Usporedna ispitivanja hlapljivih spojeva rakije travarice

Pavlović, Željana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:465603

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

USPOREDNA ISPITIVANJA HLAPLJIVIH SPOJEVA RAKIJE TRAVARICE

DIPLOMSKI RAD

ŽELJANA PAVLOVIĆ

Matični broj: 7

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

USPOREDNA ISPITIVANJA HLAPLJIVIH SPOJEVA RAKIJE TRAVARICE

DIPLOMSKI RAD

ŽELJANA PAVLOVIĆ

Matični broj: 7

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

COMPARATIVE STUDY OF VOLATILE COMPOUNDS OF BRANDY TRAVARICA

GRADUATE THESIS

ŽELJANA PAVLOVIĆ

Parent number: 7

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: **Biotehničke znanosti**
Znanstveno polje: **Prehrambena tehnologija**
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Mladenka Šarolić

USPOREDNA ISPITIVANJA HLAPLJIVIH SPOJEVA RAKIJE TRAVARICE

Željana Pavlović, 7

Sažetak:
Travarica je jako alkoholno piće koje se tradicionalno proizvodi u južnim dijelovima Hrvatske. Travarice su specijalne rakije, aromatizirane biljnim ekstraktima. Za proizvodnju travarice najčešće se koriste rakije od grožđa, različiti macerati, perkolati, infuzi i drugi oblici ekstrakata ljekovitih biljaka. Biološki aktivni spojevi ljekovitog i aromatičnog bilja su eterična ulja, flavonoidi, tanini, saponini, sluzi i gorke tvari koje se ekstrahiraju u alkoholnu bazu pri sobnoj temperaturi. Uglavnom se kao alkoholna baza koristi rakija komovica. Cilj rada bio je usporedititi aromatski profil četiri različita uzorka travarica. Hlapljivi spojevi izolirani su pomoću mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) i analizirani vezanim sustavom plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC-MS). Usporedbom dobivenih rezultata utvrđen je različiti aromatski profil uzoraka. Dominantni spoj identificiran u svim uzorcima je etil-dekanoat. Uzorak rakije proizvođača "Vinoplod", pokazao je kompleksniji sastav u odnosu na ostale ispitane uzorke.

Ključne riječi: rakija, travarica, hlapljivi spojevi, mikroekstrakcija, GC-MS

Rad sadrži: 59 stranica, 21 slika, 11 tablica, 47 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv.prof.dr.sc. Ani Radonić - predsjednik
2. Doc.dr.sc. Zvonimir Marijanović - član
3. Doc.dr.sc Mladenka Šarolić - član-mentor

Datum obrane: 22. 10. 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Scientific area:	**Biotechnical sciences**
Scientific field:	**Food technology**
Thesis subject	was approved Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28.
Mentor:	Mladenka Šarolić, PhD, assistant professor

COMPARATIVE STUDY OF VOLATILE COMPOUNDS OF BRANDY TRAVARICA

Željana Pavlović, 7

Abstract:
Herbal brandy Travarica is a strong alcoholic beverage which is traditionally produced in southern parts of Croatia. Herbal brandies are special brandies, flavored with plant extracts. Grape brandies, various macerates, percolates, infusions and other forms of herbal extracts are most often used for the production of herbal brandies. Biologically active compounds of medicinal and aromatic herbs are essential oils, flavonoids, tannins, saponins, slippery secretion and bitter matters which are extracted into alcoholic base on ambient temperature. Komovica brandy is mostly used as an alcoholic base. The goal of this work was to compare aromatic profile od four different herbal brandy specimens. The volatile compounds were isolated by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). When comparing the obtained results, a different aromatic profile of specimens was found. Dominant compound identified in all the specimens is ethyl decanoate. The sample of brandy, produced by "Vinoplod" showed a more complex composition in relation to other tested samples.

Keywords: brandy, travarica, volatile compounds, microekstraction, GC-MS

Thesis contains: 59 pages, 21 figures, 11 tables, 47 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ani Radonić-PhD, associate professor — chair person
2. Zvonimir Marijanović, PhD, assistant professor — member
3. Mladenka Šarolić, PhD, assistant professor — supervisor

Defence date: 22. 10. 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju, Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Mladenke Šarolić, u razdoblju od siječnja do listopada 2020. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Mladenki Šarolić, na predloženoj temi, stručnoj pomoći i savjetima prilikom izrade diplomskog rada.

Također se zahvaljujem doc. dr. sc. Zvonimiru Marijanoviću na pomoći tijekom eksperimentalnog mjerenja.

Veliko hvala mojim roditeljima koji su uvijek vjerovali u mene i moj uspjeh.
Hvala vam na bezgraničnoj ljubavi.

Hvala mom suprugu, bez čije podrške i ljubavi nijedan moj uspjeh, pa tako ni ovaj, ne bi bio moguć, ni potpun.

I na kraju, hvala mojoj djeci, bili ste mi velika motivacija i vjetar u leđa.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Zadatak ovog diplomskog rada bio je izolirati hlapljive spojeve iz četiri uzorka rakija travarica prisutnih na tržištu Republike Hrvatske proizvedenih od različitih proizvođača korištenjem mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME).
- Identificirati izolirane hlapljive spojeve primjenom vezanog sustava plinske kromatografije –spektrometrije masa (GC-MS) te usporediti dobivene rezultate.

SAŽETAK

Travarica je jako alkoholno piće koje se tradicionalno proizvodi u južnim dijelovima Hrvatske. Travarice su specijalne rakije, aromatizirane biljnim ekstraktima. Za proizvodnju travarice najčešće se koriste rakije od grožđa, različiti macerati, perkolati, infuzi i drugi oblici ekstrakata ljekovitih biljaka. Biološki aktivni spojevi ljekovitog i aromatičnog bilja su eterična ulja, flavonoidi, tanini, saponini, sluzi i gorke tvari koje se ekstrahiraju u alkoholnu bazu pri sobnoj temperaturi. Uglavnom se kao alkoholna baza koristi rakija komovica. Cilj rada bio je usporedititi aromatski profil 4 različita uzorka travarica. Hlapljivi spojevi izolirani su pomoću mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) i analizirani vezanim sustavom plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC-MS). Usporedbom dobivenih rezultata utvrđen je različiti aromatski profil uzoraka. Dominantni spoj identificiran u svim uzorcima je etil-dekanoat. Uzorak rakije proizvođača "Vinoplod", pokazao je kompleksniji sastav u odnosu na ostale ispitane uzorke.

Ključne riječi: rakija, travarica, aroma, hlapljivi spojevi, mikroekstrakcija, GC-MS

SUMMARY

Herbal brandy Travarica is a strong alcoholic beverage which is traditionally produced in southern parts of Croatia. Herbal brandies are special brandies, flavored with plant extracts. Grape brandies, various macerates, percolates, infusions and other forms of herbal extracts are most often used for the production of herbal brandies. Biologically active compounds of medicinal and aromatic herbs are essential oils, flavonoids, tannins, saponins, slippery secretion and bitter matters which are extracted into alcoholic base on ambient temperature. Komovica brandy is mostly used as an alcoholic base. The goal of this work was to compare aromatic profile od four different herbal brandy specimens. The volatile compounds were isolated by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). When comparing the obtained results, a different aromatic profile of specimens was found. Dominant compound identified in all the specimens is ethyl decanoate. The sample of brandy, produced by "Vinoplod" showed a more complex composition in relation to other tested samples.

Keywords: brandy, travarica, volatile compounds, microekstraction, GC-MS

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Jaka alkoholna pića 2

1.2. Rakije 3

1.3. Specijalne rakije 4

1.4. Travarice 4

1.4.1. Rakije za proizvodnju travarice 5

1.4.1.1. Vinski destilat 6

1.4.1.2. Lozovača 8

1.4.1.3. Komovica 9

1.4.2. Biljke u proizvodnji travarice 10

1.4.3. Aromatiziranje travarice 14

1.4.4. Biološki aktivni spojevi biljaka u proizvodnji travarice 15

1.5. Spojevi arome jakih alkoholnih pića 16

1.5.1. Spojevi primarne arome 17

1.5.2. Spojevi sekundarne arome 18

1.5.3. Tvari arome nastale tijekom destilacije 19

1.5.4. Tvari arome nastale tijekom dozrijevanja 20

1.6. Plinska kromatografija 20

1.6.1. Spektrometrija masa (MS) 23

1.6.2. Vezani sustav plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC – MS) 24

2. EKSPERIMENTALNI DIO 25

2.1. Aparatura 25

2.2. Materijal 25

2.3. Priprema uzoraka 26

2.4. Plinska kromatografija–spektrometrija masa – analiza uzoraka 28

3. REZULTATI.....30

3.1. Prikaz dobivenih rezultata 30

4. RASPRAVA 38

5. ZAKLJUČAK 55

6. LITERATURA 57

UVOD

Jaka alkoholna pića (JAP) su pića namijenjena za ljudsku potrošnju, imaju posebna senzorska svojstva i sadrže minimalno 15 % vol. alkohola. Proizvode se direktno destilacijom prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla koje sadrže šećer ili maceracijom aromatičnog bilja i voćnih plodova u etilnom alkoholu.[1]

Za proizvodnju se najčešće koriste vinski destilati, šljive i različite trave, pa tako postoje tradicionalne hrvatske rakije, a to su loza, šljivovica i travarica.

Hrvatska travarica je tradicionalno jako alkoholno piće koje pripada kategoriji ostalih jakih alkoholnih pića. Travarica se dobiva aromatiziranjem vinskog destilata i/ili loze i/ili rakije od grožđanog koma i/ili voćne rakije aromatičnim biljem ili njihovim maceratima.[1]

Za aromatiziranje i/ili pripremu macerata travarice koristi se aromatično bilje u količini i sastavu prema vlastitim recepturama proizvođača s osnovnom karakteristikom da prevladavaju aromatične komponente.[1]

Biološki aktivni spojevi aromatičnog i ljekovitog bilja kao što su eterična ulja, flavonoidi, tanini, sluzi, saponini i gorke tvari ekstrahiraju se u alkoholnu bazu pri sobnoj temperaturi. Od bilja se najčešće koriste pelin, anis, kadulja, metvica, melisa, ružmarin, imela i gospina trava. Svaka biljka sadrži specifične tvari koje piću daju posebnu aromu, miris i boju. U proizvodnji travarica mogu se koristiti svi dijelovi biljke.

Lagano obojenje ovog pića potječe od dodanih macerata aromatičnog bilja dok proizvod može sadržavati i dijelove biljaka s kojima je aromatiziran.[1]

Macerati aromatičnog bilja se dodaju vinskom destilatu ili rakijama od grožđa ili voća uvijek u istom omjeru i sastavu kako bi proizvod zadržao prepoznatljiva senzorska svojstva. Osnovna sirovina (vinski destilat, rakija od voćne komine, rakija od voća ili komovica) mora udovoljavati zahtjevima kvalitete sukladno kategoriji kojoj pripada.[1]

1. OPĆI DIO

1.1. Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića namijenjena su za ljudsku potrošnju, sadrže posebna senzorska svojstva i minimalno 15 % vol. alkohola. Proizvode se na različite načine:

- Izravnom destilacijom sa ili bez dodavanja aroma, prirodno prevrelih sirovina poljoprivrednog podrijetla, i/ili maceracijom ili preradom bilja u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i/ili u destilatima poljoprivrednog podrijetla, i/ili u jakim alkoholnim pićima.
- Izravno se mogu proizvoditi dodavanjem aroma šećera, drugih sladila i/ili drugih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda etilnom alkoholu i/ili destilatima poljoprivrednog podrijetla i/ili jakim alkoholnim pićima.
- Miješanjem jakih alkoholnih pića s jednim ili više drugih jakih alkoholnih pića, i/ili etilnim alkoholom ili destilatima poljoprivrednog podrijetla te s drugim alkoholnim pićima i pićima.[1]

Etilni alkohol mora biti poljoprivrednog podrijetla i mora imati minimalno 96 % vol. alkohola. Ne smije imati miris i okus različit od onog koji potječe od početnih sirovina. Obzirom na vrstu sirovine, tehnološki postupak i količinu alkohola i šećera u pićima, jaka alkoholna pića dijele se u tri skupine:

- prirodna jaka alkoholna pića,
- umjetna jaka alkoholna pića, i
- aromatizirana vina.

Prirodna jaka alkoholna pića proizvode se destilacijom prefermentiranih komina. Karakterizirana su specifičnom aromom koja potječe od sirovina. Pri proizvodnji nije dozvoljena upotreba šećera, škrobnog sirupa, sirovina na bazi škroba, dodavanje rafiniranog etilnog alkohola, biljnih proizvoda ekstrahiranih etilnim alkoholom te dodavanje umjetnih aroma i boja. Prema sirovinama iz kojih se dobivaju dijele se na: voćne, žitne i šećerne rakije.[1]

Umjetna jaka alkoholna pića proizvode se maceracijom sirovina u alkoholu, destilacijom voćnih sokova i/ili dodatkom rafiniranog alkohola i aromatskih sastojaka.

Sadrže sve karakteristike početne sirovine iz kojih su proizvedena. Ne smiju sadržavati nekorisne, štetne i gorke supstance koje se ne destiliraju.[1]

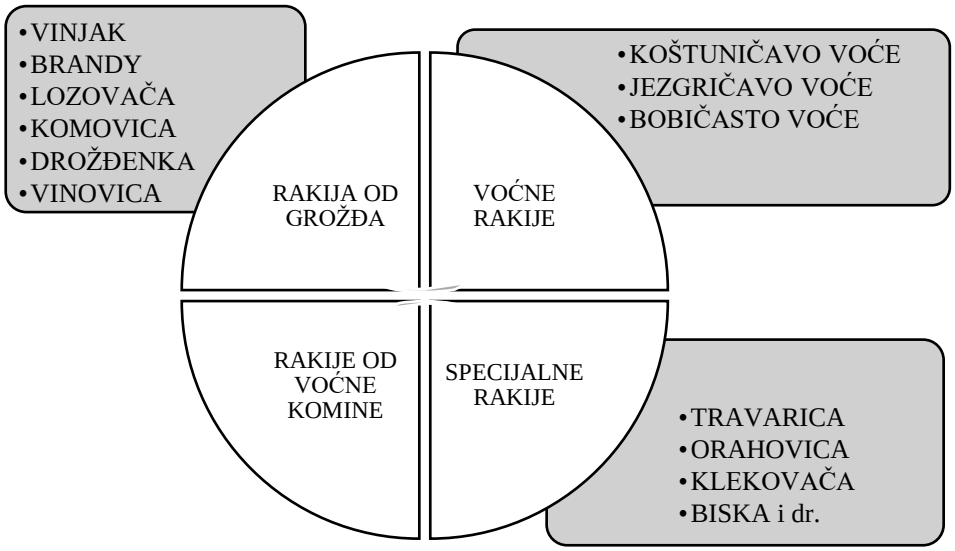
Aromatizirana vina proizvode se maceracijom aroma i mirodija u prevrelim voćnim sokovima ili vinima. Proizvode se sa ili bez dodatka šećera i rafiniranog alkohola.[2]

Prema porijeklu sirovine i načinu proizvodnje jaka alkoholna pića se dijele na:

- rakije,
- rakije po posebnim postupcima,
- jaka alkoholna pića po posebnim postupcima,
- likeri i
- miješana jaka alkoholna pića.[1]

1.2. Rakije

Rakije su pića dobivena destilacijom prefermentiranog soka, masulja, komine grožđa te drugog voća (slika 1) na manje od 86 % vol. alkohola.[3]



Slika 1. Podjela rakija[3]

Prirodne rakije dobivene su destilacijom prefermentirane komine voća, grožđa i šumskih plodova.

Rakije od grožđa proizvode se od fermentiranih proizvoda grožđa kao što su vino, vinski talog ili fermentirani masulj. Od vina se proizvodi vinjak, od ocijeđene komine komovica, od vinskog taloga drožđenka, a od fermentiranog masulja lozovača.

Voćne rakije se najčešće proizvode od raznih sorti šljiva. Koristi se i drugo voće kao višnja, trešnja, breskva, kruška, dud, dunja, smokva i sitno voće. U voćne rakije možemo svrstati i rakije šumskih plodova kao što su: oskoruša, kleka, maginja i dr.

1.3. Specijalne rakije

Specijalne rakije su jaka alkoholna pića dobivena aromatiziranjem vinskog destilata i rakija raznim voćem, plodovima, aromatičnim biljem, maceratima ili eteričnim uljima. Mogu se proizvoditi i tako da se voćnom ili grožđanom masulju ili soku dodaju izgnječeni svježi plodovi ili mljeveno aromatično bilje prije fermentacije. Konačan proizvod može sadržavati dijelove biljaka od kojih je napravljen. Specijalna rakija mora imati alkoholnu jakost najmanje 37,5 % vol, a sva ostala svojstva moraju udovoljavati zahtjevima za rakiju koja je uzeta kao osnova.[1]

Specijalne prirodne rakije proizvode se od aromatičnih biljnih plodova, a travarice od prirodnih rakija na bazi voća uz dodatak ekstrakta biljnih droga ili ekstrakcijom biljaka u rakiji.[3]

Različite organske i mineralne komponente prisutne u voću daju voću, a poslije i rakiji od tog voća, specifična svojstva poput okusa, mirisa, arome i boje.[4]

1.4. Travarice

Travarice (slika 2) su specijalne rakije, aromatizirane biljnim ekstraktima. Za proizvodnju travarice najčešće se koriste rakije od grožđa, različiti macerati, perkolati, infuzi i drugi oblici ekstrakata ljekovitih biljaka. U proizvodnji travarice mogu se koristiti i voćne rakije. Boja rakije dolazi od obojenih tvari iz biljaka koje se izdvajaju maceracijom u otopini alkohola. Boju rakijama daju klorofil, karotenoidi, antocijani,

taninske i druge tvari. Boja se harmonizira pomoću šećerne boje dok, iako rijetko, proizvode se i bezbojne aromatizirane rakije. Za proizvodnju travarice koristi se veliki broj biljnih vrsta različitih svojstava, koja moraju biti usklađena da se mogu nadopunjavati. Biljni ekstrakti mogu sadržavati i štetne tvari pa je ove ove rakije teže harmonizirati. Za harmonizaciju se koriste destilati aromatičnih tvari ili čista eterična ulja čime se dobivaju čistije rakije. Kombiniranjem biljnih ekstrakata na bazi alkohola, destilata i eteričnih ulja koji ne podliježu destilaciji, dobivaju se travarice zaokružene arome. Ako se pripremaju travarice koje sadrže gorke tvari u njih se dodaje invertni šećer u obliku glukoznog sirupa. Količina šećera ne smije prelaziti 25 g/L. Gotove travarice trebaju odležati 1-3 ili više mjeseci zbog ujednačavanja kvalitete. U bocu s travaricom može se staviti dio biljke. Ako u sastavu travarice neka biljka prevladava, tada travarica dobiva naziv prema njoj, npr. pelinkovača, anižeta i dr. Zbog sadržaja otrovnih tvari u ponekim biljkama travaricu treba proizvoditi na odgovoran i ozbiljan način.[5]

Slika 2. Rakija travarica[6]

1.4.1. Rakije za proizvodnju travarice

Grožđe kao sirovina sadrži veliki broj različitih spojeva koje rakiji daju sortna obilježja. Direktan utjecaj na karakteristike konačnog proizvoda ima način vođenja tehnološkog procesa proizvodnje. Rakije od grožđa razlikuju se ovisno o tome koji dio

prefermentirane komine se destilira. Destilirati se može: vino, drop, ocijeđena i neocijeđena komina.

