

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ПОЉОПРИВРЕДНИ ФАКУЛТЕТ

Бранко Т. Поповић

**УТИЦАЈ СТЕПЕНА ЗРЕЛОСТИ  
ПЛОДОВА СОРТИ ШЉИВЕ  
НА ХЕМИЈСКИ САСТАВ И СЕНЗОРНЕ  
КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕПЕЧЕНИЦЕ**

докторска дисертација

Београд, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF AGRICULTURE

Branko T. Popović

**IMPACT OF FRUIT RIPENESS DEGREE  
IN PLUM CULTIVARS  
ON CHEMICAL COMPOSITION AND  
SENSORY CHARACTERISTICS OF  
PLUM BRANDY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

МЕНТОР:

---

Др Нинослав Никићевић, редовни професор,  
Пољопривредни факултет Универзитета у Београду

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

---

Др Слободан Јовић, редовни професор,  
Пољопривредни факултет Универзитета у Београду

---

Др Милован Величковић, редовни професор,  
Пољопривредни факултет Универзитета у Београду

---

Др Веле Тешевић, ванредни професор,  
Хемијски факултет Универзитета у Београду

---

Др Олга Митровић, научни сарадник,  
Институт за воћарство, Чачак

Датум одбране: \_\_\_\_\_

*Велика ми је част што сам ову дисертацију урадио под окриљем Института за воћарство у Чачку и Пољопривредног факултета у Земуну.*

*Желим најсрдачније да се захвалим:*

*Ментору проф. др Нинославу Никићевићу за дугогодишњу несебичну подршку, савете, сугестије и стални инспиративни приступ проучавању наше шљивовице;*

*Члану комисије проф. др Слободану Јовићу за корисне савете и подстицајан начин у разматрању производње и квалитета алкохолних пића;*

*Члану комисије проф. др Миловану Величковићу за вишегодишњу подршку и савете од значаја за моје бављење шљивом;*

*Члану комисије проф. др Велу Тешевићу на свесрдној помоћи у аналитичком раду, корисним саветима и несебичној професионалној и пријатељској подршци;*

*Члану комисије др Олги Митровић за корисне савете и помоћ током израде дисертације и за дугогодишњу сарадњу у заједничком бављењу проблематиком прераде шљиве.*

*Захваљујем се проф. др Милану Плазинићу, његовим родитељима Витомиру и Светлани, као и Радивоју Милошевићу-Радули из села Премећа код Чачка за огромну помоћ током бербе и прераде шљива. Захвалност дугујем и др Миласаву Митровићу и његовој породици за обезбеђење шљива за прераду.*

*За дугогодишњу подршку захваљујем се доајенима наше индустрије за производњу јаких алкохолних пића дипл. инж. Верољубу Љуби Урошевићу и дипл. инж. Милољубу Марету Гојковићу.*

*За помоћ коју су ми пружили у току израде дисертације захваљујем се колегама Мирјани Пајић, мр Миодрагу Кандићу, др Немањи Милетићу, др Александру Лепосавићу и др Дарку Јевремовићу.*

*За године бдења и љубави захвалан сам мајци Мирјани и оцу Тихомиру.*

*За љубав која ме покреће хвала Магдалени и нашим синовима Боривоју и Војину.*

*Истраживања приказана у овој дисертацији урађена су уз финансијску подршку Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (пројекти ТР 20013 и 31093).*

# УТИЦАЈ СТЕПЕНА ЗРЕЛОСТИ ПЛОДОВА СОРТИ ШЉИВЕ НА ХЕМИЈСКИ САСТАВ И СЕНЗОРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕПЕЧЕНИЦЕ

