

Utjecaj načina destilacije na kvalitetu vinskih destilata sorata "Moslavac" i "Belina starohrvatska"

Lovin Mrak, Tina

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:854463>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**UTJECAJ NAČINA DESTILACIJE NA
KVALITETU VINSKIH DESTILATA SORATA
'MOSLAVAC' I 'BELINA STAROHRVATSKA'**

DIPLOMSKI RAD

Tina Lovin Mrak

Zagreb, lipanj, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Vinogradarstvo i vinarstvo

**UTJECAJ NAČINA DESTILACIJE NA
KVALITETU VINSKIH DESTILATA SORATA
'MOSLAVAC' I 'BELINA STAROHRVATSKA'**

DIPLOMSKI RAD

Tina Lovin Mrak

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj

Zagreb, lipanj, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Tina Lovin Mrak**, 0178113234, rođena 19.1.1999. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

UTJECAJ NAČINA DESTILACIJE NA KVALITETU VINSKIH DESTILATA SORATA
'MOSLAVAC' I 'BELINA STAROHRVATSKA'

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/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 upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice, **Tine Lovin Mrak**, 0178113234, naslova

**UTJECAJ NAČINA DESTILACIJE NA KVALITETU VINSKIH DESTILATA SORATA
'MOSLAVAC' I 'BELINA STAROHRVATSKA'**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Izv. prof. dr. sc. Marin Mihaljević Žulj, mentor

2. Izv. prof. dr. sc. Luna Maslov Bandić, član

3. Doc. dr. sc. Domagoj Stupić, član

Zahvala

Ovime zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Marinu Mihaljeviću Žulju na prihvaćenom mentorstvu, pomoći te brojnim korisnim savjetima. Također, zahvaljujem se i na izdvojenom vremenu prilikom obavljanja pokusa. Hvala na svakoj riječi podrške, pohvale i za svaki prijateljski savjet- malo je profesora kao što je profesor Marin!

Zahvaljujem se i dr. sc. Antoniji Tomić na pomoći prilikom obavljanja pokusa u laboratoriju.

Najveće hvala ide mojim roditeljima, Mari i Josipu, koji su mi kroz sve godine školovanja pružali neizmjernu ljubav, razumijevanje i podršku. Njih učiniti ponosnima moj je najveći uspjeh!

Zahvala ide i mom bratu i sestri te mojim prijateljima što su mi davali vjetar u leđa kad je bilo najteže.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Pregled literature.....	3
2.1. Sorte u proizvodnji vinjaka	3
2.1.1. Sorte u proizvodnji <i>Cognac</i> -a	4
2.1.2. Sorte u proizvodnji <i>Armagnac</i> -a.....	5
2.2. Geografsko područje uzgoja sorata za proizvodnju vinjaka	7
2.2.1. Geografsko područje uzgoja sorata za proizvodnju <i>Cognac</i> -a.....	8
2.2.2. Geografsko područje uzgoja sorata za proizvodnju <i>Armagnac</i> -a.....	10
2.3. Kemijski sastav	11
2.4. Tehnologija proizvodnje vinskih destilata	16
2.4.1. Prerada grožđa za proizvodnju vinjaka	17
2.4.2. Alkoholna fermentacija	18
2.4.3. Destilacija	20
2.4.4. Dozrijevanje destilata	28
2.4.5. Kupažiranje i dodatak aditiva	31
3. Materijali i metode	33
3.1. Sorte	33
3.1.1. 'Moslavac'	33
3.1.2. 'Belina starohrvatska'	35
3.2. Berba i prerada	37
3.3. Destilacija.....	39
3.3.1. Destilacija na jednostavnom destilacijskom uređaju.....	39
3.3.2. Destilacija na složenom destilacijskom uređaju	40
3.4. Osnovna kemijska analiza destilata.....	41
3.4.1. Analiza alkoholne jakosti destilata	42
3.4.2. Analiza ukupne kiselosti destilata	43
3.4.3. Analiza estera	44
3.4.4. Određivanje hlapljivih spojeva	45
3.4.5. Metoda ekstrakcije i analize hlapljivih organskih spojeva iz destilata.....	45
4. Rezultati i rasprava	47

4.1. Kemijska analiza mošta.....	47
4.2. Kemijska analiza vina	47
4.3. Kemijska analiza srednjeg toka destilata	49
4.4. Određivanje hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom.....	51
5. Zaključak	55
6. Popis literature.....	56

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Tine Lovin Mrak**, naslova

UTJECAJ NAČINA DESTILACIJE NA KVALITETU VINSKIH DESTILATA SORATA 'MOSLAVAC' I 'BELINA STAROHRVATSKA'

Republika Hrvatska ponosi se bogatom te dugom vinogradarskom povijesti, gdje ono zauzima važnu društvenu te gospodarsku ulogu. Duga tradicija te sama povijest uzgoja utjecali su na sortiment vinove loze gdje važnu ulogu zauzimaju autohtone sorte. Dolazak raznih američkih bolesti i filoksere na europsko tlo; vinska kriza te kasnija obnova vinograda dovele su do erozije sortimenta te se s nekadašnjih 400 poznatih autohtonih sorata broj spustio na današnjih 100-tinjak. U posljednjih nekoliko godina povećao se interes među potrošačima i proizvođačima te uvidio potencijal autohtonih sorata.

Sorte 'Moslavac' te 'Belina starohrvatska' neke su od hrvatskih autohtonih sorata kod kojih je prepoznat potencijal za proizvodnju rakija od grožđa, posebice vinjaka.

Iz navedenih sorata dobiveni su vinski destilati. Proizvodnja vinskih destilata uključuje destilaciju na jednostavnom ili složenom destilacijskom uređaju sa kraćom kolonom i deflegmatorom.

Prerada grožđa, mikrovinifikacija te destilacija vina pomoću složenog destilacijskog uređaja s kolonom provedeni su na vinogradarsko- vinarskom pokušalištu 'Jazbina', a destilacija vina na jednostavnom bakrenom uređaju provedena je u laboratoriju Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta.

Pomoću metoda propisanih Pravilnikom o fizikalno- kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (N.N. 106/2004), provedena je fizikalno-kemijska analiza sastava vina. Vinski destilati analizirani se prema Pravilniku o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (N.N. 138/2005).

Koncentracije hlapljivih spojeva određene su metodom plinske kromatografije.

Dobiveni podaci su uspoređeni s literaturnim podacima radi procjene mogućnosti uporabe ovih sorata za proizvodnju vinjaka.

Ključne riječi: autohtone sorte, destilacija, kemijska analiza, vinski destilat.

Summary

Of the master's thesis- student **Tina Lovin Mrak**, entitled

THE INFLUENCE OF THE DISTILLATION METHOD ON THE QUALITY OF WINE DISTILLATES OF 'MOSLAVAC' AND 'BELINA STAROHRVATSKA' VARIETIES

The Republic of Croatia is proud of its rich and long viticultural history, where it plays an important social and economic role. A long tradition and the history of cultivation have influenced the assortment of vines, where autochthonous varieties play an important role. The arrival of various American diseases and phylloxera on European soil; the wine crisis and the subsequent renovation of the vineyards led to the erosion of the assortment, and the number dropped from the former 400 known autochthonous varieties to today's 100. In the last few years, interest among consumers and producers has increased and the potential of autochthonous varieties has been recognised.

The 'Moslavac' and 'Belina starohrvatska' varieties are some of the Croatian autochthonous varieties where the potential for the production of grape spirits, especially brandy, has been recognised..

Wine distillates were obtained from the mentioned varieties. The production of wine distillates includes distillation on a simple or complex distillation device with a shorter column and a dephlegmator.

Grape processing, microvinification and wine distillation using a complex distillation device with a column were carried out at the experiment station 'Jazbina', and wine distillation using a simple copper device was carried out in the laboratory of the Institute for Viticulture and Enology of the Faculty of Agriculture.

Chemical analysis of the composition of wine was carried out using the methods prescribed by the Ordinance on physico-chemical methods of analysis of must, wine, other grape and wine products and fruit wines (N.N. 106/2004). Wine distillates shall be analysed in accordance with the Ordinance on analytical methods for spirit drinks and alcoholic beverages (N.N. 138/2005).

Volatile compound concentrations are determined by the gas chromatography method.

The obtained data were compared with literature data in order to assess the possibility of using these varieties for the production of brandy.

Keywords: autochthonous varieties, distillation, chemical analysis, wine distillate.

1. Uvod

Destilacija je vrlo stari fizikalno- kemijski postupak odvajanja tekućih smjesa na njihove pojedinačne komponente uz primjenu topline (Spaho, 2017). Komponente se odvajaju na temelju razlika u vrelištima. Naime, različita vrelišta, odnosno, na istoj temperaturi različit tlak para, omogućuju hlapljivim sastojcima tekuće smjese odjeljivanje. Zagrijavanjem tekućina do vrelišta dolazi do kondenziranja, odvajanja i prikupljanja destilata od para hlapljivih sastojaka. Osnovni cilj destilacije je alkohol te koncentriranje pozitivnih aroma. Za proces destilacije neophodan je destilacijski uređaj.

Proizvod destilacije naziva se vinski destilat, a koristi se u proizvodnji vinjaka, vinskih rakija, *brandy*-a te sličnih alkoholnih pića, u skladu s Pravilnikom o jakim alkoholnim pićima N.N. 61/2009, koji i dalje zadržavaju miris i okus vina od kojih je proizveden. Prilikom proizvodnje vinjaka te rakija od vina koriste se vinski destilati koji su dobiveni procesom destilacije vina ili vina pojačanog za destilaciju na manje od 86 % vol. alkohola ili redestilacijom vinskog destilata na manje od 86 % vol.

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (N.N. 61/2009), vinjak je jako alkoholno piće koje se dobiva prilikom dozrijevanja vinskog destilata u hrastovim bačvama. Oznaku vinjak nosi rakija koja je dozrijevala minimalno šest mjeseci u hrastovim bačvama ili jednu godinu u hrastovim spremnicima. Vinjak karakterizira zlatno-žuta do jantarna boja i plemeniti miris vanilije i začina koji potječu od komponenata drveta.

Destilacija je stara tehnika koju su koristili još stari Kinezi, Egipćani, Indijci te Grci tisućama godina prije Krista. Tada se koristila u medicinske svrhe te u proizvodnji parfema. Prvu knjigu o destilaciji, *Liber Aqua Vitae*, napisao je liječnik Arnaldo de Villanova (1240. – 1311.) gdje je dobiveni vinski destilat nazvao *eau-de-vie*, odnosno "voda života".

Kroz stoljeća, usavršavao se i uređaj za destilaciju, najprije nazvan *Ambix* (Guymon, 1974).

Krajem 15. stoljeća započinje proizvodnja destiliranih pića u Europi kada nastaju *Cognac*, *Armagnac*, *whiskey* te *gin*. Proizvodnju najvažnijih te najpoznatijih vinjaka preuzela je Francuska. U regiji Gascony, na području južne Francuske, pojavljuje se *Armagnac*. Njegova proizvodnja datira od kraja 15. stoljeća. Karakterizira ga tehnika jednokratne destilacije pomoću uređaja složene konstrukcije. U 17. stoljeću, još veću popularnost dobiva čuveni *Cognac*. Naziv mu potječe od istoimenog grada u regiji Charente, sjeveroistočno od Bordeaux-a. Posebnu karakteristiku daje mu način proizvodnje, a dobiva se pomoću jednostavnog destilacijskog uređaja, *alambic Charentais*, dvokratnom destilacijom vina te dozrijevanjem u hrastovim bačvama. Ova tehnika je strogo propisana i zaštićena. Svaki *Cognac* zadovoljava zakon kontrole podrijetla (*appellation d'origine contrôlée*), a on uključuje točno određene sorte, područje uzgoja vinove loze te tehnologiju proizvodnje.

Alambic destilacijski uređaji i složeni destilacijski uređaji sa kolonom i deflegmatorom temelje se na istim teorijskim načelima, ali se razlikuju u količini aromatskih spojeva finalnih alkoholnih pića. Glavna razlika pokazala se u različitim količinama metanola, n-propanola, viših alkohola i estera masnih kiselina. Kod *alambic* destilacijskih uređaja stvara se bolja aroma i dobivaju se karakterističniji voćni destilati, ali je sama proizvodnja sporija te zahtjeva puno više rada (Spaho, 2017).

Osnovna sirovina za proizvodnju vinjaka je grožđe. Kao i kod svakog proizvoda, kvaliteta sirovine određuje kvalitetu konačnog proizvoda. Za proizvodnju dobrog vinjaka posebno je poželjno grožđe koje obiluje voćnim kiselinama i voćnim aromama, a ujedno sadrži razmjerno nizak sadržaj šećera. Poželjni su kultivari s visokom koncentracijom kiselina u grožđu (8 do 12 g/L) te niskog pH (2,8 do 3) čime se dobivaju vina s nižim sadržajem alkohola od 7 do 10 %vol. (Léauté, 1990; Bertrand 2003). Ti parametri izuzetno su važni radi usporavanja djelovanja pektolitičkih enzima koji su prirodno prisutni te radi smanjenja nastanka nepoželjnih hlapljivih spojeva kao što je metanol (Nikićević i Paunović, 2013). Još jedan važan faktor pri odabiru sorte grožđa u proizvodnji vinjaka je prinos. Naime, za proizvodnju jedne litre vinjaka potrebno je pet litara baznog vina, što znači da se preferiraju sorte s visokim potencijalom prinosa (Toerien, 2008). Berba grožđa obavlja se u fazi pune tehnološke zrelosti, a ona se određuje s obzirom na sadržaj šećera te kiselina u grožđu (Nikićević, 2021).

Proizvodnja vinjaka u republici Hrvatskoj ima neizmjereno velik potencijal. Izuzetno je važno analizirati, opisivati te uspoređivati autohtone sorte vinove loze iz razloga što posjeduju vrlo dobre karakteristike za proizvodnju vinjaka. Također, važno je uspoređivati različite načine destilacije te im, na taj način, pridati na važnosti.

Cilj ovog rada bio je usporediti utjecaj načina destilacije na kvalitetu vinskih destilata sorata 'Moslavac' te 'Belina starohrvatska'. Na temelju dobivenih rezultata provedena je procjena prikladnosti sorata i načina destilacije za proizvodnju vinjaka.

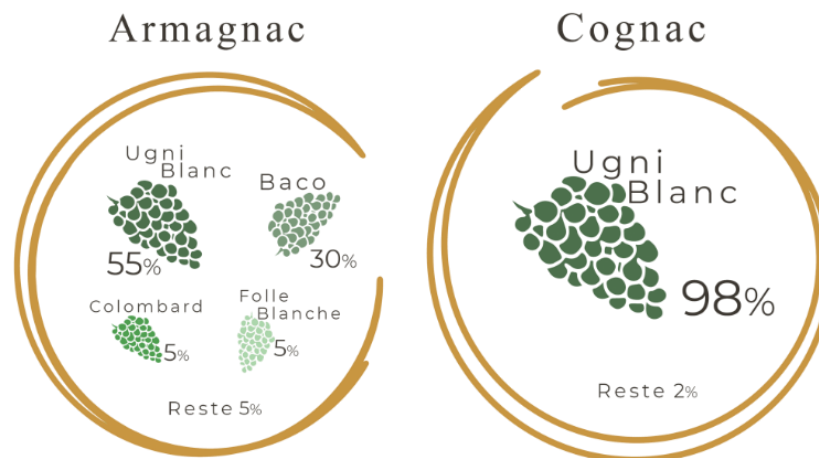
2. Pregled literature

2.1. Sorte u proizvodnji vinjaka

Tijekom procesa destilacije odvija se kondenzacija. Kondenzacija uzrokuje značajan porast aromatskih spojeva koji potiču intenzivan i jak okus. Iz tog razloga, u proizvodnji vinjaka, preferira se korištenje grožđa neutralnog okusa kao što je sorta 'Ugni Blanc' (Bertrand, 2003). Preporučuju se sorte s diskretnom primarnom aromom grožđa koja se može harmonizirati s aromom starenja vinskih destilata u hrastovoj bačvi. Korištenjem takvog grožđa osigurava se zadovoljavajuća proizvodnja u kombinaciji s relativno niskom cijenom sirovine (Tsakiris, 2013). Kvalitetne sorte vinove loze ne moraju uvijek dati kvalitetan vinski destilat. No, ipak, izbor sorte grožđa ima veliki utjecaj na kvalitetu proizvedenog destilata (Lučić, 1986). Primjerice, aromatične sorte kao što su 'Chardonnay' ili 'Sauvignon bijeli', daju visoko kvalitetna vina, ali radi izražene aromatičnosti nisu prikladne za proizvodnju vinskih destilata (Tsakiris, 2013).

Na kvalitetu vinskog destilata utječu mnogi čimbenici. Neki od njih su sorta vinove loze, zemljište, klima, način uzgoja vinove loze, zaštita vinove loze, način prerade grožđa, način destilacije vina te način dozrijevanja vinskog destilata (Nikićević i Tešević, 2010).

Čuveni francuski vinjaci dobivaju se upravo iz sorata vinove loze koje imaju sve predispozicije za dobivanje vrhunskog vinskog destilata. *Cognac* se proizvodi, 97%, od sorte grožđa 'Ugni Blanc', dok se *Armagnac* proizvodi od 10 različitih sorata grožđa, uključujući 'Ugni Blanc'.



Slika 2.1. Sorte u proizvodnji *Armagnac*-a te *Cognac*-a

(<https://arton.fr/>)

2.1.1. Sorte u proizvodnji Cognac-a

Značajne sorte vinove loze (*Vitis vinifera*) u proizvodnji Cognac-a su 'Ugni Blanc', 'Folle Blanche' te 'Colombard'. Pomoćne sorte vinove loze, koje se uzimaju do maksimalnog udjela od 10% ukupne smjese, su 'Sémillon', 'Blanc ramé', 'Jurançon blanc', 'Montils' i 'Select' (Guymon, 1974).

'Ugni Blanc', sorta poznata i pod nazivima 'Trebiano di Toscano' i 'St. Emilion', osnovna je i preporučena sorta. U regiji Charente, s godišnjim prinosom od 13 t/ha, čini 94% ukupnih nasada (Buglass, 2011). Također, uzgaja se i u drugim pokrajinama Francuske kao što su Longuedoc, Loire i Provence. Sveukupno zauzima oko 100 000 ha površina vinograda Francuske. 'Ugni blanc' je sorta koja je svoju slavu stekla tek nakon pojave filoksere kada je pokazala dobar afinitet sa sjevernoameričkim podlogama.

Prema vremenu dozrijevanja pripada kasnim sortama te spada u III. epohu dozrijevanja s obzirom na Plemenku. Vrlo je bujnog rasta te visoke rodnosti. Zbog relativne otpornosti na bolesti, kao što su pepelnica i *Botrytis cinerea*, široko je rasprostranjena u Francuskoj. Vina za destilaciju sadrže prosječno 9,5 %vol. alkohola te ukupnu kiselost od 9,2 g/L. Veoma visoka kiselost omogućuje dobar prirodni potencijal starenja. Također, sadrži nisku količinu šećera koja ne prelazi 22 g/L. Ova sorta slabo je poznata u vinarskoj proizvodnji iz razloga što su vina ove sorte kisela, suha, tanka, bez izražene punoće, ali veoma pogodna za destilaciju (Tupajić, 2015).

Početak kolovoza, u terminu berbe, 'Ugni blanc' ne dostiže punu zrelost čime niži sadržaj šećera i veća koncentracija kiselina dodatno dolaze do izražaja. Ukoliko se grožđe ostavi na trsu duže od roka berbe može doći do truljenja. Razlog tome su znatno hladnije temperature te porast vlažnosti zraka (Buglass, 2011).