Destilacijom prevrele komine dobiva se rakija koja se naziva komovica. Destilacijom vinskog taloga dobiva se rakija drožđenka, a destilacijom prevrelog masulja dobiva se rakija koja se naziva lozovača.[3]

1.4.1.1. Vinski destilat

Vinski destilat je jako alkoholno piće proizvedeno destilacijom bijelog ili crnog vina i ružice.[1]

Kako bi se vinski destilat uspješno proizvodio, potrebno je pravilno provesti tehnološki postupak proizvodnje vinskih destilata. Potrebno je izabrati pravilnu sortu grožđa, obaviti njegovu preradu, fermentaciju i destilaciju vina. Potrebno je izvršiti izbor i starenje vinskog destilata te izvršiti pravilnu finalizaciju vinjaka.[3]

Visoko kvalitetne sorte grožđa ne moraju uvijek dati i visoko kvalitetni vinski destilat. Ipak, izbor sorti grožđa ima veliki utjecaj na kvalitetu proizvedenog vinskog destilata. Kvalitetne sorte grožđa za proizvodnju destilata odlikuju se nižim sadržajem alkohola i ukupnim kiselinama 6-10 g/L. Najvažnije je da grožđe sazrije, ali da ne bude prezrelo jer se tako može očuvati povoljan odnos između šećera i kiselina. Destilat s manjom količinom alkohola i većim sadržajem kiselina predstavlja dobru sirovinu za proizvodnju kvalitetnog vinskog destilata. Za destilaciju su pogodna vina s manjom količinom ekstrakta, a to su bijela vina i ružice, a manje pogodna su crna vina. Klimatski uvjeti su jako bitni za sazrijevanje grožđa, dok vino za destilaciju mora biti zdravo, bez stranih mirisa i okusa te ne mora biti bistro. Destilacijom kvasaca izdvajaju se esteri koji destilatu daju ugodnu aromu. Kod prerade grožđa masulj ili mošt se ne sumpore jer se sumporenjem povećava količina aldehida i nastaje neugodan oštar miris.[3]

Cilj destilacije je izdvojiti kondenzat s optimalnim odnosom alkohola, tvari arome i svih ostalih primjesa, koje definiraju objektivnu kakvoću proizvoda. U većini slučajeva to se postiže dodatnim postupcima redestilacije, deflegmacije ili rektifikacije.

Redestilacija je ponovna destilacija već dobivenog sirovog destilata. Tim postupkom se povećava udio alkohola na račun smanjenja udjela vode i primjesa. Redestilacija je najstariji oblik pojačavanja i pročišćavanja destilata.

Deflegmacija je proces pojačavanja i pročišćavanja alkohola u destilatu složenim kotlovima za destilaciju. To su kotlovi za destilaciju koji pored običnog hladnjaka imaju i hladnjak koji se naziva deflegmator.

Rektifikacija je proces destilacije vina, komine ili sirovog destilata na složenim kolonskim uređajima za destilaciju koji pored rektifikacijske kolone, imaju i deflegmator koji pomaže boljem pročišćavanju destilata.[7]

Za destilaciju je važno da teče sporo, bez "udara". Kad se izdvoji 1/3 destilata, ili nešto više, smatra se da je destilacija gotova. Takav destilat ima jakost 22-35 % vol. alkohola, a u kotlu zaostaje patočna voda u kojoj ima još dosta vrijednih sastojaka vina, koji se mogu iskoristiti tako što se u patočnu vodu bez alkohola doda sirovi vinski destilat do 10 % i pusti se da smjesa odstoji 3-5 tjedana u hrastovim posudama, a zatim se destilira. Tako dobiveni destilat se naziva "aromatična voda" i dodaje se nakon starenja kod formiranja vinjaka. Nakon što se nakupi veća količina sirovog destilata, započinje se s redestilacijom uz odvajanje frakcija, kako bi se uklonile nepoželjne primjese kojih ima u suvišku u sirovom destilatu. Uobičajeno se odvijaju tri toka. To je u stvari ključni korak proizvodnje kvalitetnog vinskog destilata.[3]

Prvi tok je dio redestilata koji se uklanja. Nakon određenog vremena destilat se izbistri i počinje teći uz povećanje koncentracije alkohola od 75-80 % uz miris aldehida. Tijekom kratkog vremena koncentracija alkohola se smanjuje na 68-70 %, oštar miris aldehida nestaje i završava prvi tok.[3]

Drugi, srednji tok traje dugo. U ovom toku destiliraju se pozitivne komponente. Koncentracija alkohola se dugo ne mijenja i ostaje 68-70 %. Kada koncentracija alkohola počne padati znači da se približava kraj glavnog toka. Kod jakosti od 50 % na izlazu iz kondenzatora glavni tok je završen.[3]

Treći tok se hvata sve dok koncentracija alkohola ne padne na 0 %, a u kotlu zaostaje patočna voda. Prvi i treći tok sadrže aldehide, više alkohole, estere i etilni alkohol pa se miješaju i ponovno redestiliraju uz izdvajanje frakcija. Prvi i treći tok služe za proizvodnju tehničkog alkohola.[3]

Svježi vinski destilati su oštri i mutni te se ne koriste direktno u proizvodnji, već se podvrgavaju dužem odležavanju. Dobiveni vinski destilat se ocjenjuje organoleptički i analitički, a zatim se kupažira i puni najprije u nove hrastove bačve, a kasnije se pretače u stare.[3]

Vrijeme koje je potrebno za sazrijevanje, varira ovisno o kvaliteti sirovog destilata, veličini, porijeklu, i tretmanu paljenja hrastove bačve i okoline u kojoj se proces sazrijevanja odvija.[7]

Nakon 18-24 mjeseca odležavanja odabiru se destilati koji idu na finalizaciju, a oni koji su namijenjeni za daljnje starenje se egaliziraju i nastavlja se starenje. Isti postupak se ponavlja nakon 5 godina, s tim da se tada odvajaju destilati koji nastavljaju starenje od onih koji će odmah biti korišteni. Destilati mogu odležavati do 20 i više godina.[3]

1.4.1.2. Lozovača

Sukladno propisima pod imenom lozovača podrazumijeva se destilat prevrelog grožđanog masulja plemenite vinove loze koja sadrži 30-55 % vol. alkohola. Hoće li se grožđani masulj preraditi u rakiju ili pak u vino odluka je samog proizvođača. Za proizvodnju ove rakije najbolje je koristiti grožđe sa 10-15 % šećera i 6-12 % kiselina. Neke rane sorte grožđa podložne su razvoju pljesni pa se mogu preraditi u lozovaču finog muškatnog okusa i mirisa. Tehnologija izrade lozovače sastoji se od sljedećih koraka: berbe i muljanja grožđa, alkoholnog vrenja masulja, destilacije prevrelog masulja te odležavanja, dozrijevanja i završne izrade. Nakon berbe grožđe se podvrgava muljanju. Izmuljano grožđe naziva se masulj. Masulj se potom stavlja u vrionik, dodaje se selekcionirana kultura kvasaca i dobro promiješa. Vrionik se nikada ne puni do vrha jer u tijeku alkoholnog vrenja nastaje ugljični dioksid koji uzdiže čvrste dijelove masulja. Trajanje alkoholnog vrenja komine ovisi o temperaturi komine i prostorije i sadržaju šećera u grožđu. Obično traje 4-10 dana. Alkoholno vrenje je potpuno završeno kada filtrat prevrele komine pokazuje vrijednosti 0-3 ^{o}Oe.[3]

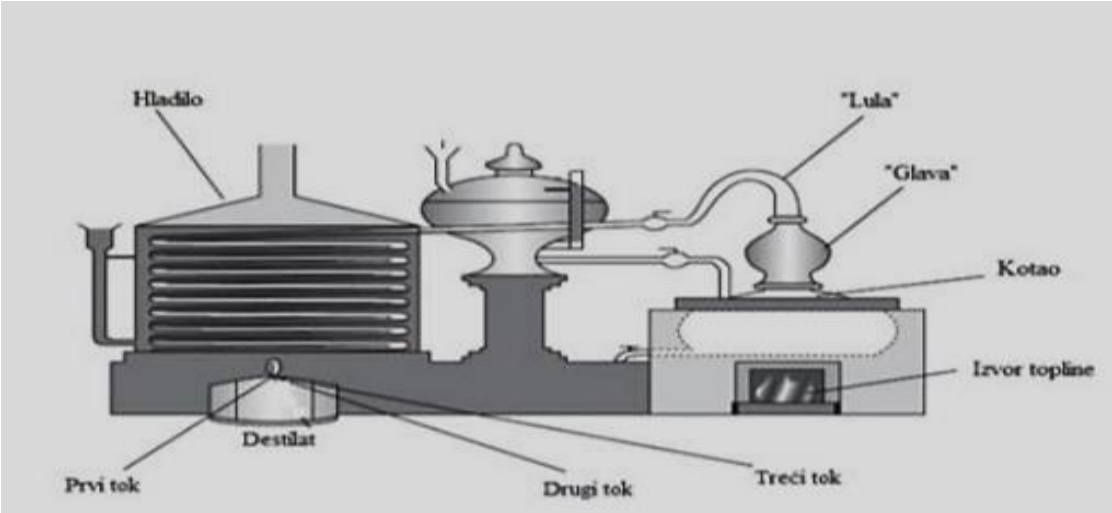
Finalizacija lozovače je jednostavna. Proizvedeni destilat čuva se u inox posudama da ne promijeni boju. Ova rakija je bezbojna. Prilikom destilacije mogu se dodati male količine aromatičnih biljaka, plodova ili eteričnih ulja.[3]

Lozovača je pogodna kao osnovica za proizvodnju rakija travarica uz dodavanje ljekovitih biljaka.[3]

1.4.1.3. Komovica

Komovica je jako alkoholno piće proizvedeno destilacijom prevrele grožđane komine. Koristi se kao temeljna rakija za proizvodnju travarice, orahovice te za proizvodnju domaćih likera.

Nakon berbe, grožđe se usitnjava čime se vrenje ubrzava. Za brzo vrenje i optimalnu aktivnost kvasca potrebne su temperature od 25 do 30 ^{0}C. Destilacija prevrele komine obavlja se najkasnije mjesec dana nakon završenog vrenja te je potrebno kod punjenja kotla za destilaciju dodati još do 30 % vode da komina ne bi zagorjela. Destilacijom se odjeljuje etilni alkohol od ostalih sastojaka te o ovom koraku ovisi kvaliteta rakije. Zagrijavanjem se tekuća faza prevodi u parnu te se ponovo kondenzira u tekuću fazu. Obzirom da voda i etanol imaju različite temperature vrelišta treba paziti da zagrijavanje masulja ne bude preveliko. Na temperaturama nižim od vrelišta vode isparavanje etanola biti će zadovoljavajuće i dobit će se destilat s većim udjelom alkohola. Uz isparavanje vode i etanola isparavaju i neki drugi hlapljivi spojevi s nižim vrelištem od etanola kao što su acetaldehid i esteri octene kiseline. Ti spojevi isparavaju pri početku destilacije. Hlapljive tvari s višim vrelištem od alkohola kao što su patočna ulja isparavaju kasnije pri višim temperaturama. Zbog toga se primjenjuje dvokratna destilacija (slika 3) gdje se mogu odvojiti pojedine tvari kako bi se dobio kvalitetan destilat.[3]



Slika 3. Kotao za diskontinuiranu destilaciju[8]

Komovica proizvedena od grožđa s izrazito sortnom aromom čuva se u staklenim posudama. Na taj način aroma ostaje očuvana, a rakija bezbojna. Komovice dobivene od manje kvalitetnih sorti grožđa pune se u hrastove bačve u kojima odležavaju i aromatiziraju te poprimaju zlatno žutu boju. Budući da je u proizvodnji travarica cilj dobiti boju i aromu maceriranog bilja, za proizvodnju travarica preferiraju se komovice bez jakih boja i aroma.[3]

Komovica se najčešće proizvodi s ciljem da se iskoristi nusproizvod pri proizvodnji vina pa je i proizvodnja najraširenija u državama s bogatom vinskom proizvodnjom. Ovisno o državi u kojoj se proizvodi ima različite nazive. U Italiji se naziva „grappa“, „bagaceira“ u Španjolskoj, „eau-de-vie de marc“ u Portugalu, „orujo“ u Francuskoj i „tsipouro“ u Grčkoj.[9]

Na području Makedonije, Srbije te južne Hrvatske karakteristična je proizvodnja lozovače dok je komovica zbog jakog mirisa i okusa manje popularna na tom području.[10]

1.4.2. Biljke u proizvodnji travarice

Aromatične biljke imaju različite blagotvorne učinke na ljudsko zdravlje. Studije su otkrile antioksidativnu aktivnost, stimulativno djelovanje na probavu, protuupalno, antimikrobno, antimutageno i antikarcenogeno djelovanje spojeva biljaka koje se koriste kao sastojci u industriji pića. Ipak treba voditi računa na prisustvo pesticida, mikotoksina

i štetnih spojeva u biljkama. Gospina trava, koja se često koristi može imati štetni učinak zbog prisutnosti hipericina, biološki aktivnog spoja.[11]

Biljke koje se koriste za proizvodnju travarice su najčešće: pelin, anis, komorač, borovica, kadulja, vrisak, divlji ružmarin, smokva, rogač, lovor, smrika, smilje, metvica, srčanik, anđelika i mnoge druge. Koriste se ovisno o tome kakva rakija se želi proizvesti.

Pelin (*Artemisia absinthium* L.) je tipična biljka za proizvodnju gorke rakije. Sadrži niz ljekovitih tvari. Sadrži i gorki glikozid absintin i gorke tvari artemisin, anabsintin, a od organskih kiselina jabučnu, taninsku i jantarnu kiselinu. Sadrži i parafin. U listovima se nalazi zeleno-plavo eterično ulje u kojemu su prisutni tujon, azulen i soli kalija i mangana.[12]

Pelin je od davnina poznata ljekovita biljka koja se koristi za otklanjanje želučanih tegoba i probavnih smetnji. Macerat i destilat (*Aetheroleum absinthum*) koriste se za pripremu gorkih likera kao što je pelinkovac. Eterično ulje pelina sadrži terpenski keton, tujon, koji spada u grupu opijata pa se treba koristiti u vrlo ograničenim i jako malim količinama.[13]

Za proizvodnju slatkastih rakija najčešće se koriste anis, komorač i dr.

Anis (*Pimpinella anisum* L.) se često koristi u proizvodnji alkoholnih pića. Destilat sjemena anisa priprema se tako da se mljeveno sjeme prelije 40 %-tnim alkoholom i destilira u destilacijskom uređaju. Koristi se srednja frakcija destilata koja čini približno 70 % ukupnog destilata. Destilat sjemena koristi se u proizvodnji gorkih likera. Glavni je nositelj mirisa i okusa u poznatim alkoholnim pićima kao što je mastika (tursko piće), ouzo (grčko piće) i aquavit (dansko piće).[12] U Hrvatskoj se na području otoka Korčule proizvodi pod nazivom Anižeta.

Sadrži eterično ulje koje se sastoji uglavnom od *trans*–anetola, a sadrži i anisaldehid, anisketon, anisevu kiselinu, *p*-metoksiacetofenon, α-terpineol i *D*-limonen. Plod anisa vrlo je aromatičnog mirisa te slatkastog okusa. Aktivnost ploda ovisi o sastavu i sadržaju eteričnog ulja.[13]

Komorač (*Foeniculum vulgare* Mill.) je biljka koja raste na području Južne Europe. To je biljka sa malim prugastim i razgranatim stabljikama te plavo-zelenim igličastim listovima. Cvate od srpnja do listopada.[14]

Kao lijek primjenjuje se čitava biljka i sjemenke. Sadrži eterično i masno ulje, proteine, flavonoide i kumarine. Eterično ulje slatkog komorača sadrži 80-90 % *trans*-anetola, 4,2-5,4 % limonena, 0,4-0,8 % *α*–pinena te manje od 1 % (+)-fenhona, metilkavikola, anisaldehida, fenikulina, terpineola i različite terpenske ugljikovodike u manjim količinama. Eterično ulje gorkog komorača za razliku od slatkog komorača ima manji sadržaj anetola i veći udio fenhona.[13]

Komorač se upotrebljava u medicini za lakše iskašljavanje i kao umirujuće sredstvo za djecu. Odlično je sredstvo protiv nadimanja i vjetrova u crijevima. Vrlo često ulazi u sastav raznih čajnih mješavina.[12]

Borovica (*Juniperus communis* L.) je biljka koja je cijela ljekovita. Ljekovite i aromatične tvari prisutne u borovici su: visok sadržaj eteričnog ulja koji se sastoji od terpena, gorka tvar juniperin, tanini, smola, mast, pentozani, pektin, taninski glikozidi, grožđani šećer, octena i mravlja kiselina, invertni šećer, inozit, kalcij vezan na jabučnu kiselinu, kalij, mangan vezan na octenu kiselinu. Biljni izdanci i mlade iglice borovice sadrže i vitamin C.[12]

Tinktura borovice (*Tinctura juniperi*) dobiva se stavljanjem svježih plodova borovice na maceraciju u alkohol ili jaku rakiju. Stavi se u staklenu posudu i na sunce da macerira najmanje mjesec dana. Djelovanje tinkture jednako je djelovanju rakije. Rakija i tinktura od borovice poznati je narodni lijek kod želučanih tegoba, grčeva u crijevima, bolesti žuči i jetre, bronhijalnog katara, astme, bolesti bubrega i mjehura za izlučivanje suvišne vode te kod gihta, išijasa i reumatizma.[12]

Kadulja (*Salvia officinalis* L.) je autohtona ljekovita biljka Hrvatske. Sadržaj i sastav eteričnog ulja „dubrovačke žalfije“ mjerilo je svjetske kvalitete. Ljekovita svojstva kadulje su u otklanjanju dišnih tegoba jer dezinficira sluznicu. Macerat kadulje rjeđe se koristi za pripremu likera i travarica dok je destilat zastupljen u mnogim biljnim likerima pa i travaricama. Klasična dalmatinska travarica je nezamisliva bez kadulje bilo u obliku destilata ili maceriranе koja je vrlo gorka.[12]

Eterično ulje kadulje sadrži: salviol, salven, tujon, α-pinen, 1,8-cineol, borneol, kamfor, a biljka još i tanine, gorke tvari, bjelančevine, škrob, gumu, ljepljive tvari, kalcijev oksalat, soli fosforne kiseline, kalijeve i kalcijeve soli.[12]

Eterično ulje kadulje je koncentrirana smjesa hlapivih i biološki aktivnih spojeva koje treba koristiti sa velikim znanjem. Dobiva se destilacijom iz biljnog materijala. Eterično ulje kadulje sadrži široki raspon djelovanja, ali zahtijeva oprez u doziranju i pravilnu uporabu. Kaduljino ulje ima mnoga ljekovita djelovanja.[15]

Paprena metvica (*Mentha piperita* L.) sadrži mnogobrojne djelotvorne i aromatične spojeve kao što su: 0,8-4 % eteričnog ulja s mentolom, mentil-acetatom, mentonom, pulegonom i mentofuranom. U lišću ima 1-2 % ružmarinske kiseline, fenolnih kiselina, triterpenskih kiselina: oko 0,3 % ursolske i oko 0,1 % oleanolske kiseline, flavonoida: rutina, hesperetina i mentozida, zatim karotenoida, betaina, kolina i 8-13 % mineralnih soli.