## *Резиме*

Испитиван је утицај степена зрелости плодова најзаступљенијих сората шљиве комбинованих својстава у Србији (Пожегаче, Стенлеја, Чачанске родне и Чачанске лепотице) на економичност прераде, хемијски састав и сензорне карактеристике препеченице. Плодови су брани у 4 (сорте Пожегача, Чачанска родна и Чачанска лепотица) и 5 степена зрелости (сорта Стенлеј), почевши од степена зрелости 1 у којем се беру за транспорт на удаљена тржишта ради коришћења у свежем стању, а закључно са степеном зрелости који је уобичајен у традиционалној производњи шљивовице (плодови шљива су достигли пуну зрелост, па чак улазе и у стадијум презрелости). Такође, испитиван је и утицај дозревања плодова шљива убраних у стадијуму зрелости 1, у трајању од 7 дана на температури 20 °С, на карактеристике плодова и добијених ракија. При зрењу на стаблу долази до промене параметара квалитета плодова који су од значаја за њихову употребну вредност, а који утичу и на карактеристике добијених ракија. При дозревању убраних плодова, поједини параметри квалитета (садржаји растворљиве суве материје, шећера и киселина) се битније не мењају, док су код других (чврстина плодова, промене пектинских материја) уочене знатно интензивније промене него при зрењу на стаблу.

Коришћењем плодова убраних у ранијим степенима зрелости добијени су приноси ракије који су мањи и до 45,18%, што производњу ракије од прерано убраних шљива, нарочито у степенима зрелости 1 и 2, чини некономичном. Без обзира на степен зрелости коришћених плодова и начин прераде (дезинтегрисане шљиве са коштицама или испасиране шљиве без коштица), све добијене ракије одговарале су захтевима законске регулативе Србије и ЕУ.

Прерада зрелијих шљива најизразитије је утицала на смањење садржаја 2-метил-1-пропанола и 2/3-метил-1-бутанола, а тиме и на опадање садржаја укупних виших алкохола и укупних испарљивих компонената у ракијама. Од мање

заступљених компонената ракија, зрење плодова је најправилније утицало на промену садржаја фенилетилацетата (опада са зрењем плодова) и садржаја фурфурала (расте са зрењем плодова). При преради шљива са коштицама, коришћењем зрелијих плодова најчешће су добијене ракије са већим садржајем бензалдехида. Није уочена правилност промене садржаја метанола, HCN и осталих испитиваних алкохола, естара, киселина, алдехида и ацетала у произведеним ракијама у зависности од степена зрелости шљива. У ракијама од шљива које су дозривале по берби нађени су већи садржаји метанола, фурфурала, метилацетата, 1,1-етокси, метокси етана и бензалдехида, него у ракијама од шљива које су прерађене одмах по берби. Сензорном анализом 74 шљивовице произведене у оквиру ових истраживања утврђено је да је 5 најбоље оцењених ракија добијено од плодова шљива сората Чачанска родна и Пожегача убраних у ранијим стадијумима зрелости (степени зрелости 1 и 2), што није уобичајено у традиционалној производњи шљивовице.

Кључне речи: шљивовица, препеченица, шљива, степен зрелости, хемијски састав, арома, сензорне карактеристике

Научна област: Биотехничке науке

Ужа научна област: Технологија јаких алкохолних пића

UDK: 634.1:22; 663.551.5; 543.645:92

# **IMPACT OF FRUIT RIPENESS DEGREE IN PLUM CULTIVARS ON CHEMICAL COMPOSITION AND SENSORY CHARACTERISTICS OF PLUM BRANDY**