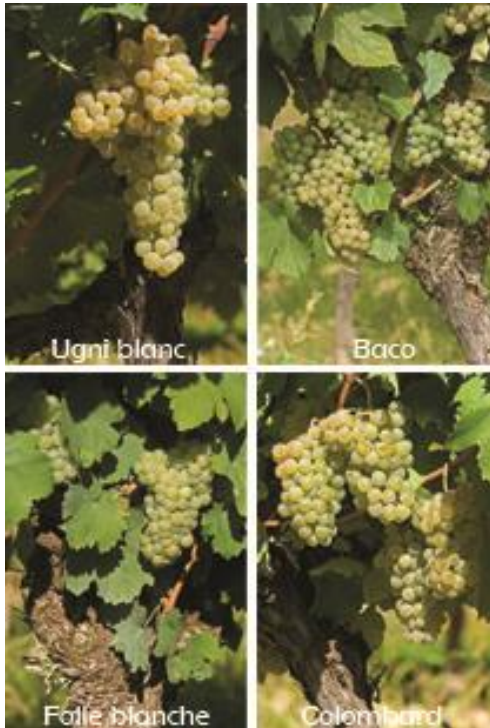


Slika 2.2. Grozd sorte 'Ugni Blanc'

(<https://wikipedia.org/>)

2.1.2. Sorte u proizvodnji *Armagnac*-a

Armagnac se proizvodi od 10 različitih sorata grožđa koje je odredio AOC, a one uključuju: 'Ugni Blanc' (55%), 'Baco' (30%), 'Colombard' (5%), 'Folle Blanche' (5%) i stare sorte grožđa: 'Blanquette', 'Mauzac bijeli' i 'Mauzac ružičasti', 'Clairette de Gascogne', 'Meslier Saint François' te 'Plant de Graisse Ugni blanc'.



Sorte 2.3. Sorte značajne u proizvodnji *Armagnac*-a

(<http://www.armagnac.fr/>)

'Ugni Blanc' je sorta grožđa koja se koristi i u proizvodnji *Cognac*-a. Daje kiselkasta vina, niskog alkohola, koja nakon destilacije daju fine i kvalitetne rakije.

'Colombard' je sorta nastala kao rezultat križanja dvije druge sorte grožđa, 'Chenin blanc' i 'Gouais blanc' ('Stara hrvatska belina'). Unatoč tome što se smatra jednom od najstarijih sorata grožđa, još uvijek je prisutna u Charente-u. Zauzima gotovo 7500 ha tog područja (www.wine-searcher.com). 1970-ih godina zauzimala je veće površine, no od tada je zamijenjena više poznatim i prikladnijim sortama. Sorta donosi visoke prinose (10 do 15 t/ha) i srednje je bujnosti. Vegetacija joj započinje s ranim proljećem, a spada u II. epohu dozrijevanja (srednje kasna sorta) iz razloga što dozrijeva

otprilike tri tjedna nakon Plemenke (www.vindefrance-cepages.org/en/). Ima sličnosti sa sortom 'Ugni Blanc', poput slične zrelosti, visoke kiselosti i niskog sadržaja šećera. Odlikuje ju nakupljanje visokih koncentracija kiselina (6 do 10 g/L), ali zbog poprilično visokog sadržaja šećera daje vina s visokim postotkom alkohola (14 do 20 %vol.), što nije poželjno prilikom proizvodnje vinjaka (Svedberg, 2014). Zbog jake osjetljivosti na sivu plijesan i pepelnicu, u periodu kad je grožđe u punoj zrelosti, te zbog problema u kompatibilnosti s određenim podlogama, nije učestala u uzgoju.

'Folle Blanche' jedna je od najpoznatijih sorata nastala križanjem sorata 'Gouias blanc' i 'Merlot blanc'. Ova povijesna sorta grožđa dominirala je vinogradima prije nego ih je uništila filoksera 1878. godine. Tada se zvala 'Piquepoul' te je pokazivala, kao sorta 'Ugni blanc', dobar afinitet sa sjevernoameričkim podlogama. Njezine karakteristike u mnogočemu su se promjenile. Grozd je postao zbijeniji što je uzrokovalo osjetljivost na gljivične bolesti, naročito u vlažnim vremenskim uvjetima. Od tada, njena profitabilnost je opala te su vinogradari toga područja pronašli alternativu u sorti 'Ugni blanc' (Svedberg, 2014). S obzirom na ranije opisane sorte, sorta 'Folle Blanche' ima manju bujnost, ali veličinom, izgledom, bojom te količinom prinosa odgovara navedenim parametrima. Ova bijela sorta grožđa daje niskoalkoholna vina (oko 8,5 %vol.), no usprkos tome, ostaje jedinstvena sorta grožđa koja proizvodi dobro uravnotežena vinska pića sa snažnim aromama koje se oslobađaju destilacijom.

Tablica 2.1. Usporedba karakteristika sorata 'Ugni Blanc', 'Colombard' i 'Folle Blanche'.

Sorta	'Ugni Blanc'	'Colombard'	'Folle Blanche'
Bujnost	Vrlo bujna	Srednja	Vrlo bujna
Rodnost	Vrlo rodna	Rodna	Vrlo rodna
Veličina grozda	Velik do vrlo velik (od 200 do 240 mm)	Srednje velik (oko 160 mm)	Srednje velik (oko 160 mm)
Zbijenost grozda	Srednje zbijen	Srednje zbijen	Zbijen
Osjetljivost	Plamenjača	Pepelnica, siva plijesan	Siva plijesan
Dob dozrijevanja	Kasno	Srednja	Srednja
Prinos (t/ha)	15 do 20	10 do 15	Do 20 i više
Sadržaj šećera (po Babou)	10 do 14	14 do 20	12 do 15
Sadržaj kiselina (g/L)	8 do 12	6 do 10	8 do 12

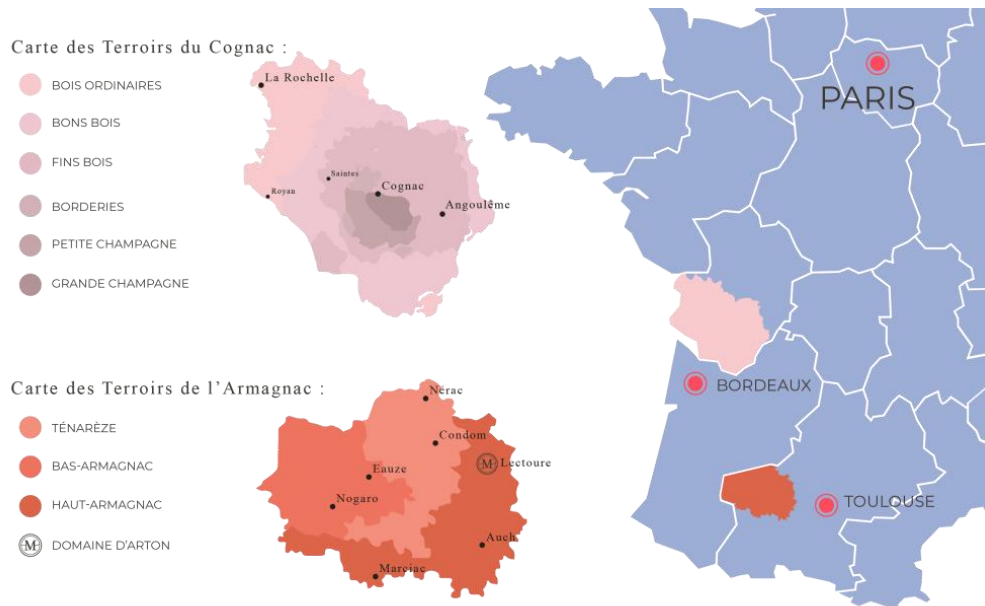
'Baco' (ranije zvan 'Baco 22A') je hibrid nastao križanjem sorata 'Folle Blanche' te 'Noe'. Naime, nastao je nakon filoksere, a sortu je kreirao učitelj iz Landes, Monsieur Baco.

Posebno je prikladan za područje Bas-Armagnac gdje *Armagnac*-u daje zaobljenost, glatkoću te arome zrelog voća, naročito nakon dugog odležavanja. Osim organoleptičkog bogatstva, 'Baco' danas ima veliku prednost: robusnija je sorta koja zahtijeva manje fitosanitarnih tretmana (<http://www.armagnac.fr/>).

2.2. Geografsko područje uzgoja sorata za proizvodnju vinjaka

Armagnac se proizvodi u jugozapadnoj Francuskoj (Gers, istočno od Landes i južno od Lot-et-Garonne), dok se *Cognac* proizvodi 300 km sjevernije (Charente, Charente-Maritime, dio Dordogne i Deux -Sèvres) (<https://arton.fr/>).

Terroiri se razlikuju po svom tlu i klimi, potpisujući tipičnost njihovih eaux-de-vie. Tlo *Cognac*-a uglavnom je vapnenasto, dok je tlo *Armagnac*-a pjeskovito, glinasto-silikatno i glineno-vapnenasto. Regija Armagnac ima kontinentalnu klimu, dok regija Cognac ima više oceansku klimu.



Slika 2.4. Područja uzgoja sorata za proizvodnju *Cognac*-a te *Armagnac*-a

(<https://arton.fr/>)

2.2.1. Geografsko područje uzgoja sorata za proizvodnju *Cognac*-a

Geografsko područje *Cognac*-a sastoji se od površine koje pokriva gotovo 80 000 hektara. AOC, priznat od 1919., organiziran je u terroire podijeljene u šest koncentričnih krugova, a oni se dijele, prema svom prestižu, na Grande Champagne, Petite Champagne, Borderies, Fins Bois, Bons Bois te Bois Ordinaires.

Najcjenjenije područje je Grande Champagne koja pokriva 13 000 ha (Nikićević, 2021). Područje je bogato CaCO_3 (do 36%) te posjeduje izvanredne mikroklimatske uvjete (Nikićević, 2021). Ovi uvjeti su idealni za kultivaciju odabranih sorata grožđa te za dobivanje najfinijih destilata za dozrijevanje.

Druga po kvaliteti, područje zvano Petite Champagne, priznato je tek 1938. godine. Prostire se kružno i južno oko Grande Champagne. Pod vinogradima je oko 16 000 ha (Nikićević, 2021), a količina CaCO_3 je 15 do 20% (Nikićević i Tešević, 2010). Mješavina destilata iz ova dva područja označava se kao "Fine Champagne" pri čemu udio destilata iz Grande Champagne ne smije biti manji od 50%. Ukoliko na boci piše "Grand Fine Champagne", to znači da je 100% grožđa iz područja Grande Champagne (Nikićević i Tešević, 2010).

Borderies je najmanje područje s oko 4000 ha. Sadrži do 15% CaCO_3 . Mikroklimatski uvjeti su veoma povoljni, a destilati dobiveni u ovom području daju *Cognac*-e čija aroma podsjeća na ljubičicu (Nikićević, 2021).

Tri preostala područja, Fins Bois; Bons Bois te Bois Ordinaires, pripadaju Bois-u. Ove regije su pošumljene te su kultivirane za podizanje vinograda još od 1650. godine (Nikićević, 2021).

Dominantne karakteristike tla tipične za svaku podregiju su (Lurton i sur., 2012):

- Grande i Petite Champagne: tanka argilo- vapnenasta tla nad mekim kredastim vapnencem iz perioda Krede
- Borderies: glinovita i pjeskovita tla s kremenim "kvržicama" nastalih procesom dekarbonizacije vapnenca
- Fins Bois: prekriven s tankim, crvenim te kamenitim argilo- vapnenastim tlima koja potječu od jurskog vapnenca
- Bois (Bons Bois i Bois Ordinaires): pjeskovita tla u obalnim područjima (pijesak potječe od erozije Središnjeg Masiva).

Područje u kojem rastu sorte vinove loze za proizvodnju *Cognac*-a uživaju mediteransku klimu; uz iznimku obale koja je sunčanija i ima veći broj sunčanih sati. Prosječna temperatura je 13 °C s prilično blagim zimama (Cantagrel i Galy, 2003). S obzirom na blizinu oceana, kiša, iako jača zimi, može padati u bilo koje doba godine. Razdoblja suše su rijetka što omogućuje vinovoj lozi konstantnu opskrbu vodom (Lurton i sur., 2012).

Dumot i sur. (1993) detaljno su opisali glavne vrste tala koje se mogu pronaći na područjima gdje se uzgajaju sorte za proizvodnju *Cognac*-a. Vinski destilati obilježeni su vrlo velikom analitičkom i organoleptičkom raznolikošću, najvećim dijelom radi njihova podrijetla, zbog kojeg je potrebna primjena različitih tehnika starenja različitog trajanja.

Grande Champagne proizvodi vinske destilate izuzetne finoće koje karakterizira dugi završetak te pretežno cvjetni buke. Također, sporo sazrijevaju te zahtijevaju dugo odležavanje u hrastovim bačvama kako bi postigli punu zrelost.

Vinski destilati iz Petite Champagne imaju gotovo iste karakteristike kao i ona iz Grande Champagne, bez, međutim, ekstremnih finoća.

Borderies proizvodi glatke, zaobljene vinske destilate sa snažnim bukeom koje karakterizira aroma ljubičice. Također, mogu postići optimalnu kvalitetu nakon kraćeg perioda sazrijevanja.

Fins Bois i Bons Bois proizvode mekane, zaobljene vinske destilate koji brzo dozrijevaju i koji imaju voćni buke (Lurton i sur., 2012).



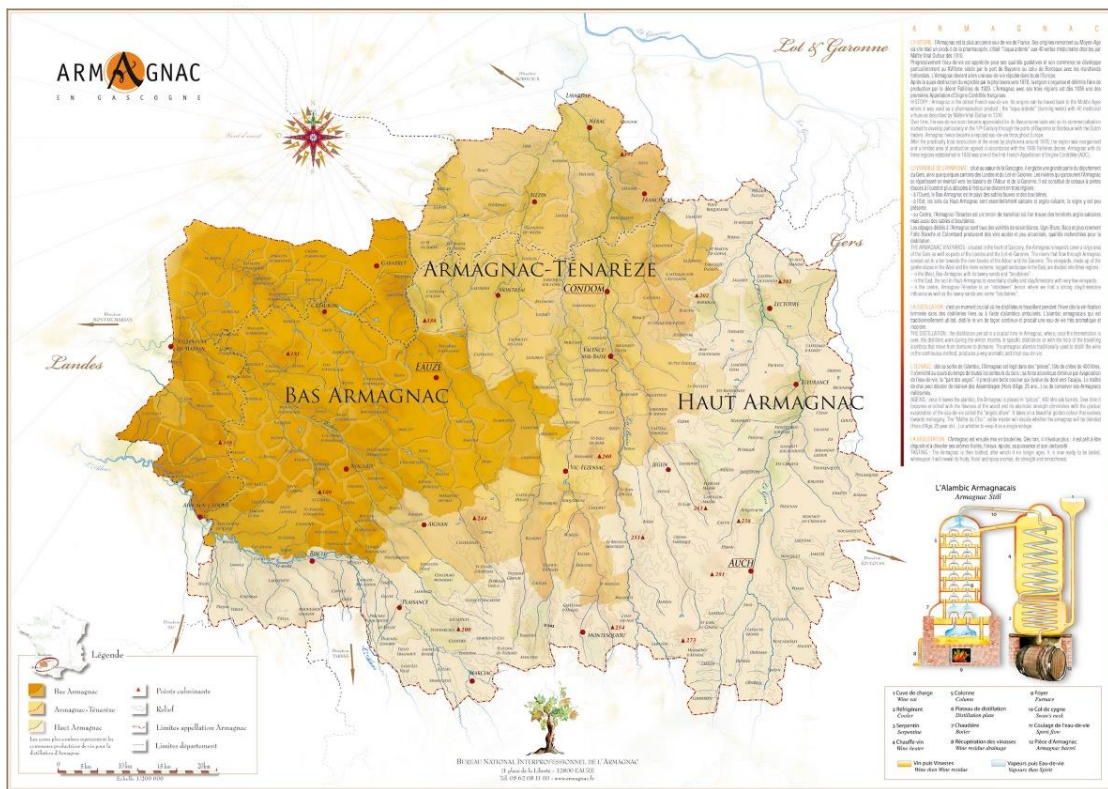
Slika 2.5. Regije ovlaštene za proizvodnju *Cognac*-a

(<https://www.researchgate.net/>)

2.2.2. Geografsko područje uzgoja sorata za proizvodnju Armagnac-a

3 AOC-a, koja su postala službena 1936., definirana su prema tipičnosti eaux-de-vie: Bas-Armagnac, Haut-Armagnac i Armagnac-Ténarèze. Oni zajedno čine vinograd u obliku lista vinove loze koji predstavlja 15 000 hektara zasađene vinove loze (<http://www.armagnac.fr/>).

Svaka od ovih regija posjeduje tlo s jedinstvenim karakteristikama koje zauzvrat daje raznolike i složene profile Armagnac-u. Klima je umjerena i pogodna za uzgoj vinograda. Tople zime i duga topla ljeta jamče visoku kvalitetu grožđa.



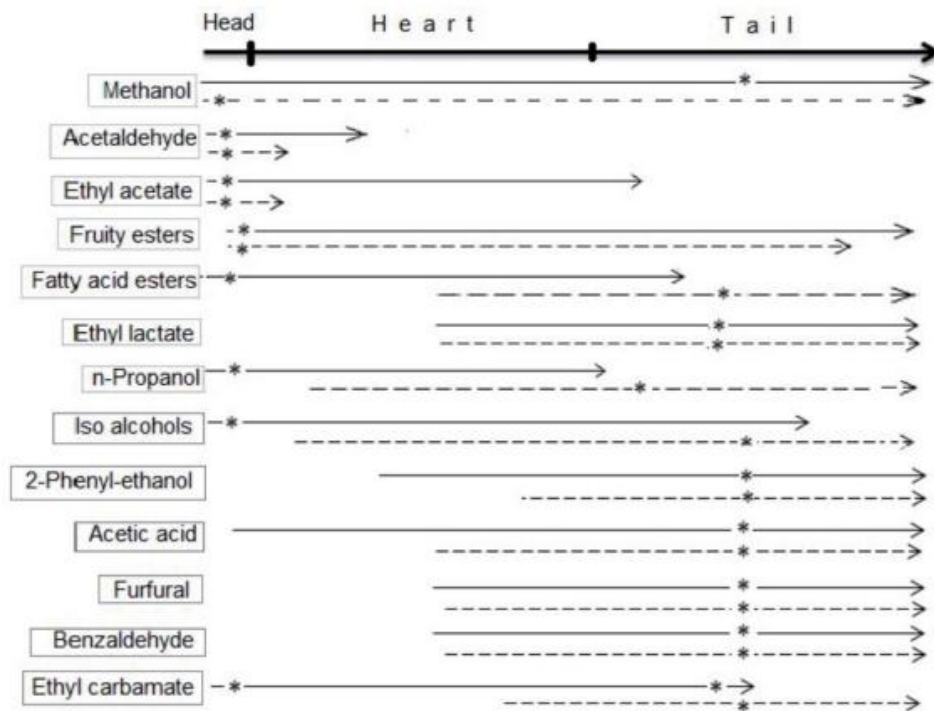
Slika 2.6. Regije ovlaštene za proizvodnju Armagnac-a

(<https://gelas.com/en/>)

2.3. Kemijski sastav

Najzastupljeniji spojevi su etanol i voda; viši alkoholi, hlapljivi esteri, hlapljive kiseline, aldehidi, sumporni i dušični spojevi, fenoli, ketoni, terpeni; metanol (Christoph i Bauer-Christoph, 2007). Ovi spojevi mogu nastati tijekom destilacije vina, alkoholne fermentacije mošta ili su prirodno prisutni u grožđu.

Prema istraživanjima Lurtona i sur. (2012) u destilatima je identificirano nekoliko stotina hlapljivih spojeva. Istraživanja Tsakirisa i sur. (2014) navode kako se u destilatima nalazi više od 500 različitih hlapljivih spojeva. Naime, navode i kako samo nekoliko njih može značajnije doprinosti senzornim karakteristikama. Navedeni spojevi mogu imati značajniju ulogu u kakvoći vinskih destilata. Prilikom zagrijavanja sirovina u procesu destilacije dolazi do razgradnje kemijskih spojeva, ali također dolazi i do kemijskih reakcija sinteze mnogih novih spojeva. Njihov sastav i količina u destilatu razlikuje se ovisno o vrsti destilacijskog uređaja, uvjetima destiliranja, načinu i vremenu frakcioniranja te stupnju rektifikacije.