Paprena metvica djeluje na smirenje bolova i uklanja grčeve. Uklanja nervozne smetnje, nervozno lupanje srca i pridonosi uklanjanju svih hipohondričnih duševnih stanja koja se pojavljuju uslijed grčeva i bolova.[12]

Srčanik (*Gentiana lutea*) je izrazito ljekovita biljka. Ljekoviti dio ove biljke je podanak srčanika (*Gentianae radix*). Srčanik se ubraja u ljekovite biljke s gorkim tvarima (amara). Gorka tvar koju sadrži u najvećem je dijelu zastupljena u sastavu ljekovitih i djelotvornih tvari. Korijen sadrži i niz glikozida kao genciopikrin, gencin, genciamarin, ulje, gencian kiselinu, gencianozu, trisaharide, mineralne soli i drugo. Iz korijena se proizvodi tinktura srčanika (*Tinctura gentianae*) ili ekstrakt (*Extractum gentianae*). Korijen srčanika smatra se jako pogodnim za želudac. Ekstrakt srčanika pospješuje probavu, otklanja pritisak u želucu, mučninu te otklanja i napadaje nesvjestice.

Srčanik se smatra najstarijom ljekovitom biljkom. Nezaobilazni je sastojak svih gorkih likera, aperitiva i bittera. Treba ga vrlo oprezno i u malim količinama koristiti pri izradi travarica zbog izrazito gorke „note“.[12]

Anđelika (*Angelica arhangelica* L.) je biljka čiji se podanak s korijenjem (*Angelicae radix*) koristi u ljekovite svrhe. Sabiru se listovi (*Angelicae folium*) prije cvatnje te se suše na sjenovitom mjestu. Sjeme (*Angelicae semen*) bere se u kasnoj jeseni i oprezno se suši. Eterično ulje iz listova i sjemena smatra se mnogo finijim nego eterično ulje iz korijena. Bitne ljekovite i aromatične tvari koje sadrži ova biljka su: smola, vosak, gorke tvari, od organskih kiselina angelika kiselina, jabučna, valerijanska, octena, oksalna

i jantarna kiselina, kumarini kao angelicin, pektin, eterično ulje s veoma aromatičnim mirisom.[12]

1.4.3. Aromatiziranje travarice

Za proizvodnju travarice obično se kombinira više biljaka različitih karakteristika. Za aromatiziranje i pripravljanje macerata travarice koriste se aromatično bilje prema vlastitim recepturama proizvođača. Dobivena aroma pića može biti sinergija svih mirisnih komponenti ili može prevladati okus i miris samo jedne biljke. Za maceraciju se mogu upotrijebiti cijele biljke ili pojedini dijelovi biljke kao što su listovi, plodovi, kora, stabljika, cvjetovi ili korijen. Bitno je da su sirovine osušene na pravilan način. Upotrebom svježeg bilja u konačnici se dobiva kvalitetnija travarica. Aromatične biljke treba ubrati u odgovarajuće vrijeme i pravilno osušiti kako ne bi izgubili aromatične sastojke.[3]

Macerat se procijedi te se ostatak dodatno preša, dobivene tekućine se spajaju, dekantiraju ili filtriraju nakon odležavanja. Za maceraciju se uzima oko 0,5 do 4 kilograma usitnjenih biljaka na 100 kilograma rakije i proces maceracije može trajati od 1 do 30 dana. Dužim maceriranjem dobije se jak okus rakije, loše boje. Maceracija bilja odvija se u posudama od stakla ili inoxa.[3]

Travarice su više ili manje zelene boje ako prevladava lišće ili su smeđe boje ako prevladava boja stabljike. Biljke se kombiniraju ovisno o tome kakva rakija se traži na tržištu. Može biti gorka, slatka ili neutralna rakija. Za proizvodnju gorke rakije upotrebljava se najčešće biljka pelin, za proizvodnju slatkastih rakija anis, komorač i dr. U aromatiziranim rakijama kao što je dalmatinska travarica uglavnom se nalaze aromatične biljke specifične za to područje, npr.: smokva, rogač, divlji ružmarin, vrisak, kadulja, rutvica, ružmarin, mažuran, lovor, smrika, borovica, smilje, komorač i pelin.

Maceracijom biljaka u alkoholu ekstrahiraju se nehlapljivi i hlapljivi sastojci prisutni u biljci. Maceracija se odvija kroz određeno vrijeme u zatvorenoj posudi uz povremeno miješanje. Tijekom dozrijevanja mijenja se okus i miris rakije, a nakon 2 do 3 mjeseca se ustali.[3]

1.4.4. Biološki aktivni spojevi biljaka u proizvodnji travarice

Ljekovite i aromatične tvari u biljkama nastaju izmjenom tvari u razvoju i životu biljke. Pohranjuju se u različitim dijelovima biljke. Najčešće su to eterična ulja, alkaloidi, gorke tvari, flavanoidi, tanini, saponini, sluzi i dr.

Eterična ulja su smjese organskih spojeva intenzivnog mirisa koji može biti aromatičan, ljut ili gorak. Glavni sastojci smjese organskih tvari su terpeni ili njihovi derivati. Oksidi ovih spojeva kod većine biljaka daju miris. Eterična ulja nalaze se u epidermisu stanica latica (ruža, jasmin), u žljezdastim dlačicama (paprene metvice i lavande), u staničju parenhima (lovora), u perikarpu (kod naranče) i u sekretornim stanicama (bijelog bora). Stanična aktivnost, o kojoj ovisi stvaranje eteričnog ulja, vrlo je intenzivna tijekom cijelog vegetacijskog razdoblja, a posebice prije cvjetanja te u razdoblju kada biljke prelaze u reproduktivnu fazu. Kada biljka miruje, eterična ulja se akumuliraju u vegetativnim organima: listovima, cvjetovima, plodovima, kori, korijenu i izdancima. Eterična ulja se koriste za proizvodnju mirisa, aroma, za aromatiziranje pića i začina.[16]

Gorke tvari podrazumijevaju različite kemijske strukture kojima je svojstven gorak okus. U biljnom svijetu gorke tvari nalazimo u hmelju, pelinu, lincuri, stolisniku različku, i drugim biljkama. Pospješuju lučenje želučanih sokova čime djeluju povoljno na probavu. Po kemijskom sastavu su alkaloidi, laktoni ili heteroglikozidi. Kvaliteta gorkih komponenti ne izražava se u količini heteroglikozida, nego se ocjenjuje fiziološkim metodama na osnovu gorčine.[17]

Flavonoidi (lat. *flavus* - žut), su spojevi čija se osnovna struktura sastoji od 15 ugljikovih atoma. Razlikuju se po stupnju oksidacije te po rasporedu hidroksilnih i metoksilnih skupina. U tu skupinu spadaju: flavononi, izoflavononi, kalkoni, antocijanidi, leukoantocijanidi i procijanidini. Flavoni, flavonoli i antocijanidini nalaze se u staničnom soku kao aglikoni ili kao glikozidi vezani za šećer. Antocijani su prisutni u modrim i crvenim cvjetovima, listovima i stabljikama. Dosta proantocijanidina nalazi se u plodovima. Flavanoni su raširenu u različitim vrstama naranči. Flavanoidi su kod svih biljaka najrašireniji sekundarni produkti metabolizma.[18]

Saponini_su triterpenski i steroidni glikozidi. U vodenoj otopini pjene se kao sapun. Rasprostranjeni su u velikom broju biljaka. Zbog specifične građe s izrazito hidrofilnim i hidrofobnim dijelom smanjuju površinsku napetost heterogenih sustava.

Posljedice su pjenjenje, dispergiranje te emulgiranje. Saponini se koriste u prehrambenoj industriji, kozmetici kao stabilizatori i emulgatori.[18]

Tanini su skupina fenolnih spojeva i produkt su sekundarnog metabolizma biljaka. Neravnomjerno su raspoređeni u biljci. Najviše su zastupljeni u kori, zatim u kori korijena, ksilemskim dijelovima, listovima te plodovima. Količina tanina u biljci varira ovisno o okolišnim i senzorskim čimbenicima. Tanini daju gorak i trpak okus biljci.[19]

Sluzi su ugljikohidrati. U vodi jako bubre pri čemu nastaje viskozna, sluzasta i gusta tekućina. Samo neke biljke, poput crnog sljeza, lana te islandskog lišaja, imaju u dovoljnoj količini sluzi da se mogu iskorištavati u ljekovite svrhe. Sluzi se u tankom sloju raširе po površini sluznice i štite od nadražujućih tvari.[12]

1.5. Spojevi arome jakih alkoholnih pića

Kemijski sastav te specifična senzorska svojstva rakija od grožđa rezultat su: kvalitete sirovine, načina prerade, uvjeta alkoholnog vrenja, tehnologije destilacije i dozrijevanja destilata. Tijekom alkoholnog vrenja kvasci stvaraju etanol i druge hlapljive tvari koje se destilacijom višestruko koncentriraju i značajno utječu na senzorska svojstva rakija. Način destilacije u velikoj mjeri utječe na omjer i konačnu koncentraciju sastojaka.[20]

Komponente arome jakih alkoholnih pića klasificiraju se u četiri skupine:

- spojevi primarne arome,
- spojevi sekundarne arome,
- tvari arome nastale tijekom destilacije i
- tvari arome nastale tijekom dozrijevanja.[20]

Kvantitativno najzastupljeniji hlapljivi spojevi u voćnim rakijama su iz skupine viših alkohola, estera, aldehida i hlapivih kiselina.[20]

Komponente odgovorne za aromu prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Komponente odgovorne za voćnu aromu[21]

Komponenta	**Aroma**	**Sirovina**
γ-dekalakton	šljiva	šljiva
oktil-acetat	kruška, voćna	kruška
etil-(2*E*, 4*Z*)-2,4-dekadienoat	kruška	kruška
heksil-2-metilbutanoat	zelena	jabuka
nonanal	cvjetna, voćna, zelena, drvena	različito voće
(*E*)-heksen-2-ol	zelena, jabuka	koštuničavo voće
etil-cinamat	voćna	koštuničavo voće
benzaldehid	badem	koštuničavo voće
cijanovodična kiselina	gorki badem	koštuničavo voće
izopentil-propanoat	voćn, šljiva, slatka	šljiva
heksan-1-ol	travnata, biljna, voćna	različito voće
6-metil-5-hepten-2-on	cvjetna	šljiva
(*E*,*E*)-2,4-dekadienal	zelena	kruška
linalool	cvjetna, šljiva	različito voće

Viši alkoholi, prisutni u višim koncentracijama, kao i komponente prisutne u nižim koncentracijama imaju važnu ulogu u konačnoj aromi. Kvasci proizvode sumporne spojeve koji su jako bitni za aromu pića.[22]

1.5.1. Spojevi primarne arome

Spojevi primarne arome potječu iz biljaka u kojima nastaju kao produkti sekundarnog metabolizma biljaka djelovanjem enzima tijekom zrenja i dozrijevanja biljnog tkiva iz prekursora arome. Primarna aroma sadrži mnogo spojeva koji su prisutni

s različitim udjelima. Prilikom proizvodnje voćnih rakija treba paziti da ovi spojevi budu zadržani u što većoj količini.[23]

Od hlapljivih spojeva jako su bitne fenolne i terpenske tvari koje su nosioci cvjetnog mirisa. Metanol je sastojak voćnih rakija koji nastaje enzimskom razgradnjom pektina, a obzirom da je potpuno topiv u vodi nema velik utjecaj na aromu destilata.[24]

1.5.2. Spojevi sekundarne arome

Pri stvaranju i formiranju sekundarnog profila arome glavnu ulogu ima alkoholna fermentacija. Dvije najvažnije skupine spojeva arome jakih alkoholnih pića su viši alkoholi i esteri.[24]

Viši alkoholi su alkoholi sa više od dva atoma i kvantitativno su najzastupljeniji spojevi u destiliranim alkoholnim pićima. Nastaju kao usporedni proizvodi alkoholne fermentacije iz aminokiselina. Imaju veliki utjecaj na aromatskih profil destiliranih pića. U malim koncentracijama pridonose ugodnom okusu i mirisu dok u visokim koncentracijama negativno utječu na aromu destilata. Za aromu alkoholnih pića važni su 2-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, 2-metilpropan-1-ol, propan-1-ol i 2-feniletanol. Izobutanol (2-metilpropan-1-ol) i izoamilni alkohol (3-metilbutan-1-ol) nositelji su alkoholnog mirisa i mirisa otapala. Miris propan-1-ola opisuje se kao slatkast i ugodan dok visok sadržaj može ukazivati na kvarenje i podsjećati na otapalo. Udio butan-1-ola povezan je sa slabom kvalitetom sirovine te negativno utječe na okus. Heksan-1-ol potječe iz sirovine i u visokim koncentracijama doprinosi aromi po travi. 2-Feniletanol je aromatski alkohol koji nastaje iz *L*-fenilalanina djelovanjem kvasaca. Ima nizak prag osjetljivosti. U malim koncentracijama doprinosi ugodnom okusu i mirisu ruže.[24]

Esteri su spojevi nastali reakcijom karboksilne skupine organske kiseline i fenola i hidroksilne skupine alkohola. Ovi spojevi su vrlo bitni u formiranju aromatičnog potencijala rakije dajući joj voćni karakter. Najznačajniji esteri u rakiji su etil-acetat i etil-laktat. U prvom toku se nalazi etil-acetat, dok je etil-laktat najčešće u zadnjem toku. U rakiji su značajni još i etilni esteri masnih kiselina nastali reakcijom etanola i prekursora zasićenih monokarboksilnih kiselina. Način provođenja destilacije može imati značajan utjecaj na prisutnost estera u rakiji. Većina estera ima nisku točku vrelišta i izdvajaju se u ranoj fazi destilacije pa je bitno kontrolirati u kojem će se trenutku prekinuti prvi tok

destilacije. U vremenu između završene fermentacije i destilacije dolazi do nastanka estera između alkohola i kiselina sintetiziranih tijekom alkoholne fermentacije.[20]

Aldehidi i ketoni većinom nastaju kao popratni proizvodi alkoholne fermentacije. Acetaldehid je najzastupljeniji aldehid u alkoholnim pićima. Miris mu se opisuje kao iritirajući te odbojan pa nije poželjan u visokim koncentracijama. U malim koncentracijama ima voćnu aromu koja se povezuje sa trešnjama, lješnjacima i prezrelim jabukama. Acetaldehid i ostali kratkolančani alifatski aldehidi imaju užegao, opor i miris po masnoći, stoga su nepoželjni u jakim alkoholnim pićima. Dugolančani aldehidi imaju ugodniju aromu te su prisutni u malim količinama.[24]

Najzastupljenija kiselina je octena kiselina koja ima karakterističan okus i jak miris. Povišen udio ove kiseline pokazatelj je mikrobiološkog kvarenja, negativno utječe na aromu te doprinosi nastajanju povišenih udjela etil-acetata. Kratkolančane masne kiseline poput laurinske, kaprinske i kaprilne imaju neugodan miris na užegli maslac i pokvareni sir. Prisutnost u visokim koncentracijama znak je loše kvalitete alkoholnih pića[24]

Terpeni su nosioci cvjetnog mirisa i prisutni su u pokožici bobice grožđa. Identificirano je oko 40 terpena u grožđu. Najznačajniji su linalol, α-terpineol, nerol, geraniol i citronelol. Osjetilni prag terpena je relativno nizak. Visoka temperatura i nizak pH mogu dovesti do njihove oksidacije što negativno utječe na aromu.[20]

1.5.3. Tvari arome nastale tijekom destilacije

Destilaciju je potrebno provesti u što kraćem roku kako se ne bi povećao udio metanola, kiselina, estera, aldehida i drugih štetnih komponenti te kako se ne bi izgubile tvari sekundarne arome. U procesu destilacije mogu nastati i razni drugi spojevi poput furfurala, heterocikličkih spojeva te spojeva sa sumporom. Furfural daje destilatu miris gorkih badema dok povećana koncentracija ovog spoja pojačava osjećaj peckanja i vrućine. Povećava se i udio estera, a aldehidi se mogu reducirati u alkohole. Reakcijom alkohola i aldehida mogu nastati spojevi koji doprinose aromi voćnih destilata.[24]

1.5.4. Tvari arome nastale tijekom dozrijevanja

Odležavanje destiliranih pića izuzetno je bitan faktor za konačnu karakterizaciju alkoholnih pića. Temelji se na ekstrakciji molekula iz drveta i njihovoj interakciji sa tekućinom pri čemu nastaju novi spojevi i razgrađuju se postojeći. Približno 60 % aromatičnih komponenti prisutnih u konačnom proizvodu potječe iz drveta. Drvo se sastoji većinom od celuloze, hemiceluloze i lignina. Razgradnjom lignina nastaju aromatični aldehidi. Vanilin i siringin, važni su za stvaranje specifičnog profila arome starog pića. Tijekom dozrijevanja dolazi do niza kemijskih reakcija oksidacije i esterifikacije.[24]

1.6. Plinska kromatografija

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci razdjeljuju između dviju faza. Jedna faza je stacionarna, a druga mobilna i giba se u određenom smjeru. Mobilna faza može biti tekućina ili plin. Kromatografija se u analitici primjenjuje za kvantitativno i kvalitativno određivanje spojeva u uzorku.[25]