## *Abstract*

The paper examines the extent of impact made by degree of ripeness of fruits within the combined-features plum cultivars (so-called 'combi' plums) most typically represented in Serbia (Požegača, Stanley, Čačanska rodna and Čačanska leptotica) on the cost-effectiveness of processing, chemical composition and sensory characteristics of 'prepečenica' plum brandy. The picking was performed at 4 different ripeness stages (for fruits of Požegača, Čačanska rodna and Čačanska leptotica) and, alternatively at 5 different ripeness stages (for fruits of Stanley cultivar), starting from ripeness stage 1 at which picking normally includes fruits intended for transport to distant fresh-fruit markets and ending with a stage that corresponds to the level of ripeness preferred in traditional plum brandy production (at which plum fruits have reached their full maturity, sometimes even allowed to become over-ripe). The study also examined effects of the process of ripening of plum fruits picked at stage 1 and left to ripen for 7 days at a temperature of 20 °C, in terms of the impact made by this process on the fruit characteristics and the characteristics of the brandies produced from them. Ripening of fruits on trees causes changes in the parameters of fruit quality which play an important role in their utilisation value and also have an impact on the characteristics of the brandies produced from the fruits. During the ripening of picked fruits, certain quality parameters (contents of dry soluble matter, sugars and acids) do not change significantly, whereas certain other parameters (firmness of fruits, changes in pectin matter) demonstrated highly more intense changes, when compared to fruits ripening on the tree.

The brandy yields produced using fruits picked at early ripening stage were up to 45.18% lower, whereby a brandy production based on overly early picked fruits – especially fruits picked at stages 1 and 2, was practically rendered cost-ineffective. Regardless of the degree of ripeness of the processed fruits and regardless of the processing method (disintegrated mashed plum fruits with stones, or pulped plum fruits

without stones), all of the obtained brandies complied with the requirements of the applicable Serbia and EU legislations.

Processing of more mature plum fruits made the most significant impact on the reduction in the contents of the 2-methyl-1-propanol, 2/3-methyl-1-propanol, which consequently caused a decrease in the contents of total higher alcohols and total volatile substances in brandies. Concerning the less prominent brandy components, the ripening stage of the fruits made the most regular impact on the change in contents of phenylethylacetate (which tends to decline with the increased maturity of fruits) and the contents of furfural (which tends to rise with the increase of fruit maturity). Brandies with higher contents of benzaldehyde were generally obtained by processing plum fruits with stones which were at an advanced maturity stage. No regular patterns of change related to the varying degree of ripeness in plum fruits were observed in the contents of methanol, HCN and other examined alcohols, esters, acids, aldehydes and acetal created in the brandies. Plum brandies made of fruits that were left to ripen after the picking recorded higher contents of methanol, furfural, methyl acetate, 1,1-ethoxy, methoxy ethane and benzaldehyde, compared to the plum brandies made of fruits that were processed immediately after picking. A sensory analysis of the 74 plum brandies produced within the study, revealed that 5 brandies with highest marks were obtained from the fruits of Čačanska rodna and Požegača cultivars, picked at earlier stages of ripeness (ripeness stages 1 and 2), which is not customary in the traditional production of plum brandy.

Key words: plum brandy, prepečenica, plum, degree of ripeness, chemical composition, aroma, sensory characteristics