Slika 2.7. Podjela hlapljivih spojeva prema kontinuitetu i početku hlapljenja (puna crta *alambic* uređaj, isprekidana crta složeni uređaj s kolonom i deflegmatorom, *akumuliranje visokih koncentracija hlapljivih spojeva)

(Spaho, 2017).

Tablica 2.2. Prosječan sastav hlapljivih tvari u rakijama, mg/L.

Komponenta (mg/L)	Cognac	Armagnac
Acetaldehid	32,4	50-70
1-Butanol	U tragovima	0-20
Fenil acetat	36,4	9-32
Etil- acetat	268	500-600
Etil- oktanoat	13,6	8-100
Etil- dekanooat	35,2	6-140
Etil- laurat	36,8	5-70
Etil- miristat	11,8	4-20
Etil- laktat	268	100-500
Metanol	413	500-600
Izobutanol	813	700-1000

(Dhiman i Attri, 2011.)

Metanol (metilni alkohol) ne nastaje alkoholnom fermentacijom. Naime, on nastaje isključivo procesom enzimatske hidrolize metoksilnih skupina pektina u tijeku fermentacije (Nykänen, 1986). Ne utječe na organoleptičke karakteristike destilata iz razloga što je okusom sličan etanolu (Spaho, 2017). Zbog svoje toksičnosti koncentracija mu je, u jakim alkoholnim pićima, strogo ograničena. U vinu se nalazi u koncentracijama od 40 do 60 mg/L, a tijekom procesa destilacije se njegova koncentracija povećava na 0,3 do 0,7 g/L a.a (Tsakiris i sur., 2014). Koncentracija metanola ovisi o stupnju zrelosti grožđa, o sorti, aktivnosti pektolitičkih enzima, strukturi sirovina (udjelu soka, kože, peteljke) te načinu destilacije. Vrelište mu je 64,7 °C te je potpuno topljiv u vodi stoga će više destilirati pred kraj procesa destilacije, kada su pare bogatije vodom (slika 2.8.) (Spaho, 2017).

Najzastupljeniji sastojak alkoholnih pića, uz vodu, je etanol. Jaka alkoholna pića imaju poprilično isti omjer vode i etanola. Točka vrelišta etanola je 78,3 °C, a točka vrelišta vode 100 °C. Iz tog razloga, sirovina destilira između 78,5 °C i 100 °C (Spaho, 2017). Nastaje kao osnovni produkt fermentacije šećera u procesu alkoholne fermentacije. Koncentracija etanola ovisi o koncentraciji šećera, vrsti kvasaca te temperaturi fermentacije.

Viši alkoholi najzastupljenija su skupina hlapljivih spojeva arome u destilatima (Spaho, 2017). Nastaju tijekom alkoholne fermentacije iz aminokiselina ili izravno iz šećera kada ih kvasac sintetizira (Nykänen, 1986). U bijelim vinima nalaze se u količini od 150 do 400 mg/L, a u crnim od 300 do 600 mg/L. Viši alkoholi u destilatima nalaze se u količinama od 1000 do 6000 mg/L a.a. (Nikićević, 2021), a Tsakiris i sur. (2014) navode kako je njihova koncentracija u vinskih destilatima između 2500 i 5000 mg/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014).

Neki od najvažnijih viših alkohola su: 1-propanol, izobutanol (2-metil-1-propanol), amilni alkoholi (mješavina 3-metil-1-butanola i 2-metil-1-butanola) i aromatski alkohol (2-fenil-etanol) (Tsakiris i sur., 2014; Nykänen, 1986). Ostatak viših alkohola čine oko 5% ukupne koncentracije. Tvorba i sastav viših alkohola ovisi o vrsti kvasaca te fermentacijskim uvjetima. Na zastupljenost viših alkohola u destilatima mogu utjecati način destilacije te frakcioniranje (Coldea i sur., 2012). Nosioци su arome te, iz tog razloga, imaju visok udio među hlapljivim spojevima vina i destilata. Također, visoke koncentracije (iznad 3500 mg/L a.a.) mogu narušiti aromatski profil samog destilata (Spaho, 2017).

1-propanol i 1-izopropanol, u većoj koncentraciji, imaju uljno cvjetni miris (Nikićević, 2021). Nepoželjni patočni miris sadrže 1-butanol i izoamilni alkohol. Specifična cvjetna aroma javlja se tamo gdje se nalaze 1-oktanol, 1-nonanol i 1-dekanol (Nikićević, 2021).

Uglavnom su topljivi u alkoholu, imaju visoku točku vrelišta te su djelomično topljivi i u vodi. Tijekom destilacije smjese s niskom koncentracijom alkohola, kao što je vino, destiliraju tek onda kada je para obogaćena alkoholom. Zbog toga se pojavljuju u početnim frakcijama, neovisno o tome što imaju višu točku vrelišta (Spaho, 2017). Njihova je prisutnost poželjna iz razloga što imaju sposobnost, za vrijeme dozrijevanja destilata, formirati razne estere koji mogu doprinosti finalnoj aromi (Louw i Lambrechts, 2012). Pred kraj destilacije, u zadnjem toku, kad je u tekućini prisutna niža koncentracija alkohola, uglavnom se očituju kao masne mrlje iz razloga što su djelomično topive u vodi te se nazivaju patočna ulja (Spaho, 2017).

Hlapljivi se esteri smatraju jednom od najvažnijih skupina spojeva arome u destilatima (Spaho, 2017.; Nykänen, 1986). Tijekom destilacije, na njihove koncentracije mogu utjecati kemijske reakcije. Većina estera dobro je topiva u alkoholu te destiliraju u početnim fazama procesa destilacije. Nepoželjne visoke koncentracije estera uklanjaju se odvajanjem prvog i zadnjeg toka. Frakcioniranje je potrebno oprezno obavljati iz razloga što su esteri važni nositelji aroma u destilatu (Louw i Lambrechts, 2012). Tijekom destilacije dolazi do tvorbe etil-acetata, a nastaje kao rezultat kemijske reakcije s octenom kiselinom. Istovremeno se može odvijati i hidroliza etil-acetata, kao i drugih estera. Najzastupljeniji ester je etil-acetat, a njegova koncentracija u destilatima iznosi od 0,4 do 0,8 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014.; Coldea i sur., 2012). Léauté (1990) navodi da se njegova koncentracija kreće do 0,5 g/L a.a. Koncentracije više od navedenih nisu poželjne radi njegova intenzivnog mirisa.

Uz etil- acetat, u velikim koncentracijama, pojavljuje se i etil-laktat (Louw i Lambrechts, 2012). On destilira u zadnjem toku procesa destilacije. Pripada skupinama nepoželjnih spojeva u vinskim destilatima jer se njegove povećane koncentracije mogu pojaviti ako je vino prošlo proces malolaktične fermentacije. Prag osjetljivosti je 0,25 g/L a.a., a nosi izuzetno neugodan miris na užegli maslac. U koncentracijama do 0,15 g/L a.a. je poželjan iz razloga što umanjuje snažan karakter drugih hlapljivih spojeva (Spaho, 2017). Uz etil-laktat, javlja se i dietil-sukcinat, koji se također smatra nepoželjnim u destilatima. Uklanja se odvajanjem zadnjeg toka.

U vinima je pronađeno oko 160 različitih estera, a većina ih se nalazi u destilatima. Uz navedena, u destilatima se nalaze i: etil 2-metilbutanoat, izoamil acetat, etil-heksanoat, fenil-etil acetat, izobutil acetat, heksil acetat, etil-sukcinat (Christoph i Bauer- Christoph, 2007). Starenjem, njihova se koncentracija povećava. Također, mogu nastati i kao posljedica sporog procesa esterifikacije organskih kiselina s etanolom. Vinski destilati, koji su imali veći kontakt s talogom, mogu sadržavati veće koncentracije etil-dekanoata te etil-laurata. Naime, kako destilat stari i dozrijeva, tako esteri počinju gubiti utjecaj na okus te aromu destilata iz razloga što dolazi do povećanja njihove topljivosti u etanolu razvodnjenom sa spojevima ekstrahiranim iz hrastove bačve (Tsakiris i sur., 2014). U svježim destilatima, nositelji voćnih aroma su esteri viših masnih kiselina.

Octena kiselina čini gotovo 90% hlapljivih kiselina (Spaho, 2017). U vinima se octena kiselina javlja kao produkt fermentacije, oksidacije etanola prilikom dozrijevanja u drvenim bačvama te hidrolize hemiceluloze drveta. Koncentracija octene kiseline u vinima je najčešće između 0,3 i 0,7 g/L a.a.; a u destilatima između 0,2 i 1 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014). Octena kiselina ima karakterističan kiselkasti okus i oštar miris. Poželjna je niska koncentracija octene kiseline iz razloga što je niska kiselost pića pokazatelj bolje kvalitete (Spaho, 2017).

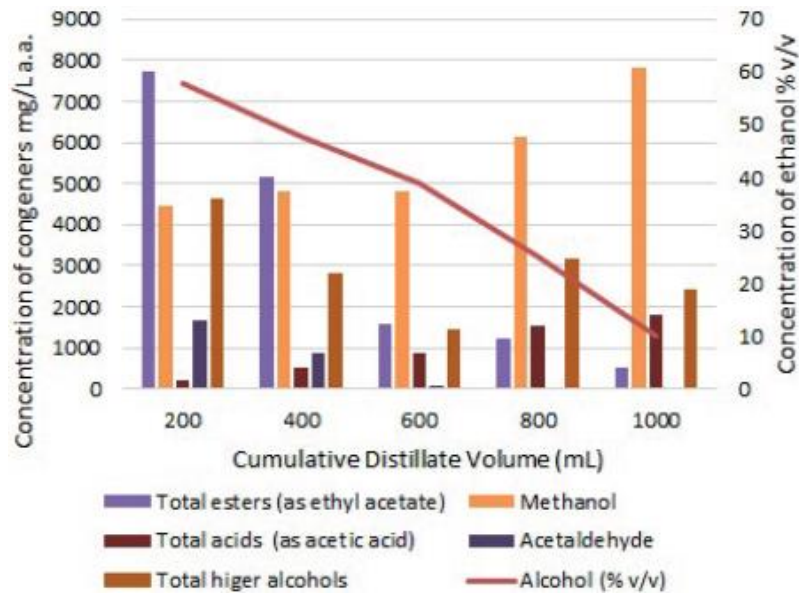
Ostale hlapljive kiseline prisutne su u znatno manjim količinama od octene kiseline (Spaho, 2017). Od ostalih hlapljivih kiselina spominju se maslačna i propionska, a pojavljuju se radi bakterijske aktivnosti. Više masne kiseline (C6-C18) su produkt rada kvasaca. U destilatima kao što je *Cognac*, slobodne masne kiseline prisutne su u znatno nižim koncentracijama negoli u vinima. Razlog tome leži u frakcioniranju te esterifikaciji tijekom destilacije. Pojavljuju se u koncentracijama od oko 50 mg/L a.a. (Christoph i Bauer- Christoph, 2007).

90% ukupnih aldehida čini acetaldehid (etanal) (Spaho, 2017). Nastaje tijekom alkoholne fermentacije te oksidacije etanola (Tsakiris i sur., 2014). Koncentracije acetaldehida variraju od 0,20 do 0,25 g/L a.a. (Tsakiris i sur., 2014), no Dhiman i Attri (2011) ističu koncentracije od 60,8 mg/L. Léauté (1990) navodi koncentracije acetaldehida u rasponu od 41,3 do 56,2 mg/L (40% alkohol). Kada su prisutni u nižim koncentracijama, acetaldehidi podsjećaju na arome prezrele jabuke, trešnje i lješnjake. Povećane koncentracije acetaldehida uglavnom su povezane s dodavanjem sumpornog dioksida u procesu vinifikacije baznog vina (Guymon, 1974.; Léauté 1990). Također, acetaldehid se navodi kao sastojak prve frakcije destilacije (Guymon, 1974, Léauté, 1990; Apostolopoulou i sur., 2005; Silva i sur., 2000). Zabilježena je niža koncentracija acetaldehida u destilatima dobivenim u *alambic* kotlu nego u onim destilatima koji su dobiveni u složenom kotlu s kolonom (Spaho, 2017).

Ostali aldehidi prisutni u destilatima su acetoin, diacetil, formaldehid, propinaldehid, akrolein, izobutiraldehid, izovaleraldehid, benzaldehid i n-valeraldehid. Oni su prisutni u malim koncentracijama, uglavnom ispod praga osjetljivosti (Tsakiris, 2014).

Također, jedan od značajnijih aldehida, furfural, produkt je oksidacije askorbinske kiseline ili se pojavljuje kao produkt procesa dehidracije neprevrelih šećera (pentoza) tijekom destilacije. Destilatu daje miris na gorki badem, dok njegove povećane koncentracije mogu pridonijeti 'ljutini'

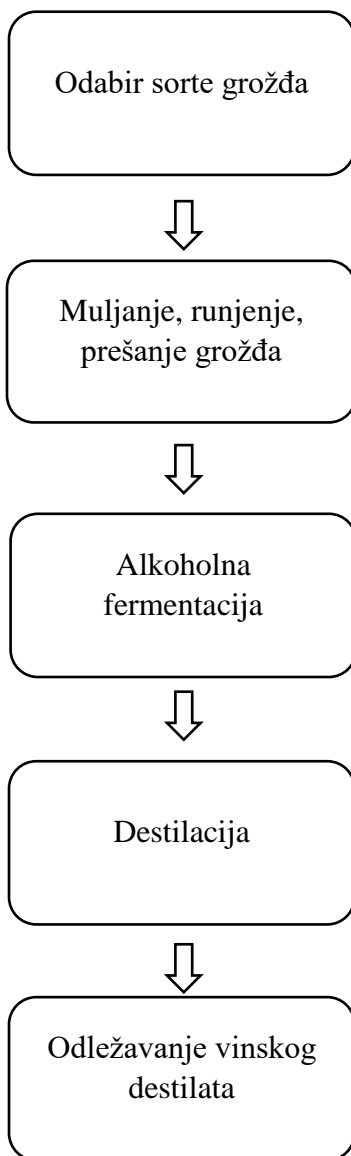
jakih alkoholnih pića. Furfural je rezultat zagrijavanja sirovine pri visokim temperaturama te nastaje za vrijeme cijele destilacije, točnije, što se destilacija duže odvija, stvara se više furfurala. Navode se koncentracije furfurala od 0,5 do 82,5 mg/L a.a. (Tsakiris i sur., 2013; Dhiman i Attri, 2011; Léauté, 1990). Awad i sur. (2017) navode koncentraciju od 6,53 mg/L te prag detekcije od 5,80 mg/L. Također, osim postupka destilacije, furfural i derivati, mogu potjecati iz karamele ili iz hrastove bačve.



Slika 2.8. Koncentracija spojeva odvojenih tijekom destilacije na jednostavnom destilacijskom uređaju volumena 10 L.

(Spaho, 2017).

2.4. Tehnologija proizvodnje vinskih destilata



Shema 1. Shema proizvodnje vinskog destilata

(vlastita shema)

Prilikom proizvodnje vinskih destilata svi tehnološki postupci moraju biti pravilno odrađeni, a oni uključuju pažljiv odabir sorte grožđa, muljanje; runjenje i prešanje grožđa, alkoholnu fermentaciju, destilaciju te odležavanje vinskog destilata.

Izuzetno su bitne osnovne sirovine, odnosno, grožđe i vino, kako bi se proizveo vinjak vrhunske kvalitete. Kvalitetna sirovina određuje kvalitetu konačnog proizvoda (Louw i Lambrechts, 2012). Za proizvodnju dobrog vinjaka posebno je poželjno grožđe koje obiluje voćnim kiselinama i aromama te se biraju one sorte s visokim prinosom. Samo sirovine koje posjeduju specifične karakteristike mogu poslužiti u proizvodnji vinskih destilata. Prisutnost veće količine kiselina omogućava lakše provođenje procesa alkoholne fermentacije bez korištenja sumporovog dioksida, a sam rezultat je vino s manjim sadržajem aldehida (Sahor, 1999). Najvažnije specifičnosti sorte su tvari arome, kemijski sastav, koncentracija šećera, kiselina, boje te morfološki izgled ploda (Gomez i sur., 1994).

Također, klimatski uvjeti su veoma važni za sazrijevanje grožđa iz razloga što topli vremenski uvjeti mogu uzrokovati veće koncentracije šećera te smanjeni udio kiselosti grožđa što nije poželjno u proizvodnji vinskih destilata. U hladnijem klimatu grožđe neće biti dovoljno zrelo te postoji opasnost od truljenja grožđa (Lučić, 1986). S obzirom na to, u proizvodnji vinskih destilata najviše se koristi grožđe iz umjerenih klimata.

Prilikom prerade grožđa, potrebno je ograničiti aeraciju i oksidaciju mošta. Potrebno je smanjiti nakupljanje tanina u moštu i drobljenje sjemenki. Proces fermentacije potrebno je izvršiti do kraja iz razloga što neprevreli šećer nije nimalo poželjan (Sahor, 1999).

2.4.1. Prerada grožđa za proizvodnju vinjaka

Prerada grožđa za proizvodnju vinjaka uključuje uobičajene postupke prerade grožđa kao kod proizvodnje bijelih vina. Berba u fazi pune tehnološke zrelosti; runjenje i muljanje, odnosno, odvajanje peteljke i gnječenje bobica; prešanje masulja te odvajanje mošta.

Berba grožđa počinje u trenutku tehnološke zrelosti grožđa (maksimalna količina šećera i arome te optimalan odnos šećera, arome i kiselina). Izuzetno je važno da grožđe ima što više ukupnih kiselina, ali se ne preporuča branje prije tehnološke zrelosti (Nikićević i Tešević, 2010). Određivanje zrelosti grožđa se obavlja s obzirom na izgled te stanje vegetacije, organoleptički prema okusu te s obzirom na udio kiselina i šećera. Kiseline i šećeri određuju se fizikalno-kemijskim metodama, a one uključuju proces mjerenja udjela topljive suhe tvari s pomoću refraktometra te moštne vage. 10 do 20 dana prije početka berbe, šećeri se mjere svaka 2 do 3 dana, a pred kraj procesa dozrijevanja ono se obavlja svaki dan. Berba se odvija onda kada se utvrdi da sadržaj šećera nije u porastu. Berba se može odvititi strojno ili ručno (Louw i Lambrechts, 2012).

U proizvodnji *Cognac*-a berba je uglavnom mehanizirana čime se osigurava očuvanost grožđa tijekom transporta do vinarije. Uređaj za berbu konstruiran je 1970-ih godina, a danas ga koristi gotovo 90% vinogradara toga područja (Cantagrel i Galy, 2003). Prilikom mehanizirane berbe ne oštećuje se bobica što je jako važno za ekstrakciju mošta te kvalitetu željenog vinskog destilata.

U procesu prerade grožđe se ne smije sumporiti iz razloga što SO₂ prelazi u destilat dajući oštar okus i miris. S vremenom SO₂ se može vezati za SO₂ pritom dajući H₂SO₃ koji destilatima daje metalni okus (Nikićević i Tešević, 2010).

Postupak runjenja i muljanja uključuje drobljenje grožđa pri čemu se mehanički odvaja peteljkovina od same bobice grožđa (proces runjenja) te izdvajanje mesa i soka od kožice bobice (proces muljanja). Runjenje se vrši s ciljem smanjenja ekstrakcije nepoželjnih gorkih i trpkih fenola iz peteljke. Muljanje je predfermentacijski postupak u kojem bobice grožđa putuju kroz valjke različitih izvedbi. Kao rezultat runjenja te muljanja dobiva se masulj. Sam masulj može ići direktno na prešanje ili na proces maceracije (Orlić i Jeromel, 2010).

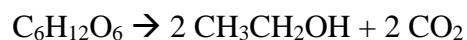
Maceracija se opisuje kao proces ekstrakcije prilikom kojeg se oslobađaju enzimi iz stanice grožđa. Ono omogućuje olakšano oslobađanje i otapanje tvari koje mogu biti vezane unutar pokožice, mesa te sjemenki. Proces maceracije provodi se uglavnom u početku alkoholne fermentacije (Orlić i Jeromel, 2010).