Plinsku kromatografiju su prvi predstavili Archer J. P. Martin i Anthony T. James 1950-tih godina. Brzo je prihvaćena jer se pojavila u vrijeme kada je petrokemijska industrija zahtijevala preciznije analitičke metode. Danas se plinska kromatografija koristi za analize gotovo svih vrsta organskih komponenti pa čak i komponenti koje nisu hlapljive u prvobitnom stanju, a mogu se prevesti u hlapljive derivate.[26]

Kod plinske kromatografije koristi se inertni plin kao pokretna faza, a selektivna tekućina velike viskoznosti ili selektivna krutina kao nepokretna faza. Prema tome možemo ju podijeliti na:

- plinsko-čvrstu kromatografiju - GSC (stacionarna faza u krutom stanju), i
- plinsko-tekućinsku kromatografiju - GLC (stacionarana faza je tekućina).[26]

Tijekom postupka razdjeljivanja uzorak se prevodi u paru nakon čega ga pokretna faza nosi kroz kolonu. Razdjeljivanje komponenti se postiže na temelju relativnog tlaka para i afiniteta prema stacionarnoj fazi. Afinitet prema stacionarnoj fazi može se opisati koeficijentom razdjeljivanja, K_c, prikazan formulom (1):

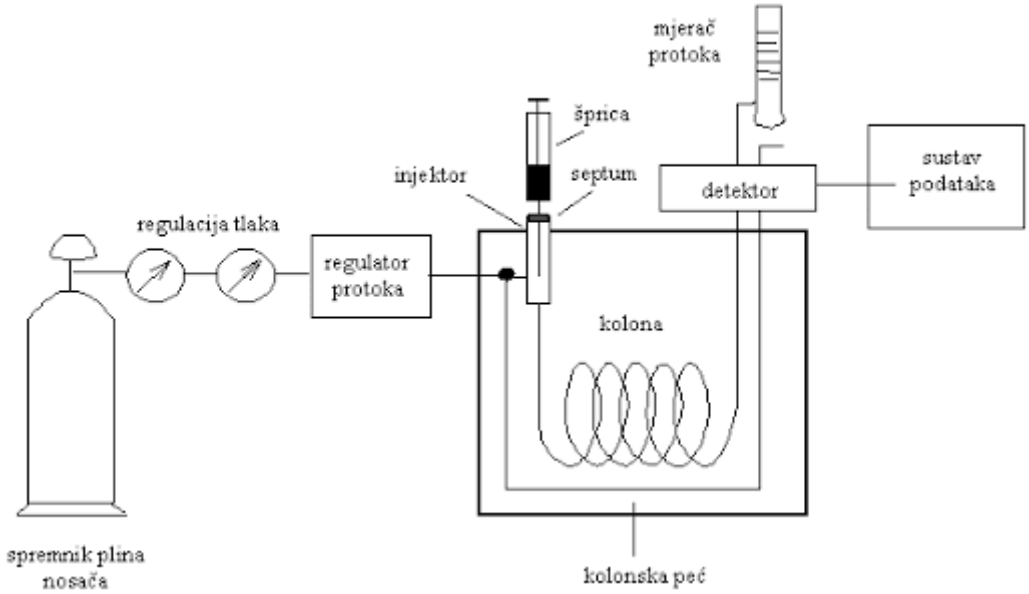
$$Kc = \frac{[A]s}{[A]m} \quad \textbf{(1)}$$

gdje je: $[A]_s$ - koncentracija komponente A u stacionarnoj fazi,

$[A]_m$ - koncentracija komponente A u mobilnoj fazi.

K_c ovisi o kemijskim svojstvima stacionarne faze i temperaturi. Napredak razdvajanja komponenti postiže se primjenom prikladne stacionarne faze i/ili regulacijom temperature.[26]

Na slici 4 prikazan je shematski prikaz plinskog kromatografa.



Slika 4. Shematski prikaz plinskog kromatografa[27]

U plinskom kromatografu uzorak se unosi u injektor gdje se isparava i prenosi na kolonu pomoću plina nosioca. Komponente se razdvajaju između mobilne i stacionarne faze unutar kolone. Nakon izlaska iz kolone analit i plin prolaze do detektora koji daje odaziv na neko fizikalno-kemijsko svojstvo analita. Nastaje električni signal te računalo daje integrirani kromatogram.[28]

Kao plin nosilac najčešće se upotrebljavaju argon, helij, dušik ili vodik, a kao izvor plina koriste se cilindri i boce s plinom pod pritiskom te generatori plina. Koriste se plinovi izrazito velike čistoće jer kvaliteta plina nosioca može utjecati na kvalitetu

analize. Plin nosilac nema interakciju s uzorkom, inertan je. Selektivnost metode može se pripisati stacionarnoj fazi. Izbor plina ovisi o izboru detektora i o izboru kolone.[24]

Injektor služi za kvantitativno uvođenje uzorka u struju plina nosioca. Termostatiran je na temperaturu određenu metodom analize koja mora biti najmanje 20 ^{o}C viša od temperature vrelišta najmanje hlapljive komponente u uzorku. Nakon što se uzorak unese u injektor dolazi do trenutnog isparavanja i miješanja s plinom nosiocem. Injektiranje uzoraka može biti ručno ili automatski pomoću autosamplera. Postoji nekoliko vrsta injektora, a najčešće se koristi „split-splitless“ injektor.[24]

Kolone mogu biti kapilarne ili punjene. Kod punjenih kolona nepokretna faza imobilizirana je na granuliranoj podlozi. Najčešći čvrsti nosač su dijatomejske zemlje. Kod kapilarnih kolona unutarnja stjenka kapilare je prevučena, izravno ili preko tankog sloja poroznog čvrstog nosača, tankim filmom tekuće nepokretne faze. Kapilara je otvorena cijev duljine i do 100 m, unutarnjeg promjera 0,15-1 mm.[27]

Detektori moraju omogućiti selektivno i/ili osjetljivo dokazivanje. Najčešći su plameno-ionizacijski detektor (FID), detektor termičke vodljivosti (TCD) i detektor zahvata elektrona (ECD). U obzir dolaze i termionski detektor te spektroskopski detektori. Za pouzdanu identifikaciju odijeljenih spojeva sve više se koristi GC-MS sustav.[27]

Obrada podataka se vrši na način da se signal sa detektora prenosi na računalo koji ga prevodi u digitalni oblik te ga bilježi kao pik na kromatogramu. Površina pika se određuje integriranjem površine ispod pika pomoću računala te se dobivaju kvantitativni podatci. Za određivanje stvarne količine komponente visina ili površina pika se uspoređuje sa standardom poznate koncentracije.[24]

Usporedbom sa ostalim kromatografskim metodama, plinska kromatografija predstavlja najbržu metodu separacije.[28]

Zbog visoke efikasnosti plinski kromatograf omogućava razdvajanje komponenti složenih smjesa u prihvatljivom vremenu te daje precizne rezultate Danas su dostupni razni detektori sa visokom osjetljivošću, a mogu se kombinirati i sa masenim spektrometrom.[26]

1.6.1. Spektrometrija masa (MS)

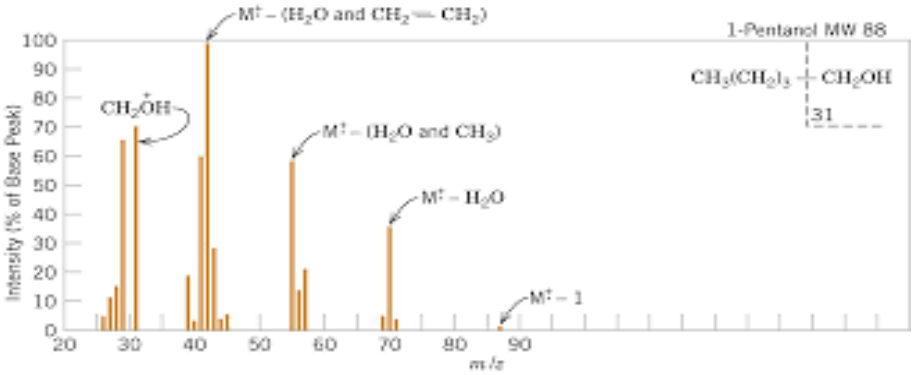
Spektrometrija masa je metoda u kojoj se molekule ioniziraju, zatim se ioni razdvajaju prema masi. Postupak se primjenjuje za određivanje relativnih molekulskih masa preko molekulskih formula. Ova metoda uključuje dva ključna postupka: prvi je ionizacija uzorka, potom slijedi razdvajanje i određivanje iona.

Spektrometar masa sastoji se od komore za bombardiranje u koju se unosi mala količina plinovitog uzorka. Unutrašnjost spektrometra je pod vakuumom pa se ioni mogu kretati od izvora do senzora bez sudara s drugim molekulama. Kod elektronske ionizacije uzorak se bombardira elektronima visoke energije pri čemu se molekule ioniziraju i nastaje pozitivni ion koji se fragmentira:

$$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$$

$$M^+ \rightarrow M_1^+ + M_2^+ + M_3^+ + \ldots$$

Nastaju različiti fragmenti te se analizom može zaključiti kakva je struktura spoja i kolika mu je molekulska masa. Dobiveni ioni se razvrstavaju u analizatoru prema intenzitetu i veličini *m/z*, a na osjetljivom dijelu analizatora registriraju se kao električni signal. Signal elektronskim sustavom biva zabilježen u memoriji računala. Tako se dobiva spektar masa koji se uglavnom prikazuje kao linijski dijagram (slika 5) s odnosom relativnog intenziteta i omjera mase naboja fragmenta (*m/z).* Tumačenje samog fragmentiranja važno je za dokazivanje spoja.[29]



Slika 5. Primjer linijskog spektra[30]

1.6.2. Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)

Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa omogućava dobivanje velikog broja podataka uz korištenje minimalne količine uzorka. Kod ove tehnike spektrometar masa djeluje kao vrlo osjetljiv detektor za plinsku kromatografiju. Može djelovati kao opći kada detektira sve fragmente *m/z* u zadanom intervalu ili vrlo selektivno kada detektira samo određene fragmente *m/z* koji su karakteristični za pojedinu strukturu.

Plinska kromatografija je uspješna metoda za separaciju i kvantizaciju međutim nepouzdana je za kvalitativno određivanje gdje je spektrometrija masa skoro savršena.[31]

Kombinacijom ovih dviju metoda može se postići visoka osjetljivost, do 10^{-15}, te se mogu analizirati smjese s velikim brojem komponenti relativno velikom brzinom. Komponente smjese odjeljuju se u termostatiranoj koloni plinskog kromatografa, zatim odijeljene komponente odlaze plinom nositeljem u detektor.

Dobiveni spektar masa uspoređuje se s računalnom bazom spektara i određuje se postotak slaganja na osnovu čega se identificira spoj. Vrijeme zadržavanja pojedinog spoja na koloni također je važan podatak za identifikaciju spoja. Za svaki odijeljeni spoj vezani sustav GC-MS daje dva važna podatka za identifikaciju spoja, a to su spektar masa i vrijeme zadržavanja spoja na koloni.[32]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura

Pri provedbi eksperimentalnog dijela ovoga rada korištena je sljedeća aparatura:

- tehnička vaga Kern 572
- vodena kupelj s termostatom, Heidolph MR Her-Standard, Njemačka
- držač za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi, Supelco Co., SAD
- vlakna različite polarnosti: svijetlo plavo vlakno s ovojnicom polidimetilsiloksan/karboksen (PDMS/Carboxen) dužine 5 cm (Supelco Co., SAD) i sivo vlakno s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) dužine 5 cm (Supelco Co., SAD)
- vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS), Agilent Tehnologies, Santa Clara, SAD: plinski model 7820A i spektrometar masa model 5977E MSD

2.2. Materijal

U Hrvatskoj, posebno u Dalmaciji, Istri te na otocima, postoji duga tradicija u proizvodnji travarica. Travarica je jako alkoholno piće koje se dobiva aromatiziranjem vinskih destilata, komovice, loze ili voćnih rakija odabranim aromatičnim biljem ili njihovim maceratima.

Travarica je naše zaštićeno jako alkoholno piće. Nalazi se na listi jakih alkoholnih pića koji potječu iz Hrvatske i nosi naziv “Hrvatska travarica”. Najčešće se travarica koristi kao aperitiv. Mogućnosti proizvodnje travarica u Hrvatskoj su velike s obzirom da cijela naša obala, Lika i Gorski kotar obiluju raznim vrstama aromatičnog bilja. Travarice su se kod nas dugo proizvodile samo za kućnu potrošnju, a biljke koje se dodaju su samonikle.[6]

Identifikacija hlapljivih spojeva arome provedena je na uzorcima prikazanim u tablici 2 i na slici 6. Uzorci rakija travarica koji su analizirani u ovom radu kupljeni su u maloprodaji, a proizvodi su hrvatskih proizvođača jakih alkoholnih pića.

Tablica 2. Uzorci rakija travarica

UZORCI	TRAVARICA
1.	Vinoplod
2.	Maraska
3.	Zvečevo
4.	Dalmacijavino

Slika 6. Analizirani uzorci rakija travarica[33,34,35,36]

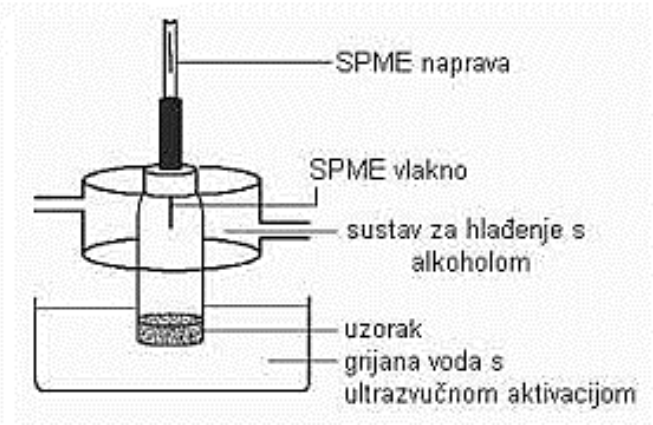
2.3. Priprema uzoraka

5 mL uzorka stavljeno je u staklenu posudu od 15 mL. Posuda je hermetički zatvorena teflonskom PTFE/silikon septom te postavljena u vodenu kupelj na 60 °C, a sadržaj je miješan pomoću magnetske miješalice (Heidolph MR Her-Standard, 1000 o/min), slika 7.

Slika 7. Aparatura za pripremu uzoraka za HS-SPME[32]

Prije upotrebe vlakna su aktivirana kondicioniranjem u skladu s uputama proizvođača (Supelco Co., SAD). Nakon kondicioniranja, vlakna su odmah korištena za izolaciju vršnih para uzorka.

Za izolaciju hlapljivih spojeva iz uzoraka rakija travarica korišteno je svijetlo plavo vlakno s ovojnicom polidimetilsiloksan/karboksen (PDMS/Carboxen) dužine 5 cm (Supelco Co., SAD) i sivo vlakno s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/ polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) dužine 5 cm (Supelco Co., SAD).



Slika 8. Primjer uređaja za mikroekstrakciju[37]

Nakon kondicioniranja uzorka (15 min), SPME igla se postavila u posudu s uzorkom te se provodila ekstrakcija vršnih para u vremenu od 40 min. Nakon uzorkovanja, SPME vlakno se vratilo u iglu, izvuklo iz posude i odmah postavilo u GC injektor (250 ^{0}C, 7 min) gdje se provodila toplinska desorpcija ekstrahiranih spojeva izravno u GC kolonu. Injektiranje uzoraka provodilo se ručno pomoću držača za HS-SPME.

2.4. Plinska kromatografija-spektrometrija masa - analiza uzoraka

Analiza aromatičnog profila rakija travarica provedena je vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS) plinskim kromatografom Agilent Technologies (model 7829A, SAD) u kombinaciji s masenim spektrometrom Agilent Technologies (model 5977E, SAD), spojenim na računalo.

Slika 9. Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)

Analize su izvršene na HP-5MS nepolarnoj kapilarnoj koloni promjera 0, 25 mm, duljine 30 m sa stacionarnom fazom 5 % fenil-metilpolisiloksan, debljine sloja 0, 20 μm.

Uvjeti rada plinskog kromatografa (GC):

- temperatura izvođenja plinske kromatografije je programirana 2 minute na 70 ^{o}C, zatim je rasla 3 ^{o}C po minuti dok nije postignuta temperatura 200 ^{o}C.
- temperatura injektora - 250 ^{o}C, *splitless mode*
- mobilna faza - plin helij protoka 1 mL/min.

Uvjeti rada spektrometra masa:

- energija ionizacije – 70 eV
- temperatura detektora – 280 ^{o}C
- interval snimanja spektra – 30-300 masenih jedinica.

Za svaki uzorak dobili su se sljedeći podatci:

- kromatogram ukupne ionske struje
- relativni udio pojedine komponente izražen u postocima tj. udio površine pika u ukupnoj površini kromatograma
- vrijeme zadržavanja svake komponente
- naziv spoja ili spojeva čiji je spektar najsličniji spektru nepoznate komponente pojedinog pika iz kromatograma ukupne ionske struje (sličnosti spektara koji se uspoređuju izraženi su vjerojatnošću u postotcima)

Identifikacija dobivenih pojedinačnih komponenti provedena je usporedbom njihovih masa spektra s masenim spektrima komercijalne biblioteke masenih spektara (Wiley 9 MS library i NIST14) i/ili usporedbom s masenim spektrima iz literature.

3. REZULTATI

3.1. Prikaz dobivenih rezultata

Hlapljivi spojevi analiziranih rakija travarica određeni su vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa GC-MS na koloni HP-5MS. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablicama 3-10. Spojevi u tablicama su poredani prema redoslijedu eluiranja (retencijsko vrijeme) sa kolone HP-5MS. Udio svakog spoja u uzorku (%) predstavlja udio površine pika toga spoja u ukupnoj površini svih pikova.

