zatim dodaju u mošt.

Slika 3.3. Kvasac i hrana za kvasac korišteni za pokretanje kontrolirane alkoholne fermentacije
Izvor: Autor

U uzorke je dodano 4g kvasca/uzorku. Kako bi se alkoholna fermentacija sigurno odvila do kraja, te je dodana i hrana za kvasce 'Fermaid E.' 'Fermaid E' je kompleksna hrana za kvasce koja sadrži stjenke kvasaca kako bi se spriječila prespora fermentacija ili zastoj fermentacije (Lallemand Oenology, 2020.). Prema preporuci proizvođača, dodaje se u dozi između 35-40 g/hL. U svaki uzorak je dodano 4g/uzorku 'Fermaid E,' hrane za kvasce. Svaki uzorak nakon dodavanja kvasca i hrane za kvasce zatvoren je plastičnim poklopcem. Fermentacija se odvijala u prostorima vinarskog podruma Rezidencije Družbe Isusove Fratrovac na temperaturi od 20°C sa početkom 22. rujna 2020. godine za uzorak 'Kontrola,' a ostali uzorci sa početkom idućeg dana u trajanju od 15 dana.

Slika 3.4. Uzorci u vinskom podrumu tijekom alkoholne fermentacije
Izvor: Autor

3.3. Destilacija

Po završetku alkoholne fermentacije, uslijedila je destilacija prevrele grožđane komine na jednostavnom bakrenom destilacijskom uređaju, Alambic, zapremnine 5 L na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo.

Slika 3.5. Korišteni 'Alambic' destilacijski uređaj
Izvor: Autor

3.3.1. Prva destilacija

Prva destilacija obavljena je dana 8.10.2020. godine. Destilacijski kotao zagrijavan je vlastitim plamenikom te dodatnim Bunsenovim plamenikom. Svaki uzorak je zasebno destiliran tako što se iz komine grožđa cijedio mošt u kotao u količini od 3 L uz dodatak 300 g iste komine. Kotao je poklopljen vlastitom kapom na čijem se vrhu postavila parovodna cijev koja vodi do kondenzatora u kojemu je cijev uronjene u hladnu vodu kako bi se para kondenzirala. Tijekom destilacije, iz slavine na dnu kondenzatora, prikupljao se destilat. Kako će se provoditi dvostruka destilacija, tokovi se nisu odvajali već je prikupljan destilat u frakcijama od 100 mL te se mjerila alkoholna jakost svake frakcije. Svakom uzorku je na kraju destilacije izmjerena alkoholna jakost. Mjerenje alkoholne jakosti izvodilo se digitalnim alkoholometrom. Od uzorka ozračenog dozom 5 kGy prikupljeno je 830 mL destilata čija je alkoholna jakost iznosila 39,7 vol. %. Kod uzorka ozračenog dozom 7 kGy prikupljeno je 860 mL destilata alkoholne jakosti 40,9 vol. %. Destilacijom uzorka ozračenog sa dozom 10 kGy prikupljeno je 740 mL destilata alkoholne jakosti 41,2 vol. %, dok je destilacijom kontrolnog uzorka prikupljeno 850 mL destilata alkoholne jakosti 45 vol. %. Tijek prve destilacije te alkoholna jakost svake frakcije prikazana je u tablici 1.

Slika 3.6. Korišteni digitalni refraktometar
Izvor: Autor

Tablica 3.1. Tijek prve destilacije komine grožđa sorte 'Chardonnay' (*Vitis vinifera*)

mL	*Mjerna jedinica*	*K*	*5 kGy*	*7kGy*	*10 kGy*	
100	vol. %	61,7	62,4	63,4	62,4	
100	vol. %	57,6	61,1	62,1	56,6	
100	vol. %	53,2	55,0	57,1	50,5	
100	vol. %	48,2	49,2	50,3	42,2	
100	vol. %	41,0	40,1	42,6	31,4	
100	vol. %	34,0	29,9	32,7	21,0	
100	vol. %	24,6	19,3	24,2	10,7	
100	vol. %	12, 1	11,4	12,0		
	vol. %	45,0	39,7	40,9	41,2	Ukupna jakost

3.3.2. Druga destilacija

Druga destilacija provedena je 14.10.2020. godine, na istoj lokaciji i identičnom destilacijskom uređaju kao i prva destilacija. Jednako kao i u prvoj destilaciji, svaki uzorak destiliran je zasebno. Tijekom druge destilacije odvajale su se frakcije destilata. Tako se prva frakcija odvajala i odbacila u količini 1% od količine destilata iz prve destilacije koja se redestilirala. U slučaju ovog istraživanja, kod svakog uzorka odvojeno je prvih 10 mL tijekom destilacije. Zatim se destilacija nastavila prikupljanjem svakih 100 mL do alkoholne vrijednosti 50 – 55 vol. %, nakon čega je destilacija prekinuta. Drugom destilacijom prikupljeno je 450 mL srednjeg toka u kontrolnom uzorku te po 400 mL od svakog ozračenog uzorka. Tijek druge destilacije prikazan je u tablici 2.

Tablica 3.2. Tijek druge destilacije sirovog destilata komine grožđa sorte 'Chardonnay' (*Vitis vinifera*)

mL	*Mjerna jedinica*	*K*	*5 kGy*	*7 kGy*	*10 kGy*	
10	vol. %	84,2	82,6	83,1	82,3	
100	vol. %	80,2	79,8	79,9	78,5	
100	vol. %	77,5	76,2	76,9	74,1	
100	vol. %	73,7	70,3	72,7	66,2	
100	vol. %	62,3	54,9	55,9	44,5	
50	vol. %	49,9				
	vol. %	70,9	70,5	69,7	66,1	Ukupna jakost

3.4. Analiza

Analiza ukupne kiselosti destilata i analiza estera provedene su na Zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo na Agronomskom fakultetu, dok se analiza ostalih hlapljivih spojeva radila na Zavodu za kemiju na Agronomskom fakultetu.

3.4.1. Analiza hlapljivih spojeva

Određivanje hlapljivih spojeva izvršeno je plinskom kromatografijom uz plameno-ionizacijski detektor (FID). Uzorak je izravno bez prethodne pripreme injektiran u instrument (2 uL). Instrument koji je korišten je 'SRI 8610C plinski kromatograf' sa FID detektorom. Kolona je 'MXT WAX 30m, 0.53 mm, 0.25 um df. Analiza se odvijala pri temperaturi od 40°C (uz 5 min zadržavanja) te je temperatura rasla uz temperaturni gradijent 5°C/min do 220°C (uz 5 min zadržavanja). Rezultati analize te njihove srednje vrijednosti prikazani su u tablici 4.1.