Prešanje je proces postepenog stiskanja masulja s ciljem odvajanja mošta (soka) od kožice, mesa i sjemenke (krutih dijelova bobice). Preporuča se brza prerada radi mogućih ekstrakcija nepoželjnih sastojaka u mošt. Moguća je pojava mirisa po plijesni ili zaštitnih sredstava. Također, preporuča se blago prešanje masulja iz razloga što jako prešanje može uzrokovati stvaranje neugodnih mirisa te gubitak finoće arome.

Nizak pH negativno utječe na mikrofloru, stoga fermentacija može kasniti. Preporuča se dodavanje kvasaca odmah po završetku taloženja, kako bi fermentacija započela što prije (Nikićević i Tešević, 2010).

2.4.2. Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija (vrenje) je biokemijski proces dobivanja alkohola i ugljikovog dioksida transformacijom monosaharida (glukoze i fruktoze) uz prisutnost kvasaca i sudjelovanje niza enzima. Gay-Lussac, 1815. godine, postavio je prvu formulu alkoholne fermentacije:



Mošt prikazuje odličan medij za razmnožavanje kvasaca iz razloga što u svom sastavu uključuje sve tvari potrebne za rast i razvoj mikroorganizama. Alkoholnu fermentaciju potiču kvasci različitih rodova te vrsta (Regadon i sur., 1997). Neki od najznačajnijih kvasaca u proizvodnji vina su *Saccharomyces*, *Candida*, *Torulasporea*, *Kloeckera*, *Metschnikowia*, *Schizosaccharomyces* (Orlić i Jeromel, 2010). Rod *Saccharomyces* sadrži najveći broj kvasaca koji

su značajni u alkoholnoj fermentaciji. Druge vrste su manje zastupljene te mogu predstavljati pratitelje koji svojim metabolizmom utječu na kvalitetu vina te vinskih destilata (Miličević, 2001).

Alkoholna fermentacija je proces anaerobne razgradnje šećera u alkohol i ugljikov dioksid, CO₂. S napretkom alkoholne fermentacije, sintetizirani alkohol može djelovati inhibitorno na neke bakterijske vrste te se njihova količina smanjuje. U procesu fermentacije stvara se ugljikov dioksid na površini komine koji onemogućava rast aerobnim bakterijama te plijesnima. Ovakvi uvjeti pogoduju isključivo kvascima koji zaostaju pri kraju fermentacije. Neki od najznačajnijih kvasaca koji su prisutni prilikom odvijanja spontane fermentacije su *Metschnikowia pulcherrima*, *Kloeckera apiculata* i *Candida stellata*, a oni pripadaju skupini ne-*Saccharomyces* vrsta (Combina i sur., 2005). Nabrojniji kvasac u epifitnoj mikroflori je *Kloeckera apiculata* te on prvi stvara etanol. Uz *Kl. apiculata* nalazi se i *Torulopsis bacillaris* koji ima naklonost da više transformira fruktozu negoli glukozu. *Kl. apiculata* ostaje aktivna do stvaranja 4-5 vol% alkohola, a *Tor. bacillaris* ostaje aktivna sve dok se ne stvori 7-10 % vol. alkohola (ako se pojavi u početku), kada i njegovo djelovanje prestaje (Nikićević, 2021). Njihova aktivnost više je izražena u početku fermentacije iz razloga što im se rast, kako protječe alkoholna fermentacija, inhibira sintetiziranim etanolom. Kada poraste koncentracija etanola, fermentaciju završava *Saccharomyces cerevisiae*. Osim kvasaca, i neki drugi mikroorganizmi mogu sintetizirati etanol tijekom rasta na ugljikohidratnim sirovinama, ali u jako malim količinama.

Na protjecanje fermentacije mogu utjecati mnogi čimbenici, a neki od njih su vitamini; kemijski sastav masulja ili mošta; minerali; koncentracija šećera; aminokiseline i dr. Fermentacija mošta odvija se u tankovima pri temperaturi od oko 25 °C te traje tri tjedna (Dhiman i Attri, 2011). Rezultira se kiselim i zamućenim vinom s oko 9 % vol. alkohola.

Tijekom fermentacije se, u pravilu, ne dodaje sumporni dioksid iz razloga što njegovim dodavanjem može nastati acetaldehid koji smanjuje kvalitetu destilata (Lurton i sur., 2012; Nikićević i Tešević, 2010). Buglass (2011) tvrdi kako se, po želji proizvođača, SO₂ može dodati u koncentracijama do 20 mg/L. Dhiman i Attri (2011) tvrde kako dodatkom SO₂ može doći do formiranja sumporne kiseline koja može nepoželjno snižavati pH. Isto tako, kombinacija SO₂ i acetaldehida može dovesti do korozije bakrenih površina destilacijskog uređaja.

Krajnji rok za odvijanje procesa destilacije vina za proizvodnju *Cognac*-a je 31. ožujak one godine koja slijedi nakon berbe (Lurton i sur., 2012). Razlog leži u smanjenju rizika od kvarenja vina.

2.4.3. Destilacija

Proces proizvodnje jakih alkoholnih pića temelji se na destilaciji pomoću različitih destilacijskih uređaja (Lučić, 1986). Destilacija je fizikalno-kemijska tehnika gdje se odjeljuju hlapljivi sastojci iz tekuće smjese, a odvija se pomoću destilacijskog uređaja. Destilat je tekućina koja se dobiva kondenziranjem pare u procesu destilacije. Destilacijom je moguće, potpuno ili djelomično, odjeljivanje hlapljivih sastojaka.

Za izradu destilacijskih uređaja koristi se bakar (Nikićević, 2021). Bakar je materijal koji je dobar provoditelj topline, mekan je, reaktivan je s komponentama vina kao što su spojevi koji sadrže sumpor te masne kiseline, otporan na koroziju te je katalizator mnogobrojnih kemijskih reakcija koje protječu tijekom destilacije (Guymon, 1974).

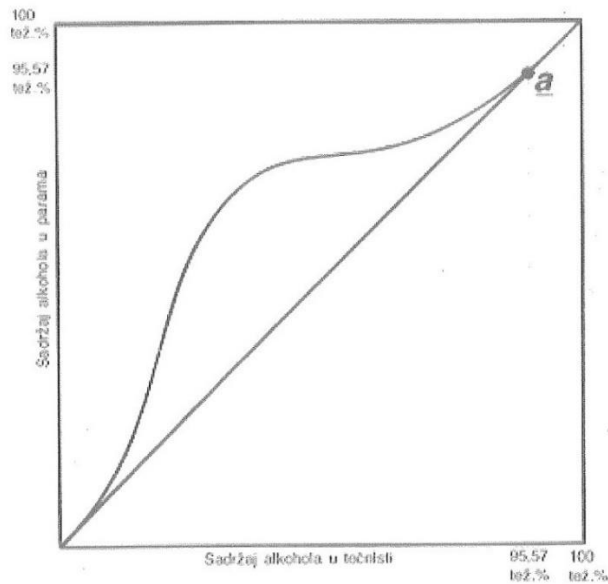
Destilat se razlikuje od sirovine koja je stavljena na destilaciju. U sirovinama koje se podvrgavaju destilaciji, u cilju proizvodnje vinskih destilata, prevladavaju etanol i voda. Drugi hlapljivi spojevi nalaze se u malim količinama tako da se za proučavanje destilacije uzimaju u obzir dvokomponentni sistem: etanol-voda (Nikićević, 2021).

U normalnim uvjetima, voda vrije na 100 °C, a etanol na 78,3 °C. Točka vrelišta između etanola i vode ovisi o odnosu etanola i vode (Nikićević i Tešević, 2010). Ukoliko je u otopini koja se destilira više vode, ona se približava vrijednosti od 100 °C i obrnuto. Otopina etanola i vode odlikuje se stalnom temperaturom vrelišta.

Tlak para je na svakoj temperaturi znatno veći od tlaka pare vode, stoga će prilikom isparavanja otopine u parama uvijek biti više etanola nego u tekućini koja je podvrgnuta isparavanju. Primjerice, na 100 °C tlak para vode je 760 mm Hg, a tlak pare etanola 1692 mm Hg. Iz tog razloga, para koja se izdvaja iz ove otopine sadrži više etanola nego vode (Nikićević i Tešević, 2010). Tlak pare paralelno se povećava s povećanjem koncentracije etanola u tekućoj fazi koji je prikazan slovom "a" na ravnotežnoj krivulji etanol-voda (slika 2.9.). Ova koncentracija odgovara sadržaju etanola u smjesi od 97,2 %v/v, odnosno 95,57 %tež.

Ukoliko se u pravokutnom koordinatnom sustavu na osi apscise unese sadržaj etanola u tekućini, a na osi ordinate sadržaj etanola u parama, može se iscrtati krivulja koja pokazuje odnos sadržaja etanola u tekućini te u parama.

Na početku destilacije na jednostavnom destilacijskom uređaju, koncentracija etanola u parama i kondenzatu je visoka, a zatim se postepeno snižava (Nikićević i Tešević, 2010).



Slika 2.9. Krivulja ravnoteže sistema etanol i voda
(Nikićević i Tešević, 2010).

Postoje mnoge tehnike destilacije, a dva su najosnovnija i najučestalija načina. To su destilacija na jednostavnom uređaju tipa *alambic* i destilacija na složenom uređaju s kolonama i deflegmatorom.

Alambic uređaj predstavlja duži te skuplji proces destilacije. Takav diskontinuirani uređaj zahtjeva dvostruku destilaciju kako bi se dobio željeni destilat. Koristi se u proizvodnji *Cognac*-a te je upravo punoća okusa specifičnost koja se dobiva boljim iskorištenjem aroma. Takvi destilati karakterno su kompleksniji.

Tablica 2.3. Pojačavanje koncentracije etanola ponovnim destilacijama.

	Sadržaj etanola (%vol. alkohola)
Komina	10 % vol.- 32,7 % vol.alkohola
Poslije prve destilacije	32,7 % vol.- 58,3 % vol.alkohola
Poslije druge destilacije	58,3 % vol.- 74,8 % vol.alkohola
Poslije treće destilacije	74,8 % vol.- 83,3 % vol.alkohola
Poslije četvrte destilacije	83,3 % vol.- 87,3 % vol.alkohola
Poslije pete destilacije, itd.	87,3 % vol.alkohola

(Nikićević, 2021).

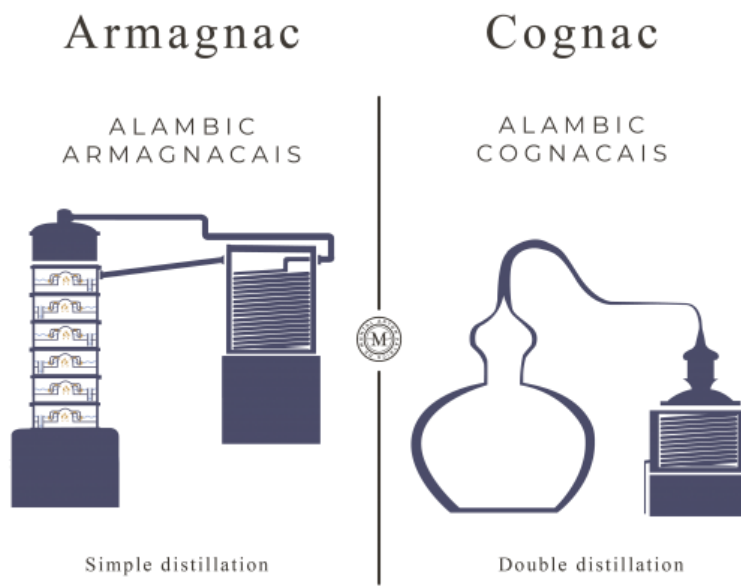
U proizvodnji vinskih destilata glavni cilj same destilacije je izdvajanje kondenzata s optimalnim sadržajem alkohola, tvari arome te ostalih primjesa koje određuju kakvoću proizvoda. To je moguće postići redestilacijom, deflegmacijom ili rektifikacijom (Rose, 1985).

Složeni uređaji za destilaciju mogu raditi diskontinuirano i kontinuirano. Kod složenih uređaja, koncentriranje etanola postiže se uvođenjem deflegmatora, a za jače koncentriranje uvodi se niz kolonskih stupova s manjim ili većim brojem podova (Nikićević i Tešević, 2010). Iz mješavine para koje sadrže komponente s različitim točkama vrenja nastaje kondenzat s povećanim sadržajem teško hlapljivih komponenti i zaostaje dio pare koja je sastavljena od lako hlapljivih komponenti.

Redestilacija je proces ponovne destilacije dobivenog sirovog destilata. Ovim postupkom povećava se udio alkohola tako što se smanjuje udio vode i primjesa. Redestilacija je najstariji način pročišćavanja i pojačavanja destilata (Lučić, 1986). Deflegmacija je postupak prilikom kojeg se pročišćava i pojačava alkohol u destilatu pomoću složenog destilacijskog uređaja s kolonama, koji uz običan hladnjak sadrže i deflegmator (Lučić, 1986). Iz destilacijskog uređaja, alkoholno-vodene pare odlaze u deflegmator gdje se hlađenjem, vodom ili zrakom, djelomično kondenziraju. Na taj način dolazi do razdjeljivanja isparene mase na: tekući dio niže jačine (refluks ili flegma) koji se vraća nazad u uređaj na ponovnu destilaciju, te na dio para s većom koncentracijom etanola koje odlaze na potpunu kondenzaciju i hlađenje. Rektifikacija je proces gdje se ostvaruje međusobni kontakt alkoholno-vodenih para te flegme koja ide na ponovnu destilaciju, točnije putem niza povezanih podova, ravnotežno se razdvajaju parne i tekuće faze u procesu destilacije (Nikićević i Tešević, 2010). Rektifikacija je zapravo koncentriranje etanola pomoću kolonskog stupa.

Svaki od navedenih postupaka ima prednosti i mane iz razloga što sastav dobivenog kondenzata varira ovisno o karakteristikama pojedine komponente, o točki vrenja te topljivosti u alkoholu ili vodi. S obzirom na navedeno, veoma je teško izračunati koeficijente rektifikacije i isparavanja za pojedine komponente (Milićević, 2001).

Destilacija na složenom uređaju je jeftinija, kraćeg trajanja te neprekidnog rada. Njome se dobivaju više koncentracije alkohola, bolje se odvajaju hlapljivi spojevi te ima pouzdaniji i kontinuiraniji sustav grijanja. Destilacija na složenom uređaju s kolonama je brža i prikladnija je za manje aromatične sirovine.



Slika 2.10. Složeni i jednostavni destilacijski uređaj

(<https://arton.fr/>)

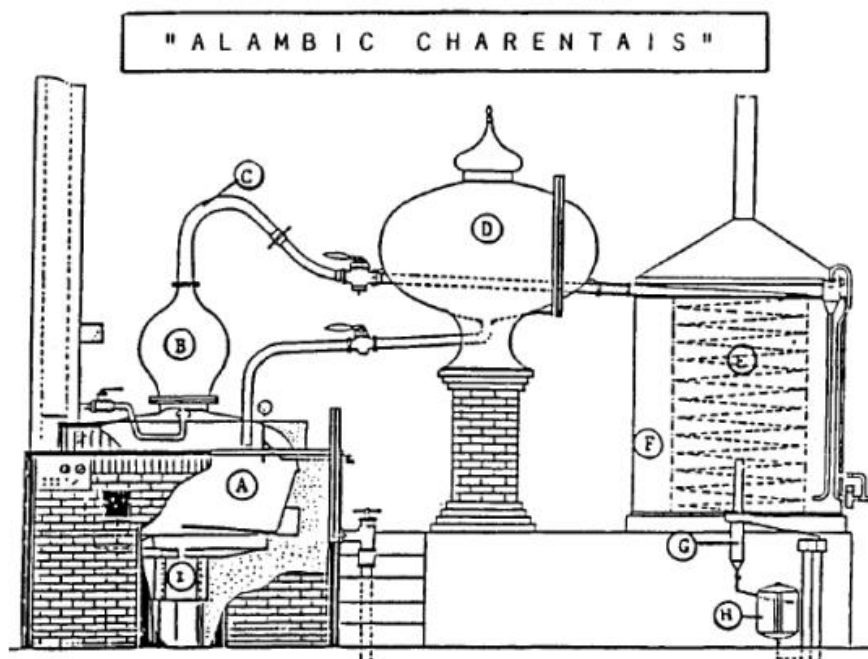
2.4.3.1. Destilacija na jednostavnom destilacijskom uređaju

Dvokratna destilacija je uobičajen postupak u proizvodnji jakih alkoholnih pića primjenom jednostavnih destilacijskih uređaja. Proces destilacije obuhvaća dvostruku ili diskontinuiranu destilaciju, znanu kao „à repasse“ (Lurton i sur.; 2012). U prvoj destilaciji nastaje sirovi destilat destilacijom alkoholno provrele sirovine niske alkoholne jakosti. Dobiveni destilat ne sadrži dovoljnu količinu alkohola (za formiranje *Cognac*-a) stoga je potrebno provesti drugu destilaciju (Lurton i sur., 2012).

Dvostrukom destilacijom postiže se koncentriranje alkohola koji se, skupa s aromatičnim i poželjnim tvarima, prenosi u destilat. Vino se ovim procesom zagrijava te, zbog različite hlapljivosti, dolazi do odjeljivanja komponenti i ekstrakcije u destilat. Što je komponenta hlapljivija to je temperatura isparavanja niža (Lambrechts i sur., 2016). Tijekom procesa dvokratne destilacije odvija se niz kemijskih reakcija, zajedno s ekstrakcijom hlapljivih spojeva. Ove reakcije, uključujući esterifikacije, acetalizacije, Maillardove reakcije i Streckerove degradacije, uvelike utječu na kvalitetu dobivenog pića (Tsakiris i sur., 2013).

Za proizvodnju *Cognac*-a koristi se destilacijski uređaj koji je izrađen od bronce ili bakra, a naziva se *alambic* (slika 2.11.). Kapacitet, oblik, materijal te način zagrijavanja određeni su zakonom iz 1936. godine.

- Glavni dio destilacijskog uređaja je kotao (*chaudiere*), kapaciteta 2500 L, gdje se zagrijava alkoholno prevrela sirovina. Postavljen je iznad ložišta te može podnijeti temperature od 815 °C (Guymon, 1974). Također, dizajniran tako da se lako čisti. Unutrašnjost mu je dobro polirana te predstavlja glatku površinu. (A)
- Iznad kotla nalazi se kapa (*chapeau, chapeau*) čiji je volumen 10 do 12% volumena kotla. Nalazi se odmah iznad kotla te se u njoj skupljaju alkoholno-vodne pare (Guymon, 1974). Volumen te oblik kape određuju sakupljanje i odvajanje različitih hlapljivih spojeva. Selekcija hlapljivih spojeva odvija se kada se kondenzacijom stvaraju u kapi te se vraćaju u kotao. Također, uz kondenzaciju, odvija se i deflegmacija (refluks). (B)
- Kapu kotla s kondenzatorom spaja cijev u obliku labuđeg vrata (*col de cygne*). Uloga joj je usmjeravanje alkoholno-vodne pare prema spiralnoj cijevi kondenzatora. Oblik te visina ovog dijela uzimaju veliku ulogu prilikom procesa vraćanja refluksa. (C)
- Oko labuđeg vrata nalazi se predgrijač (*chauffee-vin*), točnije, labuđi vrat prolazi kroz predgrijač. U njemu se podgrijava vino za iduću destilaciju tako što se usmjeravaju vruće pare trenutne destilacije iz kotla prema kondenzatoru preko cijevi oblika labuđeg vrata. Kad dođe do odgovarajuće temperature, otvara se odvodna cijev predgrijača kako ne bi došlo do predgrijavanja vina. (D)
- Završni dio jednostavnog destilacijskog uređaja čini spirala (*serpentin*). Izrađena je od bakra. Spirala ima dvostruku ulogu. Naime, prva uloga je kondenzacija alkoholno-vodenih para, a druga je hlađenje destilata za filtraciju. (E)
- Kondenzator (*condenseur*) ili cilindrični tank je izrađen od bakra ili nehrđajućeg čelika te je ispunjen protočnom hladnom vodom s ugrađenom bakrenom cijevi. Kroz nju protječu, hlade se i kondenziraju alkoholno-vodne pare. Na dnu kondenzatora ulazi hladna voda, a na vrhu kondenzatora, s pomoću odvodne cijevi, izlazi vruća voda koja je zagrijana prilikom procesa kondenziranja. Kapacitet mu je 5000 L. (F)
- Hidrometar (*porte-alcoometer*) ima ulogu filtracije destilata, praćenja sadržaja alkohola i temperature te se označava kao pristupna točka proizvođaču za praćenje tijekom destilacije. (G)
- Prvi tok sakuplja se u mali čelični tank (*cuvon de tetes*) volumena 55 L. (H)
- Ispod kotla nalazi se grijač (*bruleur*) gdje temperature dostižu od 760 do 870 °C. Za stvaranje aroma potrebna je visoka temperatura (Dhiman i Attri, 2011). Opremljen je s pouzdanim te svijetlim sigurnosnim sistemom. Prirodni plin, propan te butan su goriva koja se koriste. Upravljačka ploča kojom se kontroliraju plinovi nalazi se na prednjoj strani *alambic* uređaja. (I)



Slika 2.11. Shematski prikaz građe *alambic* destilacijskog uređaja uređaja

(Léauté, 1990.)