Tablica 3. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Vinoplod“ izoliranih pomoću plavog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	1,659	etil-acetat	5,02
2.	1,698	2-metil-1-propanol	1,51
3.	2,015	etil-propanoat	0,20
4.	2,120	1,1-dietoksietan (dietil-acetal)	0,83
5.	2,156	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	14,84
6.	2,675	etil-butanoat (etil-butirat)	0,24
7.	3,661	izoamil-acetat	0,24
8.	6,408	etil-heksanoat (etil-kaproat)	0,7
9.	7,376	limonen	0,53
10.	13,582	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	9,81
11.	17,310	*trans*-anetol	3,18
12.	21,877	etil-dekanoat (etil-kaprat)	39,31
13.	26,964	*δ*-kadinen	0,73

14.	29,747	etil-dodekanoat (etil-laurat)	18,38
15.	31,597	izoamil-dekanoat	0,74
16.	36,967	etil-tetradekanoat (etil-miristat)	1,53
17.	43,566	etil-heksadekanoat (etil-palmitat)	1,16
UKUPNO		**98,95**	

Tablica 4. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Vinoplod“ izoliranih pomoću sivog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	1,659	etil-acetat	2,85
2.	1,691	2-metil-1-propanol	0,52
3.	2,011	etil-propanoat	0,13
4.	2,117	1,1-dietoksietan (dietil-acetal)	0,15
5.	2,151	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	5,53
6.	2,671	etil-butanoat (etil-butirat)	0,21
7.	3,572	heksanol	0,12
8.	3,657	izoamil-acetat	0,22
9.	6,403	etil-heksanoat (etil-kaproat)	0,76
10.	7,249	*p*-cimen	0,35
11.	7,373	limonen	0,71
12.	7,456	1,8-cineol	0,22
13.	9,810	linalool	0,34
14.	10,019	*β*-tujon	0,26

15.	11,859	*p*-menton	0,37
16.	12,711	mentol	0,54
17.	12,835	4-terpineol	0,34
18.	12,923	dietil-sukcinat	0,21
19.	13,584	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	10,66
20.	16,055	feniletil-acetat	0,33
21.	16,963	*α*-jonon	0,33
22.	17,317	*trans*-anetol	8,95
23.	17,879	timol	1,01
24.	21,899	etil-dekanoat (etil-kaprat)	41,29
25.	22,781	*trans*-*β*-kariofilen	0,32
26.	23,898	3-metilbutil-oktanoat	0,39
27.	24,153	*α*-humulen	0,36
28.	26,956	*δ*-kadinen	0,53
29.	29,754	etil-dodekanoat (etil-laurat)	16,07
30.	31,594	izoamil-dekanoat	0,52
31.	36,960	etil-tetradekanoat (etil-miristat)	1,00
32.	43,566	etil-heksadekanoat (etil-palmitat)	0,63
UKUPNO		**96,22**	

Tablica 5. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Maraska“ izoliranih pomoću plavog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	1,651	etil–acetat	4,69
2.	1,696	2-metil-1- propanol	1,62
3.	2,125	1,1-dietoksietan (dietil–acetal)	0,57
4.	2,157	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	10,17
5.	7,470	1,8-cineol	0,64
6.	10,030	*β*-tujon	1,19
7.	13,588	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	3,51
8.	13,677	*p*-alilanisol	6,15
9.	17,316	*trans*-anetol	3,92
10.	21,880	etil-dekanoat (etil-kaprat)	49,73
11.	29,751	etil-dodekanoat (etil-laurat)	15,91
12.	43,571	etil-heksadekanoat (etil-palmitat)	0,92
UKUPNO		**99,02**	

Tablica 6. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Maraska“ izoliranih pomoću sivog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	1,665	etil–acetat	4,36
2.	1,701	2-metil-1- propanol	0,92
3.	2,127	1,1-dietoksietan (dietil-acetal)	0,63

4.	2,160	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	14,37
5.	4,969	1-butoksi-2-propanol	8,58
6.	7,474	1,8-cineol	0,61
7.	8,811	dihidromircenol	1,46
8.	9,750	3,7-dimetil-3-oktanol	0,51
9.	10,034	*α*-tujon	0,73
10.	13,591	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	5,22
11.	13,684	*p*-alilanisol	5,11
12.	14,945	*β*-citronelol	11,43
13.	16,038	geraniol-formijat	0,96
14.	16,785	ciklooktan	0,69
15.	17,329	*trans*-anetol	3,41
16.	21,875	etil-dekanoat (etil-kaprat)	22,24
17.	25,119	ciklododekan	2,35
18.	29,756	etil-dodekanoat (etil-laurat)	15,50
UKUPNO		**99,08**	

Tablica 7. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Zvečevo“ izoliranih pomoću plavog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	2,122	1,1-dietoksietan (dietil–acetal)	0,69
2.	2,152	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	7,29
3.	7,460	etanol	0,47

4.	10,018	*α*–tujon	0,92
5.	10,422	*β*–tujon	0,91
6.	11,855	*p*-menton	0,57
7.	13,577	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	8,45
8.	13,666	*p*-alilanisol	9,36
9.	21,870	etil-dekanoat (etil-kaprat)	56,06
10.	29,734	etil-dodekanoat (etil-laurat)	13,81
UKUPNO		**98,53**	

Tablica 8. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Zvečevo“ izoliranih pomoću sivog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	2,119	1,1-dietoksietan (dietil–acetal)	0,59
2.	2,153	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	9,07
3.	6,411	etil-heksanoat	0,28
4.	7,377	limonen	0,31
5.	7,462	1,8–cineol	0,35
6.	10,022	*β*–tujon	0,79
7.	10,427	*α*-tujon	0,81
8.	11,862	*p*-menton	0,54
9.	13,587	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	7,17
10.	13,681	*p*-alilanisol	14,1
11.	21,886	etil-dekanoat (etil-kaprat)	50,21

12.	23,892	3-metilbutil-oktanoat	0,34
13.	29,736	etil-dodekanoat (etil-laurat)	12,61
14.	36,944	etil-tetradekanoat (etil-miristat)	0,47
15.	43,569	etil-heksadekanoat (etil-palmitat)	0,45
UKUPNO		**98,09**	

Tablica 9. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Dalmacijavino“ izoliranih pomoću plavog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	2,115	1,1-dietoksietan (dietil-acetal)	1,66
2.	2,150	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	31,79
3.	3,554	heksanol	1,53
4.	3,665	izoamil-acetat	0,86
5.	6,398	etil-heksanoat (etil-kaproat)	0,91
6.	13,561	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	7,09
7.	13,652	*p*-alilanisol	4,93
8.	17,292	*trans*-anetol	17,58
9.	21,838	etil-dekanoat (etil-kaprat)	26,47
10.	27,725	etil-dodekanoat (etil-laurat)	6,39
UKUPNO		**99,21**	

Tablica 10. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorku rakije travarice proizvođača „Dalmacijavino“ izoliranih pomoću sivog vlakna

Redni broj	**Vrijeme zadržavanja (R_t)**	**Sastojak**	**Udio (%)**
1.	2,120	1,1-dietoksietan (dietil-acetal)	1,09
2.	2,153	3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol)	23,74
3.	3,563	heksanol	1,12
4.	3,664	izoamil-acetat	0,78
5.	6,414	etil-heksanoat (etil-kaproat)	0,85
6.	9,384	*α*-tujon	0,80
7.	10,023	*β*-tujon	0,72
8.	13,580	etil-oktanoat (etil-kaprilat)	8,13
9.	13,675	*p*-alilanisol	8,24
10.	17,314	*trans*-anetol	20,98
11.	21,854	etil-dekanoat (etil-kaprat)	26,68
12.	29,730	etil-dodekanoat (etil-laurat)	5,99
UKUPNO		**99,12**	

4. RASPRAVA

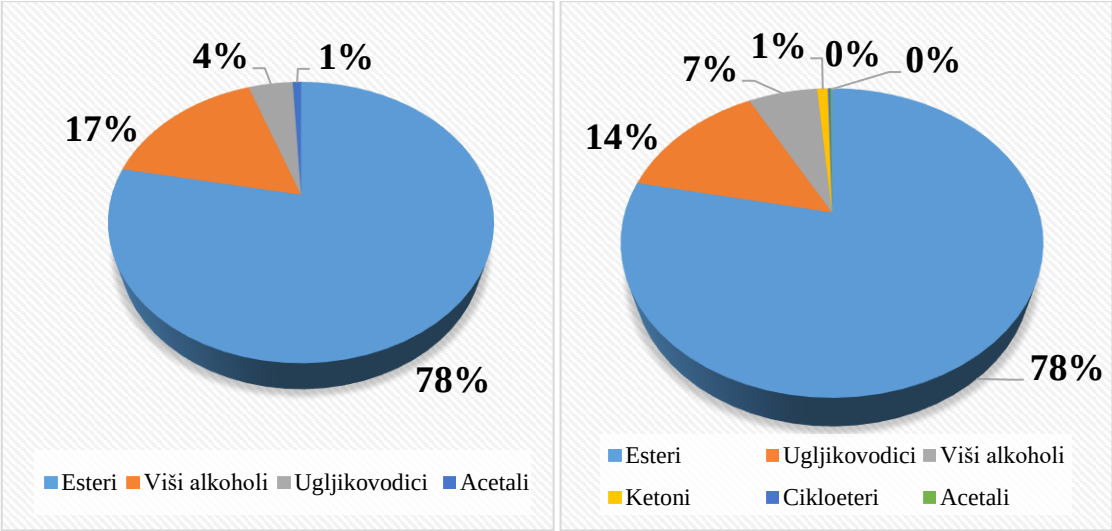
Kako bi se proizvela što kvalitetnija i aromatičnija rakija izrazito je važna kvaliteta početne sirovine kao i kvaliteta prefermentirane komine koja se destilira. Destilacija slijedi nakon fermentacije, a o usklađenosti tih dvaju procesa ovisit će i kvaliteta destilata. Važno je da se nakon završene fermentacije pa sve do destilacije u komini zadrži što više nastalih spojeva arome.[20]

Tijekom destilacije, nehlapljive komponente ostanu u prefermentiranoj komini, dok hlapljive prijeđu u destilat.[38]

U proizvodnji rakije travarice primjenjuje se jedinstvena kombinacija aromatičnih biljaka te destilati najbolje kvalitete koji u konačnici daju proizvod raskošne arome i osebujnog okusa. U kemijskom smislu to su: smjese različitih aklohola, estera, etera, aldehida, ketona, eteričnih ulja, terpena, karboksilnih kiselina, smola, voskova i njima sličnih tvari.[38]

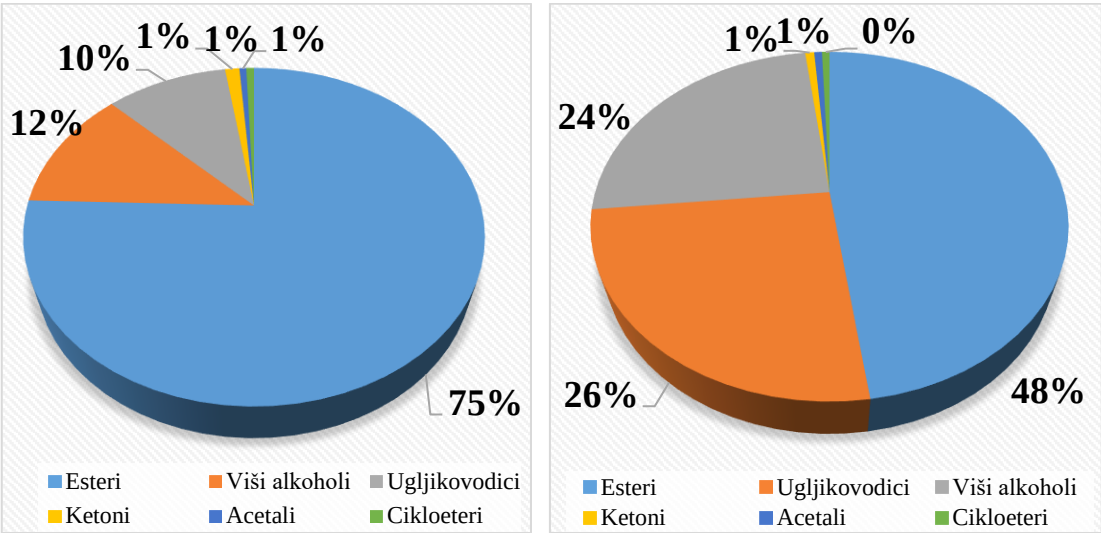
Kemijska analiza spojeva arome daje podatke o kvaliteti dobivenog proizvoda. Na temelju tih podataka mogu se poboljšati određeni postupci u proizvodnji koji će osigurati ujednačenu kvalitetu proizvoda.[20]

Cilj ovog rada bio je utvrditi aromatični profil različitih uzoraka rakija travarica te usporediti dobiveni kemijski sastav i udio identificiranih hlapljivih spojeva u svakom pojedinom uzorku. Hlapljivi spojevi u ispitanim uzorcima rakija travarica analizirani su vezanim sustavom plinske kromatografije-spektrometrije masa, a rezultati analiza su prikazani u tablicama 3-10. Na slikama 10-13 prikazani su udjeli hlapljivih komponenti u ispitivanim uzorcima.



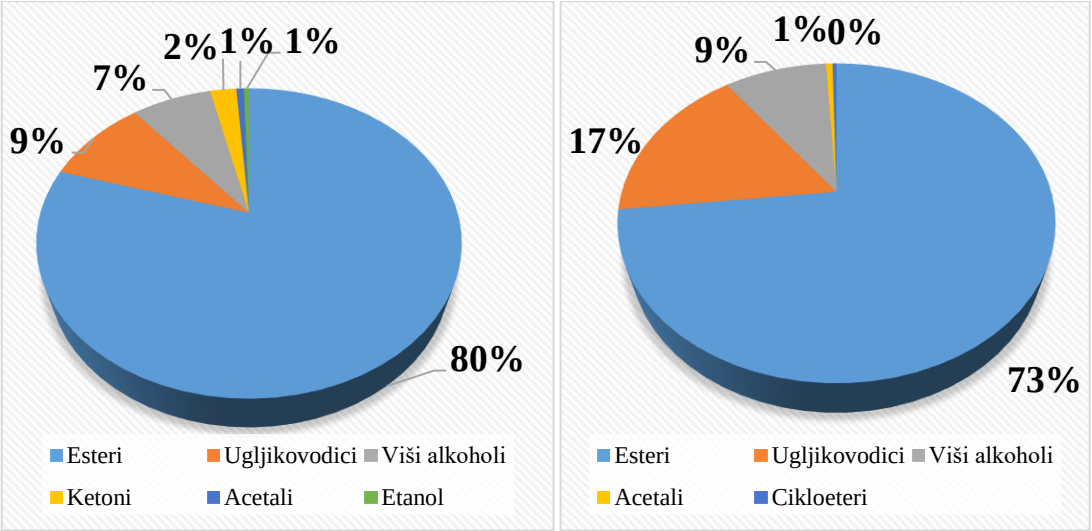
a) b)

Slika 10. Udjeli hlapljivih komponenti u uzorku 1 „Vinoplod“ izoliranih plavim vlaknom (a) i sivim vlaknom (b)



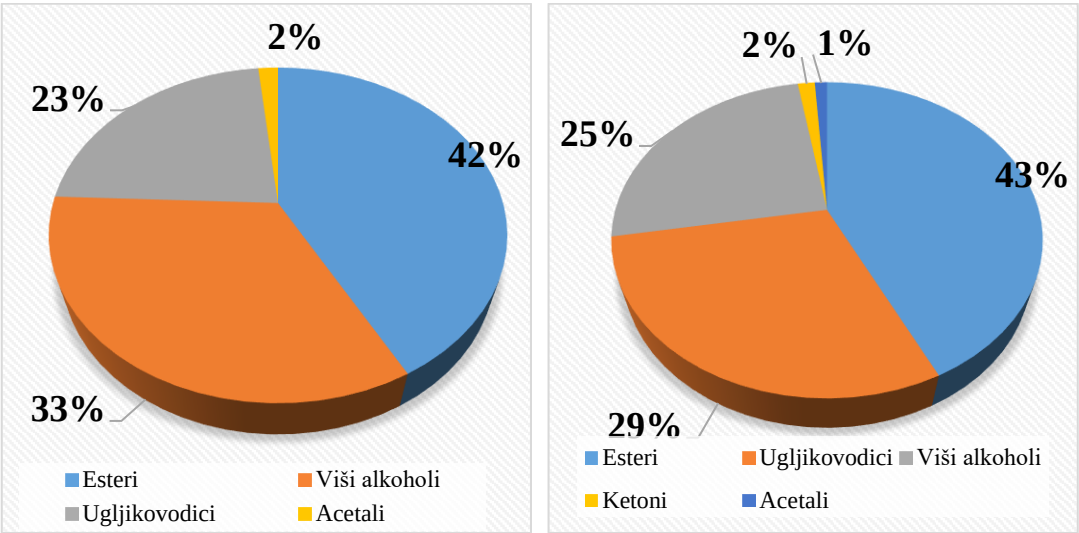
a) b)

Slika 11. Udjeli hlapljivih komponenti u uzorku 2 „Maraska“ izoliranih plavim vlaknom (a) i sivim vlaknom (b)



a) b)

Slika 12. Udjeli hlapljivih komponenti u uzorku 3 „Zvečevo“ izoliranih plavim vlaknom (a) i sivim vlaknom (b)

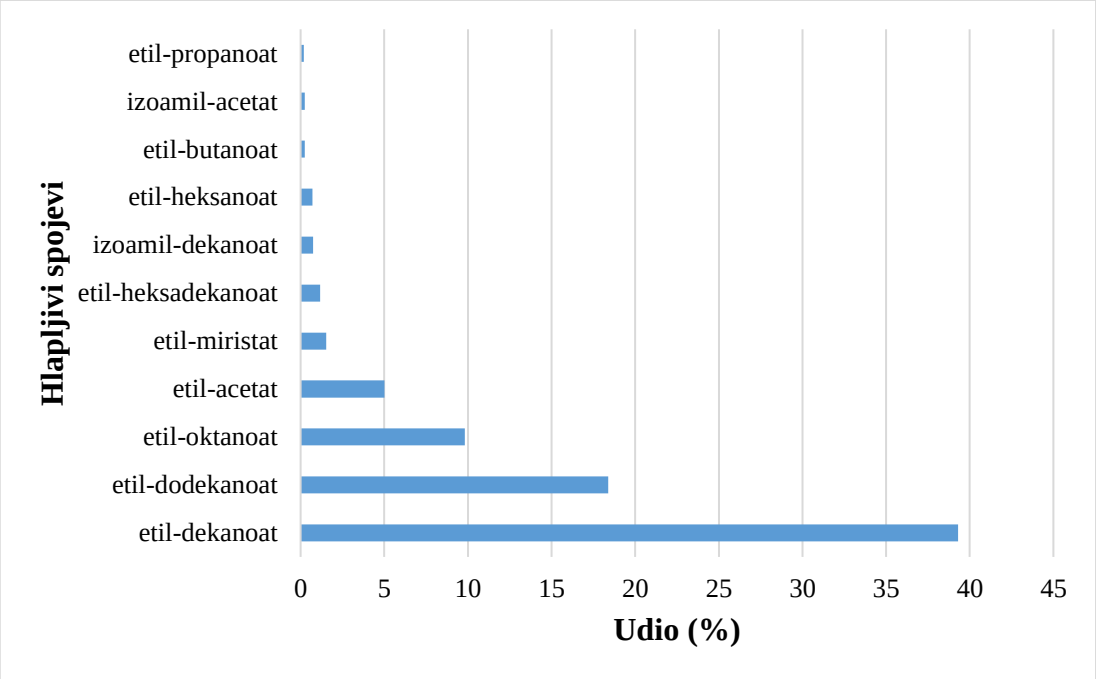


a) b)

