

Utjecaj uvjeta vrenja na kakvoću rakije od šljive cv Elena (*Prunus domestica* L.)

Effect of fermentation condition on the quality of plum brandy made
from cv Elena (*Prunus domestica* L.)

Pavica Tupajić, Zlatko Čmelik, Marko Boljat, Jasmina Družić

SAŽETAK

Provedena su usporedna istraživanja kemijskog sastava i senzornih svojstva šljivovica proizvedenih klasičnim postupkom destilacije od masulja šljive kultivara Elena prevrelog uz epifitnu mikrofloru i uz dodatak selekcioniranog kvasca. Analizirane su koncentracije alkohola, metanola, viših alkohola, ukupnih hlapivih estera, etil-acetata, etil-laktata, acetaldehida i ukupna kiselost destilata i rakija. Među usporednim rakijama utvrđene su značajne ($p < 0,01$) razlike u koncentracijama viših alkohola. Provedenim senzornim ocjenjivanjem višu je ocjenu za ukupnu kakvoću dobila šljivovica proizvedena od masulja prevrelog uz dodani selekcionirani kvasac.

Ključne riječi: šljivovica, metanol, vrenje, viši alkoholi

ABSTRACT

The study on comparison of the chemical composition and sensory properties of plum brandies derived by classical procedure from crushed plum fruits cv Elena (*Prunus domestica*) fermented by indigenous yeasts and by the addition of selected yeasts was carried out. The samples of crude distillates and brandies were analyzed for alcohol, methanol, total acidity, total volatile esters, ethyl acetate, ethyl lactate, acetaldehyde, and higher alcohols content. Significant differences ($P < 0.01$) in the concentration of the higher alcohols between compared spirits were established. According to sensory analyses brandy derived from crushed plum fruits fermented by the addition of selected yeasts was better evaluated.

Key words: plum brandy, methanol, fermentation, higher alcohols

UVOD

Šljivovica je jako alkoholno piće, voćna rakija koja se proizvodi destilacijom prevrela masulja šljive. Kemijski sastav i specifična senzorna svojstva voćnih rakija rezultat su utjecaja više čimbenika: sirovinskog sastava,

načina primarne prerade, uvjeta alkoholnog vrenja, tehnologije destilacije kao i uvjeta dozrijevanja destilata. Premda svaki od navedenih čimbenika utječe na kakvoću rakija, alkoholno vrenje nedvojbeno ima ključnu važnost za aromu ovih pića. Tijekom vrenja kvasci tvore etanol i brojne druge hlapive sastojke koji se destilacijom višestruko koncentriraju i bitno utječu na senzorna svojstva rakija. Važnost vrenja za aromu alkoholnih pića ističu Suomalainen i Lehtonen (1978), Nykänen i Suomalainen (1983) prema kojima glavni dio arome alkoholnih pića nastaje u alkoholnom vrenju pod utjecajem kvasaca. Potpuno je jasno da različiti uvjeti vrenja mogu znatno utjecati na sastav hlapivih sastojaka arome, no konačna koncentracija ovih sastojaka i njihov omjer u jakim alkoholnim pićima u velikoj mjeri ovise o načinu destilacije (Nykänen i Suomalainen, 1983)

U usporedbi s ostalim alkoholnim pićima voćne rakije karakterizira viši udio hlapivih sastojaka (Cole i Noble, 1995). Metanol je redoviti sastojak voćnih rakija. Ovaj alkohol nije proizvod alkoholnog vrenja, nastaje enzimskom razgradnjom pektina, a njegove koncentracije u šljivovici mogu biti visoke (Nykänen, 1986). S obzirom na toksičnost metanola koncentracije ovog alkohola u šljivovici su propisima ograničene (Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima RH, 2004). Kvantitativno najviše zastupljeni hlapivi produkti alkoholnog vrenja su oni iz skupina viših alkohola, hlapivih kiselina, estera i aldehida. Prema literaturnim podacima koncentracije ovih sastojaka u ispitivanim šljivovicama različite provenijencije izrazito variraju (Nykänen i Suomalainen, 1983). Istraživanja Filajdića i Djukovića (1973) ukazuju na viši udio većine navedenih sastojaka u šljivovici u odnosu na ostala destilirana alkoholna pića. Tvorba hlapivih fermentacijskih spojeva je složena i varira zavisno o sastavu medija i fermentacijskim uvjetima, posebice tipu kvasaca, temperaturi vrenja i prisutnosti zraka (Rapp i Versini, 1996). Danas je općenito prihvaćeno da sojevi kvasaca, selekcionirani za alkoholnu fermentaciju mogu uzrokovati primjetne varijacije u sadržaju hlapivih spojeva arome alkoholnih pića. Dodatak selekcioniranih kvasaca potiče uredno i brzo protjecanje alkoholnog vrenja, te uz dobru prevrelost jamči nižu tvorbu sekundarnih nepoželjnih hlapivih sastojaka (Da Porto i Zironi, 1997).