3.4.2. Analiza ukupne kiselosti i ukupnih estera

Metodom titracije određuje se količina kiselina koja se neutralizira standardnom otopinom NaOH. Ukupna kiselost izražena je kao octena kiselost u mg/L a.a. Ovom metodom se u zasebne Erlenmeyerove tikvice, zapremnine 200 mL, odmjerilo 50 mL od svakog uzorka te je dodano 20 mL destilirane vode. Smjesa je zatim stavljena na zagrijavanje na vodenoj kupelji uz povratno hladilo u trajanju od 10 min kako bi se odstranio CO_2. Po završetku zagrijavanja, tikvica se zatvara čepom i brzo ohladi pod mlazom hladne vode. U ohlađenu tekućinu se dodaje 2 kapi fenolftaleina te se uzorak titrira sa 0,1 M NaOH do pojave ružičaste boje. Prema navedenoj formuli, izračunava se ukupna kiselost destilata.

$$\text{Ukupna kiselost}_{(mg/L)} = 6 \times mL_{0,1\ M\ NaOH} \times 1000/mL\ \text{uzorka}$$

Analiza estera temelji se na prethodnoj neutralizaciji kiselina te saponifikaciji estera prisutnih u uzorku destilata. U neutralizirani uzorak dodaje se NaOH u suvišku te se nakon završene reakcije suvišak titrira sa standardnom otopinom kiseline uz dodatak fenolftaileina kao indikatora. Ovom metodom se u zasebne Erlenmeyerove tikvice zapremnine 200 mL odmjerilo 50 mL svakog uzorka te im je dodano 2 kapi fenolftaleina i 10 mL 0,1 M NaOH. Uzorak se, zatim, zagrijava 30 min na vodenoj kupelji uz povratno hladilo. Po završetku zagrijavanje uzorak se titrira sa 0,1 M HCl do pojave ružičaste boje. Količina estera izražava se kao etil-acetat i iskazuje se u mg/L a.a. te se izračunava prema navedenoj formuli:

$$\text{Esteri}_{(mg/L)} = [8,8 \times (mL_{0,1\ M\ NaOH} - ml_{0,1\ M\ HCl}) \times 100/ml\ \text{uzorka}] \times 100/A$$

Rezultati analiza prikazani su u tablici 4.2.

Slika 2.7. Analiza uzorka u parnoj kupelji sa povratnim hladilom
Izvor: Autor

3.5. Statistička analiza

Statistička analiza izvršena je analizom varijance (ANOVA). Prilikom testiranja korištene su srednje vrijednosti pojedinog spoja iz tablice 4.1. Analiza je provedena u programu SAS Studio, SAS® OnDemand for Academics. Za testiranje je korišten Tukey HSD test pri $p<0.05$.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Rezultati

Prilikom alkoholne fermentacije uočene su razlike između kontrolnog i ozračenih uzoraka. U ozračenim uzorcima fermentacija je bila ujednačena, naročito u uzorku ozračenim sa 10 kGy, dok se u kontrolnom uzorku odvijala burna fermentacija. Razlog tome može biti uništavanje prirodne mikroflore u ozračenim uzorcima te dominacija selekcioniranih kvasaca. Po završetku alkoholne fermentacije u kontrolnom uzorku se očitovao napadan i neugodan miris i okus uzrokovan radom divljih bakterija, a kod ozračenih uzoraka taj miris je više prelazio u ugodne note. Nakon druge destilacije, u sirovom destilatu, kontrolni uzorak ima alkoholnu jakost 70,9 vol. %, uzorak ozračen dozom 5 kGy 70,5 vol. %, uzorak ozračen dozom 7 kGy 69,7 vol. %, a u uzorku ozračenim dozom 10 kGy 66,1 vol. %. U uzorcima ozračenih slabijim dozama nisu vidljive velike razlike u alkoholnoj jakosti, ali mirisom i aromom dominiraju ugodne i voćne arome kao i kod uzorka ozračenog dozom 10 kGy, dok se u kontrolnom uzorku javlja neugodan i oštar miris te grubi okus.

Tablica 4.1. Srednje vrijednosti hlapljivih spojeva srednjih tokova destilata [mg/L a.a.].

Naziv spoja	*Srednji tok K*	*Srednji tok 5 kGy*	*Srednji tok 7 kGy*	*Srednji tok 10 kGy*
Metanol	1530,77 ± 3,06^{a}	652,48 ± 0,58b	197,44 ± 0,29^{d}	456,69 ± 0,76c
Acetaldehid	51,32 ± 0,48^{d}	151,05 ± 0,25^{b}	176,57 ± 0,02^{a}	70,46 ± 0,60^{c}
n-Propanol	777,92 ± 0,41^{a}	371,64 ± 0,52^{d}	498,60 ± 0,47^{b}	492,63 ± 0,53^{c}
izo-Butanol	707,98 ± 0,39^{a}	241,03 ± 0,80^{d}	307,09 ± 0,14^{b}	280,65 ± 0,29^{c}
n-Butanol	15,37 ± 0,54^{a}	11,01 ± 0,04^{b}	14,31 ± 0,45^{a}	11,80 ± 0,30^{b}
3-metil-1-butanol + 2-metil-1-butanol	3874,40 ± 2,69^{a}	1523,69 ± 1,51^{d}	3697,58 ± 1,38^{b}	2010,40 ± 1,49^{c}
Etil-laktat	17,18 ± 0,48^{d}	48,65 ± 0,15^{c}	77,07 ± 0,20^{a}	58,97 ± 0,34^{b}
Dietil-sukcinat	2,05 ± 0,11^{a}	1,43 ± 0,02^{b}	1,62 ± 0,12^{b}	0,61 ± 0,03^{c}
Feniletanol	19,08 ± 0,25^{b}	14,39 $^{\pm}$ 0,52^{c}	25,27 $^{\pm}$ 0,87^{a}	27,08 $^{\pm}$ 0,14^{a}

Isto slovo u retku predstavlja signifikantnu razliku između prikazanih srednjih vrijednosti pri $p<0.05$ koristeći Tukey HSD test

Tablica 4.2. Vrijednosti ukupnih estera i kiselina izražene u mg/L a.a.

Naziv spoja	*Srednji tok K*	*Srednji tok 5 kGy*	*Srednji tok 7 kGy*	*Srednji tok 10 kGy*
Ukupne kiseline (izraženo kao octena kiselina)	77,42	69,49	63,34	56,24
Ukupni esteri (izraženo kao etil-acetat)	707,47	611,63	492,40	452,64

U tablici 4.1. i 4.2. prikazane su srednje vrijednosti koncentracije hlapljivih spojeva te se može vidjeti velika razlika između ozračenih uzoraka i kontrolnog uzorka. Udio metanola je bio pod značajnim utjecajem zračenja. U kontrolnom uzorku iznosi 1 530,78 mg/L a.a., dok kod ozračenih uzoraka iznosi 652,48 mg/L a.a. za ozračenje dozom od 5 kGy, 197,44 mg/L a.a. za ozračenje dozom od 7 kGy te 456,69 mg/L a.a. za ozračenje dozom od 10 kGy, što je veliko smanjenje od 57,4 % pri 5 kGy, te značajnih 70,1 % pri 7 kGy i čak 87,1 % pri 10 kGy. Ovakvo smanjenje metanola je izuzetno poželjno radi smanjenja oštrog okusa, ali ponajviše radi toksičnosti ovog spoja, odnosno njegova negativnog utjecaja na ljudsko zdravlje.