2.4.3.2. Dinamika prelaženja hlapljivih sastojaka u destilat

Koeficijenti rafinacije određeni su trokomponentnim sistemom: etanol-voda-smjesa te su za takve sastave i primjenjivani. Na dinamiku prelaženja hlapljivih sastojaka u destilat utječu tip aparata, način izvođenja destilacije, refluksni broj, način zagrijavanja, pritisak, temperatura te brzina destilacije (Nikićević, 2021). Dinamika prelaženja hlapljivih sastojaka u destilat najviše je proučavana na jednostavnim *alambic* uređajima, stoga se tako i dalje razmatra.

Frakcioniranje ili *coupe* je postupak razdvajanja destilata s obzirom na sadržaj hlapljivih spojeva te koncentraciju alkohola na 'heart' (bazu za *Cognac*) te dijelove za redestilaciju, odnosno 'heads', 'seconds' i 'tails'. Destileri uglavnom sami procjenjuju pravo vrijeme odvajanja (Lurton i sur., 2012).

Prvi tok destilacije (prvijenac) se odvaja iz razloga što sadrži komponente koje štete kvaliteti destilata, ukoliko se nalaze u vrlo velikim količinama. Uglavnom su to velike koncentracije metanola, viših alkohola, acetaldehida i etil acetata. Također, količina koja se odvaja se pažljivo određuje zato što prvi tok sadrži velike koncentracije mirisnih estera koji su važni za aromu destilata te etanola. U pravilu se odvaja 0,5 do 1% od ukupne količine sirovine koja je podvrgnuta destilaciji. U početku je koncentracija alkohola između 75 i 80 %vol., ali se nakon

kratkog vremena smanjuje na 68 do 70 %vol. Odvajanje prvog i srednjeg toka se provodi kada je temperatura bakrene cijevi u rasponu između 74 i 76 °C te kada nestaje oštar miris aldehida (Spaho, 2017).

Srednji tok destilata je najkvalitetniji dio. On sadrži dovoljnu količinu alkohola te pozitivne komponente koje finalnom proizvodu daju posebnost te ukazuju na podrijetlo, točnije sirovinu od koje je proizveden (Krajnović, 2013). Koncentracija alkohola ostaje 68 do 70 %vol. Završetak srednjeg toka označava se padanjem alkoholne jakosti. Destilat tada počinje dobivati reski miris te kod jakosti od 50 %vol. glavni tok završava (Lučić, 1986). Srednji tok destilata, koji je dobiven tijekom druge destilacije, se koristi u formiranju rakije ili se koristi za dozrijevanje u drvenim bačvama.

Zadnji tok destilacije sadrži velike koncentracije hlapljivih kiselina te drugih hlapljivih spojeva. Također, sadrži i velike koncentracije metanola s obzirom na etanol. Zbog prisutnosti navedenih spojeva koji mogu štetiti kvaliteti rakije, odvaja se i dio zadnjeg toka. Pad alkoholne jakosti, temperatura para (87 – 88 °C) te miris destilata pri izlazu iz kondenzatora dobri su pokazatelji za odvajanje srednjeg od zadnjeg toka. Kada koncentracija alkohola padne na 0 %vol. prestaje hvatanje zadnjeg toka (Lučić, 1986). Vraćanje ovog toka iznova na destilaciju omogućuje smanjenje koncentracije teže hlapljivih estera te kiselina. To je izuzetno povoljno za kakvoću vinskog destilata (Stehlik-Tomas i Grba, 2010).

Kad se ukupno zbroje sati, prosječno trajanje prve destilacije je 9 sati, a vrijeme trajanja druge je oko 14 sati. Dakle, potreban je gotovo cijeli dan za pretvaranje baznog vina u nedozreli destilat. Alkoholna jakost mladog destilata može prekoračiti i onu koja je zakonom dopuštena od 72 %vol. (Buglass, 2011).

Upotrebom koeficijenata alkoholnog isparavanja, rektifikacije i primjesa moguće je određivanje brzine prelaska nekih sastojaka u krajnji destilat (Lučić, 1986).

2.4.3.3. Destilacija na složenom destilacijskom uređaju

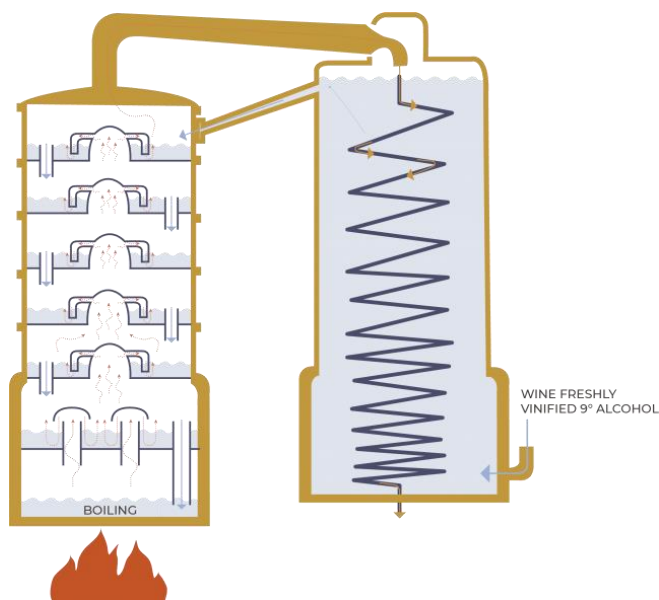
Kod destilacije na složenom destilacijskom uređaju dovoljna je samo jedna destilacija kako bi se dobio alkohol visokog stupnja te razdvojile frakcije (Spaho, 2017). Proces je mehanički, odnosno čovjek ne može utjecati na konačan proizvod. Destilat izlazi s 60 do 75 %vol. alkohola. Kontinuiranim se uređajima postiže stalna prerada, visoka produktivnost i dobra učinkovitost s nižim troškovima te višim standardima kvalitete. Rad s aparatima za jednokratnu destilaciju je oko 25% učinkovitiji od rada s uređajima za dvokratnu destilaciju (Nikićević i Tešević, 2010).

Destilacijski stupac se sastoji od niza tavana ili podova koji su međusobno povezani na način da kroz njih mogu prolaziti pare koje se dižu prema gore te, na taj način, dolaze u kontakt s onima (flegma) koje se postepeno spuštaju s poda na pod (Nikićević i Tešević, 2010). Silazna tekućina teče s gornje ploče do slijedeće ploče, zatim se još jednom spušta do donje ploče. Kontakt

između vode i pare nekada se uspostavljao mjehurićima plina, no danas su zamijenjene perforiranim pločama za protutežu. One se otvaraju kako brzina pare raste, a zatvaraju kada se brzina pare smanji. Time se omogućuje da ventil ostane potopljen u tekućini kako bi održavao tekuće brtvilo u širokom rasponu između pare i tekućine koja teče.

Podovi mogu biti različitih oblika, a neki od oblika su zvonasti, S tip (uniflux), sitasti, pločasti, tunelski i dr. (Nikićević, 2021). Najpoznatiji model stupca je pločasti gdje se kroz stup podiže para te prolazi kroz ploče različitog oblika te se hladi i sakuplja. Alkoholna jačina se povećava uspinjanjem u koloni. Tekućina neprestalno teče dok se alkohol destilira prolaskom kroz posude (<http://www.terroaristas.com>).

Kako se tekućina spušta niz stup, tako komponente smjese koje imaju višu točku vrelišta postaju bogatije te struja koja se diže u stupu postaje bogatija sastojcima s najnižom točkom vrelišta. Stup je u tom smislu aparat kojim se te dvije struje stavljaju u kontakt i struje pare isparavaju komponente s niskom temperaturom vrenja koja nosi tok tekućine. Gornji dio stupa je hladniji od baze ili dna te se struja zagrijava spuštanjem, a para hladi dizanjem. Taj se prijenos topline odvija između tekućine i pare, što znači bliski kontakt između njih. Rektifikacijom se odvajaju komponente tekuće ili plinovite smjese. Faze ulaze u kontrastrujno protjecanje pod utjecajem gravitacije zbog velike razlike u gustoći.



Slika 2.12. Prikaz procesa destilacije na složenom destilacijskom uređaju

(<https://arton.fr/>)

Pare se tako pune aromama svježeg vina, a čuvaju organske, mineralne i biljne komponente vina koje će mu dati svu njegovu aromatičnu snagu. Svakim platoon pare se još malo obogaćuju i stižu na vrh stupca zasićene aromama. Nakon toga se kondenziraju i izlaze iz destilacijske posude na 56 % vol. alkohola. Takav vinski destilat se stavlja u hrastove bačve gdje će procvjetati i poprimiti boju drveta da postane *Armagnac*.

2.4.4. Dozrijevanje destilata

Dozrijevanje je izuzetno važan i skup proces koji određuje kakvoću destiliranih pića (Van Jaarsveld i Hattingh, 2012). Osnovni cilj procesa dozrijevanja je poboljšanje bukea te okusa destilata; odnosno destilat ovim procesom postaje mekši, ugodniji te harmoničniji. Neke od najvažnijih reakcija dozrijevanja destilata su esterifikacija, to jest reakcije između alkohola i kiselina; acetalizacija, odnosno, reakcija između alkohola i aldehida te oksidacija etanola u acetaldehid koji u reakcijama s alkoholima stvaraju acetale. Acetali destilatu pružaju ugodnu aromu te mekan okus. Tijekom procesa dozrijevanja dolazi do mnogobrojnih kemijskih reakcija, a one rezultiraju širokom paletom aroma. Pojavljuju se arome od onih slične porto vinu pa sve do aroma sušenog cvijeća i orašastih plodova (Buglass, 2011). Također, tijekom procesa dozrijevanja smanjuje se sadržaj estera viših alkohola, a kiselost vinskog destilata se povećava čime je olakšan proces hidrolize hemiceluloze gdje se izdvajaju ksiloza, dekstran, galaktoza, arabinoza, fruktoza i glukoza. Upravo oni odležanim destilatima daju mekoću, slatkoću te punoću (Sahor, 1999).

Vinski destilati dozrijevaju u hrastovim bačvama. Na karakteristiku odležanih destilata utječe eugenol koji je povezan s okusom i viškom laktona koji su poželjni za većinu destilata. Dužina trajanja ovog procesa može biti od par mjeseci do par godina, a karakteriziraju ga fizikalno-kemijski procesi koji rezultiraju promjenom okusa, mirisa i boje destilata (Tsakiris i sur., 2014).

Hrastovo drvo posjeduje dobre mehaničke osobine, elastičnost te čvrstinu koje su tražene za proizvodnju bačava. Zadovoljavajuće je termičke izolacije. Između više od 250 vrsta roda *Quercus*, koriste se uglavnom samo dvije europske vrste te jedna američka vrsta (Nikićević, 2021). Prednost se daje drvu hrasta lužnjaka (*Quercus robur*), u odnosu na hrast kitnjak (*Quercus petraea*) te se koriste stabla stara 40 do 50 godina.

Struktura drveta sastavljena je od celuloze, lignina te hemiceluloze. Također, u sastavu se nalaze i pektini te proteini (do 1%) (Nikićević i Tešević, 2010). Celuloza se kod hrasta nalazi u koncentraciji od 25 do 30% od suhe mase drveta. Celuloza je homogeni linearni polimer u čijoj se osnovi nalazi dimer diglukopiranoza. Vodikovim vezama stvara čvrsta vlakna, odnosno, mikrofibrile. Hemiceluloze predstavljaju 17 do 30% od suhe mase drveta. Lanci hemiceluloze, zajedno s vlaknima celuloze sudjeluju u stvaranju staničnih membrana (Nikićević i Tešević, 2010). Hemiceluloze su skupine kompleksnih polisaharida ksilana, ksiloglukona te manana. Lignin je kod hrasta zastupljen s 25 do 30% od suhe mase drveta. Uloga lignina je održavanje celuloznih vlakana na okupu te njihova zaštita od mehaničkih te kemijskih oštećenja (Nikićević i Tešević, 2010).

Tijekom dozrijevanja dolazi do mnogih kemijskih, ali i fizičkih promjena kao što su promjena boje, smanjenje količine, snižavanje jačine, promjene relativne gustoće, viskoznosti te površinske napetosti (Nikićević i Tešević, 2010). Vinski destilat odležava u novijim bačvama sve dok ne dosegne zlatno žutu boju te dok ne postigne dovoljnu količinu ligninskih te taninskih tvari (Sahor, 1999). Tanini pozitivno djeluju na stvaranje karakterističnih aroma vinskog destilata. Naime, što je više tanina u destilatu to je veći intenzitet boje. Nakon toga vinski se destilat stavlja u starije bačve u kojima bi trebao ostati do kraja dozrijevanja (Sahor, 1999). Smanjenje količine te snižavanje jačine destilata ovise o faktorima upijanja te isparavanja. Upijanje ovisi o poroznosti drveta, temperaturi čuvanja, jačini destilata te specifičnoj površini bačve (Nikićević i Tešević, 2010). Na intenzitet isparavanja utječu viskoznost, temperatura, relativna gustoća destilata te vlaga zraka. Prilikom starenja povećava se kiselost vinskog destilata. To dovodi do olakšane hidrolize hemiceluloze što u konačnici rezultira izdvajanjem šećera koji odležanim destilatima daje željenu notu arome (Sahor, 1999). S vremenom dozrijevanja koncentracija ukupnih fenola raste. Tijekom djelovanja destilata s bačvom dolazi do povećanja koncentracije ukupnih fenola.

Vinski se destilat ocjenjuje analitički te organoleptički, potom se kupažira te najprije puni u novije hrastove bačve, a zatim se ponovo pretače u starije hrastove bačve (Lučić, 1986). Bačve se ne smiju puniti do vrha već se treba ostaviti prostor od 5 do 10 L zapremnine. Novi destilati dozrijevaju u bačvama kapaciteta od 225 do 1000 L, a stariji destilati imaju mogućnost dozrijevanja u bačvama kapaciteta od 5000 L. U tom periodu može doći do gubitka 2 do 3% destilata radi isparavanja (Tsakiris i sur., 2014). Prije korištenja novih hrastovih bačvi, moraju se oprati pregrijanom vodenom parom te hladnom vodom. Bačve se uglavnom smještaju u suhe, prozračne te zamračene prostorije.

U procesu dozrijevanja, vinjak postiže specifičan okus i miris koji se u mnogočemu razlikuje od svježeg destilata. Na okus, aromu i boju utječe vrsta korištenog drveta u kojima destilati dozrijevaju; različito korišteni toplinski tretmani koji su primijenjeni prilikom izrade bačve; vrijeme starenja te korištenja bačve. Tijekom starenja, vinski je destilat izložen nižoj temperaturi, srednje vlažnim uvjetima te ne previše ekstremnim promjenama u godišnjim dobima čime se osigurava spor te kontroliran proces odležavanja (Lurton i sur., 2012). Na taj način, postiže se kompleksna aroma vinskog destilata radi ekstrakcije određenih nehlapljivih i hlapljivih spojeva drveta u vinski destilat. Otapanje polifenola, tanina, proteina i lignina, minerala i pektina iz drvenih bačvi, u kontaktu s destilatom, rezultira kao promjena u boji destilata (Dhiman i Attri, 2011). S pomoću tekuće kromatografije visokih performansi (HPLC) utvrđuje se prisutnost skopoletina koji se smatra dokazom odležavanja destilata u hrastovim bačvama. Hlapljivi spojevi koji su ekstrahirani iz drveta (poput furanskih spojeva, laktona, derivata vanilina te derivata fenola) imaju jako važna senzorna svojstva. Ti spojevi pokazuju značajnu korelaciju s komponentama mirisa, a one obuhvaćaju dim, vaniliju, suho i preprženo voće. Također, nalaze se u pozitivnoj interakciji s ukupnom kakvoćom vinjaka (Tsakiris, 2014).



Shema 2.2. Shematski prikaz kemijskog sastava hrasta

(Mosedale i Puech, 1998).

Armagnac nakon destilacije ima oko 56 %vol. alkohola, dok *Cognac* ima oko 72 %vol. alkohola. Međutim, oba se konzumiraju na 45 %vol. Prirodno isparavanje alkohola tijekom procesa starenja omogućuje *Armagnac*-u da polako teži prema svojih 40 do 45 %vol. Također, može se dodati destilirana voda, ukoliko je to potrebno. *Cognac* se postupno razrjeđuje destiliranom ili demineraliziranom vodom do svojih 40 do 45 %vol.

Cognac je mješavina vinskih destilata različite dobi. Na etiketi je naznačeno vrijeme odležavanja najmlađe rakije korištene u kupaži. *Cognac*-i su klasificirani prema starosti s obzirom na standardizirane uvjete koje kontrolira BNIC (*Bureau National Interprofessionnel du Cognac*):

- VS ili (**): *Cognac* (mješavina destilata) gdje najmlađi destilat nije mlađi od 2,5 godina
- VSOP ili (Very Superior Old Pale ili Product), VO (Very Old): označava *Cognac* (mješavina destilata) gdje najmlađi destilat nije mlađi od 4,5 godina
- XO, Napoleon, Extra, Nors d'Age: *Cognac* (mješavina destilata) gdje najmlađi destilat nije mlađi od 6 godina.

Međutim, iza ovih akronima stoje specifične karakteristike starenja svakog proizvođača (<https://www.arton.fr>).

Tablica 2.4. Količina određenih tvari prisutnih u *Cognac*-u starosti 1, 10 i 30 godina.

Tvar (mg/L)	1 god.	10 god.	30 god.
Ukupne čvrste tvari	297	1882	3615
Ukupni fenoli	92	553	833
Elagitanini	10	31	4
Galna kiselina	3	22	26
Lignini	12	127	219
Vanilin	0,6	5,8	7,2
Vanilinska kiselina	0,9	3,1	5,4
Siringaldehid	1,1	10,9	14,2
Siringinska kiselina	0,8	4,0	6,4

(Dhiman i Attri, 2011).

Armagnac-i, koji mogu biti miješani ili vintage, ne podliježu standardima brojanja starosti poput *Cognac*-a. Poput *Cognac*-a, *Armagnac* se može napraviti od mješavina vinskih destilata različite starosti. Na njezinoj etiketi tada je naznačena “starost” (7, 12, 18, 30 godina...) koja svjedoči o trajanju odležavanja najmlađeg destilata u sastavu kupaže. Ova sličnost s *Cognac*-om objašnjava zašto neki proizvođači *Armagnac*-a odlučuju “posuditi” nazive *Cognac*-a (XO, VSOP...) za svoje mješavine, što je praksa koju tolerira BNIA (*Bureau National Interprofessional de l'Armagnac*).

Destilati mogu odležavati i više od 20 godina čime se dobiva visokokvalitetan proizvod (Lučić, 1986).