Cilj je ovog rada utvrditi razlike u kemijskom sastavu i senzornim svojstvima šljivovica proizvedenih klasičnim postupkom destilacije od masulja šljive kultivara Elena prevrelog uz epifitnu mikrofloru i masulja prevrelog uz dodatak komercijalnog selekcioniranog kvasca.

MATERIJAL I METODE

Istraživanja su provedena na destilatima i rakiji od šljive (*Prunus domestica*) kultivara Elena iz pokusnog nasada u Jazbini, Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, berbe 2005. godine. Ubrani su plodovi šljiva nakon odstranjivanja koštica usitnjeni i dobiveni je homogenizirani masulj razdijeljen po varijantama pokusa. Pokus je proveden u dvije varijante: (A) vrenje uz epifitnu mikrofloru i (B) vrenje uz dodatak kvasca Uvaferm CM (Lallemand, Francuska) u količini od 30 g/100 kg masulja. Anaerobno alkoholno vrenje šljivina masulja provedeno je za obje varijante u tri ponavljanja, u plastičnim posudama volumena 50 litara skladištenim u prostoriji s prosječnom temperaturom oko 20°C tijekom 3 tjedna. Alkoholno prevreli masulj je odvojeno, po varijantama i ponavljanjima, uz jednako razrjeđenje vodom, destilirano. Primijenjena je dvokratna destilacija pomoću jednostavnog destilacijskog uređaja s kotlom od bakra uz direktno grijanje plinskim plamenom. Nakon odvajanja prvog toka u količini od 0,5 % (računato na količinu prevrelog masulja) sirovi destilati (srednji tok) prikupljeni su do alkoholne jakosti od 10 % vol, nakon čega je prekinuta destilacija. Za obje varijante iz jednog ponavljanja uzimani su uzorci za analizu metanola iz pet destilacijskih frakcija prema padajućoj alkoholnoj jakosti od 50 do 10 % vol. Uzorci sirovih destilata analizirani su za obje varijante u tri ponavljanja.

Sirovi su destilati podvrgnuti drugoj destilaciji. Nakon odvajanja prvog toka u količini od 1% (računato na volumen sirovog destilata) srednji tok destilata prikupljan do granične jakosti od 50% vol alkohola, korišten je za formiranje rakije. Za obje varijante iz jednog ponavljanja uzimani su uzorci za analizu metanola iz tri destilacijske frakcije s padajućom alkoholnom jakosti od 67 do 30% vol. Pri formiranju rakije destilat je razrijeđen demineraliziranom vodom na alkoholnu jakost od 45% vol. Dobivene su rakije čuvane na sobnoj temperaturi do kemijske analize i senzorne ocjene.

ANALITIČKE METODE

Udjel alkohola, ukupna titracijska kiselost i udjel estera u uzorcima sirovih destilata i rakija određeni su metodama po Pravilniku RH (1987). Koncentracije metanola, n-propanola, izobutanola, izoamilnog alkohola (smjesa izomera 3-metil-1-butanola i 2-metil-1-butanola), etil-acetata, etil-laktata i acetaldehida određene su metodom plinske kromatografije (OIV, 1994) na uređaju Hewlett Packard model 5890 Series II GC s plameno ionizacijskim detektorom i split/splitless injektorom. Rezultati plinsko kromatografske analize obrađeni su pomoću integratora Hewlett Packard model HP 3396 Series II. Za

kromatografsko odjeljivanje korištena je kapilarna kolona CP-WAX 57 CB, dimenzija 50m x 0.32 mm x 0.20 µm (Chrompack) s predkolonom 5m x 0.25 mm (Restek Siltek). Primijenjeni su temperaturni uvjeti kromatografiranja prema OIV (1994). Plin nositelj je bio dušik u protoku od 30 ml/min. Injektirano je 0.5 µl uzorka, split 1:50. Kao interni standard korišten je 1-pentanol.