Koncentracija etil-acetata je također pala pod utjecajem zračenja. U kontrolnom uzorku udio etil-acetata iznosi 707,47mg/L a.a., a kod ozračenih uzoraka iznosi 611,63mg/L a.a. pri dozi od 5 kGy, zatim 492,40mg/L a.a. pri dozi od 7 kGy te 452,64 mg/L a.a. pri dozi od 10 kGy, što znači smanjenje od 13,6 % pri 5 kGy, te većih 30,4 % pri 7 kGy i 36,0 % pri 10 kGy.

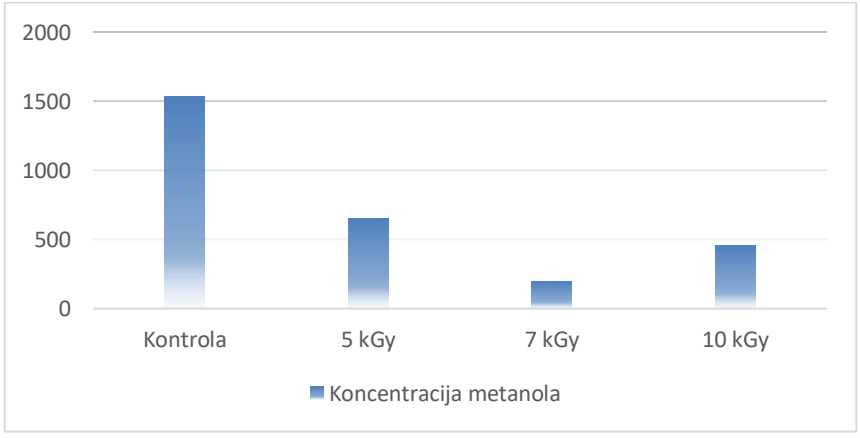
Ozračivanje komine nije imalo utjecaja na smanjenje koncentracije acetaldehida. U kontrolnom uzorku njegov udio iznosi 51,32 mg/L a.a., dok u uzorku ozračenom dozom 5 kGy iznosi 151,05 mg/L a.a., te 176,57 mg/L a.a. kod doze 7 kGy i 70,46 mg/L a.a. kod doze 10 kGy, što je 66,0 % manje od uzorka 5 kGy, te 70,9 % manje od uzorka 7 kGy i 27,1 % manje od uzorka 10 kGy.

Analiza ukupne kiselosti pokazala je smanjenje udjela kiselina u destilatu kod ozračenih uzoraka. Izražena kao octena kiselina, kontrolni uzorak sadrži 77,42 mg/L a.a., uzorak pri dozi 5 kGy sadrži 69,49 mg/L a.a., uzorak pri 7 kGy sadrži 63,34 mg/L a.a., a uzorak pri dozi 10 kGy sadrži 56,24 mg/L a.a. Ovakvi rezultati pokazuju smanjenje koncentracije kiselina od 10,2 % kod doze 5 kGy, zatim 18,2 % manje kod doze 7 kGy te 27,4 % manje kod doze 10 kGy u usporedbi sa kontrolnim uzorkom i kao takvo je poželjno u destilatima.

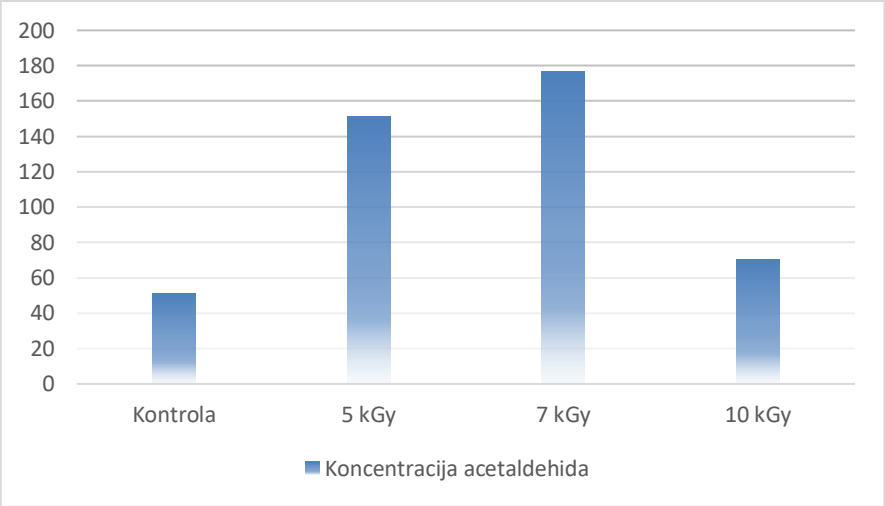
Viši alkoholi, kvantitativno najveći predstavnici hlapljivih spojeva u destilatu, također imaju razliku u koncentracijama između ozračenih uzoraka i kontrolnog uzorka. U kontrolnom uzorku udio viših alkohola iznosi 5394,75 mg/L a.a, a kod uzorka ozračenog dozom 5 kGy iznosi

2161,75 mg/L a.a., a kod uzorka ozračenog dozom 7 kGy iznosi 4542,85 mg/L a.a. te 2822,56 mg/L a.a. kod uzorka ozračenog dozom od 10 kGy, što znači 59,9 % manje kod doze 5 kGy, zatim 15,8 % manje kod doze 7 kGy i 47,7 % manje kod doze 10 kGy. Najveći utjecaj zračenja pokazao se na udjelu n-Propanola, 3-metil-1-butanola, 2-metil-1-butanola i izo-Butanola gdje koncentracija n-Propanola kod kontrolnog uzorka iznosi 777,92 mg/L a.a., a kod uzorka ozračenog dozom 5 kGy iznosi 371,64 mg/L a.a. te 498,60 mg/L kod doze 7 kGy i 492,63 mg/L a.a. kod doze 10 kGy, što je smanjenje za 52,2 % kod 5 kGy, te 35,9 % kod 7 kGy i 36,7 % kod 10 kGy. Koncentracija izo-Butanola kod kontrolnog uzorka iznosi 707,98 mg/L a.a., a kod ozračenog uzorka pri 5 kGy iznosi 241,03 mg/L a.a., te 307,09 mg/L a.a. pri 7 kGy i 280,65 mg/L a.a. pri 10 kGy, što je 65,6 % manje pri 5 kGy, zatim 56,6 % manje pri 7 kGy i 60,3 % manje pri 10 kGy. Koncentracije viših alkohola sa manjim udjelom u destilatu su također promijenjene. Udio feniletanola u kontrolnom uzorku iznosi 19,08 mg/L a.a., 14,39 mg/L a.a. kod 5 kGy, te 25,27 mg/L a.a. kod 7 kGy i 27,08 mg/L a.a. kod 10 kGy, odnosno 24,5 % manje kod 5 kGy, ali 32,4 % više kod 7 kGy i 41,9 % više kod 10 kGy. Udio n-Butanola u kontrolnom uzorku iznosi 15,37 mg/L a.a., a 11,01 mg/L a.a. kod 5 kGy, te 14,31 mg/L a.a. kod 7 kGy i 11,80 mg/L a.a. kod 10 kGy, što je smanjenje za 28,3 % (5 kGy), te 6,9 % (7kGy) i 23,2 % (10 kGy). Najzastupljeniji viši alkohol u destilatima, izoamilni alkohol (3-metil-1-butanol i 2-metil-1-butanol) značajno je manjeg udjela pri dozama 5 kGy i 10 kGy, gdje je u odnosu na kontrolni uzorak od 3874,40 mg/L a.a., smanjen na 1523,96 mg/L pri dozi 5 kGy i 2010,40 mg/L a.a. pri dozi 10 kGy, odnosno 60,7 % manje pri 5 kGy i 48,1 % manje pri 10 kGy, dok je pri dozi 7 kGy gotovo jednak i iznosi 3697,58 mg/L a.a., odnosno 4,6 % manje.