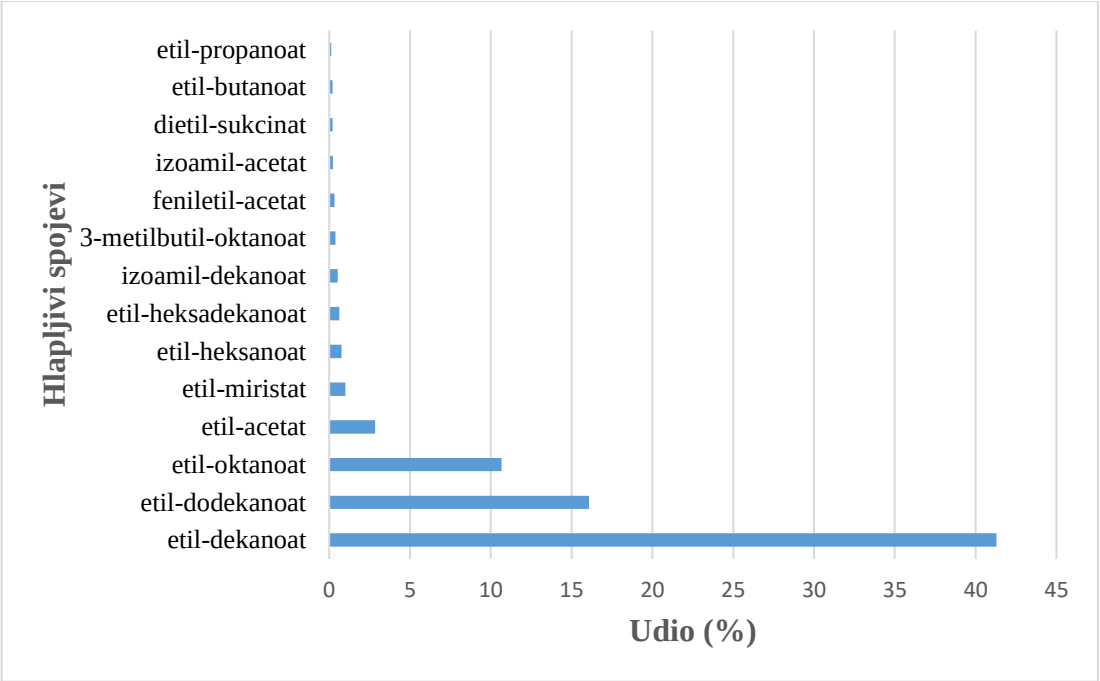
Slika 13. Udjeli hlapljivih komponenti u uzorku 4 „Dalmacijavino“ izoliranih plavim vlaknom (a) i sivim vlaknom (b)

Kod svih ispitanih uzoraka rakija travarica esteri su najzastupljeniji hlapljivi spojevi što potvrđuju i rezultati drugih autora na sličnim jakim alkoholnim pićima.[38]

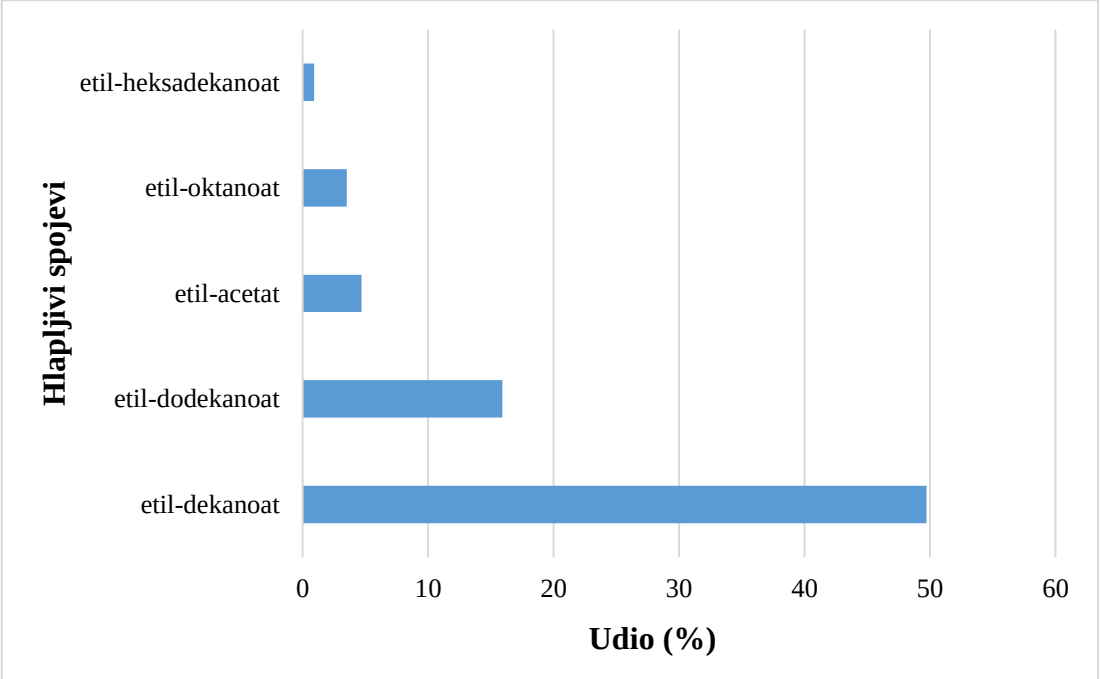
Esteri



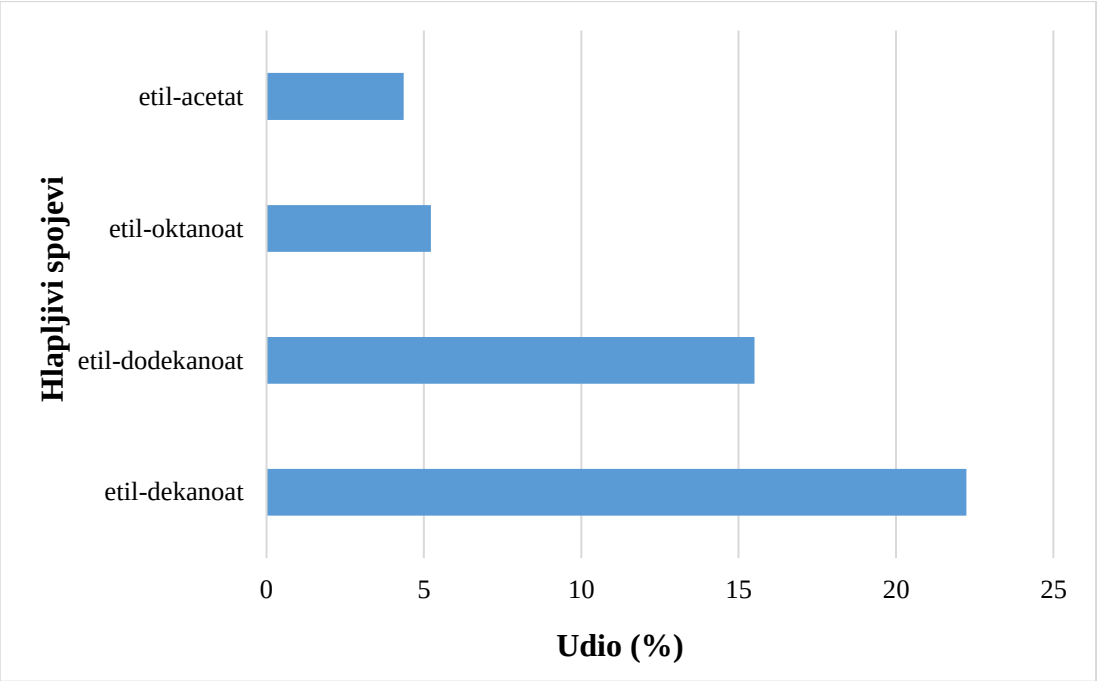
Slika 14 a. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Vinoplod“ izoliranih pomoću plavog vlakna



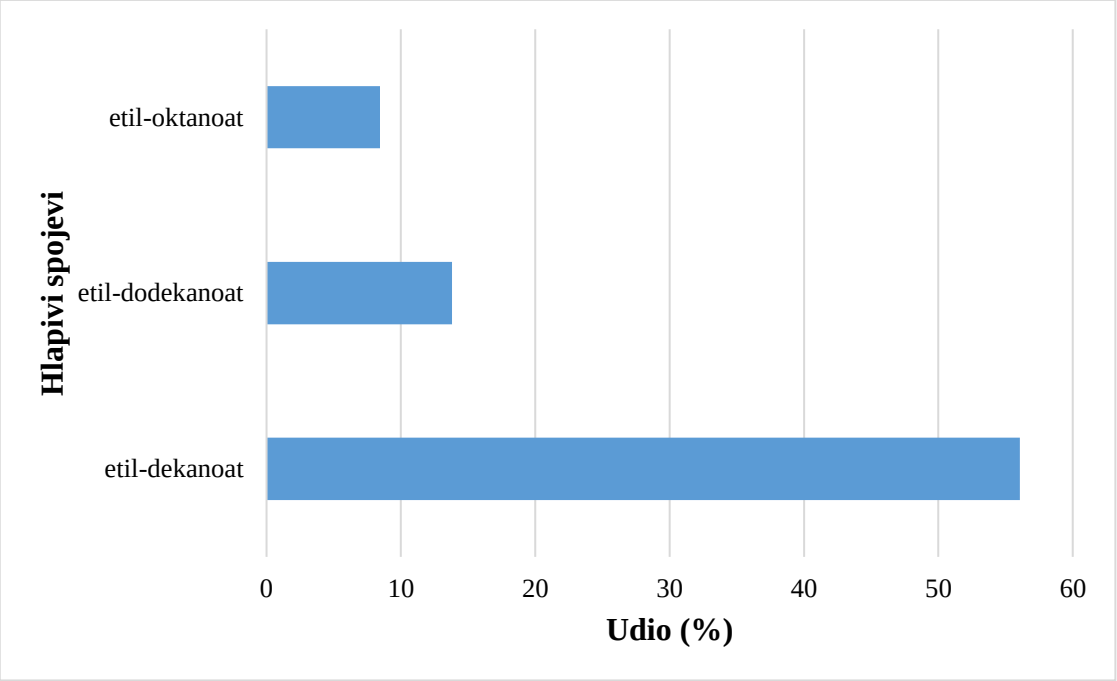
Slika 14 b. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Vinoplod“ izoliranih pomoću sivog vlakna



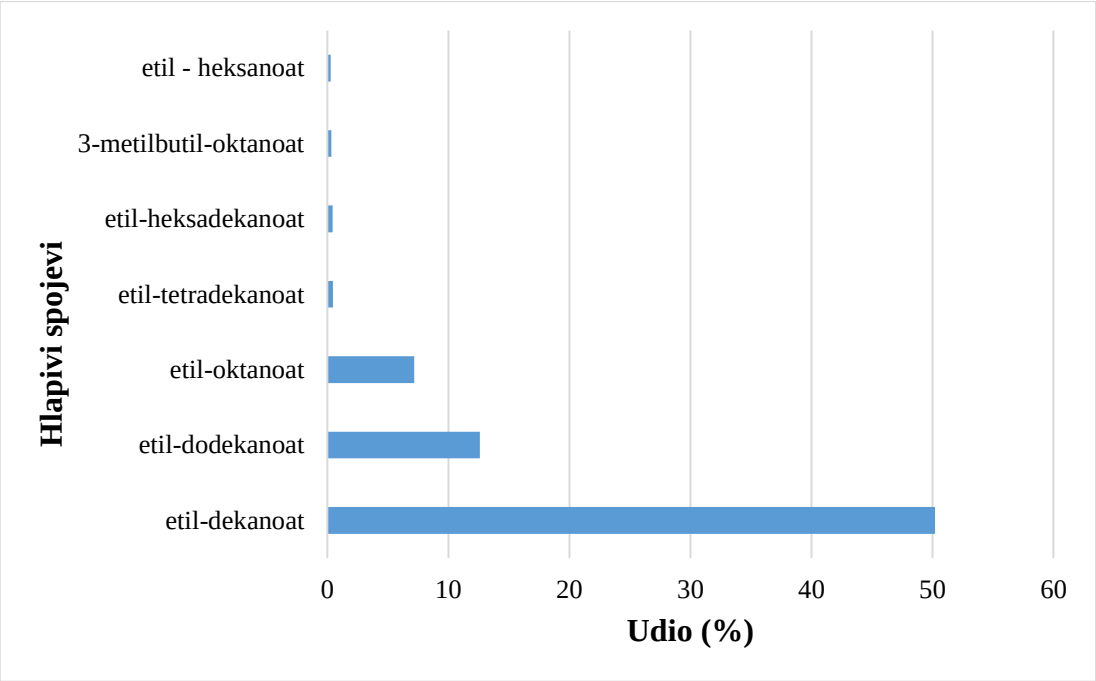
Slika 15 a. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Maraska“ izoliranih pomoću plavog vlakna



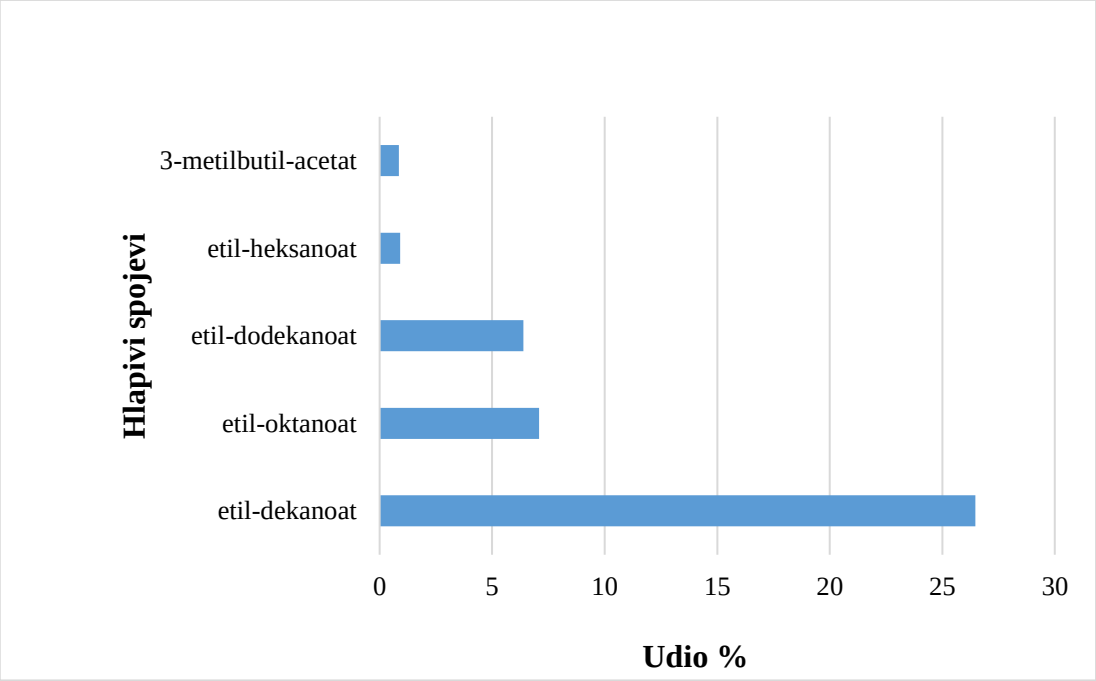
Slika 15 b. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Maraska“ izoliranih pomoću sivog vlakna



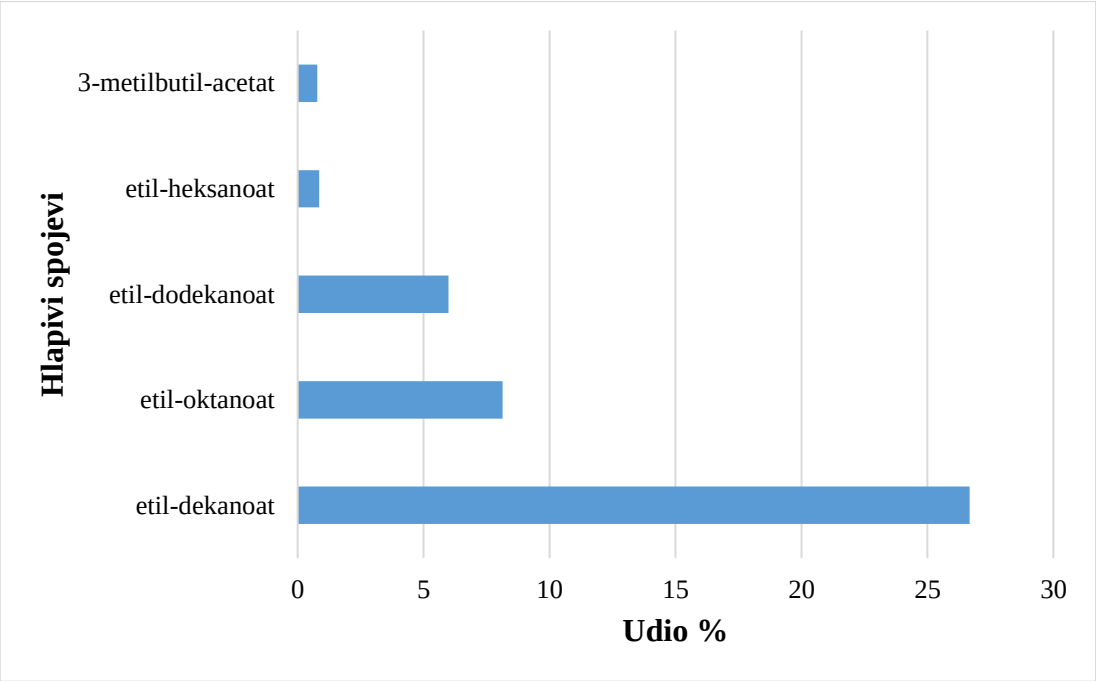
Slika 16 a. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Zvečevo“ izoliranih pomoću plavog vlakna



Slika 16 b. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Zvečevo“ izoliranih pomoću sivog vlakna



Slika 17 a. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Dalmacijavino“ izoliranih pomoću plavog vlakna



Slika 17 b. Udjeli estera u uzorku rakije travarice proizvođača „Dalmacijavino“ izoliranih pomoću sivog vlakna

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je kako su esteri najzastupljeniji hlapljivi spojevi u svim ispitanim uzorcima. Od prisutnih estera etilni esteri masnih kiselina su najzastupljeniji. Slične rezultate pokazuje i istraživanje koje su proveli Matijašević i suradnici (2019) ispitujući sastav aromatičnih tvari rakije lozovače proizvedene od različitih sorti grožđa.