2.4.5. Kupažiranje i dodatak aditiva

Kada je destilat dovoljno odležavao slijedi završno formiranje pića (Nikićević i Tešević, 2010). To podrazumijeva kupažiranje različitih destilata po starosti i podrijetlu do željenog propisanog sastava. Dozvoljeno je dodavanje nekih materija za poboljšanje mirisa i okusa, ali i za pospješivanje boje.

Pravilnik o jakim alkoholnim pićima (N.N. 61/2009) opisuje kupažiranje (Blending) kao spajanje dviju ili više jakih alkoholnih pića, a koja pripadaju istoj kategoriji i koja se u svom sastavu neznatno razlikuju zbog jednog ili više od sljedećih faktora: načina pripreme; korištenja destilacijskih kotlova; razdoblja starenja ili odležavanja ili zemljopisnog područja proizvodnje.

Kupažirati se mogu dva različita vinska destilata koji su potekli iz istog vinograda, ali se berba odvila u različitim godinama. Također, kupažirati se mogu i vinski destilati koju su odležavali isti vremenski period, ali su dobiveni od grožđa iz raličitih vinograda.

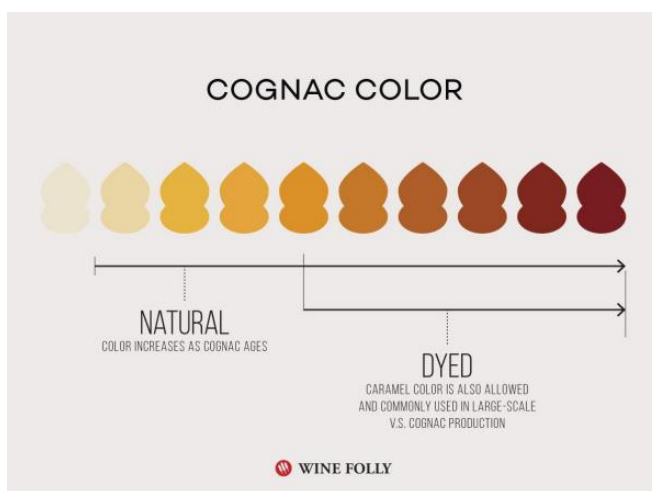
Proces kupažiranja provodi “Master Blender“ koji je učeni vinogradar i vinar te je stručan u procesima kušanja te miješanja. Svaka destilarija mora imati svog “Master Blender“-a čiji cilj mora rezultirati destilatom ustaljene kvalitete te karakterističnog stila za *Cognac*, odnosno *Armagnac*.

Osim dodavanja destilirane vode u svrhu reduciranja alkoholne jakosti do vrijednosti od minimalno 40 % vol., dozvoljen je i dodatak: boisé-a, šećera te karamela. Boisé je tamna, gusta te ljepljiva tekućina, a dobiva se od hrastova drveta te odlikuje visokim sadržajem tanina. Boisé se dobiva kuhanjem drvene sječke u vodi. Njegovim dodavanjem pojačava se efekt odležavanja u hrastovim bačvama u vidu izgleda i okusa vinskog destilata. Proces dodavanja boisé-a izaziva najviše rasprava. Mnogi smatraju kako se dodanim kvalitetnim boisé-om postižu jednaki učinci kao i kod dugotrajnog sazrijevanja destilata. Oni suprotnog mišljenja, napominju kako boisé ne smije i ne može biti zamjena za višegodišnje starenje u drvenoj bačvi. Stavovi su podijeljeni, no, bez obzira na to, mnogi veliki proizvođači koriste upravo ovaj dodatak.

U svrhu korigiranja boje koristi se karamel koji se dodaje uglavnom bljeđim i mlađim vinskim destilatima u cilju postizanja što tamnije nijanse.

Šećer se upotrebljava u koncentracijama od oko 1,5 g/L. Okus šećera se ne zamjećuje u finalnom piću, ali poboljšava zaokruživanje pića. Preporuča se upotreba šećera dobivenog preradom šećerne repe s obzirom na neutralniji okus od onog koji se dobiva od šećerne trske.

Ove postupke potrebno je provesti najmanje dva do tri mjeseca prije samog punjenja (Bertrand, 2003).



Slika 2.13. Nijanse *Cognac*-a koje mogu biti prirodne i obojane.

(<https://winefolly.com/>)

3. Materijali i metode

3.1. Sorte

Prilikom istraživanja utjecaja načina destilacije na kvalitetu vinskih destilata korištene su sorte 'Moslavac' te 'Belina starohrvatska'. 'Belina starohrvatska' je ubrana u vinogradu tvrtke Trgocentar iz Zaboka (Sveti Križ Začretje), dok je 'Moslavac' ubran u vinogradu OPG-a Horvat (Sv. Urban). Berba se odvila 2021. godine.

Područje Svetog Križa Začretje nalazi se u Hrvatskom Zagorju. Sveti Urban je naselje u sastavu Općine Štrigova, u Međimurskoj županiji.

3.1.1. 'Moslavac'

Prema Pravilniku o nacionalnoj listi kultivara (N.N. 159/04), 'Moslavac' je sorta koja se može saditi u svim podregijama kontinentalne Hrvatske, izuzev Podunavlja. Vinogradarska podregija Zagorje- Međimurje, broji najveći uzgoj ove sorte.



Slika 3.1. Rasprostranjenost sorte 'Moslavac'

(Maletić i sur., 2015).

Postoje mnogi sinonimi ove sorte, a među najvažnijima navodi se 'Furmint' (*Fehér Furmint*) koji potječe iz Mađarske (Robinson i sur., 2012). Iz 1571. godine datira najstariji zapis sinonima 'Furmint' koji se usko povezuje uz područje Tokaya u Mađarskoj (Robinson i sur., 2012). Drugi sinonim, ali ne i manje važan, je 'Pušipel' ili 'Šipon' (prema francuskom izrazu "si bon", što u prijevodu znači "tako dobro") te se koristi u Sloveniji, Hrvatskom Zagorju te Međimurju. U Sloveniji se može pronaći i pod nazivom 'Pošipon Maljak', 'Malnik', 'Mainak' i 'Krhkopetec' (Maletić, 2009). U Njemačkoj se mogu pronaći sinonimi kao što su 'Weisser Mosler', 'Gelber Mosler', 'Tokayer', 'Luttenberger' (Maletić, 2009) te 'Zapfner' (Robinson i sur., 2012).

'Moslavac' je sorta nepoznatog podrijetla, ali se vjeruje kako potječe s ovih područja. Također, spominje se i kao Moslavačka autohtona sorta (Goethe, 1887). Tvrdi se kako je nastala na području Štajerske, Hrvatske ili Mađarske. Prema Babou (1887) smatra se autohtonom sortom Moslavine, odakle se proširila na područje Štajerske i Mađarske. Također, ističe se kako naziv 'Mosler' nema poveznicu s rijekom Moser u Njemačkoj. Naime, vjeruje se kako je naziv potekao prema graničnoj pokrajini Moslawatz (Moslavina) (Maletić, 2009).

Stari zapisi iz 1611. godine upućuju na mađarsko podrijetlo gdje se naziv 'Furmint' spominje u dolini Gyepű koja je udaljena oko 20 kilometara od Tokaj-a (Dienes, 2001).

Prema najnovijim istraživanjima, genetički je dokazano kako je 'Moslavac' potomak stare hrvatske sorte 'Stara hrvatska belina' ('Heunisch weiss', 'Gouais blanc') (Lacombe i sur., 2012). Kao drugog roditelja navodi se sorta rumunjskog podrijetla 'Alba imputotato'. Provedena su brojna istraživanja, no i dalje se ne može točno utvrditi starost ove sorte.

Sorta zauzima 4006 ha područja pokrajine Tokay u Mađarskoj, odnosno 97% od ukupne vinogradarske površine te regije (Robinson i sur., 2012). Prema podacima iz 2009. godine, u Sloveniji se uzgajala na 694 ha. U Hrvatskoj zauzima 136 ha, a više od polovice nasada nalazi se u Međimurju (Savjetodavna služba RH, Ministarstvo poljoprivrede, 2019). Uzgaja se i u Austriji, Njemačkoj, Italiji i Rumunjskoj (Mirošević i Turković, 2003) te Južnoj Africi (Robinson i sur., 2012).

Dozrijeva pred kraj III. razdoblja, a vegetacija joj započinje srednje kasno. Umjereno je bujna do bujna sorta. Osjetljiva je na gljivične bolesti, a osjetljivost joj ovisi o klimi te položaju (Mirošević i Turković, 2003). Veoma je osjetljiva na sivu plijesan te pepelnicu, a razlog tome leži u tankoj i mekoj kožici, osobito za vrijeme dobre oplodnje i zbijenog grozda (Maletić i sur., 2015). Sorta ima visok rodni potencijal, no moguća je pojava alternativne rodnosti. Vrlo je dobre rodnosti te su prinosi dosta visoki. Šećeri se kreću od 15 do 22 °B, a kiselost se kreće od 6 do 10 g/l.

Kakvoća dobivenog vina sukladna je s opterećenjem, točnije, moguće je dobiti obična stolna, ali i visokokvalitetna vina iz redovite berbe. Također, mogu se dobiti i vrhunski predikati.

Vina ove sorte su svijetle zelenkastožute boje te nježne arome koja podsjeća na limun i breskvu (Herjavec, 2019). U našim područjima, od ove sorte, dobivaju se laganija vina zamjetne svježine zbog visokog sadržaja kiselina; neutralna mirisa i okusa te su takva vina pogodna za brzu potrošnju

(Maletić i sur., 2015). Zbog svojih karakteristika, moguće je kupažiranje, naročito s vinima koja imaju niži udio kiselina ('Pinot').



Slika 3.2. Grozd sorte 'Moslavac'

(izvor: Marin Mihaljević Žulj)

3.1.2. 'Belina starohrvatska'

'Belina starohrvatska' je, prema Maletiću (2015), imala jedan od najvećih utjecaja na razvoj sortimenta zapadne te srednje Europe. Njezina starost i podrijetlo i dalje su predmet znanstvenih istraživanja. Naime, veliko zanimanje za ovu sortu javilo se 1999. godine kada je objavljeno, u znanstvenom časopisu '*Science*', kako je ona, u kombinaciji s Pinotom, roditelj sorte 'Chardonnay', kao i ostalih 16 francuskih sorata (Bowers i sur., 1999). Kasnije je utvrđeno kako je ova sorta roditelj oko 80 sorata diljem svijeta.

Neki od sinonima su joj 'Belina velika bijela', 'Heunisch Weisser', 'Gouais blanc', 'Weißer Heunisch'.

Podrijetlo ove sorte je nepoznato, ali postoje mišljenja kako se radi o hrvatskoj sorti. Hipoteza panonskog podrijetla, koju potvrđuje i Turković (1958), govori kako su se sorte iz ove grupe Belina proširile i razvile još u vrijeme rimskog doba na područjima Slovenije te današnje zapadne Hrvatske. Trummer, u 19. stoljeću, utvrđuje kako se 'Belina starohrvatska' nalazi u gotovo

svim vinogradima sjeverozapadne Hrvatske. Krajem 20. stoljeća, u potpunosti nestaje iz proizvodnih nasada.

Danas se, zahvaljujući mjerama revitalizacije, broj trsova povećao na preko 5000. Očekuje se trend rasta i u narednim godinama (Maletić i sur., 2015).



Slika 3.3. Rasprostranjenost sorte 'Belina starohrvatska'

(Maletić i sur., 2015).

Dozrijeva u III. razdoblju (kasno) te joj vegetacija započinje srednje kasno. Sorta je jako bujna, naročito u kombinacijama s bujnijim podlogama. Sorta je poprilično osjetljiva na trulež zbog zbijenog grozda te tanke kožice. Nije naročito osjetljiva na pojavu pepelnice i plamenjače. Posjeduje dobru izdržljivost prema niskim temperaturama. U trenutku pune zrelosti nakuplja nisku do umjerenu koncentraciju šećera te relativno visoku koncentraciju ukupne kiselosti (Maletić i sur., 2015). U lošim uvjetima, prilikom cvatnje, može doći do smanjenja rodnosti i osipanja. Ima visok potencijal prinosa.

Vina ove sorte lagana su svježija s naglašenom kiselošću. Pogodna su za kupažiranje, naročito s vinima kojima nedostaje svježine.

S obzirom kako je sorta bila dugo zapostavljena, praktična iskustva u modernim proizvodnim uvjetima su ograničena (Maletić i sur., 2015). Sorta se nekada koristila u proizvodnji masovnih, laganih vina korištenih za svakodnevnu potrošnju. Međutim, novim saznanjima o ovoj sorti,

porasla je njena vrijednost. Za uzgoj ove sorte važno je paziti na tehnologiju uzgoja te izbor položaja.



Slika 3.4. Grozd sorte 'Belina starohrvatska'

(izvor: Marin Mihaljević Žulj)

3.2. Berba i prerada

Berba u vinogradu OPG-a Horvat (Sv. Urban) za sortu 'Moslavac' odvila se 5. listopada 2021. godine, dok se berba u vinogradu tvrtke Trgocentar iz Zaboka (Sveti Križ Začretje) provela 28. rujna 2021. godine. Grožđe je brano u kašete za grožđe volumena 48 L. Za potrebe ovog pokusa, pobrano je oko 100 kg grožđa, odnosno, pet kašeta.

Nakon berbe, grožđe se transportiralo do vinogradarsko-vinarskog pokušališta "Jazbina" gdje je obavljena primarna prerada grožđa.

Sorta 'Moslavac' prerađena je 6. listopada 2021. godine, a sorta 'Belina starohrvatska' 1. listopada 2021. godine.

U procesu prerade grožđa nije dodavan sumporni dioksid.



Slika 3.5. i 3.6. Berba 'Moslavca' u Međimurju (gore) i 'Beline starohrvatske' u Zagorju (dolje)

(izvor: Marin Mihaljević Žulj)

Fermentacija je obavljena u podrumu vinogradarsko-vinarskog pokušalištu "Jazbina" u inox tankovima volumena 30 L. U mošt je dodan selekcionirani kvasac "Lalvin EC 1118" te hrana za kvasce "Fermaid E". "Lalvin EC 1118" (*Saccharomyces cerevisiae ex bayanus*) selekcionirani je kvasac proizveden u Lallemandu koji provodi fermentaciju bez zastoja. Ima pregršt pozitivnih mikrobioloških i enoloških karakteristika kao što su tolerantnost na visoke koncentracije alkohola, nisku proizvodnju H₂S-a i hlapljivih kiselina; niskih je zahtjeva za dušikom te lako iskorištava fruktozu. "Fermaid E" je kompleksna hrana za kvasce proizvedena u Lallemandu. Služi u sprječavanju fermentacije te njenog zastoja. Sastoji se od staničnih stjenki kvasaca, hrane potrebne za razmnožavanje kako bi se fermentacija odvijala što efikasnije, a naročito kada je razina dušika ispod optimuma.

3.3. Destilacija

Destilacije su provedene na jednostavnom destilacijskom alambic uređaju kapaciteta 5 L te na složenom destilacijskom uređaju sa kraćom kolonom i deflegmatorom. Destilacije su se provele u periodu od 21. listopada do 4. studenog 2021. godine. Destilacija na jednostavnom destilacijskom uređaju obavljena je u laboratoriju Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta, a destilacija na složenom destilacijskom uređaju na vinogradarsko-vinarskom pokušalištu "Jazbina".

3.3.1. Destilacija na jednostavnom destilacijskom uređaju

U kotlu *alambic* destilacijskog, bakrenog uređaja destiliralo se po 3 L baznog vina obje sorte. Prilikom procesa destilacije, kotao je bio zatvoren kapom. Na kapu je postavljena cijev koja ima ulogu povezivanja kotla s kondenzatorom. Na taj način sva spojna mjesta su hermetički zatvorena.

Zagrijavanje kotla odvijalo se polako čime se spriječilo pjenjenje te zagorijavanje sirovine. Kako se sirovina zagrijala, tako je bilo potrebno otvoriti ventil za dovod vode u kondenzator. Kontroliranjem jačine grijanja i protokom vode u kondenzator, osigurano je ravnomjerno istjecanje destilata tijekom cijelog procesa destilacije.

Nakon završetka procesa, prekinut je dovod vode u kondenzator te samo zagrijavanje kotla; skinuta je kapa te parovodna cijev, a ostatak sirovine je izbačen iz kotla.

Potrebno vrijeme za destiliranje baznog vina bilo je oko 1 sat i 15 minuta za pojedinu sortu; od toga je bilo potrebno 20 minuta kako bi se zagrijao kotao destilacijskog uređaja. Također, odvojeno je prvih 0,5% destilata, što približno iznosi 15 mL, od ukupne količine vina od 3 L koja je bila podvrgnuta destilaciji. Na svakih 100 mL izdvojenog destilata, pomoću alkoholometra, mjerila se alkoholna jakost. Destilat se prikupljao sve dok alkoholna jakost nije dostigla vrijednost ispod 5 %vol. Nakon prve destilacije količina sirovog destilata iznosila je 700 mL za svaku sortu ponaos. Ovaj postupak obavljen je dva puta s obzirom na količinu vina od 6 L te je ukupna količina dobivenog sirovog destilata iznosila 1400 mL. Izmjerena alkoholna jakost iznosila je 45 %vol. za 'Moslavac', odnosno 44 %vol za 'Belinu starohrvatsku'.

Nakon završene prve destilacije, uslijedila je destilacija dobivenog sirovog destilata. Vrijeme potrebno za odvijanje procesa druge destilacije bilo je oko 30 minuta. Prilikom destilacije, odvojeno je 1% uzorka prvog toka, što je približno 10 mL, od ukupne količine sirovog destilata koji je bio podvrgnut destilaciji. Također, uzorak se prikupljao dok alkoholna jakost nije dostigla 50 %vol., a količina dobivenog destilata za pojedinu sortu iznosila je 700 mL. Na svakih 100 mL mjerila se alkoholna jakost pomoću denzitometra.



Slika 3.7. Jednostavni destilacijski *alambic* uređaj kapaciteta 5 L

(izvor: autor)

3.3.2. Destilacija na složenom destilacijskom uređaju

Destilacija na složenom destilacijskom uređaju s deflegmatorom i kolonom za rektifikaciju odvila se 21. listopada za sortu 'Belina starohrvatska', odnosno 28. listopada 2021. godine za sortu 'Moslavac'. Prolaskom alkoholnih para kroz dva dodatna nastavka dolazi do pojačavanja koncentracije alkohola te ostalih hlapljivih komponenata te do ostvarivanja veće alkoholne jakosti u samo jednom prohodu kroz destilacijski uređaj. Također, ovakvi uređaji imaju sposobnost refleksa, odnosno, mogućnost vraćanja teže hlapljivih komponenata, kao što su voda i kiseline, natrag u kotao za iskuhavanje te im ne dopuštaju prelazak u destilat. Takvim načinom rada, destilat se čisti od nepoželjnih spojeva, kao što je octena kiselina, te se pritom obogaćuje alkoholom te aromama. Također, time se smanjuje vrijeme i troškovi destilacije te se čisti destilat dobiva u samo jednoj destilaciji.

Količina vina od sorte 'Belina starohrvatska' iznosila je 40 L, dok je od sorte 'Moslavac' iznosila 50 L. Vrijeme koje je bilo potrebno da krene prvi tok bilo je oko 1 sat. Naime, prvi tok kreće kada temperatura dostigne 78,3 °C. Od ukupne količine uzima se 0,25% prvog toka, odnosno, 150 mL. Temperatura deflegmatora nije prelazila 85 °C te se destilat prikupljao do 70 % vol.



Slika 3.8. i 3.9. Složeni destilacijski uređaj

(izvor: autor)

3.4. Osnovna kemijska analiza destilata

Nakon obavljenih destilacija, uslijedio je niz kemijskih analiza. Provedene su analize alkoholne jakosti destilata, ukupne kiselosti te analiza estera. Odvijale su se u prostorijama laboratorija Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo, 16. ožujka 2022. godine.