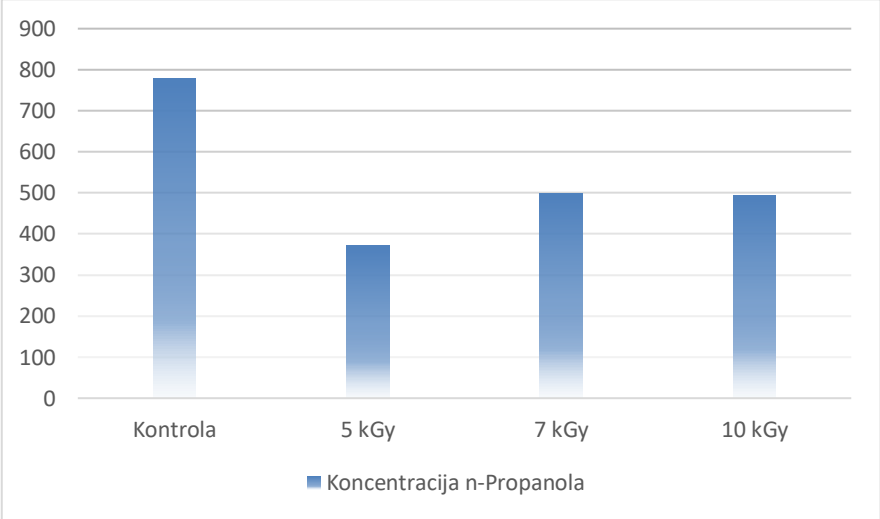
Uz etil-acetat, u destilatima su zastupljeni i drugi esteri, od kojih najviše etil-laktat i dietil-sukcinat. Etil-laktat u svojim koncentracijama do 154 mg/L a.a. je poželjan jer umanjuje snažan karakter ostalih hlapljivih spojeva (Spaho, 2017.) Njegova udio u kontrolnom uzorku iznosi 17,18 mg/L a.a., ali zračenje je na ovaj ester imalo negativan utjecaj te njegov udio u ozračenim uzorcima iznosi 48,65 mg/L (5 kGy), zatim 77,07 mg/L a.a. (7 kGy) i 58,97 mg/L a.a. (10 kGy), što je unatoč povećanju unutar poželjne granice. Udio dietil-sukcinata se smanjilo u ozračenim uzorcima sa 2,05 mg/L a.a. u kontrolnom uzorku na 1,43 mg/L a.a. (5 kGy), te 1,62 mg/L a.a. (7kGy) i 0,61 mg/L a.a. (10 kGy).



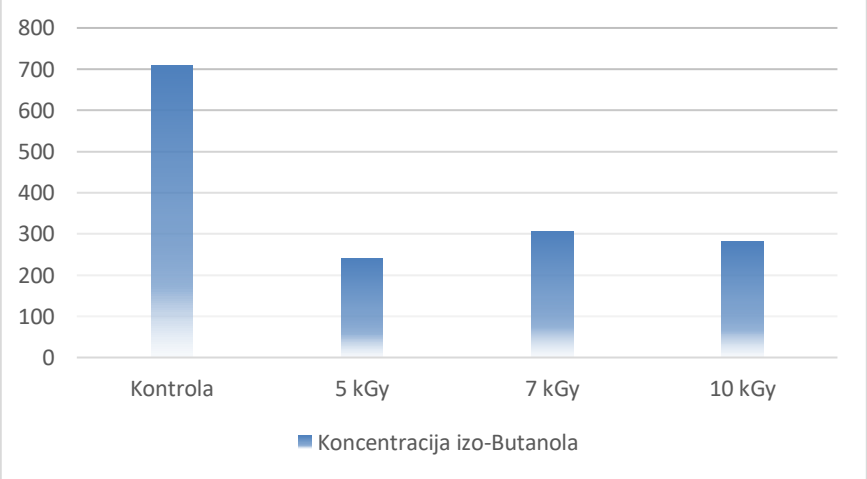
Graf. 4.1. Grafički prikaz koncentracije metanola u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



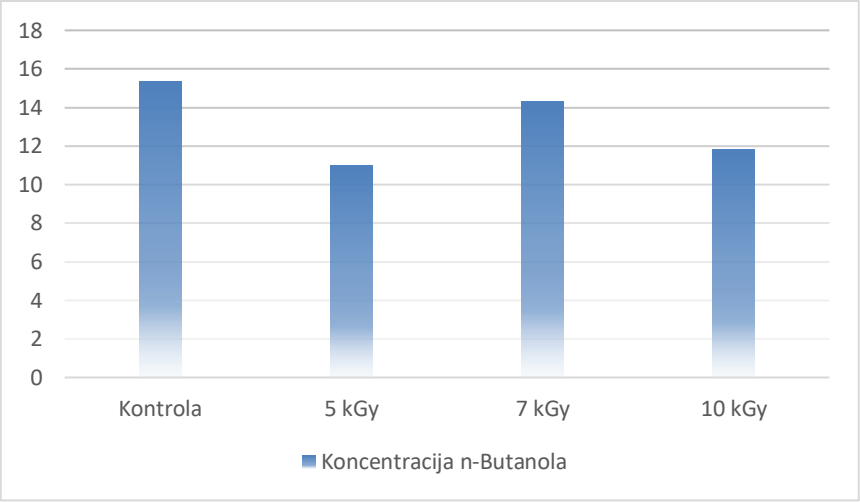
Graf. 4.2. Grafički prikaz koncentracije acetaldehida u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



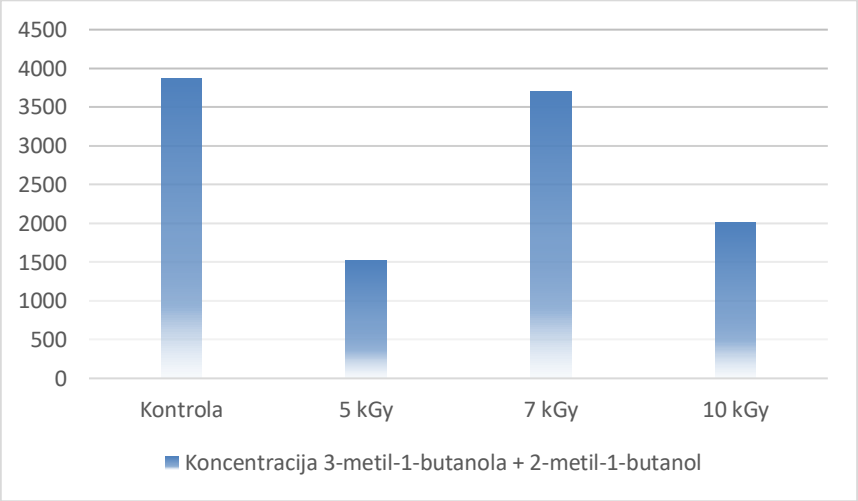
Graf. 4.3. Grafički prikaz koncentracije n-Propanola u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