Scientific area: Biotechnological Sciences

Scientific discipline: Technology of strong alcoholic drinks

UDK: 634.1:22; 663.551.5; 543.645:92



## САДРЖАЈ

<b>1.</b>	<b>УВОД</b> .....	1
<b>2.</b>	<b>ЦИЉ И ЗНАЧАЈ ИСТРАЖИВАЊА</b> .....	5
<b>3.</b>	<b>ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ</b> .....	6
<b>3.1.</b>	<b>Технолошка зрелост</b> .....	6
3.1.1.	Зрелост шљива намењених за производњу шљивовице.....	9
<b>3.2.</b>	<b>Органолептичке промене у току развоја и зрења плодова</b> .....	16
3.2.1.	Боја.....	16
3.2.2.	Мирис и укус.....	21
<b>3.3.</b>	<b>Биофизичке промене у току развоја и зрења плодова</b> .....	29
3.3.1.	Чврстина.....	29
3.3.2.	Маса плода.....	39
3.3.3.	Растворљива сува материја.....	44
<b>3.4.</b>	<b>Биохемијске промене у току развоја и зрења плодова</b> .....	53
3.4.1.	Шећери.....	54
3.4.2.	Киселине и вредност рН.....	64
3.4.3.	Однос шећер/киселине.....	73
3.4.4.	Производ шећер × маса плода или однос шећер/маса плода.....	74
3.4.5.	Пектинске материје и други полисахариди.....	76
3.4.5.1.	Промене пектинских материја.....	86
3.4.5.1.1.	Деполимеризација уронида.....	89
3.4.5.1.2.	Губитак галактана и арабинана.....	91
3.4.5.1.3.	Деестерификација метанола из пектина.....	94
3.4.5.1.4.	Солубилизација пектина.....	97
3.4.6.	Азотне материје.....	102
3.4.7.	Цијаногени гликозиди.....	106
3.4.8.	Ароматичне материје.....	113
3.4.8.1.	Сб испарљива једињења.....	125
3.4.8.2.	Алдехиди и алкохоли.....	142
3.4.8.3.	Бензалдехид.....	146
3.4.8.4.	Терпенска једињења.....	148
3.4.8.5.	Ароматичне материје које настају из каротеноида.....	155
<b>3.5.</b>	<b>Микробиолошке промене у току складиштења и дозревања плодова</b> .....	162
<b>3.6.</b>	<b>Испарљиви састојци шљивовице</b> .....	163
3.6.1.	Ароматичне материје.....	163
3.6.1.1.	Врста и сорта воћа као извор ароматичних компонената.....	164
3.6.1.2.	Берба и примарна прерада воћа као извор ароматичних компонената.....	165
3.6.1.3.	Алкохолно врење и чекање до дестилације као извор ароматичних компонената.....	167
3.6.1.4.	Дестилација као извор ароматичних компонената.....	173
3.6.1.5.	Сазревање дестилата као извор ароматичних компонената.....	174
<b>3.7.</b>	<b>Промене квалитета алкохолних пића условљене степеном зрелости сировине</b> .....	176
3.7.1.	Динамика епифитне микрофлоре.....	176

3. 7. 2.	Динамика алкохолне ферментације.....	178
3. 7. 3.	Принос алкохола.....	180
3. 7. 4.	Метанол.....	181
3. 7. 5.	Ароматичне материје пореклом из сировине.....	182
3. 7. 6.	Ароматичне материје које настају у току прераде.....	184
3. 7. 6. 1.	Виши алкохоли.....	185
3. 7. 6. 2.	Испарљиве киселине.....	186
3. 7. 6. 3.	Естри.....	188
3. 7. 6. 4.	Карбонилна једињења (алдехиди и ацетали).....	190
3. 7. 6. 5.	Фурфурал.....	191
3. 7. 6. 6.	Бензалдехид и HCN.....	191
3. 7. 6. 7.	Сензорне карактеристике.....	191
<b>4.</b>	<b>МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ.....</b>	<b>197</b>
<b>4. 1.</b>	<b>Локалитети и начини гајења шљиве.....</b>	<b>197</b>
<b>4. 2.</b>	<b>Метеоролошки услови.....</b>	<b>198</b>
<b>4. 3.</b>	<b>Степен зрелости и берба плодова за прераду.....</b>	<b>199</b>
<b>4. 4.</b>	<b>Берба плодова за анализу.....</b>	<b>200</b>
<b>4. 5.</b>	<b>Чување и дозревање плодова шљива.....</b>	<b>201</b>
<b>4. 6.</b>	<b>Анализа плодова шљива.....</b>	<b>201</b>
4. 6. 1.	Механичка анализа појединачних плодова.....	202
4. 6. 2.	Одређивање чврстине појединачних плодова.....	202
4. 6. 3.	Одређивање садржаја растворљиве суве материје појединачних плодова.....	203
4. 6. 4.	Физичко-хемијска анализа плодова.....	203
4. 6. 5.	Одређивање садржаја антоцијана, укупних фенола и антиоксидативног капацитета плодова сорте Стенлеј.....	204
4. 6. 6.	Анализа ароматичних материја плодова шљиве.....	204
<b>4. 7.</b>	<b>Одређивање потенцијалног приноса шљивовице и потенцијалног садржаја метанола у ракији.....</b>	<b>206</b>
<b>4. 8.</b>	<b>Производња шљивовица препеченица.....</b>	<b>207</b>
4. 8. 1.	Примарна прерада шљива.....	208
4. 8. 2.	Алкохолна ферментација.....	209
4. 8. 3.	Дестилација.....	210
<b>4. 9.</b>	<b>Анализа шљивовица.....</b>	<b>211</b>
4. 9. 1.	Хемијска анализа шљивовица.....	211
4. 9. 2.	Гаснохроматографска анализа најзаступљенијих испарљивих компонената у ракијама.....	212
4. 9. 3.	Идентификација и одређивање компонената ароме ракије.....	213
4. 9. 4.	Сензорно оцењивање квалитета ракија.....	214
<b>4. 10.</b>	<b>Статистичка анализа.....</b>	<b>215</b>
<b>5.</b>	<b>РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ДИСКУСИЈА.....</b>	<b>218</b>
<b>5. 1.</b>	<b>Утицај степена зрелости шљива на карактеристике плодова..</b>	<b>218</b>
5. 1. 1.	Моменат бербе шљива.....	218
5. 1. 2.	Анализа појединачних плодова шљива.....	232
5. 1. 2. 1.	Чврстина појединачних плодова.....	233
5. 1. 2. 2.	Механичка анализа појединачних плодова.....	235
5. 1. 2. 3.	Садржај растворљиве суве материје појединачних плодова.....	240
5. 1. 3.	Физичко-хемијска анализа плодова шљива.....	245