Najveći udio (iznad 10%) kod svih uzoraka imao je ester etil-dekanoat. Kod svih uzoraka zabilježeno je prisustvo etil-dekanoata, etil-dodekanoata i etil-oktanoata i to s najvećim udjelima. U uzorku 1 i 2 zabilježeno je prisustvo etil-acetata u značajnom udjelu (većim od 1 %). Iako s malim udjelima, oko 1 %, etil-miristat i etil-heksadekanoat pronađeni su u uzorku 1. Etil-heksanoat pronađen je također u uzorku 1 sa udjelom 0,7 %.

Esteri masnih kiselina od C_8 doC_{18} u destilatima jakih alkoholnih pića pridonose ugodnom cvjetnom i voćnom mirisu.[38]

Etil-dekanoat je ester etanola i kaprinske kiseline te ima voćnu aromu grožđa.[38] Etil-dodekanoat je karakteriziran voćnim i cvjetnim aromama.

Etil-heksanoat je nositelj voćnih aroma po jabuci i banani sa senzorskim pragom osjetljivosti od 0,08 mg/L.[39]

Etil-oktanoat je nositelj „svježih“ voćnih mirisa poput marelice, ananasa i kruške.[40] Etil-oktanoat i etil-dekanoat smatraju se najvećim doprinositeljima u aromi jakih alkoholnih pića. Uz etil-oktanoat i etil-dekanoat, etil-heksanoat čini aktivnu komponentu arome u destilatima marelice i jabuke.[38]

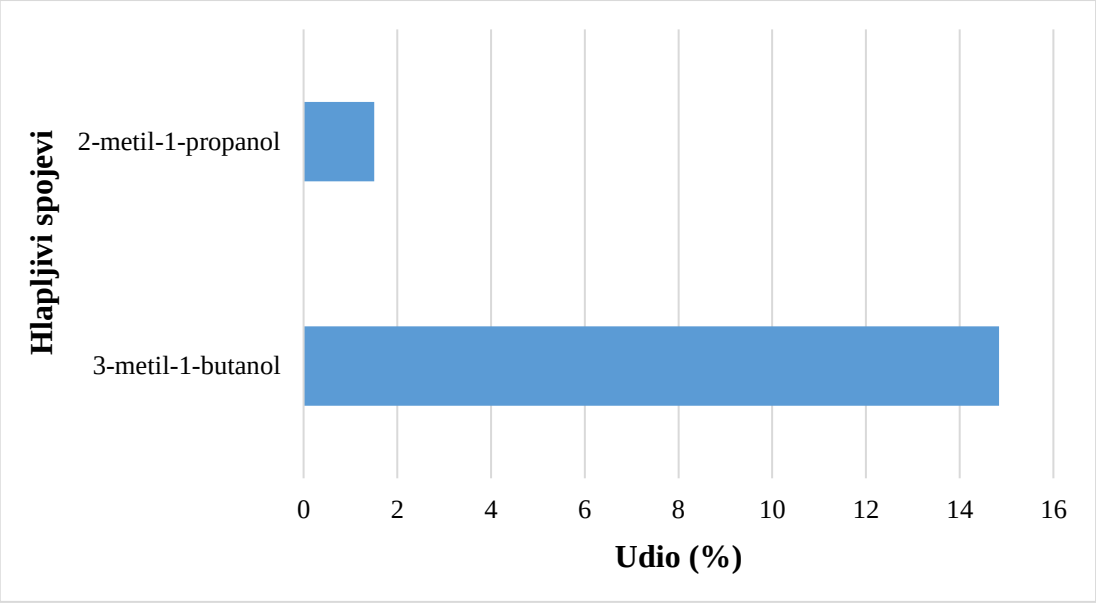
Proučavanjem profila aroma rakije od rogača, prema podacima B. Devčića (2019), instrumentalnom metodom plinske kromatografije identificirani su esteri: etil-heksanoat, etil-benzoat, etil-dekanoat, etil-dodekanoat i etil-heksadekanoat.[38]

Etil-acetat je u pravilu redoviti ester u vinu koji doprinosi voćnosti vina i kompleksnosti arome.

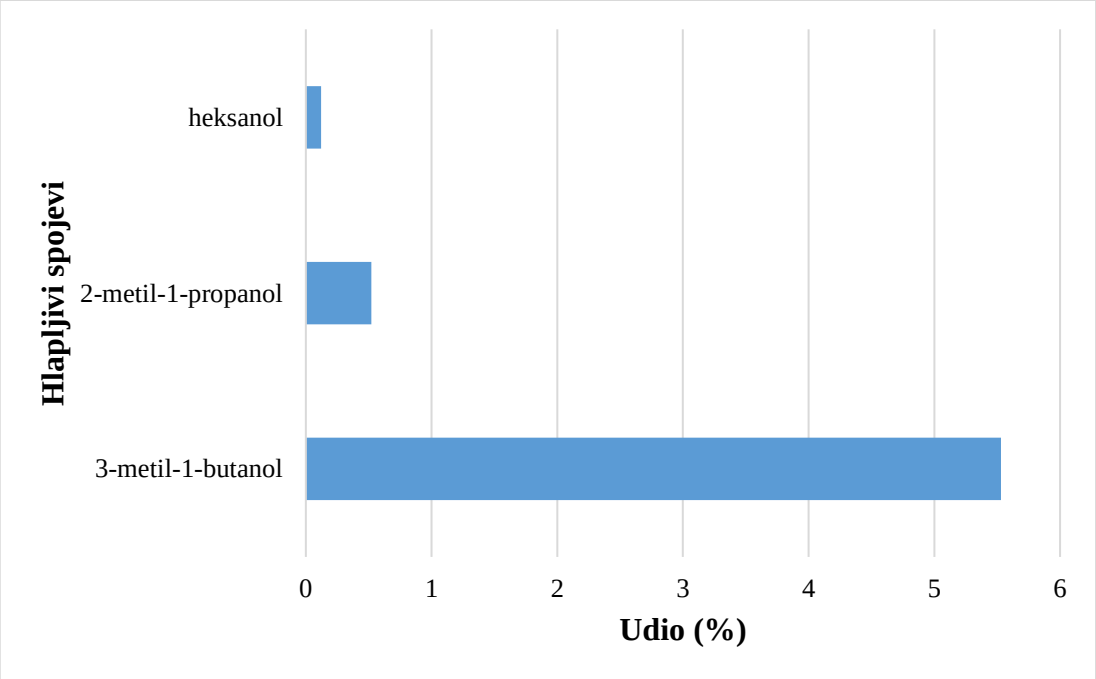
Viši alkoholi

Viši alkoholi su s kvantitativne točke gledišta najvažnija skupina hlapljivih spojeva koji nastaju tijekom alkoholne fermentacije šećera u moštu pomoću kvasaca. Oni mogu nastati metabolizmom ugljikohidrata i transformacijom odgovarajućih aminokiselina. Glavni predstavnici viših alkohola u vinu su 1-propanol, izobutanol (2-metil-1-propanol), amilni alkohol (2-metil-1-butanol), izoamilni alkohol (3-metil-1-butanol) i 2-feniletanol.[41]

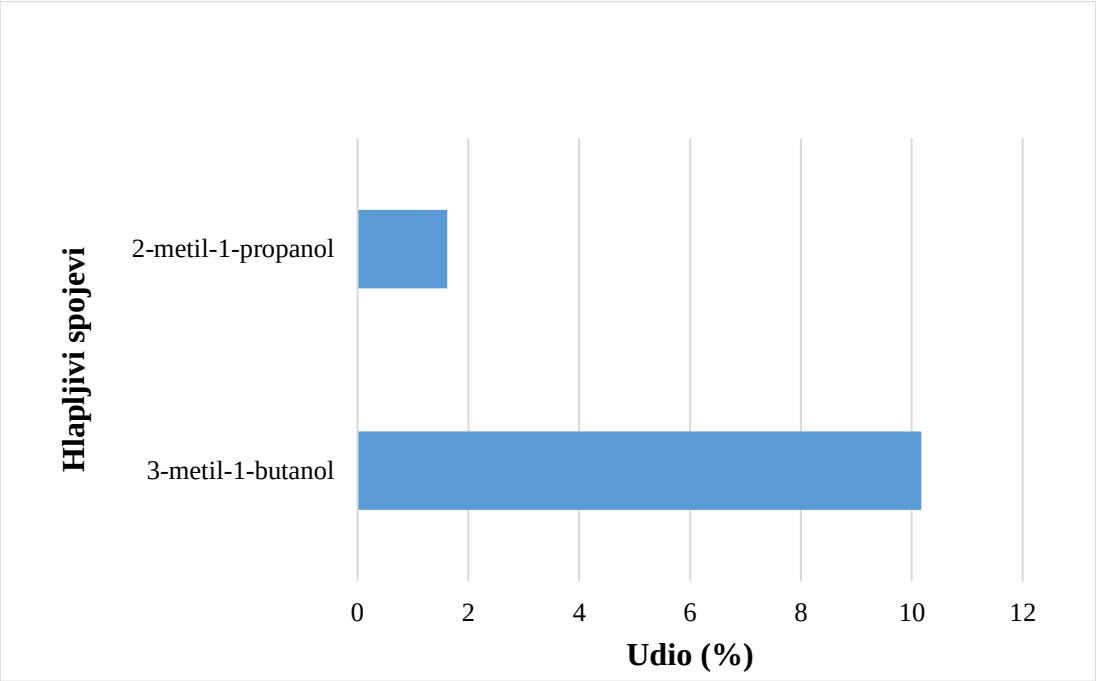
Na slikama 18-21 prikazani su udjeli viših alkohola u ispitivanim uzorcima.



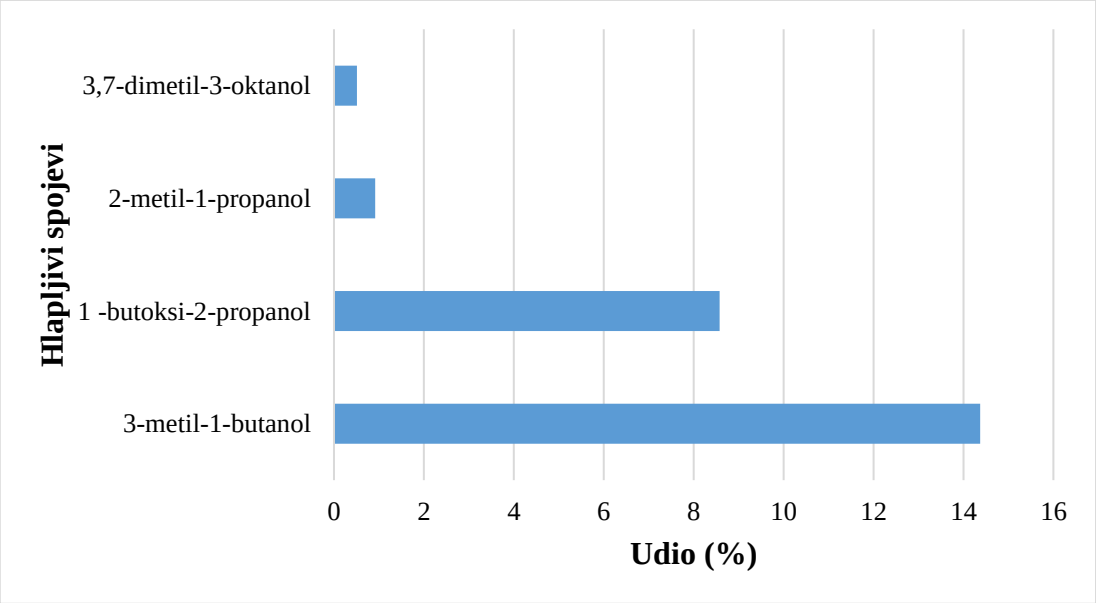
Slika 18 a. Udjeli viših alkohola u uzorku rakije travarice proizvođača „Vinoplod“ izoliranih pomoću plavog vlakna



Slika 18 b. Udjeli viših alkohola u uzorku rakije travarice proizvođača „Vinoplod“ izoliranih pomoću sivog vlakna

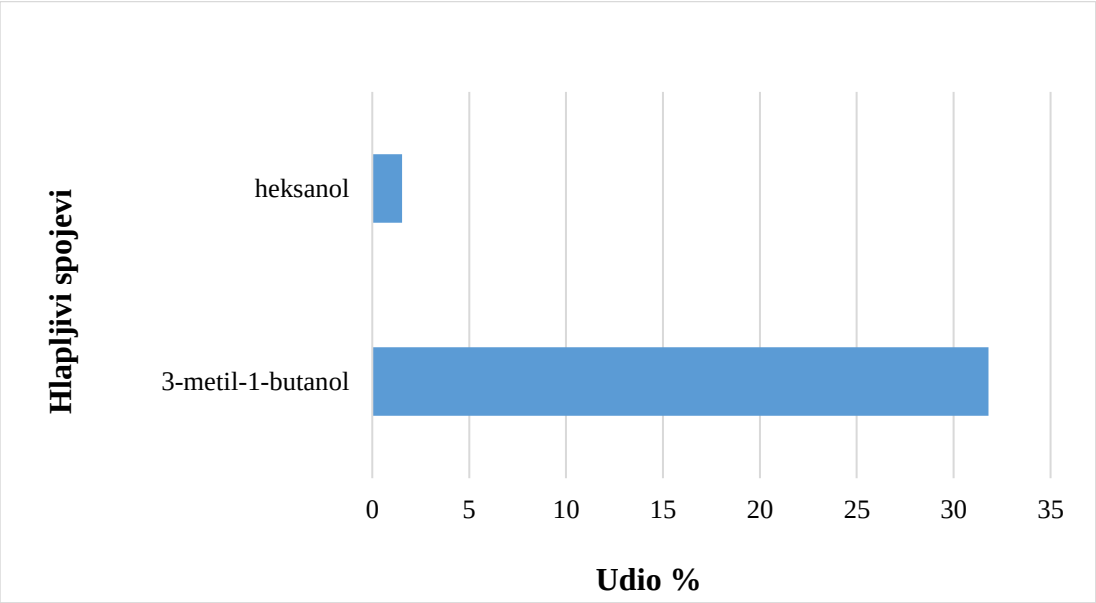


Slika 19 a. Udjeli viših alkohola u uzorku rakije travarice proizvođača „Maraska“ izoliranih pomoću plavog vlakna

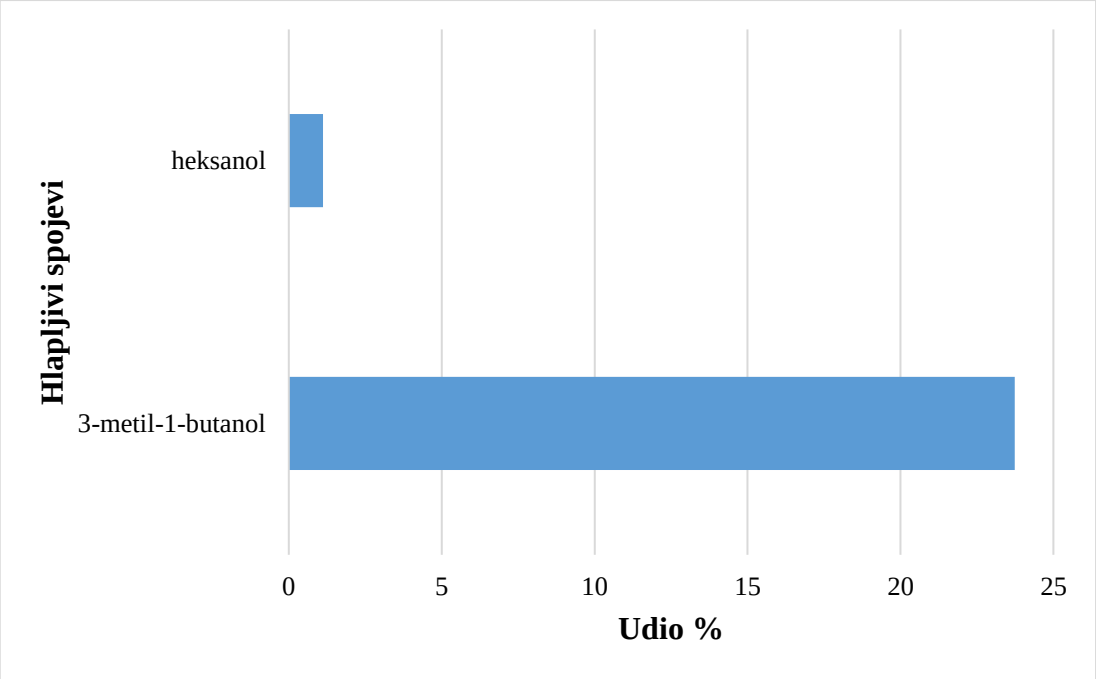


Slika 19 b. Udjeli viših alkohola u uzorku rakije travarice proizvođača „Maraska“ izoliranih pomoću sivog vlakna

U uzorku travarice proizvođača „Zvečevo“ pronađen je samo jedan viši alkohol i to 3-metil-1-butanol (7,29 % - plavo vlakno i 9,07 % - sivo vlakno).



Slika 20 a. Udjeli viših alkohola u uzorku rakije travarice proizvođača „Dalmacijavino“ izoliranih pomoću plavog vlakna



Slika 20 b. Udjeli viših alkohola u uzorku rakije travarice proizvođača „Dalmacijavino“ izoliranih pomoću sivog vlakna

U svim ispitanim uzorcima prisutan je 3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol) u najvišem udjelu. U uzorcima 1 i 2 prisutan je 2-metil-1-propanol iako sa malim udjelima (1-2 %). Kod vinjaka, uglavnom dominiraju viši alkoholi te oni utječu na aromu i kvalitetu destilata. To potvrđuju rezultati istraživanja koje su proveli Satore i Tuszynski (2007) u kojemu se izoamilni alkohol pojavljuje u najvećem udjelu u svim vinjacima. U istraživanju profila aroma vinjaka koje su proveli Zhao i sur. (2017) dobiveni su slični rezultati. Izoamilni alkohol ima oporu aromu i aromu po bilju. Njegov udio imao je raspon od 33,5 % do 92,5 %. Osim 3-metil-1-butanola, 2-metil-1-propanol je kod svih uzoraka bio prisutan u visokoj koncentraciji.[38]

Heksanol je pronađen u uzorku 1 pomoću sivog vlakna s udjelom od 0,12 %, dok je u uzorku 4 pronađen pomoću plavog i sivog vlakna iako s udjelom oko 1 %. Prema Devčiću (2019), heksanol uglavnom ima negativan utjecaj na aromu i kvalitetu alkoholnih pića. Njegove visoke koncentracije dovode do travnatog i ljutog okusa kod alkoholnih pića. U uzorku 2 pronađen je 1-butoksi-2-propanol (8,58 %) i 3,7-dimetil-3-oktanol s udjelom manjim od 1 %. U uzorku 3 prisutan je etanol s udjelom 0,47 %.