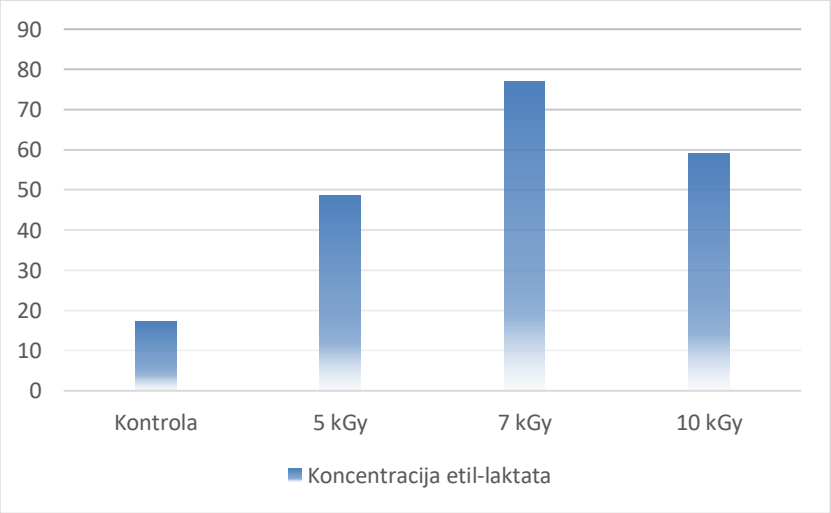
Graf. 1.4. Grafički prikaz koncentracije izo-Butanola u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



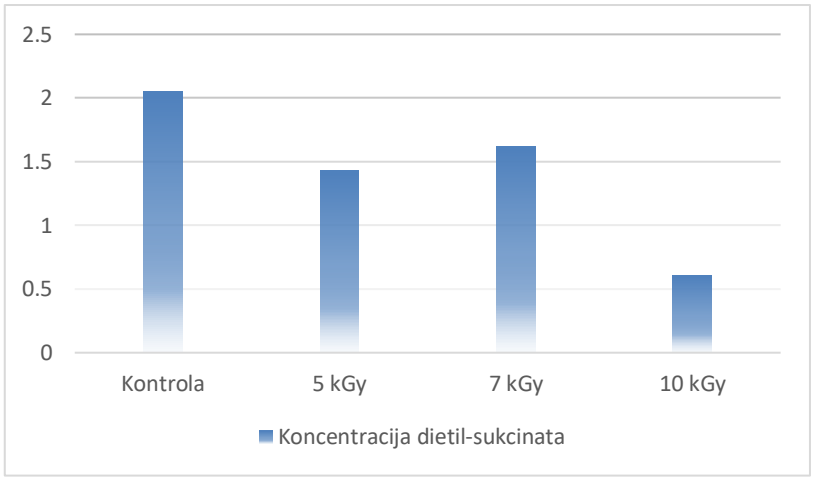
Graf. 4.5. Grafički prikaz koncentracije n-Butanola u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



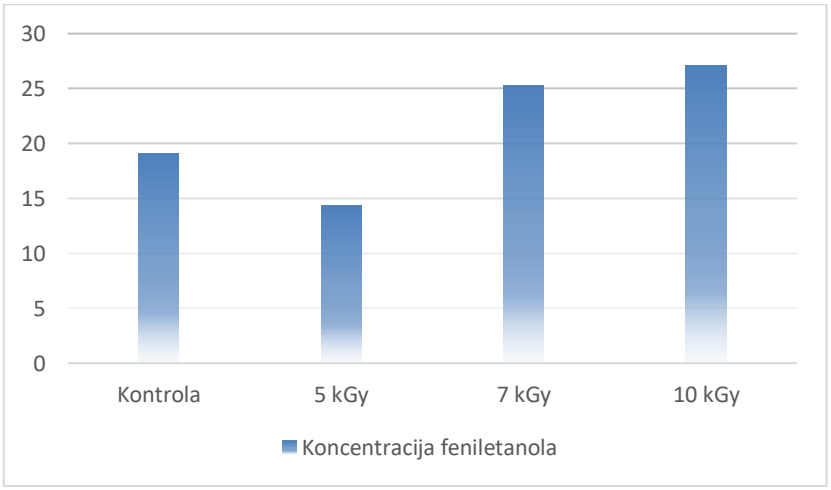
Graf. 4.6. Grafički prikaz koncentracije 3-metil-1-butanola + 2-metil-1-butanola u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



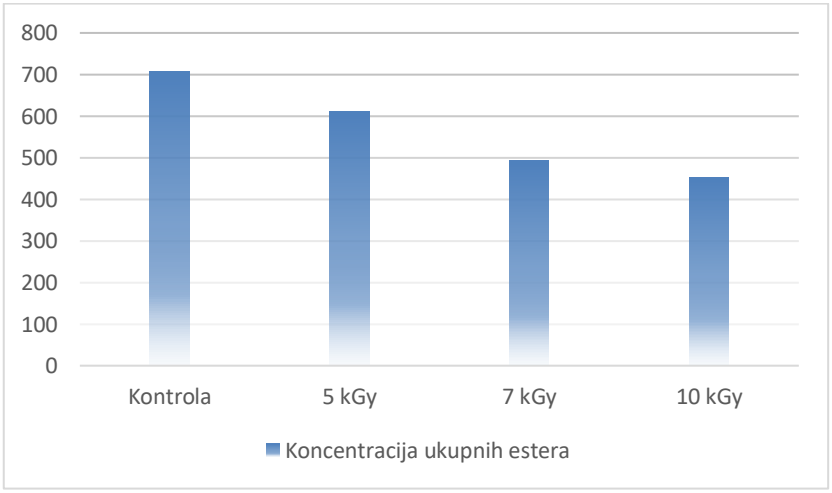
Graf. 4.7. Grafički prikaz koncentracije etil-laktata u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



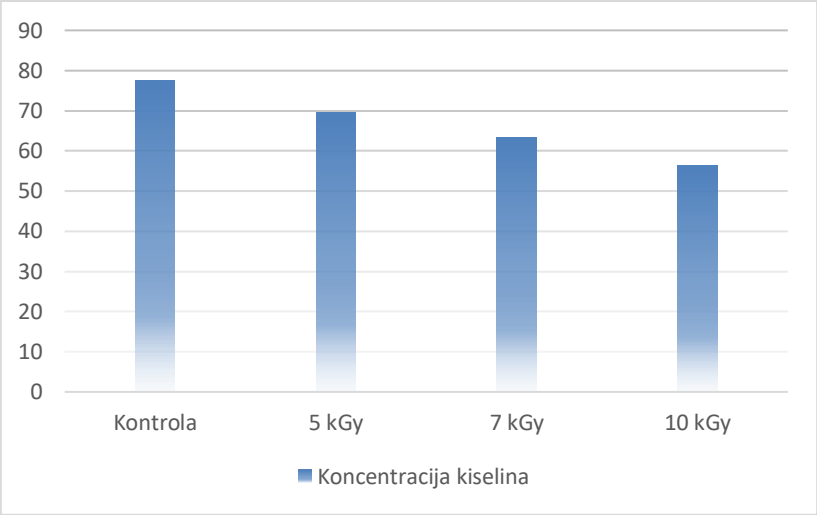
Graf. 4.8. Grafički prikaz koncentracije dietil-sukcinata u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



Graf. 4.9. Grafički prikaz koncentracije feniletanola u srednjem toku destilata [mg/L a.a.]