5. 1. 3. 1.	Садржај растворљиве суве материје.....	247
5. 1. 3. 2.	Садржај укупних шећера, инвертних шећера и сахарозе.....	249
5. 1. 3. 3.	Садржај укупних киселина и вредност рН.....	252
5. 1. 3. 4.	Однос шећер/киселине.....	253
5. 1. 3. 5.	Садржај пектинских материја у плодовима шљива.....	255
5. 1. 3. 6.	Садржаји антоцијана, укупних фенола и антиоксидативни капацитет плодова сорте Стенлеј.....	263
5. 1. 4.	Ароматичне материје плодова шљива.....	266
5. 1. 5.	Потенцијални принос шљивовице.....	286
5. 1. 6.	Потенцијални садржај метанола у шљивовици.....	289
<b>5. 2.</b>	<b>Утицај степена зрелости шљива на карактеристике шљивовица произведених од плодова шљива са коштицама..</b>	<b>292</b>
5. 2. 1.	Динамика алкохолног врења.....	292
5. 2. 2.	Приноси шљивовица.....	294
5. 2. 3.	Хемијска анализа шљивовица.....	297
5. 2. 3. 1.	Етанол.....	297
5. 2. 3. 2.	Метанол.....	298
5. 2. 3. 3.	Бензалдехид.....	303
5. 2. 3. 4.	Цијановодонична киселина (HCN).....	304
5. 2. 3. 5.	Виши алкохоли.....	306
5. 2. 3. 6.	Укупне киселине.....	307
5. 2. 3. 7.	Естри.....	308
5. 2. 3. 8.	Укупни алдехиди.....	309
5. 2. 3. 9.	Фурфурал.....	310
5. 2. 3. 10.	Укупне испарљиве компоненте.....	311
5. 2. 3. 11.	Укупни екстракт.....	312
5. 2. 4.	Гаснохроматографска анализа шљивовица.....	313
5. 2. 4. 1.	Метанол.....	314
5. 2. 4. 2.	Виши алкохоли.....	315
5. 2. 4. 3.	Етилацетат.....	326
5. 2. 4. 4.	Ацеталдехид.....	329
5. 2. 4. 5.	Укупне испарљиве компоненте.....	330
5. 2. 5.	Ароматичне материје шљивовица.....	332
5. 2. 5. 1.	Алкохоли.....	334
5. 2. 5. 2.	Естри.....	348
5. 2. 5. 3.	Киселине.....	363
5. 2. 5. 4.	Алдехиди и ацетали.....	372
5. 2. 6.	Сензорна анализа шљивовица.....	385
<b>5. 3.</b>	<b>Утицај степена зрелости шљива на карактеристике шљивовица произведених од испасираних шљива без коштица.....</b>	<b>392</b>
5. 3. 1.	Динамика алкохолног врења.....	392
5. 3. 2.	Приноси шљивовица.....	394
5. 3. 3.	Хемијска анализа шљивовица.....	397
5. 3. 3. 1.	Етанол.....	397
5. 3. 3. 2.	Метанол.....	397
5. 3. 3. 3.	Бензалдехид.....	401