Ketoni

Ketoni nastaju tijekom fermentacijskih procesa te njihova sinteza uvelike ovisi o korištenoj sirovini. U tablici 11 prikazani su ketoni prisutni u ispitanim uzorcima rakija travarica.

Tablica 11. Ketoni prisutni u ispitanim uzorcima rakija travarica

UZORAK 1	**UZORAK 2**	**UZORAK 3**	**UZORAK 4**
	α-tujon	*α*-tujon	*α*-tujon
***β*-tujon**	*β*-tujon	*β*-tujon	*β*-tujon
***p*-menton**		*p*-menton	
***α*-jonon**			

Tujon je bicklički monoterpenski keton koji je sastojak eteričnog ulja pelina. To je kiralni spoj te se pojavljuje u dva stereoizomerna oblika α-tujon i β-tujon. Izgrađen je od dviju izoprenoidnih jedinica. Ti spojevi su obično mirisna ulja ili krutine niskog tališta te se komercijalno upotrebljavaju za aromu ili sredstva za poboljšavanje okusa.[42]

U eteričnom ulju gorkog pelina (*Artemisia absinthium* L.) nalazi se artemizija keton s vrlo toksičnim α- i β-tujonom. α-Tujon glavni je spoj eteričnog ulja tuje (*Thuja occidentalis* L.). U eteričnom ulju ljekovite kadulje (*Salvia officinalis* L.) prisutni su također α- i β-tujon. [46] Osim njih, eterična ulja ljekovite kadulje sadrže i 1,8-cineol, (+)-kamfor, (-)-borneol i bornil-acetat. Neka kaduljina ulja sadrže i fenole timol i karvakrol.[43]

Acetali

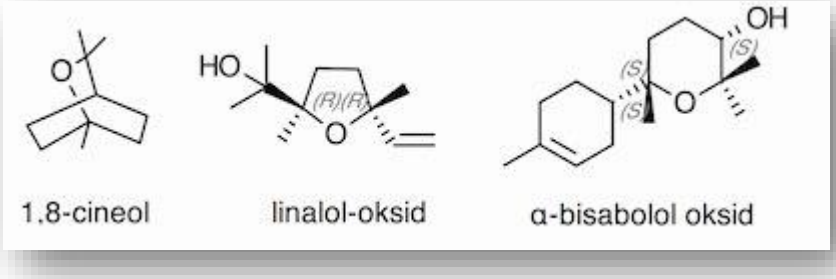
Oksidacijom etanola uz bakar kao katalizator i pod utjecajem visokih temperatura destilacije nastaje određena količina aldehida. U otopini koja tada sadrži aldehide i alkohol, njihovom međusobnom reakcijom nastaju acetali.[44]

Acetali nastaju reakcijom acetaldehida s hidroksilnom grupom etilnog alkohola, dok viši acetali nastaju iz drugih alkohola i aldehida. Većinom se formiraju tijekom starenja i destilacije. Doprinose senzorskom atributu nalik povrću. Iako je više od 20 acetala izolirano iz vina, njihova koncentracija i hlapljivost pokazuju malen senzorski utjecaj u vinima.[39] Acetali imaju važnu ulogu u umanjivanju oštrih mirisa alkohola i aldehida, ugodna su mirisa i doprinose poboljšanju senzornih svojstava destilata.[44]

U svim ispitivanim uzorcima pronađen je spoj dietil-acetal. U uzorcima 1,2 i 3 prisutan je manje od 1 % dok je kod uzorka 4 prisutan oko 1 %.

Cikloeteri-oksidi

U ispitivanim uzorcima 1, 2 i 3 pronađen je cikloeter 1,8-cineol. Cikloeteri su vrlo česti spojevi u eteričnim uljima. Glavni predstavnik cikloetera je 1,8-cineol koji se nalazi u mnogim eteričnim uljima. Najznačajniji predstavnici prikazani su na slici 21.



Slika 21 Cikloeteri u eteričnim uljima[45]

1,8-Cineol je monoterpenski cikloeter koji se nalazi u eteričnim uljima mnogih vrsta rodova *Eucalytpus* (eukalitpusa), *Melaleuca* (čajevaca), ulju ravensare (*Cinnamomum camphora* (L.) J.Presl.) kemotip cineol, u timijanu (*Thymus vulgaris* L.). Linalool-oksid je razgradni produkt metabolizma masnih kiselina. U nižim koncetracijama nalazi se u eteričnom ulju ružinog drva (*Rosa* L.) i puzajućeg miloduha (*Hyssopus officinalis* L. *var decumbens*). *α*-Bisabolol-oksid nalazi se u eteričnom ulju njemačke kamilice (*Chamomilla recutita* L.)[45]

<u>Ugljikovodici</u>

Ugljikovodici su česta grupa spojeva u eteričnim uljima. Oni mogu biti monoterpenski (10 ugljikovih atoma), seskviterpenski (15 ugljikovih atoma) i diterpenski (20 ugljikovih atoma). Dalje se dijele na acikličke, poput *β*-mircena iz ulje tršlje (*Pistacia lentiscus*), cikličke poput *α*-terpinena i limonena iz ulja usplođa limuna, te *α*-pinena iz eteričnih ulja raznih borova. *p*-Cimen je vrlo čest aromatski ugljikovodik u timijanu iz kojeg nastaju vrlo važni fenoli, timol i karvakrol. Seskviterpenski ugljikovodici mogu biti aciklički poput raznih farnezena, monociklički kao germakren D iz ylang ylang-a, bicklički kadineni otkriveni su u ulju smrče (*Juniperus oxycedrus*).[46]

U uzorku 1, travarica proizvođača „Vinoplod“, plavim i sivim vlaknom izolirani su hlapljivi spojevi: *trans*-anetol (3,18 % - plavo vlakno; 8,95 % - sivo vlakno) te limonen i Δ-kadinen s udjelima manjim od 1 %. Spoj *trans*-anetol pronađen je u uzorku rakije

travarice „Dalmacijavino“ u najvećem udjelu pa možemo pretpostaviti da je ta rakija karakterizirana izraženom začinskom aromom koja podsjeća na mirise anisa i mente.[40]

Spoj limonen podsjeća na miris citrusa, limuna i naranče. Spojevi linalool, timol, *p*-cimen, *α*–humulen, *trans*-*β*-kariofilen identificirani su sivim vlaknom s udjelom manjim od 1 %.

Miris linaloola obično se uspoređuje s mirisom ruže ili cvijeća općenito, dok timol podsjeća na miris dima.[40]

U uzorku 2, travarici proizvođača „Maraska“, pronađeni su hlapljivi spojevi: *β*-citronelol, *p*-alilanisol, *trans*-anetol, ciklododekan i dihidroksimircenol u kvantitativno značajnom udjelu, dok su spojevi, geraniol-format i ciklooktan prisutni manje od 1 %. Najveći udio pripada *β*-citronelolu (11,43 %), *p*-alilanisolu (6,15 % - plavo vlakno i 5,11 % - sivo vlakno) te *trans*-anetolu. Biljka komorač također sadrži eterično ulje koje se sastoji uglavnom od *trans*–anetola.[13]

U uzorku 3, travarici proizvođača „Zvečevo“ pronađeni su spojevi: *p*-alilanisol sa najvećim udjelom (14,1 % - sivo vlakno i 9,36 % - plavo vlakno), zatim limonen s udjelom manjim od 1 %.

U uzorku 4, travarici proizvođača „Dalmacijavino“ pronađeni su spojevi: *trans*-anetol s najvećim udjelom (20,98 % - sivo vlakno i 17,58 % - plavo vlakno) i *p*-alilanisol (8,24 % - sivo vlakno i 4,93 % - plavo vlakno).

S-linalool nalazi se u eteričnom ulju korijandra (*Coriandrum sativ*um L.), a R-linalool nalazi se u eteričnom ulju lavande (*Lavandula angustifolia* L.) i bergamota (*Citrus bergamia* Risso). S-linalool ima slatkasto-cvjetni miris, dok R-linalool pokazuje notu mirisa između mirisa drva i lavande.

(-)-Mentol se nalazi u eteričnom ulju paprene metvice (*Mentha piperita* L.) Timol se nalazi u timijanu (*Thymus vulgaris* L.) kemotip timol. Eugenol je glavni sastojak ulja klinčića (*Syzygium aromaticum* L.).

Molekule mogu biti optički aktivne, a ponekad se dva enantiomera nalaze u različitim biljkama. Na primjer (+)-*α*-pinen nalazi se biljci *Pinus palustris* Mill., dok je (-)-*β*-pinen

prisutan u *Pinus caribaea* Morelet. Korijander (*Coriandrum sativum* L.) sadrži (-)-linalool, dok drvo kamfora (*Cinnamomum camphora* L.) sadrži (+)-linalool. (+)-Citronelol je prisutan u biljci *Eucalyptus citriodora* Hook., a (-)-citronelol u eteričnim uljima ruže (*Rosa* L.) i geranija (*Pelargonum cucullatum*).[47]

Usporedbom s rezultatima navedenim u radu D. Štefanac (2018), možemo pretpostaviti da se u proizvodnji travarica koristilo različito aromatično bilje poput: anisa, mente, srčanika, ljekovite anđelike, borovice, ružmarina, komorača, pelina, kadulje, metvice i dr.

Utvrđene razlike u sastavu, odnosno u koncentracijama pojedinih spojeva, upućuju na određene razlike u aromatičnim profilima analiziranih uzoraka. Stoga je za pretpostaviti kako su uočene razlike posljedica odabira baznih rakija različitih aromatičnih profila, odabira različitog aromatičnog bilja i različitog načina njegove maceracije, te različitog načina doziranja macerata u postupku proizvodnje rakija travarica.

5. ZAKLJUČAK

Korištenjem mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi izolirani su hlapljivi spojevi iz četiri različita uzorka rakija travarica prisutnih na tržištu Republike Hrvatske. Hlapljivi spojevi su analizirani primjenom vezanog sustava plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS).

Utvrđene razlike u sastavu, odnosno u koncentracijama pojedinih spojeva, upućuju na određene razlike u aromatičnim profilima analiziranih uzoraka.

Upotrebom sivog vlakna u uzorcima je identificirano više hlapljivih spojeva nego upotrebom plavog vlakna.

Koristeći sivo vlakno kod svih ispitivanih uzoraka glavni hlapljivi spoj je etil-dekanoat. Koristeći plavo vlakno kod svih ispitivanih uzoraka glavni hlapljivi spoj je također etil-dekanoat, osim kod uzorka 4 gdje je 3-metil-1-butanol (izoamilni alkohol) glavni hlapljivi spoj.

Kod sva 4 uzorka identificirani su sljedeći značajno zastupljeni spojevi: etil-dekanoat, etil-dodekanoat, 3-metil-1-butanol i etil-oktanoat.

U relativno značajnom udjelu u uzorku 1 pronađeni su hlapljivi spojevi etil-miristat, etil-heksadekanoat i timol dok u ostalim uzorcima nisu pronađeni. U uzorku 2 pronađeni su β-tujon, β-citronelol, 1-butoksi-2-propanol, ciklododekan i dihidromircenol. U uzorku 4 pronađeni su dietil-acetal i heksanol.

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je kako su esteri najzastupljeniji hlapljivi spojevi u svim ispitivanim uzorcima.

U proizvodnji ispitivanih travarica koristilo se različito aromatično bilje poput anisa, mente, srčanika, ljekovite anđelike, borovice, ružmarina, komorača, pelina, kadulje i metvice.

U uzorku 1, travarica proizvođača „Vinoplod“, identificirano je najviše hlapljivih spojeva. To je Šibenska travarica proizvedena od vinskog destilata i rakije komovice obogaćene maceratima opojnih i mirisnih dalmatinskih trava poput anisa, paprene metvice, srčanika, anđelike i borovice.

Dobiveni rezultati idu u prilog činjenici kako je upravo šibenska travarica, čija je receptura naravno tajna i nije se mijenjala od 1977. Godine, redoviti dobitnik medalja i priznanja kvalitete u kategoriji jakih alkoholnih pića.

6. LITERATURA

1. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, Narodne novine, broj 61/2009
2. S. Grba, V. Stehlik Thomas, *Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji*, 1. izdanje, Plejada, 2010. str. 173-175
3. R. Lučić, *Proizvodnja jakih alkoholnih pića*, 1. izdanje, Nolit, Beograd, 1986.
4. M. Banić, *Rakije, whisky i likeri*, Gospodarski list d.o.o., Zagreb, 2006.
5. I. Mujić, *Tehnologija proizvodnje jakih alkoholnih pića,* Veleučilišni udžbenik, Rijeka, 2010.
6. *https://gospodarski.hr/rubrike/agroekonomika/aromaticne-rakije-travarice/*, 15. 6. 2020.
7. M. Pezer, *Usporedba fizikalno-kemijskih i senzorskih karakteristika vinskih destilata*, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
8. L. Low, M. G. Lambrechts, Grape-based brandies: production, sensory properties and sensory evaluation. U: Alcoholic beverages: sensory evaluation and consumer research, (Piggott, J., ured.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2012. str. 281-298
9. C. López-Vázquez, M. Herminia Bollain, K. Berstsch, I. Orriols, *Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits*, Food Control 21 (2010), 1436-1441
10. G. Milanov, K. Baleski, J. Cvetković, D. Nedelovski, *Utjecaj sorte grožđa i tehnoloških postupaka na kvalitet grožđanih rakija*, Agroznanje 15 (2014), 425-438
11. T. E. Coldea, E. Mudura, *Volarisation of aromatic plants in beverage industry*: A review, Hop and medicinal plants 23 (2015), 1-2
12. E. Keršek, *Ljekovito bilje u vinu i rakiji: kako možete sami pripremiti ljekovite eliksire i travarice*, VBZ, Zagreb, 2004.
13. D. Kuštrak, *Farmakognozija: fitofarmacija*, Golden marketing-Tehnička knjiga, Zagreb, 2005. str. 226-264
14. P. Orlić. *Tradicionalna primjena samoniklog ljekovitog i jestivog bilja otoka Krka*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2015.

15. *https://kadulja.com/proizvod/etericno-ulje-ljekovite-kadulje/*

16. S. Dudaš, *Aromatično ljekovito bilje*, Veleučilište Rijeka-poljoprivredni odjel Poreč, inertni materijali, Poreč, 2017.
17. M. S. Gorunović, P. Lukić, *Farmakognozija,* Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet, Beograd, 2001.
18. N. Parađiković, *Ljekovito začinsko bilje,* Poljoprivredni fakultet Osijek, nastavni materijal, Osijek, 2014.
19. Z. Kalođera, *Farmakognozija II.*, Farmaceutsko – biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, interna skripta, Zagreb, 2010. str. 75-79
20. N. Banović, *Kvaliteta rakije loze proizvedene pri različitim uvjetima fermentacije od sorte grožđa Izabela,* Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
21. M. Śliwińska, P. Wiśniewska, T. Dymerski, W. Wardencki, J. Namieśnik, *The flavour of fruit spirits and fruit liqueurs,* a review, Flavour and Fragrance Journal. 30 (2015), 197-207
22. A. G. H. Lea, J. R. Piggott, *Fermented Beverage Production,* second edition, Kluwer Academic/Plenum Publisher, USA, 2003.
23. M. Prce, *Utjecaj sistema za destilaciju na kakvoću destilata od jabuke,* Diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2012.
24. D. Jurić, *Primjena plinske kromatografije za određivanje sastava i udjela hlapivih komponenti različitih vrsta rakija s područja Hercegovine,* Diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2018.
25. D. A. Skoog, S. R. Crouch, F. J. Holler, *Principles of instrumental analysis,* sixth edition, Belmont (Calif.): Thomson, Brooks/Cole, 2007.
26. G. Piantanida, A. R. Barron, *Principles of gas cromatography,* OpenStax-CNX, 2014.*https://www.scribd.com/document/374660970/Principles-of-Gas-Chromatography-2* 25.06.2020.
27. *http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/* 23. 6. 2020.
28. *http://dl.icdst.org/pdfs/files/d6f7ffecfb49f8c43a933328f2db2a8c.pdf* 15. 7. 2020.
29. A. Kasum, *Profil hlapljivih spojeva monoflornog meda drače (Paliurus spina–christi),* Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 4-8
30. *https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/IS_MS_spektrometrija_2013_2014.pdf* 15. 7. 2020.

31. J. Pupačić, *Karakterizacija hlapljivih spojeva iz trajne kobasice Bosanski sudžuk,* Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
32. M. LJ. Čikeš, *Profil hlapljivih spojeva začina origana prije i nakon zagrijavanja,* Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
33. *http://vinoplod-vinarija.hr/proizvod/travarica/* 6. 7. 2020.
34. *https://maraska.hr/proizvodi/travarica/* 6. 7. 2020.
35. *https://www.zvecevo.hr/portfolio/rakija-travarica/?age-verified=6d8685dbca* 6. 7. 2020.
36. *https://www.dalmacijavino.hr/proizvod/rakija-travarica/* 6. 7. 2020.
37. D. Kožul, S. Herceg Romanić, *Analiza polikloriranih dibenzo-p-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u tlu i sedimentu,* Archives of Industrial Hygiene and Toxicology 60 (2009) 249-250
38. B. Devčić, *Alkoholna fermentacija rogača i profil arome rakije od rogača,* Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2019.
39. H. Skendrović, *Izrada baždarnih krivulja za analizu spojeva fermentacijske arome u vinu,* Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2020.
40. V. Tuntar, *Karakterizacija likera teranino na osnovi fizikalno-kemijskih parametara i senzornih svojstava*, Specijalistički završni rad, Veleučilište u Rijeci, Rijeka,2016.
41. M. Matošević, *Aroma vina*, Završni rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
42. A. Belančić, *Apsint*, Završni rad, prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2015.
43. J. Ćerić, *Kemijski sastav i antimikrobno djelovanje eteričnih ulja biljnih vrsta iz rodova Salvia L. i Thymus L.,* Specijalistički rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2015.
44. F. Perić, *Mogućnost proizvodnje vinskih destilata od sorata 'Kraljevina' i 'Ranfol',* Diplomski rad, Agronomski fakultet, Zagreb, 2018.
45. *https://www.plantagea.hr/aromaterapija/cikloeteri-oksidi/* 16. 9. 2020.
46. *https://www.plantagea.hr/aromaterapija/ugljikovodici/* 15. 7. 2020.
47. D. Štefanac, *Kemijski sastav i biološka aktivnost eteričnih ulja,* Diplomski rad. Medicinski fakultet, Split, 2018.