Osnovna kemijska analiza vina provedena je u skladu s metodama O.I.V-a (2007). Analiza destilata provedena je u skladu s Pravilnikom o analitičkim metodama za jaka alkoholna i alkoholna pića (N.N. 138/2005).

Hlapljivi spojevi određeni su plinskom kromatografijom uz maseni detektor (MS) Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo.

3.4.1. Analiza alkoholne jakosti destilata

Stvarna jakost alkoholnih pića određena je denzitometrom Anton Paar Snap 41 (Austrija). Snap 41 je digitalni alkoholni hidrometar za mjerenje jakih alkoholnih pića s izvanrednom točnošću. Vrijednosti se prikazuju u %v/v te je raspon mjerenja alkohola od 0 %v/v do 100 %v/v. Temperatura od 5 °C do 30 °C.

Koncentracija alkohola dobiva se iznimno točnim mjerenjem gustoće na principu oscilirajuće U-cijevi. Potrebno je 2 mL uzorka za dobivanje konačnog rezultata.



Slika 3.10. i 3.11. Mjerenje alkoholne jakosti denzitometrom

(izvor: autor)

3.4.2. Analiza ukupne kiselosti destilata

Ukupna ili titracijska kiselost pokazatelj je sadržaja organskih kiselina zastupljenih u destilatu te se mjerne jedinice izražavaju u mg/L ili mg/L a.a. (izraženo kao octena kiselina). Postupkom titracije određuje se sadržaj kiselina koje se neutraliziraju otopinom natrijevog hidroksida (NaOH). Formula po kojoj se izračunava je:

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

Gdje: 1mL 0,1 M NaOH neutralizira 6 mg octene kiseline.

U tikvicu od 200 mL kvantitativno je prenesen uzorak u količini od 50 mL te 20 mL destilirane vode. U otopinu su dodane 2 do 3 kapi fenoftaleina (indikator) te se uzorak titrirao s 0,1 M standardne otopine NaOH do pojave ružičaste boje. Ukupna kiselost destilata preračunavana je prema gornje navedenoj formuli.



Slika 3.12. Metoda određivanja ukupne kiselosti destilata

(izvor: autor)

3.4.3. Analiza estera

Analiza estera temelji se na prethodnoj neutralizaciji kiseline te saponifikaciji estera prisutnih u uzorku. Točnije, neutraliziranom uzorku dodaje se NaOH u suvišku. Po završetku reakcije, standardnom otopinom kiseline (H_2SO_4 ili HCl), titrira se suvišak lužine uz indikator fenoftalein. Sadržaj prisutnih estera iskazuje se kao etil-acetat po litri apsolutnog alkohola (mg/L a.a.). U reakcijama s alkalijama nastale kiseline tvore soli, a esteri hidroliziraju u lužnatom mediju.

U odmjerenih 50 mL destilata dodane su 2 do 3 kapi fenoftaleina te se takav uzorak neutralizirao s 0,1 M NaOH. Tako neutraliziranom uzorku dodano je, u suvišku, 10 mL 0,1 M NaOH nakon čega se uzorak zagrijavao na vodenoj kupelji uz povratno hladilo 30 minuta. Za to vrijeme esteri su hidrolizirali te su oslobođene kiseline reagirale s NaOH dodanim u suvišku. Ostatak NaOH određen je postupkom titracije s 0,1 M HCl. Izračunava se po formuli:

$$\text{Esteri}_{\text{mg/L a.a.}} = [8,8 \times (a\text{NaOH} - b\text{HCl}) \times 1000/\text{mL uzorka}] \times 100/A$$

gdje su: a- mL 0,1 M NaOH dodanog u suvišku

b- utrošeni mL 0,1 M HCl

A-alkoholna jakost destilata;

te 8,8 izražava količinu etil- acetata (u mg) koja je saponificirana s 0,1 M NaOH (1 mL).



Slika 3.13. Metoda određivanja estera

(izvor: autor)

3.4.4. Određivanje hlapljivih spojeva

Hlapljivi spojevi određeni su plinskom kromatografijom uz maseni detektor (MS). Plinska kromatografija (GC) je vrsta tehnike koja se upotrebljava u analitičkoj kemiji prilikom odvajanja i analize tvari koje mogu isparavati bez razgradnje. To su manje hlapljive i poluhlapljive organske molekule kao što su alkoholi, ugljikovodici i aromati, također tu su i steroidi, pesticidi, hormoni i masne kiseline. U kombinaciji s masenom spektrometrijom (MS), tehnikom koja koristi mjerenje odnosa naboja i mase iona, GC-MS može se koristiti i prilikom odvajanja složenih smjesa, prepoznavanja nepoznatih pikova, kvantificiranje analita te određivanje razine onečišćenja. Veza ovih dviju tehnika povećava njihovu pojedinačnu osjetljivost i specifičnost čime se olakšava analitičkom kemičaru s obzirom da istodobno može kvalitativno i kvantitativno razrješiti složene ekstrakte ili smjese uzoraka koji sadrže stotinjak spojeva.

GC-MS se sastoji od plinskoga kromatografa te masenoga spektrometra. Konfiguracija GC-MS sustava sastoji se od jedinice za ubrizgavanje uzorka koja pritom zagrijava tekući uzorak te ga isparava; kolone koja služi za odvajanje spojeva te detektora koji identificira spojeve te prikazuje njihove koncentracije (Cerjan-Stefanović, 1999).

3.4.5. Metoda ekstrakcije i analize hlapljivih organskih spojeva iz destilata

Volumen uzorka destilata od 5 mL te 2,5 g natrijevog klorida (NaCl) stavljeni su u vialu (20 mL) koje su zatim zatvorene čepovima koji imaju PTFE/silikon septum kapice.

Analiza hlapljivih spojeva provedena je primjenom vezanog sustava plinski kromatograf – spektrometar masa (engl. *Gas chromatography – mass spectrometry*, GC-MS), odnosno razdvajanje i detekcija analita provedena je pomoću TRACE™ 1300 plinskog kromatografa zajedno sa ISQ 7000 TriPlus quadropole spektrometrom masa (Thermo Fisher Scientific Inc., Bartlesville, Sjedinjene Američke Države).

Prethodno je provedena izolacija analita primjenom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi u izvedbi klina (engl. *Solid Phase Microextraction Arrow*) uz karboksen-polidimetilsiloksan-divinilbenzen (engl. *Carboxen-polydimethylsiloxane-divinylbenzene*, CWR-PDMS-DVB) kao vezanu fazu pomoću automatiziranog sustava za pripremu uzoraka prema metodi Šikuten et al. (2021). Temperatura inkubacije i adsorpcije bila je postavljena na 60 °C, a vrijeme inkubacije i adsorpcije na 10, odnosno 46 minuta. Temperatura desorpcije bila je 250 °C, a vrijeme trajanja 7 minuta. Kromatografska analiza provedena je pomoću Wax kolone dimenzija 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm uz linearni temperaturni program u rasponu temperatura od 40 do 210 °C uz povišenje temperature od 2 °C u minuti. Snimanje spektara masa provedeno je praćenjem struje svih iona u rasponu od 30 do 300 m/z, dok je energija elektrona bila postavljena na vrijednost od 70 eV.

Dobiveni podaci obrađeni su pomoću programa Chromeleon™ Data System (Thermo Fisher Scientific Inc., Bartlesville, Sjedinjene Američke Države). Identifikacija spojeva provedena je pomoću usporedbe vremena zadržavanja, retencijskih indeksa te usporedbom spektara masa s onima u NIST 17 i Wiley 12 bazi podataka. Retencijski indeksi izračunati su pomoću standardnih otopina alkana C₈-C₂₀ (Sigma Aldrich, St. Louis, Sjedinjene Američke Države) sukladno jednadžbi od Song et al. (2019) te su uspoređeni sa rezultatima prethodno objavljenim u literaturi (Babushok and Zenkevich, 2009, Babushok et al., 2011). Rezultati hlapljivih spojeva izraženi su u µg/L.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Kemijska analiza mošta

Tablica 4.1. Kemijska analiza mošta sorata korištenih u istraživanju.

Sorta	Šećer (°Oe)	Kiselina (g/L kao vinska kiselina)	pH
'Moslavac'	82	8,3	3,0
'Belina starohrvatska'	82	9,8	2,9

Analiza mošta istraživanih sorata pokazuje količinu šećera od 82 °Oe za obje sorte. Sorta 'Belina starohrvatska' pokazuje jaču vrijednost kiselina s 9,8 g/L u odnosu na 'Moslavac', gdje ona iznosi 8,3 g/L. 'Moslavac' ima veću pH vrijednost s 3,0; dok pH 'Beline starohrvatske' iznosi 2,9. Sumporov dioksid se ne koristi u proizvodnji rakija stoga je važan nizak pH jer se na taj način održava mikrobiološka te enzimatska stabilnost. Niži pH inhibira rad pektolitičkih enzima te ima utjecaja na manje oslobađanje metanola (Nikićević i Tešević, 2010). pH vrijednosti od 3,0 do 3,2 omogućuju rast kvasaca, a ostala mikroflora je inhibirana (Dürr i sur., 2010).

4.2. Kemijska analiza vina

Kemijske analize uzoraka vina sorata 'Moslavac' i 'Belina starohrvatska' prikazane su u tablicama 4.2. te 4.3.

U proizvodnji vinjaka i rakija od vina poželjno je imati sortu grožđa koja će davati vina s povećanim udjelom kiselina (6 do 10 g/L) te sa smanjenim udjelom šećera. Viša kiselost važna je radi stvaranja estera koji su zaduženi za aromatiku te kako ne bi došlo do kvarenja vina prije daljnje obrade. Alkoholna jakost, ukupne kiseline te pH su parametri koji se izdvajaju prilikom usporedbe sa sortama koje se koriste u proizvodnji *Cognac*-a te *Armagnac*-a.

Tablica 4.2. Kemijski sastav vina sorte 'Moslavac'.

Specifična težina (20/20 °C)	0,9936
Alkohol (g/L)	94,7
Alkohol (%vol.)	12,0
Ekstrakt ukupni g/L	24,2
Šećer reducirajući g/L	2,8
Ekstrakt bez šećera g/L	22,4
Ekstrakt bez šećera i nehl. kiselosti g/L	12,4
Ukupna kiselost (kao vinska) g/L	10,5
Hlapiva kiselost (kao octena) g/L	0,42
Nehlapiva kiselost g/L	10,0
pH	2,92
SO₂ slobodni mg/L	-
SO₂ vezani mg/L	-
SO₂ ukupni mg/L	-
Pepeo g/L	1,20

Tablica 4.3. Kemijski sastav vina sorte 'Belina starohrvatska'.

Specifična težina (20/20 °C)	0,9940
Alkohol (g/L)	91,9
Alkohol (%vol.)	11,6
Ekstrakt ukupni g/L	24,2
Šećer reducirajući g/L	2,5
Ekstrakt bez šećera g/L	22,7
Ekstrakt bez šećera i nehl. kiselosti g/L	12,9
Ukupna kiselost (kao vinska) g/L	10,2
Hlapiva kiselost (kao octena) g/L	0,34
Nehlapiva kiselost g/L	9,8
pH	3,13
SO₂ slobodni mg/L	-
SO₂ vezani mg/L	-
SO₂ ukupni mg/L	-
Pepeo g/L	1,62

Alkoholna jakost vina sorte 'Moslavac' (tablica 4.2.) iznosi 12,0 %vol. što predstavlja, u usporedbi sa sortom 'Ugni Blanc', veću vrijednost. Alkoholna jakost, prema Buglassu (2011), za sortu 'Ugni Blanc' iznosi 9,5 %vol. Vino sorte 'Belina starohrvatska' ima nešto nižu alkoholnu jakost te ona

iznosi 11,6 % vol. (tablica 4.3). Sadržaj šećera u grožđu, odnosno, sadržaj alkohola u vinima za destilaciju ne treba biti velik. Destilacijom vina umjerene jačine alkohola dobiva se harmoničniji te mekši destilat s većom koncentracijom aromatičnih sastojaka (Nikićević, 2021).

Ukupne kiseline za sortu 'Moslavac' iznosile su 10,5 g/L, a za sortu 'Belina starohrvatska' 10,2 g/L što su više vrijednosti u odnosu na 'Ugni Blanc' čija ukupna kiselost iznosi 9,2 g/L (Buglass, 2011). Naime, što je veća kiselost to je lakša provedba alkoholne fermentacije bez prisutstva sumpornog dioksida. S obzirom na to, vino sadrži manje aldehida (Sahor, 1999).

pH vrijednost za sortu 'Ugni Blanc' se nalazi u rasponu od 2,5 do 2,8, odnosno, u proizvodnji vinskih destilata, vrijednosti pH su niske. Kod 'Moslavca' pH iznosi 2,92, a kod sorte 'Belina starohrvatska' vrijednost je 3,13.

4.3. Kemijska analiza srednjeg toka destilata

Tablica 4.4. Kemijski sastav srednjeg toka destilata sorata korištenih u pokusu ovisno o korištenom uređaju za destilaciju.

Sorta	'Moslavac' <i>alambic</i>	'Belina starohrvatska' <i>alambic</i>	'Moslavac' kolona	'Belina starohrvatska' kolona
Alkoholna jakost (% vol.)	72,54	71,35	83,18	83,67
Ukupna kiselost (mg/L a.a.)	82,71	79,04	64,91	129,07
Ukupni esteri (mg/L a.a.)	400,33	690,67	296,22	525,87

Alkoholne jakosti sorata koje su destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju iznose 72,54 % vol. za sortu 'Moslavac' te 71,35 % vol. za sortu 'Belina starohrvatska'. Dakle, sorta 'Moslavac' ima veću alkoholnu jakost negoli sorta 'Belina starohrvatska'. Rezultati alkoholnih jakosti sorata koje su destilirane na složenom destilacijskom uređaju s kolonom i deflegmatorom iznose 83,18 % vol. za sortu 'Moslavac' te veća alkoholna jakost od 83,67 % vol. za sortu 'Belina starohrvatska'. Alkoholne jakosti sorata koje su destilirane na složenom destilacijskom uređaju znatno su veće od onih koje su destilirane na jednostavnom destilacijskom uređaju zbog pojačane rektifikacije i deflegmacije. Prema Buglass-u (2011), alkoholna jakost trebala bi biti između 70 i 72 % vol., stoga sorta Moslavac te Belina starohrvatska destilirane na složenom destilacijskom uređaju prelaze taj prag koji je utvrđen za jednostavni destilacijski uređaj.

Vrijednosti ukupnih kiselosti za sorte destilirane na jednostavnom destilacijskom uređaju iznose 82,71 mg/L a.a. za sortu 'Moslavac' te 79,04 mg/L a.a. za sortu 'Belina starohrvatska'. Dakle, ukupna kiselost sorte 'Moslavac' nešto je veća od ukupne kiselosti sorte 'Belina starohrvatska'. Ukupne kiselosti sorata destiliranih na složenom destilacijskom uređaju iznose 64,91 mg/L a.a. te znatno veća vrijednost od 129,07 mg/L a.a. za sortu 'Belina starohrvatska'. Vrijednost ukupne kiselosti sorte 'Moslavac' koja je destilirana na složenom destilacijskom uređaju znatno je bliža vrijednosti sorata destiliranih na jednostavnom destilacijskom uređaju. Prema Tsakiris i sur. (2013) donja izmjerena vrijednost za ukupnu kiselost izraženu kao octena kiselina, navodi se 200 mg/L a.a., dok se kao gornja vrijednost navodi 1000 mg/L a.a. što je znatno veće od dobivenih vrijednosti za sorte 'Moslavac' te 'Belina starohrvatska'. Spaho (2017) navodi kako se niže koncentracije octene kiseline (90% ukupnih kiselina) smatraju poželjnima te su dobar pokazatelj kvalitete destilata. Od izuzetne je važnosti za vinske destilate kojima se dozrijevanjem u drvenim bačvama vrijednosti ukupne kiselosti povećavaju. Do povećanja octene kiseline dolazi uslijed oksidacije etanola te oslobađanjem fenolnih kiselina iz drva (Tsakiris i sur., 2013).

Vrijednosti ukupnih estera najviše se razlikuju i među sortama i s obzirom na korišteni destilacijski uređaj. Najmanja vrijednost ukupnih estera je ona sorte 'Moslavac' destilirane na složenom destilacijskom uređaju te iznosi 296,22 mg/L a.a. Najveću vrijednost ukupnih estera ima sorta 'Belina starohrvatska' destilirana na jednostavnom destilacijskom uređaju te iznosi 690,67 mg/L a.a. Vrijednost ukupnih estera za sortu 'Moslavac' destiliranu na jednostavnom destilacijskom uređaju iznosi 400,33 mg/L a.a. te je vrijednost ukupnih estera sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na složenom destilacijskom uređaju 525,87 mg/L a.a. Tsakiris i sur. (2013) ukazuju na vrijednosti ukupnih estera od 400 do 800 mg/L a.a.

Naime, jako je važan omjer etil acetata i ukupnih estera. Ukoliko je njihov omjer veći, točnije ukoliko je koncentracija etil acetata manja od ukupne koncentracije estera, finalni proizvod biti će kvalitetniji. Također, odvajanjem taloga kvasaca iz vina prije procesa destilacije smanjuje se koncentracija estera. Upotreba taloga kvasaca u destilaciji vina dovodi do povećanja koncentracije estera viših masnih kiselina, a oni su nositelji voćne arome *Cognac*-a (Léauté, 1990). Niže koncentracije ukupnih estera u vinskih destilatima od sorte 'Moslavac' upućuju na njihovu manju voćnu aromu, dok sorta 'Belina starohrvatska' obiluje voćnim aromama zbog viših koncentracija ukupnih estera. Također, usporedbom *alambic* destilacijskog uređaja te složenog destilacijskog uređaja dolazimo do zaključka kako je koncentracija ukupnih estera veća kod onih destilata destiliranih na *alambic* destilacijskom uređaju.

4.4. Određivanje hlapljivih spojeva plinskom kromatografijom

Tablica 4.5. Koncentracije viših alkohola srednjih tokova određene plinskom kromatografijom u srednjem toku destilata (mg/L a.a.).

Viši alkoholi (mg/L a.a.)	'Moslavac' <i>alambic</i>	'Belina starohrvatska' <i>alambic</i>	'Moslavac' kolona	'Belina starohrvatska' kolona
1-Butanol	0,31	0,03	0,054	0,20
3-metil butanol (izoamilni alkohol)	34,68	38,81	35,84	27,90
1-Heksanol	0,50	0,62	0,36	0,29
1-Nonanol	0	0	0,008	0
2-Pentanol	0	1,33	1,12	1,02
2-metil-1-propanol (Izobutanol)	0	0,19	0	0
Fenil etanol	0,14	0,21	0,09	0,06
a-Terpineol	0	0,006	0,006	0

Najveći sadržaj 1-butanola nalazi se u destilatu sorte 'Moslavac' destiliranoj na *alambic*-u te iznosi 0,31 mg/L a.a., zatim slijedi koncentracija destilata sorte 'Belina starohrvatska' s iznosom od 0,20 mg/L a.a. destiliranoj na složenom destilacijom uređaju. Puno manji iznosi očituju se kod 'Moslavca' destiliranoj na složenom destilacijskom uređaju (0,054 mg/L a.a.) te je najmanja vrijednost 0,03 mg/L a.a. za sortu 'Belina starohrvatska' destiliranu na jednostavnom destilacijskom uređaju.

Koncentracija izoamilnog alkohola (3-metil butanol) nalazi se u rasponu od 27,90 mg/L a.a. (sorta 'Belina starohrvatska' destilirana na složenom destilacijom uređaju) pa do 38,81 mg/L a.a. (sorta 'Belina starohrvatska' destilirana na jednostavnom destilacijskom uređaju).

1-heksanol prisutan je u najvećoj koncentraciji kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na *alambic*-u (0,62 mg/L a.a.); zatim slijedi koncentracija od 0,50 mg/L a.a. za destilat sorte 'Moslavac' destilirane na *alambic*-u te 0,36 mg/L a.a. također za destilat sorte 'Moslavac', ali destilirane na složenom destilacijskom uređaju. Najmanja koncentracija iznosi 0,29 mg/L a.a. te je pronađena kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na složenom destilacijskom uređaju.