5. 3. 3. 4.	Цијановодонична киселина (HCN).....	402
5. 3. 3. 5.	Виши алкохоли.....	402
5. 3. 3. 6.	Укупне киселине.....	404
5. 3. 3. 7.	Естри.....	405
5. 3. 3. 8.	Укупни алдехиди.....	406
5. 3. 3. 9.	Фурфурал.....	407
5. 3. 3. 10.	Укупне испарљиве компоненте.....	408
5. 3. 3. 11.	Укупни екстракт.....	408
5. 3. 4.	Гаснохроматографска анализа шљивовица.....	410
5. 3. 4. 1.	Метанол.....	411
5. 3. 4. 2.	Виши алкохоли.....	412
5. 3. 4. 3.	Етилацетат.....	420
5. 3. 4. 4.	Ацеталдехид.....	423
5. 3. 4. 5.	Укупне испарљиве компоненте.....	424
5. 3. 5.	Ароматичне материје шљивовица.....	426
5. 3. 5. 1.	Алкохоли.....	426
5. 3. 5. 2.	Естри.....	437
5. 3. 5. 3.	Киселине.....	448
5. 3. 5. 4.	Алдехиди и ацетали.....	456
5. 3. 6.	Сензорна анализа шљивовица.....	466
<b>5. 4.</b>	<b>Утицај дозревања по берби на карактеристике плодова шљива.....</b>	<b>474</b>
5. 4. 1.	Моменат бербе шљива.....	474
5. 4. 2.	Анализа појединачних плодова шљива.....	479
5. 4. 2. 1.	Чврстина појединачних плодова.....	480
5. 4. 2. 2.	Механичка анализа појединачних плодова.....	481
5. 4. 2. 3.	Садржај растворљиве суве материје појединачних плодова.....	483
5. 4. 3.	Физичко-хемијска анализа плодова шљива.....	485
5. 4. 3. 1.	Садржај растворљиве суве материје.....	486
5. 4. 3. 2.	Садржај укупних шећера, инвертних шећера и сахарозе.....	486
5. 4. 3. 3.	Садржај укупних киселина и вредност рН.....	487
5. 4. 3. 4.	Однос шећер/киселине.....	487
5. 4. 3. 5.	Садржај пектинских материја у плодовима шљива.....	488
5. 4. 4.	Ароматичне материје плодова шљива.....	492
5. 4. 5.	Потенцијални принос шљивовице.....	500
5. 4. 6.	Потенцијални садржај метанола у шљивовици.....	501
<b>5. 5.</b>	<b>Утицај дозревања убраних плодова шљива на карактеристике шљивовица.....</b>	<b>502</b>
5. 5. 1.	Динамика алкохолног врења.....	502
5. 5. 2.	Приноси шљивовица.....	503
5. 5. 3.	Хемијска анализа шљивовица.....	505
5. 5. 3. 1.	Етанол.....	505
5. 5. 3. 2.	Метанол.....	505
5. 5. 3. 3.	Бензалдехид.....	507
5. 5. 3. 4.	Цијановодонична киселина (HCN).....	508
5. 5. 3. 5.	Виши алкохоли.....	509
5. 5. 3. 6.	Укупне киселине.....	509
5. 5. 3. 7.	Естри.....	510

