

Ispitivanje aromatičnih sastojaka rakije malinovače

Ninoslav Nikićević¹, Vele Tešević², Anka Jovanović³,
Ivan Vučković⁴

¹Poljoprivredni fakultet, Zemun - Beograd

²Hemijski fakultet, Beograd

³Gradski zavod za zaštitu zdravlja, Beograd

⁴Centar za hemiju IHTM, Beograd

Sadržaj: U ovom radu opisano je ispitivanje aromatičnih komponenti delikatesne rakije malinovače dobijene fermentacijom svežih plodova maline sorte Willamette. Rakija je dobijena klasičnom destilacijom i svedena na jačinu od 42% vol alkohola. Nakon ekstrakcije aromatične komponente su ispitivane metodom GC/MS. Na ovaj način je identifikovano preko 70 komponenti. Po hemijskoj prirodi to su: etil estri, terpeni, organske kiseline, aldehidi, alkoholi, acetali, ugljovodoni i aromatični alkoholi. Kao važne komponente arome maline treba izdvojiti: α i β -jonon, α -jonol, dihidro- β -jonon, dihidro- β -jonol, α -jonol acetat koje predstavljaju karakteristiku ove rakije.

Cljučne reči: Malinovača, aroma, ekstrakcija, GC/MS.

Uvod

Aromatične komponente (aroma) su veoma važan faktor kvaliteta alkoholnih pića. Po hemijskom sastavu aroma obično predstavlja kompleksnu smešu hemijskih jedinjenja. Komponente koje čine ukupnu aromu nekog alkoholnog pića nastaju kako u samom plodu tokom njegovog zrenja, tako i prilikom alkoholne fermentacije i starenja alkoholnog pića.

Jedinjenja nastala tokom zrenja voća većinom predstavljaju smešu jedinjenja terpenskog karaktera, dok prilikom alkoholne fermentacije i sazrevanja destilata nastaju jedinjenja raznih hemijskih grupa (estri, viši alkoholi, aldehidi, laktone itd). U ovoj grupi dominiraju etil estri. U odnosu na ostale komponente alkoholnog pića aroma čini samo jedan njegov mali deo.

Zbog svog karakterističnog i veoma dopadljivog mirisa i ukusa plod maline je veoma cenjen. Iz tog razloga on se uglavnom koristi u ishrani, dok se mala količina koristi u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji (Mišić, 2000). Obzirom da plod maline ima sadržaj šećera od 3,5 do 8,5%, on se može upotrebiti i za proizvodnju alkoholnih pića.

Materijal i metode

Kao sirovina za eksperimentalna istraživanja i postavljanje ogleda poslužili su sveži plodovi maline sorte Willamette, iz Ivanjičkog kraja. Destilacija prevrele kominne i redestilacija sirove meke rakije obavljani su na bakarnom aparatu za jednostavnu destilaciju (šarantski tip). Destilacija je obavljena bez odvajanja frakcije prvenca, a srednja frakcija je sakupljana do prosečne koncentracije u masi od 25%vol. Redestilacija sirove malinovače vođena je uz izdvajanje 1,2% prvenca i sečenja srednje frakcije pri prosečnoj koncentraciji etanola u masi od 60%vol. Harmonizacija destilata malinovače razblaženog 42%vol obavljena je u staklenom sudu u trajanju od mesec dana.

Ekstrakcija uzorka rakije proizvedenog iz ploda maline je vršena klasičnom tečno/tečnom ekstrakcijom sa pentanom kao ekstrakcionim sredstvom. Uzorak zapremine od 100 ml je ekstrahovan sa 1 ml pentana uz intenzivno mućkanje u toku 3 minuta. Nakon hlađenja i raslojavanja, pipetom je izdvojen pentanski sloj.

GH/MS analiza je vršena na gasnom hromatografu Agilent 5973 Network GC sistemu povezanim sa selektivnim masenim detektorom Agilent 5973 MSD. Razdvajanje vršeno na kapilarnoj koloni Agilent 19091S-433 HP-5MS, dužine 30 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 mm i debljine filma od 0.25 μ m. Kao noseći gas je korišćen helijum sa protokom od 1 ml/min. Temperatura kolone je bila linearno programirana od 60° do 285° sa povećanjem od 4.3°/min. Mase su merene u opsegu 40-250 Daltona sa 11,47 skanova u minutu. Identifikacija je vršena poređenjem dobijenih masenih spektara sa spektrima Wiley biblioteke.