Graf. 4.10. Grafički prikaz koncentracije ukupnih estera u srednjem toku destilata (izraženi kao etil-acetat) [mg/L a.a.]



Graf. 4.11. Grafički prikaz koncentracije kiselina u srednjem toku destilata (izražene kao octena kiselina) [mg/L a.a.]

4.2. Rasprava

Rezultati analize hlapljivih spojeve pokazuju značajan utjecaj gama zračenja na njihovu koncentraciju. Naročito se ističe veliko smanjenje udjela metanola u destilatu (čak 87 % pri 10 kGy), što dalje ishodi puno bolju zdravstvenu sigurnost destilata. Metanol, kao spoj, nastaje kao rezultat hidrolize pektina (Hang i Woodams, 2008.) te sa velikom vjerojatnošću možemo potvrditi da je njegov smanjeni sadržaj rezultat postupka zračenja kojim je došlo do uništavanja pektolitičkih enzima. Jednako veliko smanjenje koncentracije metanola zračenjem potvrdio je i Perаić (2020.), prilikom destilacije ozračenog masulja šljive. Također, smanjenje udjela etil-acetata (13 – 36 %) i viših alkohola (15 do čak 60 %) na donju granicu preporučenih koncentracija značilo je ljepšu i ugodniju aromu te svježe mirise u destilatu. Etil-acetat je prosječno u proizvodnji talijanske 'Grappa-e' zastupljen sa 734 mg/L a.a. (Da Porto, 2012.), dok se radom ioniziranih gama zraka i njihovim utjecajem na inhibiranje prirodne mikroflore, a pretežito octenih bakterija te dodavanjem selekcioniranog kvasca njegova koncentracija postepeno smanjivala pojačavanjem doze zračenja. Od ostalih estera koji doprinose sadržaju arome, etil-laktat je unutar prosječne koncentracije, ispod 154 mg/L pri kojima stabilizira miris i smanjuje oštre okuse drugih spojeva u destilatu (Spaho, 2017.), iako zračenjem nije smanjena koncentracija. Prisutnost etil-laktata povezuje se sa malolaktičnom fermentacijom (Spaho, 2017.) te možemo pretpostaviti da je njegova koncentracija manja u kontrolnom uzorku zbog brzog pokretanja alkoholne fermentacije, dok se u ozračenim uzorcima zbog 24 sata kasnijeg pokretanja alkoholne fermentacije počela odvijati spontana malolaktična fermentacija pri čemu se etil-laktat počeo sintetizirati u većoj koncentraciji. Viši alkoholi, uz nastanak tijekom procesa alkoholne fermentacije reakcijom u kvasacima (Tsakiris i sur., 2014.), također veće koncentracije u destilatima pokazuju pri destilaciji komine koja je dugo skladištena (Cortes i sur., 2010.), kao posljedica aktivnosti octenih i drugih štetnih bakterija. No, pod utjecajem zračenja, uništavanjem prirodne mikroflore, ishodi smanjenom koncentracijom u destilatu. Svi viši alkoholi pokazuju najnižu koncnetraciju u uzorku ozračenom dozom 5 kGy, što može

značiti da se prilikom tretiranja nije uništilo prirodne mikroflore u tolikoj mjeri kao pri tretiranju dozom od 7 i 10 kGy te da se tijekom fermentacije, iz kvasaca, formirala veća koncentracija viših alkohola zbog intenzivnijeg rada kvasaca. Smanjenjem koncentracije ukupnih viših alkohola, naročito kod doza 5 kGy i 10 kGy, izbjeglo se približavanje granici od 3500 mg/L a.a. pri kojoj destilati spadaju u nisku kvalitetu (Spaho, 2017.). Jednako kao i u slučaju etil-acetata, razina ukupne kiselosti u destilatima se smanjivala pojačavanjem doze zračenja što se također može pripisati smanjenom djelovanju enzima i inhibiranju rada octenih bakterija iz kojih se oslobađaju kiseline tijekom fermentacije (Christoph i Bauer-Christoph, 2007.). Acetaldehid, kao potencijalno toksičan spoj u destilatima (Spaho, 2017.), nije smanjenog sadržaja u destilatu pod utjecajem zračenja (povećanje od 60 – 70 % na 5 kGy i 7 kGy te 27 % kod 10 kGy), što se ne podudara sa rezultatima Peraića (2020.), gdje je pri zračenju šljiva značajno smanjen udio acetaldehida. Ovakav rezultat moguć je zbog čekanja uzoraka na zračenje, dok je kod kontrolnog uzorka alkoholna fermentacija pokrenuta odmah po završetku prikupljanja uzoraka. Poznajući izvor nastajanja acetaldehida, oksidacijom iz etanola (Spaho, 2017.), čekajući 24 sata na pokretanje fermentacije došlo je do zasićenja komine kisikom te kasnije spontane oksidacije u uzorku pri čemu se ovaj spoj počeo oslobađati u grožđanu kominu te samim time prešao i u destilat nakon destilacije. Ipak, koncentracije acetaldehida u svim uzorcima ne prelazi koncentraciju od 518 mg/L a.a. u rakiji komovici prema literaturi (Da Porto, 2012.) te ne bi trebao imati negativan utjecaj na zdravstvenu sigurnost destilata, kao niti na njegove senzorne kvalitete.