Senzornu analizu rakija provelo je devet iskusnih degustatora. Uzorci rakija ocijenjeni su metodom po OIV-u (1999).

STATISTIČKE METODE

U obradi eksperimentalnih podataka korištena je deskriptivna statistika i analiza varijance. Razlike između srednjih vrijednosti izračunate su LSD testom.

REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati sastava sirovih destilata dobivenih od masulja šljive kultivara Elena prevrelog uz epifitne kvasce i masulja prevrelog uz dodatak selekcioniranog kvasca prikazani su na tablici 1., a usporedni rezultati sastava dobivenih rakija prikazani su na tablici 2.

Rakije su iz obje pokusne varijante, dobivene destilacijom prevrelog masulja šljive Elena, u pogledu prosječnih vrijednosti ispitanih elemenata sastava (tablica 2.) zadovoljavale uvjete kakvoće propisane Pravilnikom o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (Pravilnik RH, 2004). Kako se vidi (tablice 1. i 2.) kemijski sastav rakija usporednih varijanti se razlikovao, utvrđene su signifikantne razlike u koncentracijama nekih od ispitanih sastojaka.

Alkohol

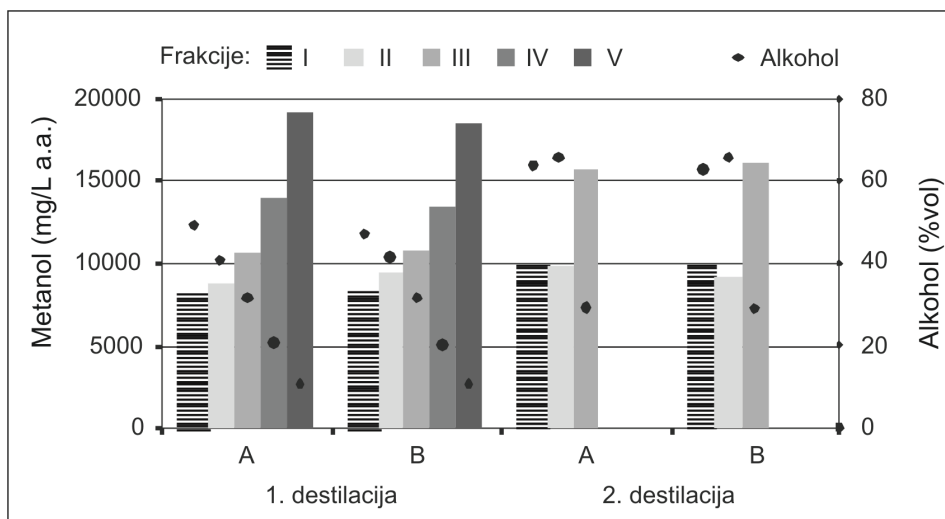
Prosječne alkoholne jakosti sirovih destilata nisu se značajno razlikovale među usporednim varijantama i bile su na razini onih koje se u literaturi navode za proizvodnju šljivovice klasičnim postupcima (Paunović i Daničić, 1967). Šljivovice formirane iz destilata dobivenog drugom destilacijom bile su ujednačene (oko 45 % vol) alkoholne jakosti.

Metanol

Među rakijama usporednih varijanti utvrđene su signifikantne ($p < 0.01$) razlike u koncentracijama metanola (tablica 2.). Premda razlike nisu bile značajne, sirovi destilati dobiveni od masulja prevrelog uz dodani kvasac

također su imali prosječno niže koncentracije metanola u odnosu na destilate od masulja prevrelog uz epifitne kvasce (tablica 1.). Pri razmatranju razlika u koncentracijama metanola u rakijama usporednih varijanti svakako valja imati u vidu njihovu nisku razinu. Razlike u prosječnim koncentracijama metanola iznosile su 467 mg/L a.a. i nisu bitne s obzirom na visoki sadržaj ovog alkohola u rakijama. Koncentracije metanola posebice su bile visoke u nekim frakcijama destilata (Graf. 1). Kako se vidi koncentracije su metanola u frakcijama sirovog destilata s padajućom alkoholnom jakosti rasle u rasponu od 8099 do 19155 mg/L a.a. te u frakcijama iz druge destilacije od 9777 do 16143 mg/L a.a.