Rezultati i diskusija

Ne postoje literaturni podaci koji govore o hemijskom sastavu rakije dobijene od ploda maline. Međutim plod maline je bio predmet mnogih ispitivanja.

Analizom isparljivih sastojaka ploda maline (*R. idaeus*) u različitim fazama zrenja, kombinacijom gasne hromatografije i masene spektrometrije Robertson et al. (1995) su utvrdili prisustvo: alifatičnih i aromatičnih ugljovodonika, aldehida, ketona, alkohola i estara, monoterpena i seskviterpena. Potpuno zreli plodovi imali su povišeni sadržaj α - β -ionona, α - i β -felandrena i etil estra heksanske kiseline.

Ispitivanje arome dva hibrida maline *R. idaeus* i *R. arcticus* sprovedeno od Tapania (1976) je pokazalo prisustvo preko 70 jedinjenja. Kao glavne komponente detektovane su: heksanska kiselina, trans-3-penten-1-ol, 2-heptanol, 3-metil-2-buten-1-ol, benzil alkohol i linalol. 2,5-Dimetil-4-metoksi-2,3-dihidro-3-furanon zajedno sa α - i β -jononom, karakteristična su jedinjenja hibrida *R. arcticus*.

GH/MS analizom pentanskog ekstrakta kojim su ekstrahovane uglavnom nepolarne komponente arome rakije malinovače identifikovano je: 25 etil estara, 21 terpen, 9 organskih kiselina, 8 aldehida, 3 alkohola, 3 acetala, 2 ugljovodonika i 2 aromatična alkohola što ukupno čini preko 70 komponenti (Tab. 1). Iako najzastupljeniji u aromatičnom kompleksu ove rakije etil estri, u najvećem broju nastali pri procesu fermentacije nisu i najodgovorniji za ukupnu aromu. To su pre svega terpeni kojih ima čak 21 i koji potiču iz samog ploda. Veoma karakterističan miris koji je sačuvan prilikom tehnološke obrade u dobijanju rakije od maline potiče od terpena jononskog tipa što

je u skladu sa literaturnim podacima. Treba istaći da se ovakvim načinom ekstrakcije ne mogu ekstrahovati polarna jedinjenja (na primer viši alkoholi) što ne znači da i oni ne učestvuju u ukupnom aromatičnom kompleksu ove voćne rakije.

Tab. 1. Sadržaj aromatskih komponenti rakije malinovače
The content of aromatic ingredients in raspberry brandy

Red. broj <i>N^o</i>	Naziv jedinjenja <i>Compound</i>	Retenciono vreme (<i>min</i>) <i>Retention time</i>	%
1.	Izoamil acetat	5,89	1,28
2.	2-metil-butil acetat	5,96	0,16
3.	α -pinen	7,47	0,06
4.	1,1-dietoksi-3-metil-butan	8,04	0,24
5.	Benzaldehid	8,15	0,02
6.	Etil heksanoat	9,16	1,86
7.	p-cimen	9,76	0,11
8.	β -felandren	9,86	0,04
9.	1,1,3-triethoksi-propan	10,98	0,08
10.	1,1-dietoksi-heksan	11,30	0,07
11.	Linalol	11,44	0,23
12.	Nonanal	11,52	0,12
13.	Benzenetanol	11,73	0,07
14.	Metil oktanoat	11,94	0,05
15.	Etil benzoat	12,92	0,10
16.	Oktanska kiselina	13,07	0,27
17.	α -terpineol	13,32	0,09
18.	Etil oktanoat	13,43	7,17
19.	Dekanal	13,58	0,21
20.	2-feniletil propanoat	14,54	0,38
21.	1-dekanol	14,78	0,18
22.	4-etil-2-metoksi-fenol	14,95	0,14
23.	Vitispiran	15,02	0,13
24.	Etil nonanoat	15,21	0,20
25.	1-heksadecen	15,30	0,10
26.	Teaspiran A	15,38	0,02
27.	Dodekanal	15,41	0,05
28.	Teaspiran B	15,66	0,02
29.	Metil dekanooat	15,70	0,09
30.	β -jonon	16,02	0,59
31.	Citronelil propionat	16,20	0,09
32.	Dekanska kiselina	16,56	0,01
33.	α -jonol	16,73	4,00
34.	Etil dekanooat	16,98	16,69
35.	Tetrdekanal	17,16	0,19