Samim frakcioniranjem destilata, koncentracije većine hlapljivih spojeva svedene su u preporučene i prosječne vrijednosti, ali zračenjem grožđane komine, postigla se izražena voćna aroma i skladnost mirisa i okusa u destilatu koji nije tipičan za rakiju komovicu. Jakobović i sur. (2006.), dokiseljavanjem komine sorte 'Graševina' prije alkoholne fermentacije uspješno su smanjili sadržaj osnovnih hlapljivih spojeva u konačnom destilatu. Međutim, zračenje u dozama između 5 kGy i 10 kGy, jednako kao i što je Perаić (2020.) potvrdio, ima najveći utjecaj na hlapljive spojeve prilikom proizvodnje destilata. Koncentracije metanola u ozračenim uzorcima od 652,48 mg/L a.a. (5 kGy), 197,44 mg/L a.a. (7kGy) i 456,69 mg/L a.a. (10kGy) su uvelike niže od koncentracije metanola od 6222 mg/L a.a. kojeg su Jakobović i sur. (2006.) dobili dokiseljavanjem grožđane komine. Koncentracija etil-acetata u ozračenim uzorcima od 611,63 mg/L a.a. (5 kGy), 492,40 mg/L a.a. (7 kGy) i 452,64 mg/L a.a. (10 kGy) su također znatno niže nego koncnetracija od 1510 mg/L a.a. prema Jakobović i sur. (2006.). Unatoč slabijim ishodom zračenja na koncentraciju acetaldehida od pretpostavljenog, zračenjem su se postigle koncentracije od 151,05 mg/L a.a. (5 kGy), 176,57 mg/L a.a. (7 kGy) i 70,46 mg/L a.a. (10 kGy) koje su i dalje ispod koncentracije od 287,67 mg/L a.a. koje su imali Jakobović i sur. (2006.). Od viših alkohola, koncentracija izo-Butanola od 241,03 mg/L a.a. (5 kGy), 307,09 mg/L a.a. (7 kGy) i 280,65 mg/L a.a. (10 kGy) su manje od 819,67 mg/L a.a. kod Jakobović i sur. (2016.), kao i koncentracije n-propanola od 371,64 mg/L a.a. (5 kGy), 498,60 mg/L a.a. (7 kGy) i 492,63 mg/L a.a. za razliku od 505,33 mg/L a.a. kod Jakobović i sur. (2006.). Jedino se koncentracija izoamilnog alkohola (3-metil-1-butanola i 2-metil-1-butanola) od 1523,69 (5

kGy), 3697,58 mg/L a.a. (7 kGy) i 2010,40 mg/L a.a. (10 kGy) podudara sa rezultatom dokiseljavanja grožđane komine od 1897,33 mg/L a.a. (Jakobović i sur., 2006.).

Iako različite sorte, 'Graševina' i 'Chardonnay,' imaju slične karakteristike u sastavu kiselina i šećera te kao takve ne bi trebale rezultirati velikim razlikama prilikom proizvodnje rakije komovice. Ipak, uspoređivanjem koncentracija hlapljivih spojeva kao i senzornim karakteristikama, gama zračenje grožđane komine prije alkoholne fermentacije pokazalo se efektivnijim načinom poboljšanja kvalitete rakije komovice od dokiseljavanja. Ovime se potvrđuje i rad Peraića (2020.), koji je također proizvodnjom sirovog destilata od šljive poboljšao senzorne karakteristike i smanjio udio štetnih spojeva u destilatu korištenjem gama zračenja u dozama od 5 kGy i 10 kGy.

Uz sve navedeno, valja istaknuti kako je prilikom ovog istraživanja postignuta znatno niža koncentracija hlapljivih spojeva u destilatima proizvedenim od ozračenih uzoraka u odnosu na kontrolni uzorak, što potvrđuje početnu hipotezu o utjecaju gama zračenja na koncentracije hlapljivih spojeva i kvalitetu rakije komovice.

5. Zaključak

Rezultati ovog rada pokazuju pozitivan utjecaj gama zračenja na kvalitetu rakije komovice koja je od svog karakterističnog oštrog okusa i povećanog sadržaja negativnih hlapljivih spojeva dobila laganije i svježije note tretiranjem grožđane komine u dozama zračenja od 5, 7 i 10 kGy. Smanjenjem koncentracije metanola (57% - 87%) i etil-acetata (13% - 36%) u destilatima nakon zračenja grožđane komine gama zrakama značajno se smanjio grub, oštar miris u rakiji komovici. Koncentracija viših alkohola u srednjim vrijednostima kod tretiranih uzoraka (2100 mg/L a.a. – 4500 mg/L a.a.) dao je skladne i ujednačene voćne note destilatima koji su u kontrolnom uzorku izostajali. Čekanje 24 sata na pokretanje alkoholne fermentacije prilikom tretiranja uzoraka zračenjem rezultiralo je povećanom koncentracijom acetaldehida u destilatima, iako i dalje ispod prosječnih vrijednosti.

Gama zračenje grožđane komine pokazalo je značajan uspjeh u proizvodnji rakije komovice i na poboljšanje njene kvalitete. U daljnjim istraživanjima potrebno je omogućiti brži transport komine do izvora zračenja i kontrolu temperature tijekom transporta kako grožđana komina ne bi oksidirala i tako kasnije oslobađala veće koncentracije acetaldehida u budući destilat.

Nažalost, metode tretiranja ioniziranim zrakama su i dalje teško dostupne osim u istraživačke svrhe te veoma skupe, ali ovakvim rezultatima moguće je potaknuti komercijalizaciju ovakve proizvodnje te omogućavanje pristup uređajima većih kapaciteta za zračenje proizvođačima kako bi potrošačima pružili što zdraviji i kvalitetniji proizvod.

6. Popis literature

1. Al-Bachir, M. "Effect of gamma irradiation on storability of two cultivars of Syrian grapes (Vitis vinifera)." *Radiation Physics and Chemistry* 55.1 (1999): 81-85.
2. Alighourchi, H., M. Barzegar, and S. Abbasi. "Effect of gamma irradiation on the stability of anthocyanins and shelf-life of various pomegranate juices." *Food chemistry* 110.4 (2008): 1036-1040.
3. Alothman, Mohammad, Rajeev Bhat, and A. A. Karim. "Effects of radiation processing on phytochemicals and antioxidants in plant produce." *Trends in Food Science & Technology* 20.5 (2009): 201-212.
4. Ananthakumar, Arul, Prasad S. Variyar, and Arun Sharma. "Estimation of aroma glycosides of nutmeg and their changes during radiation processing." Journal of Chromatography A 1108.2 (2006): 252-257.
5. Ayed, N., H-L. Yu, and M. Lacroix. "Improvement of anthocyanin yield and shelf-life extension of grape pomace by gamma irradiation." *Food Research International* 32.8 (1999): 539-543.
6. Ayed, N., H-L. Yu, and M. Lacroix. "Using gamma irradiation for the recovery of anthocyanins from grape pomace." *Radiation physics and chemistry* 57.3-6 (2000): 277-279.
7. Banić, Miroslav. "Rakije, whisky i likeri." *Gospodarski list, Zagreb* (2006): 70-78.
8. Banović, Nevenka. *Kvaliteta rakije loze proizvedene pri različitim uvjetima fermentacije od sorte grožđa Izabela*. Diss. University of Zagreb. Faculty of Food Technology and Biotechnology. Department of Food Engineering. Laboratory for Fermentation and Yeast Technology, 2016.
9. Bowers, John E., Gerald S. Dangl, and Carole P. Meredith. "Development and characterization of additional microsatellite DNA markers for grape." American Journal of Enology and Viticulture 50.3 (1999): 243-246.
10. Buglass, Alan J., ed. *Handbook of alcoholic beverages: technical, analytical and nutritional aspects*. John Wiley & Sons, 2011.
11. Charbaji, T., and I. Nabulsi. "Effect of low doses of gamma irradiation on in vitro growth of grapevine." *Plant cell, tissue and organ culture* 57.2 (1999): 129-132.
12. Christoph, Norbert, and Claudia Bauer-Christoph. "Flavour of spirit drinks: Raw materials, fermentation, distillation, and ageing." *Flavours and fragrances*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. 219-239.
13. Cortés, Sandra, et al. "The storage of grape marc: limiting factor in the quality of the distillate." *Food Control* 21.11 (2010): 1545-1549.
14. Da Porto, C. "Grappa: Production, sensory properties and market development." *Alcoholic Beverages*. Woodhead Publishing, 2012. 299-314.
15. De Kock, P. J., and G. Holz. "Use of gamma irradiation for control of postharvest Botrytis cinerea bunch rot of table grapes in cold storage." (1991).