Prosječne koncentracije metanola u rakijama iz ovog pokusa nisu se bitno razlikovale od onih u rakijama od šljive Elena, berbe 2003 (Tupajić i sur. 2006) i u skladu su s kretanjima koncentracija ovog alkohola koje za šljivovicu navode Paunović i Daničić (1967), Filajdić i Djuković (1973), Lachenmeier i Musshoff (2004). Ipak valja istaći da je na postignutu, propisima dopuštenu koncentraciju



Graf 1. Koncentracije alkohola (%vol) i metanola (mg/L a.a.) u frakcijama destilata dobivenih u prvoj i drugoj destilaciji od masulja šljive cv. Elena prevrelog uz epifitnu mikrofloru (A) i masulja prevrelog uz dodatak selekcioniranog kvasca (B)

Graph 1. Concentrations of alcohol (% vol) and methanol (mg/L a.a.) of distillate fractions obtained in first and second distillation of crushed plum fruits cv Elena fermented by indigenous yeasts (A) and by the addition of selected yeasts (B)

metanola u ovim rakijama, bitno utjecala razmjerno visoka granica (50 % vol alkohola) odvajanja srednjeg od zadnjeg toka destilata. Na grafu 1. zorno je prikazan rast relativnog udjela metanola u odnosu na alkohol u zadnjim frakcijama destilata.

Hlapiva kiselost, esteri i acetaldehid

Ukupna kiselost destilata kao i rakija Elene bila je općenito niska i nije se značajno razlikovala među usporednim varijantama (tablice 1. i 2.). Iz istih se tablica vidi i razmjerno niska i ujednačena prosječna koncentracija etil-acetata u rakijama usporednih varijanti. Rakije su imale nižu ukupnu kiselost, niže koncentracije etil-acetata i acetaldehida nego sirovi destilati što je rezultat primijenjenog načina frakcioniranja destilata. Opće je poznato da su niska hlapiva kiselost kao i umjereni sadržaj etil-acetata poželjni u alkoholnim pićima, a rezultat su urednog protjecanja anaerobne alkoholne fermentacije. Dobiveni su rezultati niske hlapive kiselosti u pokusnim šljivovicama u skladu s rezultatima koje za različite voćne rakije i šljivovicu navode Nykänen i Suomalainen (1983). Isti autori navode široki raspon koncentracija (25-877 mg/100 ml a.a) etil-acetata u šljivovicama.

Rakije usporednih varijanti nisu se značajno razlikovale u koncentraciji acetaldehida. Količina ovog sastojka bila je u granicama literaturnih pokazatelja za voćne rakije (Nykänen i Suomalainen (1983).

Među sirovim destilatima usporednih varijanti utvrđene su značajne ($p < 0.01$) razlike u količini etil-laktata (tablica 1.). Ovaj ester nije detektiran u rakijama B varijante što je rezultat njegovih niskih koncentracija u sirovim destilatima kao i primijenjenog načina frakcioniranja destilata. Niže prosječne koncentracije ukupnih estera u rakijama B varijante mogu se povezati s izostankom detektabilnih količina etil-laktata u ovim rakijama (tablica 2.). Prema Nykänenu i Suomalainenu (1983) koncentracije etil-laktata u voćnim rakijama iznosile su od 13 do 100 mg/L a.a.

Viši alkoholi

Iz rezultata prikazanih na tablicama 1. i 2. uočljivo je da su sirovi destilati i rakije dobivene od masulja prevrelog uz dodatak kvasca sadržavali znatno više koncentracije viših alkohola u odnosu na destilate usporedne A varijante. S tim u svezi valja napomenuti da je povećana tvorba viših alkohola, prema uputama proizvođača, poznato svojstvo primijenjenog selekcioniranog kvasca. Dobiveni rezultati pokazuju razlike u razini povećanja pojedinih viših alkohola. Povećanje koncentracija izoamilnog alkohola iznosilo je oko 50%, n-propanola

oko 90% dok je povećanje koncentracija izobutanola bilo najviše i iznosilo je oko 140%.