1-nonanol pronađen je samo kod destilata sorte 'Moslavac' koja je destilirana na složenom destilacijskom uređaju u koncentraciji od 0,008 mg/L a.a.

2-pentanol pronađen je kod destilata sorte 'Moslavac' u koncentraciji od 1,12 mg/L a.a. destilirane na složenom destilacijskom uređaju, dok kod iste sorte destilirane na *alambic*-u 2-pentanol nije

pronađen. Kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' pronađen je u koncentraciji od 1,33 mg/L a.a. (*alambic*) te 1,02 mg/L a.a. (složeni destilacijski uređaj).

Izobutanol (2-metil-1-propanol) pronađen je isključivo kod sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju u koncentraciji od 0,19 mg/L a.a.

Fenil etanol pronađen je u većim koncentracijama kod sorata destiliranih na *alambic* destilacijskom uređaju ('Moslavac'- 0,14 mg/L a.a. te 'Belina starohrvatska'- 0,21 mg/L a.a.). Nešto manje koncentracije nalaze se kod sorata destiliranih na složenom destilacijskom uređaju te iznose 0,09 mg/L a.a. ('Moslavac') te 0,06 mg/L a.a. ('Belina starohrvatska').

a- terpineol pronađen je u koncentraciji od 0,006 mg/L a.a. za sortu 'Belina starohrvatska' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju te je pronađen u istoj koncentraciji za sortu 'Moslavac' destiliranog na složenom destilacijskom uređaju.

Tablica 4.6. Koncentracije estera srednjih tokova određene plinskom kromatografijom u srednjem toku destilata (mg/L a.a.).

Esteri (mg/L a.a.)	'Moslavac' <i>alambic</i>	'Belina starohrvatska' <i>alambic</i>	'Moslavac' kolona	'Belina starohrvatska' kolona
Heksil acetat	0,08	0,08	0,08	0,07
Dietil- sukcinat	0	0,06	0	0
Etil dekanooat	0,01	0,04	0,01	0,02
Etil dodekanoat	0,008	0	0	0,008
Etil 9-heksadekanoat	0,007	0	0	0
Etil- heksadekanoat	0	0,06	0,04	0
Etil- heksanoat	0,52	0,51	0,33	0,33
Etil- oktanoat	0,11	0,11	0,07	0,08

Heksil acetat, pronađen je u svim destilatima u gotovo jednakom omjeru koji iznosi 0,008 mg/L a.a. Zaključno tome, ester je to koji se pojavljuje u destilatima neovisno o vrsti destilacijskog uređaja i sorti.

Dietil-sukcinat je ester koji se pojavio samo kod sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju u koncentraciji od 0,06 mg/L a.a.

Etil dekanooat pronađen je u koncentraciji 0,01 mg/L a.a. za sortu 'Moslavac' destiliranu i na složenom i na jednostavnom destilacijskom uređaju. Za sortu 'Belina starohrvatska' pronađen je u koncentraciji od 0,04 mg/L destiliranu na *alambic*-u te 0,02 mg/L a.a. za destilat destiliran na složenom destilacijskom uređaju.

Etil dodekanoat pronađen je u koncentraciji od 0,008 mg/L a.a. kod destilata sorte 'Moslavac' destiliranog na alambic destilacijskom uređaju te u istoj koncentraciji kod 'Belina starohrvatske' destilirane na složenom destilacijskom uređaju.

Etil 9-heksadekanoat pronađen je u koncentraciji od 0,007 mg/L a.a. kod sorte 'Moslavac' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju.

Etil- heksadekanoat pronađen je kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' u koncentraciji od 0,06 mg/L a.a. te kod destilata sorte 'Moslavac' u koncentraciji od 0,04 mg/L a.a.

Etil- heksanoat pronađen je u približno istim koncentracijama s obzirom na korišteni destilacijski uređaju. Točnije, 0,52 mg/L a.a. za sorte destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju te 0,33 mg/L a.a. za sorte destilirane na složenom destilacijskom uređaju.

Etil- oktanoat ponaša se slično kao etil- heksanoat. Odnosno, destilati imaju približno iste vrijednosti etil- oktanoata s obzirom na korišteni destilacijski uređaj. Vrijednosti iznose 0,11 mg/L a.a. za destilate destilirane na jednostavnom *alambic* destilacijskom uređaju te 0,08 mg/L a.a. za destilate destilirane na složenom destilacijskom uređaju.

Tablica 4.7. Koncentracije aldehida srednjih tokova određene plinskom kromatografijom u srednjem toku destilata (mg/L a.a.).

Aldehidi (mg/L a.a.)	'Moslavac' <i>alambic</i>	'Belina starohrvatska' <i>alambic</i>	'Moslavac' kolona	'Belina starohrvatska' kolona
Benzaldehid	0,04	0,05	0,04	0
Furfural	0,53	0,24	0,20	0,17

Benzaldehid je pronađen u destilatima sorte 'Moslavac' na oba destilacijska uređaja te u destilatu sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju. Koncentracije su za sortu 'Moslavac' 0,04 mg/L a.a.; a za sortu 'Belina starohrvatska' 0,05 mg/L a.a.

Najveće koncentracije furfurala pronađene su u destilatu sorte Moslavac destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju te iznosi 0,53 mg/L a.a. Najmanje koncentracije pronađene su kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' u iznosu od 0,17 mg/L a.a. destiliran na složenom destilacijskom uređaju. 'Moslavac' destiliran na složenom destilacijskom uređaju ima sadržaj furfurala od 0,20 mg/L a.a., dok 'Belina starohrvatska' koja je destilirana na *alambic* destilacijskom uređaju sadrži 0,24 mg/L a.a..

Tablica 4.8. Koncentracije aldehida srednjih tokova određene plinskom kromatografijom u srednjem toku destilata (mg/L a.a.).

Karboksilne kiseline (mg/L a.a.)	'Moslavac' <i>alambic</i>	'Belina starohrvatska' <i>alambic</i>	'Moslavac' kolona	'Belina starohrvatska' kolona
3-metil butanska kiselina	0,09	0	0,07	0
Dekanska kiselina	0,03	0,04	0,03	0,02
Heksanska kiselina	0,09	0,08	0,07	0
Oktanska kiselina	0,02	0,03	0,02	0,02

3-metil butanska kiselina pronađena je samo kod sorte 'Moslavac' u koncentraciji od 0,07 mg/L a.a. za destilat destilirani na složenom destilacijskom uređaju te u koncentraciji od 0,09 mg/L a.a. za destilat destilirani na *alambic* destilacijskom uređaju.

Dekanska kiselina pronađena je u rasponu od 0,02 mg/L a.a. do 0,04 mg/L a.a. Najveća vrijednost postignuta je kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju, a najmanja vrijednost kod destilata sorte 'Belina starohrvatska' destilirane na složenom destilacijskom uređaju.

Heksanska kiselina pronađena je kod 'Moslavca' destiliranog na složenom destilacijskom uređaju u koncentraciji od 0,07 mg/L a.a.; zatim kod 'Moslavca' destiliranog na *alambic* destilacijskom uređaju u koncentraciji od 0,09 mg/L a.a. te kod 'Beline starohrvatske' destilirane na *alambic* destilacijskom uređaju u vrijednosti od 0,08 mg/L a.a.

Oktanska kiselina nalazi se u podjednako istim vrijednostima kod 'Moslavca' i 'Beline starohrvatske' destiliranih na *alambic* i složenom destilacijskom uređaju, a ona iznosi 0,02 mg/L a.a.

5. Zaključak

Na temelju fizikalno-kemijskih analiza obavljenih na vinskim destilatima od sorata 'Moslavac' te 'Belina starohrvatska' daje se zaključak kako su ove sorte prikladne u proizvodnji rakija od vina i vinjaka te vinskih destilata u proizvodnoj 2021. godini. Navedene sorte ističu se kao dobar primjer u proizvodnji budućih vinskih destilata iz razloga što posjeduju najvažnije karakteristike koje treba posjedovati sorta za proizvodnju vinjaka, a to su nizak pH te visoka ukupna kiselost s umjerenim koncentracijama šećera. Nužno je smanjenje doticaja grožđa sa zrakom te izbjegavanje njegovog zagrijavanja što je moguće osigurati brzim transportom grožđa na primarnu preradu čime će se sačuvati kvaliteta i zdravstveno stanje grožđa. Koncentracije hlapljivih spojeva u srednjim tokovima destilata svih sorata, bez obzira na tehniku destilacije, su ispod prosječnih granica navedenih u literaturi za vinske destilate. Također, važno je napomenuti kako se tehnike destilacije prema rezultatima značajno ne razlikuju što daje prednost složenom uređaju za destilaciju, obzirom da je energetski i vremenski učinkovitiji. Odabrane sorte za kvalitetne vinjake minimalno se razlikuju u intenzitetu i kvaliteti mirisa. Nešto izraženiji miris pokazala je sorta 'Belina starohrvatska'. Okusno su jednako izražene obje sorte, s naglašenim vanilijско-začinskim notama. Rezultati koji su dobiveni ovim istraživanjem upućuju na kvalitetan pristup berbi, kvalitetnu sirovinu te pravovremenu vinifikaciju i destilaciju. Kao potencijalni problem smatra se niži sadržaj viših alkohola u destilatima koji su važni za buduće arome vinjaka, a niži sadržaj posljedica je odvajanja prvog toka tijekom destilacije gdje su oni najviše prisutni te provedba istraživanja „na malo“.

6. Popis literature

1. Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju (2018., 2019.), Vinogradarski registar.
2. Apostolopoulou, A. A., Flouros, A. I., Demertzis, P. G., & Akrida-Demertzi, K. (2005). Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. *Food Control*.
3. Awad, P., Athès, V., Decloux, M., Ferrari, G., Snackers, G., Raguenaud, P., Giampaoli, P. (2017). Evolution of Volatile Compounds during the Distillation of Cognac Spirit. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*.
4. Babo. A. (1887.) Izvješće o vinogradarstvu u Vojnoj Krajini.
5. Babushok, V. & Zenkevich, I. 2009. Retention Indices for Most Frequently Reported Essential Oil Compounds in GC. *Chromatographia*, 69, 257-269.
6. Babushok, V. I., Linstrom, P. J. & Zenkevich, I. G. 2011. Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 40, 043101.
7. Bertrand, A. (2003). Armagnac, Brandy, and Cognac and their Manufacture. U: Caballero, B., Trugo, L., Finglas, P., ur. *Encyclopedia of food sciences and nutrition*.
8. Bowers, John E., Gerald S. Dangl, and Carole P. Meredith (1999). "Development and characterization of additional microsatellite DNA markers for grape." *American Journal of Enology and Viticulture*.
9. Buglass, A.J. (2011). *Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; Volume II*.
10. Cantagrel, R., Galy, B. (2003). From Vine to Cognac. In: Lea A.G.H., Piggott J.R. *Fermented Beverage Production*. Springer, Boston, MA.
11. Cerjan-Stefanović, V. Drevenkar, B. Jurišić, M. Medić-Šarić, M. Petrović, N. Šegudović, V. Švob, S. Turina (1999): *Kromatografsko nazivlje: IUPAC preporuke 1993. i 1998., HINUS i Sekcija za kromatografiju HDKI, Zagreb*.
12. Christoph, N., & Bauer-Christoph, C. (2007). Flavour of spirit drinks: raw materials, fermentation, distillation, and ageing. U: Berger R.G. ur. *Flavours and Fragrances*, 219-239. Springer, Berlin, Heidelberg.
13. Coldea, T. E., Socaciu, C., Tofana, M., Vékony, E., & Ranta, N. (2012). Impact of distillation process on the major volatile compounds as determined by GC-FID analysis in apple brandy originated from Transylvania, Romania. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca*.
14. Combina, M., Elia, A., Mercadao, L., Catania, C., Ganga, A., Martinez, C. (2005) Dynamics of indigenous yeast populations during spontaneous of wines from Mendoza, Argentina. *Int. J. Food Microbiol.* 99, 237-243.
15. Dhiman, A., Attri, S. (2011). *Handbook o Enology: Principles, Practices and Recent Innovations. Production of Brandy*.

16. Dienes D. (2001). Református egyház-látogatási jegyzőkönyvek. Osiris Kiadó, Budapest.
17. Dumot V., Lacouture J., Mazerolles G., Lurton L., Chaumet J. et al. (1993). 'Les principaux types of sols viticoles charentais: observations sur leurs caracteristiques analytiques et agronomiques', In Elaboration et Connaissance des Spiritueux, Edition BNIC, Diffusion Lavoisier Tec et Doc, 37-47.
18. Dürr, P., Albrecht, W., Gössinger, M., Hagmann, K., Pulver, D., & Scholten, G. (2010). Technologie der Obstbrennerei. Obst- und Weinbau, Stuttgart.
19. Firstenfeld, J. (2002). Oak chips in season. *Wines & Vines* 83, 68-72.
20. Goethe, H. (1887). *Handbuch der Ampelographie*. Berlin.
21. Gomez, E., Laencina, J., Martinez, A. (1994). Vinification effects on changes in volatile compounds of wine. *J. Food Sci.* 2, 406-409.
22. Guymon, J. F. (1974). Chemical aspects of distilling wines into brandy. *Chemistry of Winemaking*, Washington.
23. Herjavec, S., Maslov Bandić, L. (2019). *Vinarstvo*. Nakladni zavod Globus. Zagreb
24. Krajnović, M. (2013). Utjecaj hlapljivih komponenti i metanola na senzorsku kvalitetu rakija proizvedenih od šljiva na tradicionalan i industrijski način. Završni specijalistički rad. Prehrambeno-biotehnoški fakultet u Zagrebu.
25. Lacombe T., Boursiquot J.M., Laucou V., di Vecchi-Staraz M., Péros J.P., This P. (2012). Largescale parentage analysis in an extended set of grapevine cultivars (*Vitis vinifera* L.).
26. Lambrechts M., van Velden D., Louw, L. i van Rensburg P. (2016) Brandy and Cognac: Consumption, Sensory and Health Effects. *Encyclopedia of Food and Health*, str. 456–461.
27. Léauté, R. (1990). Distillation in alambic. *American Journal of Enology and Viticulture*.
28. Louw L., Lambrechts M. (2012). Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation.
29. Lučić R. (1986). Proizvodnja jakih alkoholnih pića, Nolit, Beograd.
30. Lurton, L., Ferrari, G., Snackers, G. (2012). Cognac: production and aromatic characteristics. U: Piggot, J. ur. *Alcoholic Beverages*, 242-266. Woodhead Publishing.
31. Maletić E. (2009). Moslavac (Furmint). Iće i piće: Časopis za kulturu stola.
32. Maletić, E., Karoglan Kontić, J., Pejić, I., Preiner, D., Zdunić, G., Bubola, M., Stupić, D., Andabaka, Ž., Marković, Z., Šimon, S., Žulj Mihaljević, M., Ilijaš, I., Marković, D. (2015). Zelena knjiga: Hrvatske izvorne sorte vinove loze. Državni zavod za zaštitu prirode. Zagreb.
33. Miličević, B. (2001). Utjecaj vinske sorte na aromu vinskih destilata. Doktorski rad. Prehrambeno-biotehnoški fakultet u Zagrebu.
34. Mirošević N., Turković Z. (2003). Ampelografski atlas. Golden marketing: Tehnička knjiga, Zagreb.
35. Mosedale J. R., Puech, J-L. (1998). Wood maturation of distilled beverages. *Trends in Food Sci. & Tech.*
36. Nikićević, N. (2021). Velika knjiga za jaka alkoholna pića. Naučno voćarsko društvo Srbije.

37. Nikićević, N., Paunović, R. (2013). Tehnologija jakih alkoholnih pića. Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu. Beograd, Srbija.
38. Nikićević, N., Tešević, V. (2010). Proizvodnja voćnih rakija vrhunskog kvaliteta. Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu. Beograd, Srbija.
39. Nykänen, L. (1986). Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37(1).
40. Orlić, S., Jeromel, A. (2010) Proizvodnja vina. U: Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji (Grba, S., ured.), Plejada, Zagreb, str. 141-162.
41. Pravilnik o analitičkim metodama za jaka alkoholna pića. (2005). Narodne novine br. 138/2005.
42. Pravilnik o fizikalno- kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina. (2004). Narodne novine br. 106/2004.
43. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima. (2009). Narodne novine br. 61/2009.
44. Pravilnik o nacionalnoj listi priznatih kultivara vinove loze (2004). Narodne novine br. 159/04.
45. Regadon, J. A., Perez, F., Valdes, M. E., Demiguel, C., Ramirez, M. (1997) A simple and effective procedure for selection of wine yeast strains. *Food Microb.* 3, 247-254.
46. Robinson J., Harding J., Vouillamoz J. (2012). *Wine grapes-A complete guide to 1,368 vine varieties, including their origins and flavours.* Penguin Books, London.
47. Rose, L.M. (1985). *Distillation design in practice*, Elsevier science publishing company, New York.
48. Sahor, R. (1999). Proizvodnja proizvoda od vinskog destilata. Interna skripta. Zagreb.
49. Silva, M. L., Macedo, A. C., & Malcata, F. X. (2000). Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace Revision: Bebidas destiladas obtenidas de la fermentación del orujo de uva. *Food Science and Technology International*.
50. Singleton, V.L. & Draper, D.E. (1961). Wood chips and wine treatment: The nature of aqueous alcohol extracts. *Am. J. Enol. Vitic.* 12, 152-158.
51. Singleton, V.L., (1995). Maturation of wines and spirits: comparisons, facts, and hypothesis. *Am. J. Enol. Vitic.*
52. Song, N.-E., Lee, J.-Y., Lee, Y.-Y., Park, J.-D. & Jang, H. W. 2019. Comparison of headspace-SPME and SPME-Arrow-GC-MS methods for the determination of volatile compounds in Korean salt-fermented fish sauce. *Applied Biological Chemistry*, 62, 16.
53. Spaho, N. (2017). Distillation Techniques in the Fruit Spirits Production. U: Mendes, M. ur. *Distillation-Innovative Applications and Modeling*, 129-152, IntechOpen. London.
54. Stehlik-Tomas V., Grba S. (2010). Proizvodnja jakih alkoholnih pića, Plejada, Zagreb.
55. Stehlik-Tomas, V., Grba, S. (2010) Proizvodnja jakih alkoholnih pića. U: Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji (Grba, S., ured.) Plejada, Zagreb.
56. Svedberg G. (2014). *Cognac: kungen av eau-de-vier.* Stevali, Švedska.

57. Šikuten, I., Štambuk, P., Karoglan Kontić, J., Maletić, E., Tomaz, I. & Preiner, D. 2021. Optimization of SPME-Arrow-GC/MS Method for Determination of Free and Bound Volatile Organic Compounds from Grape Skins. *Molecules*, 26, 7409.
58. Toerien, W. (2008). Firewater. Quivertree publications. Cape Town. South Africa.
59. Tsakiris, A., Kallithraka, S., Kourkoutas, Y. (2014). Grape brandy production, composition and sensory evaluation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
60. Tupajić, P. (2015). Osnove tehnologije rakija od grožđa i vinjaka.
61. Turković, Z., Miklaužić, Lj. (1958). Prilog ampelografskim istraživanjima Sorta Ranfol bijeli. *Agronomski glasnik*.
62. Van Jaarsveld, F. P., Hattingh, S. (2012). Rapid induction of ageing character in brandy products. Aging and general overview. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*

WEB STRANICE:

1. <http://www.armagnac.fr/cepages-et-terroir>
2. <http://www.terroaristas.com/2019/01/27/proceso-dedestilacion-y-tipos-de-destiladores-parte1/>
3. <http://www.vindefrance-cepages.org/en/>
4. <https://arton.fr/questions-frequentes/quelles-sont-les-differences-entre-l-armagnac-et-le-cognac/>
5. https://gelas.com/en/armagnac_decouvrir
6. <https://sh.wikipedia.org/wiki/Trebbiano>
7. <https://winefolly.com/>
8. <https://www.arton.fr/>
9. <https://www.researchgate.net/figure/>
10. <https://www.wine-searcher.com/>