16. FAO/IAEA/WHO (1999). High-dose irradiation: Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy. Report of a Joint FAO IAEA WHO Study Group. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
17. Fredericks, Ilse N., Maret Du Toit, and Maricel Krügel. "Efficacy of ultraviolet radiation as an alternative technology to inactivate microorganisms in grape juices and wines." *Food Microbiology* 28.3 (2011): 510-517.
18. Gonzalez, A. J. "Radiation safety: new international standards." IAEA Bulletin 36.2 (1994): 2-11.
19. Gupta, Sumit, et al. "Influence of radiation processing of grapes on wine quality." *Radiation Physics and Chemistry* 111 (2015): 46-56.
20. Hang, Yong D., and Edward E. Woodams. "Methanol content of grappa made from New York grape pomace." *Bioresource technology* 99.9 (2008): 3923-3925.
21. Harrison, K., and L. M. Were. "Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of almond skin extracts." *Food Chemistry* 102.3 (2007): 932-937.
22. IAEA. *Manual of Good Practice in Food Irradiation. IAEA, 1994.*
23. IARC, IARC. "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans." Monograph Supplement 4 (1982).
24. Ighbareyeh, Jehad MH, and Eusebio Cano Carmona. "Impact of environment conditions on grapevine (Vitis vinifera L.): to optimal production and sustainability, achieving food security and increasing the Palestinian economy." *Journal of Geoscience and Environment Protection* 6.2 (2018): 62-73.
25. Jackson, Ronald S. *Wine science: principles and applications*. Academic press, 2008.
26. Jakobović, S., P. Tupajić, and M. Jakobović. "Effect of pomace acidification of cv. Graševina bijela grapes on the chemical composition of grape Marc brandy." *Radovi Poljoprivrednog Fakulteta Univerziteta u Sarajevu (Works of the Faculty of Agriculture University of Sarajevo)* 58.63 (2) (2013): 75-83.
27. López, F., et al. "Fruit brandies." *Science and technology of fruit wine production*. Academic Press, 2017. 531-556.
28. Louw, L., and M. G. Lambrechts. "Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation." *Alcoholic Beverages*. Woodhead Publishing, 2012. 281-298.
29. Maletić, Edi, Jasminka Karoglan Kontić, and Ivan Pejić. *Vinova loza: ampelografija, ekologija, oplemenjivanje*. Školska knjiga, 2008.
30. Marcin, Miller. *The Grappa Handbook*. Quercus Communications, 2000.
31. Mihaljević Žulj, Marin, et al. "Evaluacija kemijskog sastava destilata dobivenih od vina s manom." *Glasnik zaštite bilja* 39.3 (2016): 30-36.
32. Mirošević, N., and J. Karoglan-Kontić. "Vinogradarstvo. udžbenik Sveučilišta u Zagrebu." *Nakladni zavod Globus* (2008).

33. Mirošević, Nikola, Zdenko Turković, and Greta Turković. *Ampelografski atlas*. Golden marketing-Tehnička knjiga, 2003.
34. Nykänen, Lalli. "Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages." American Journal of Enology and Viticulture 37.1 (1986): 84-96.
35. Peraić, Lovro. „Utjecaj gama zračenja na sastav hlapljivih spojeva u sirovom destilatu prevrelog masulja šljive.“ Diplomski rad, 2020.
36. Porto, Carla Da. "Grappa and grape-spirit production." *Critical Reviews in Biotechnology* 18.1 (1998): 13-24.
37. Pozzi, D. „Using history to renew a traditional industry: the case of Grappa Poli (1898 – 2016).“ Univerita Cattaneo, 2017.
38. Rodríguez-Pérez, C., et al. "Assessment of the stability of proanthocyanidins and other phenolic compounds in cranberry syrup after gamma-irradiation treatment and during storage." *Food chemistry* 174 (2015): 392-399.
39. Sacchi, Karna L., Linda F. Bisson, and Douglas O. Adams. "A review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines." *American Journal of Enology and Viticulture* 56.3 (2005): 197-206.
40. Spaho, Nermina. "Distillation techniques in the fruit spirits production." *Distillation-Innovative Applications and Modeling* (2017): 129-152.
41. Stalter, Richard, and Dianella Howarth. *Gamma Radiation*. IntechOpen, 2012.
42. Tsakiris, Argyrios, Stamatina Kallithraka, and Yiannis Kourkoutas. "Grape brandy production, composition and sensory evaluation." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94.3 (2014): 404-414.
43. Vaccarini, Giuseppe, and Cesare Pillon. *Il grande libro della Grappa*. HOEPLI EDITORE, 2017.
44. Žulj, Marin Mihaljević, et al. "Gamma irradiation as pre-fermentative method for improving wine quality." *LWT* 101 (2019): 175-182.

WEB STRANICE

1. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_05_61_1405.html Pristupljeno: 23.5.2021.
2. https://www.diffordsguide.com/encyclopedia/198/bws/distillation-the-science-of-distillation Pristupljeno: 23.5.2021.
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Acetaldehyde Pristupljeno: 23.5.2021.
4. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/acetaldehyde.pdf Pristupljeno: 23.5.2021.
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_acetate Pristupljeno: 23.5.2021.
6. https://hr.wikipedia.org/wiki/Metanol Pristupljeno: 23.5.2021.
7. http://www.tastetour.com/chardonnay/ Pristupljeno: 23.5.2021.

Životopis

Matej Barić, rođen 20. kolovoza 1996. godine u Zagrebu, Republika Hrvatska. Osnovnu školu završio u Osnovnoj školi Bartola Kašića, Zagreb. Srednju školu pohađao u Geodetskoj tehničkoj školi Zagreb u periodu od 2011. do 2015. godine te je stekao zvanje 'Geodetski tehničar' obranom završnog rada. Godine 2015. upisuje Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski smjer 'Hortikultura' koji završava 2018. godine i stječe zvanje bacc. univ. ing. agr. Godine 2019. upisuje diplomski studij na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu na smjeru 'Hortikultura – Vinogradarstvo i Vinarstvo' gdje još studira.

Posjeduje C1 razinu znanja engleskog jezika.

U izvannastavnim aktivnostima je član Studentskog zbora i Fakultetskog vijeća, bio je član futsal ekipe Agronomskog fakulteta, sudjelovao je u radu studentske grupe IAAS. Obavljao je razne studentske poslove, od kojih mnogo na vinogradarsko-vinarskom pokušalištu Jazbina u sklopu Agronomskog fakulteta te volontira (Europsko prventsvo u košrarci 2015. godine).