Red. broj N ^o	Naziv jedinjenja <i>Compound</i>	Retenciono vreme (<i>min</i>) <i>Retention time</i>	%
36.	Egzobornil acetat	17,36	0,04
37.	trans- β -kariofilen	17,47	0,17
38.	α -jonon	17,55	2,68
39.	Dihidro- β -jonon	17,71	0,73
40.	Dihidro- β -jonol	17,81	0,34
41.	α -humulen	18,02	0,09
42.	1-dodekanol	18,17	0,12
43.	α -jonol acetat	18,58	0,09
44.	Tridekanal	18,74	0,20
45.	Metil dodekanoat	18,93	0,20
46.	δ -kadinen	19,05	0,02
47.	Izo butil dekanolat	19,26	0,07
48.	Dodekanska kiselina	19,79	3,13
49.	Etil dodekanoat	20,05	13,96
50.	Tetradekanal	20,27	0,21
51.	Kadina-1,4-dien	20,67	0,03
52.	3-metilbutil dekanolat	20,72	0,19
53.	1-pentadekanol	21,17	0,63
54.	Heksadekanal	21,69	0,07
55.	trans-Farnezol	21,83	0,31
56.	Etil 3-hidroksidodekanoat	22,01	0,03
57.	Tetradekanska kiselina	22,40	1,54
58.	Etil tetradekanoat	22,78	4,30
59.	Farnezil acetat	23,40	0,20
60.	2-feniletil oktanoat	23,51	0,02
61.	1-heksadecen	23,87	0,58
62.	Etil undekanoat	24,03	0,09
63.	Metil-9-heksadecenoat	24,38	0,08
64.	Metil heksadecanoat	24,34	0,15
65.	9-heksadecenska kiselina	24,67	0,14
66.	Heksadekanska kiselina	24,98	1,20
67.	Etil-9-heksadecenoat	25,04	2,94
68.	Etil heksadekanoat	25,31	3,58
69.	9-oktadecenska kiselina	25,50	0,06
70.	Linoleinska kiselina	25,86	1,08
71.	Linolna kiselina	26,54	0,26
72.	Etil linoleat	27,26	2,39
73.	Etil oleat	27,36	10,73
74.	Etil stearat	27,57	0,38

Literatura

- Mišić, P. (2000): Malina. Poljoprivredna Biblioteka. Izdavačka kuća Draganić, Beograd.
- Robertson, G.W., Griffiths, D.W., Woodford, J.A.T., Birch, A.N.E. (1995): Changes in the chemical composition of volatiles released by the flowers and fruits of the red raspberry (*Rubus idaeus*) cultivar Glen Prosen. *Phytochemistry*, 38 (5): 1175-1179.
- Tapani, P. (1976): Identification of volatile compounds in hybrids between raspberry (*Rubus idaeus* L.) and arctic bramble (*Rubus arcticus*, L.). *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 162 (3): 263-272.

Primljeno: 24. 11. 2003.
Prihvaćeno: 26. 02. 2004.

EVALUATION OF AROMATIC INGREDIENTS IN RASPBERRY BRANDY

Ninoslav Nikićević¹, Vele Tešević², Anka Jovanović³, Ivan Vučković⁴

¹*The Faculty of Agriculture, Zemun - Belgrade*

²*The Faculty of Chemistry, Belgrade*

³*City Public-Health Institute, Belgrade*

⁴*The Centre for Chemistry IHTM, Belgrade*

Summary

Raspberry brandy was obtained via classical distillation upon the fermentation of fresh berries of cv Willamette. The content of ethyl alcohol in the sample of the brandy was decreased to 42%vol. Aromatic ingredients were extracted by classical watery extraction with pentane, and then assessed by GC/MS method. The study revealed the presence of 74 ingredients. In terms of chemical aspects, the ingredients were as follows: ethyl esters (25), terpenes (21), organic acids (9), aldehydes (8), alcohols (3), acetals (3), carbon-hydrogens (2) and aromatic alcohols (2). The following ingredients should be singled out as major in terms of raspberry aroma: α and β ionon, α -ionol, dihydro- β -ionon, dihydro- β -ionol, α -ionon acetate which present the trait of the stated brandy.

Author's address:
Prof. dr Ninoslav Nikićević
Poljoprivredni fakultet
Nemanjina 6
11080 Beograd-Zemun
Srbija i Crna Gora