Viši alkoholi imaju važnu ulogu u kakvoći rakija. Važni su za aromu (Jackson R. S., 1994) i punoću tijela destiliranih pića (Guymon, 1972, Silva i sur., 2000). Koncentracije ukupnih viših alkohola u pokusnim rakijama (tablica 2.) više su od onih koje za šljivovice navode Paunović i Daničić (1967) te Filajdić i Djuković (1973). Prosječne su koncentracije ukupnih viših alkohola u pokusnim rakijama (A) varijante bile u granicama onih koje za šljivovice navode Lachenmeier i Musshoff (2004). Široki raspon koncentracija n-propanola (54-2644 mg/100 ml a.a.) u šljivovicama navode Nykänen i Suomalainen (1983).

Tablica 1. Prosječne koncentracije (mg/L a.a.) i razina signifikantnosti hlapivih sastojaka u sirovim destilatima od masulja šljive cv. Elena prevrelog uz epifitnu mikrofloru (Varijanta A) i masulja prevrelog uz dodatak selekcioniranog kvasca (Varijanta B)

Table 1. Mean concentration (mg/L a.a.) and the level of significance of volatile ingredients in crude distillates of crushed plum fruits cv Elena fermented by indigenous yeasts (Variant A) and by the addition of selected yeasts (Variant B)

Sastav Composition	Sirovi destilati / Crude distillates		
	Varijanta (A) Variant (A)	Varijanta (B) Variant (B)	Signifikantnost Significance
Alkohol / Alcohol %vol	27.09	25.50	n. s.
Metanol / Methanol	12417	11745	n. s.
Ukupna kiselost* / Total acidity	358	447	n. s.
Etil-acetat / Ethyl acetate	236	239	n. s.
Etil-laktat / Ethyl lactate	173	106	p<0.01
Acetaldehid / Acetaldehyde	262	298	n. s.
∑ Viših alkohola Higher Alcohols	2583	4729	p<0.01
n-Propanol / n-Propanol	1103	2098	p<0.01
Izobutanol / Isobutanol	258	662	p<0.01
Izoamilni alkohol / Isoamyl alcohol	1225	1968	p<0.01

* izraženo kao octena kiselina; as tartaric acid ** izraženo kao etil-acetat; as ethyl acetate
n. d.: nije detektiran; not detected,
n. s.: nije signifikantno, not significant

Tablica 2. Prosječne koncentracije (mg/L a.a.) i razina signifikantnosti hlapivih sastojaka u rakijama od masulja šljive cv. Elena prevrelog uz epifitnu mikrofloru (Varijanta A) i masulja prevrelog uz dodatak selekcioniranog kvasca (Varijanta B)

Table 2. Mean concentration (mg/L a.a.) and the level of significance of volatile ingredients in brandies of crushed plum fruits cv Elena fermented by indigenous yeasts (Variant A) and by the addition of selected yeasts (Variant B)

Sastav Composition	Rakije / Brandies		
	Varijanta (A) Variant (A)	Varijanta (B) Variant (B)	Signifikantnost Significance
Alkohol / Alcohol %vol	44.96	45.12	n. s
Metanol / Methanol	10034	9567	p<0.01
Ukupna kiselost* / Total acidity	108	96	n.s.
Ukupni esteri**/ Total esters	262	201	n.s.
Etil-acetat / Ethyl acetate	164	167	n.s.
Etil-laktat / Ethyl lactate	63	n.d.	
Acetaldehid / Acetaldehyde	181	162	n.s.
∑ Viših alkohola Higher Alcohols	2906	5200	p<0.01
n-Propanol / n-Propanol	1192	2284	p<0.01
Izobutanol / Isobutanol	297	704	p<0.01
Izoamilni alkohol / Isoamyl alcohol	1147	2190	p<0.01

* izraženo kao octena kiselina; as tartaric acid** izraženo kao etil-acetat; as ethyl acetate

n.d.: nije detektiran; not detected

n.s.: nije signifikantno; not significant

REZULTATI SENZORNOG OCJENJIVANJA

Na temelju rezultata provedenog senzornog ocjenjivanja pokusne su šljivovice kultivara Elena bile dobre kakvoće. Primjenom metode ocjenjivanja do 5 bodova rakija A varijante je za ukupnu kakvoću dobila prosječnu ocjenu 3,9. Višu ocjenu za ukupnu kakvoću (4,15) dobila je šljivovica B varijante proizvedena od masulja kultivara Elena prevrelog uz dodatak selekcioniranog kvasca.

ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da su šljivovice kultivara Elena dobivene destilacijom masulja prevrelog uz epifitnu mikrofloru kao i one od masulja fermentiranog uz dodatak selekcioniranog kvasca Uvaferm CM bile dobre kakvoće. Rakije dobivene destilacijom masulja fermentiranog uz dodatak selekcioniranog kvasca imale su signifikantno više koncentracije ukupnih viših alkohola kao i pojedinačno n-propanola, izobutanola i izoamilnog alkohola u usporedbi s rakijama dobivenim od masulja prevrelog uz epifitnu mikrofloru. Razlike u koncentracijama metanola među usporednim rakijama, iako signifikantne, s obzirom na njihovu razinu mogu se zanemariti. Sve pokusne rakije imale su nisku ukupnu kiselost kao i razmjerno niski udio hlapivih estera, posebice etil-acetata.

LITERATURA

- DA PORTO C., ZIRONI R.(1997): Consideration on certain stages of the production proces of grappa to obtain a quality distillate, *Alcologia*, 9 (3), 181-183
- COLE V.C., NOBLE A.C. (1995): Flavor chemistry and assessment : in *Fermented Beverage Broduction*, ed. A.G.H. Lea and J.R. Piggot, Blackie Academic and Profesional, Glasgow, UK
- FILAJDIĆ M., DJUKOVIĆ J. (1973): Gas-chromatographic Determination of Volatile Constituents In Yugoslav Plum Brandies, *J. Sci. Fd Agric.*, 24, 835-842
- GUYMON J. F. (1972): Higher Alcohols in Beverage Brandy: Feasibility of Control of Levels, *Wines & Vines*, January, 37-40
- GUYMON J. F. (1974): The Sensory Character of Brandy, *Wines & Vines*, January, 28-29
- JACKSON R.S. (1994): *Wine Science: Principles and Applications*, Academic Press, Inc. San Diego, Calif
- LACHENMEIER D.W., MUSSHOF F. (2004): Begleitstoffgehalte alkoholischer Getränke, *Rechtsmedizin*, 14, 454-462
- NYKÄNEN L. (1986): Formation and Occurrence of Flavor Compounds in Wine and Distilled Alcoholic Beverages, *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 37. No. 1

- NYKÄNEN L. AND SUOMALAINEN H. (1983): Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages, ed. by Nykänen L., Kluwer Academic Publishers, Holland
- OIV (1999): Standard for International Viticulture Spirits Competition, Resolution ECO 2/99
- OIV (1994): Recueil des methodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons.
- PRAVILNIK (1987): Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i metodama obavljanja kemijskih i fizikalnih analiza alkoholnih pića, Službeni list SFRJ br. 70
- PAUNOVIĆ R. I DANIČIĆ M. (1967): Vinarstvo i tehnologija jakih alkoholnih pića, Zadruga knjiga, Beograd
- RAAP A., VERSINI G., (1996): Influence of Nitrogen Compounds in Grapes on Aroma Compounds of Wines, *Vitic. Enol. Sci.* 51, 193-203
- SILVA M.L., MACEDO A.C., MALCATA F.X. (2000): Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace, *Food Science and Technology International*
- SUOMALAINEN H., LEHTONEN M. (1978): The Production of Aroma Compounds by Yeast, *J. Inst. Brew.* 85, 149-156
- TUPAJIĆ P., ČMELIK Z., DRUŽIĆ J. (2006): Kakvoća rakija proizvedenih od šljive (*Prunus domestica*) kultivara Elena, Top i Felsina, *Pomologia Croatica*, (4), 263-270.

Adresa autora – Author's address:

Primljeno-received: 10.06.2007.

Pavica Tupajić
Agronomski fakultet,
Svetošimunska 25, 10000 Zagreb,
e-mail: ptupajic@agr.hr