5. 5. 3. 8.	Укупни алдехиди.....	510
5. 5. 3. 9.	Фурфурал.....	510
5. 5. 3. 10.	Укупне испарљиве компоненте.....	511
5. 5. 3. 11.	Укупни екстракт.....	511
5. 5. 4.	Гаснохроматографска анализа шљивовица.....	512
5. 5. 4. 1.	Метанол.....	513
5. 5. 4. 2.	Виши алкохоли.....	514
5. 5. 4. 3.	Етилацетат.....	518
5. 5. 4. 4.	Ацеталдехид.....	519
5. 5. 4. 5.	Укупне испарљиве компоненте.....	519
5. 5. 5.	Ароматичне материје шљивовица.....	520
5. 5. 5. 1.	Алкохоли.....	520
5. 5. 5. 2.	Естри.....	527
5. 5. 5. 3.	Киселине.....	534
5. 5. 5. 4.	Алдехиди и ацетали.....	539
5. 5. 6.	Сензорна анализа шљивовица.....	545
<b>6.</b>	<b>ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>550</b>
<b>7.</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>565</b>
	<b>ПРИЛОЗИ</b>	



## 1. УВОД

Србија се сврстава у водеће светске произвођаче шљиве. Са производњом од 426.846 тона шљиве, заузимала је четврто место у 2010. години, одмах иза Кине, Румуније и САД. У 2011. години, са производњом од 581.874 тона, заузимала је друго место у свету (*FAOSTAT, 2012*).

Шљива је на водећем месту у воћарству Србије и по броју стабала и по годишњој производњи. Према подацима званичне статистике за прву деценију XXI века, у Србији се, са око 40 милиона родних стабала, годишње убере између 197.486 (2002. година) и 680.566 тона (2007. година). Приноси знатно варирају у зависности од климатских услова у току године, али је годишњи род шљиве најчешће већи од 500.000 тона (*Статистички годишњак Републике Србије, 2012*).

Шљиварство Србије карактеришу, између осталог, и сталне промене у сортименту.

Половином XX века сорта Пожегача била је заступљена у нашем шљиварству са око 50%. Осталих 50% чиниле су ракијске сорте.

У последњих педесет година дошло је до значајних промена у сортименту шљива у Србији, првенствено услед ширења вируса шарке шљиве, на који је изузетно осетљива сорта Пожегача. Захтеви тржишта за висококвалитетним стоним сортама различитог времена зрења и сортама погодним за сушење и друге видове прераде утицали су, такође, на промене у сортименту шљива. У производњу су уведене висококвалитетне и високопродуктивне сорте, толерантне, у већој или мањој мери, према вирусу шарке. То су америчка сорта Стенлеј и неке од сората створених у Институту за воћарство у Чачку – Чачанска рана, Чачанска лепотица, Чачанска најбоља, Чачанска родна, Ваљевка и Милдора (*Гавриловић и Пауновић, 1969; Пауновић и сар., 1972; Огашановић, 1990; Станчевић, 1994; Мишић, 1996; Огашановић и сар., 2000; Мишић и Ранковић, 2002; Огашановић и сар., 2005; Николић и сар., 2012*).

Мада не постоје званични подаци, груба је процена да су данас у сортименту шљива у Србији са око 30% заступљене ракијске сорте, Пожегача са 25%, Стенлеј са 20%, Чачанска родна са 10%, Чачанска лепотица са 10%, а остале сорте са око 5%.

Употребна вредност ракијских сората шљиве ограничена је, првенствено услед немогућности одвајања коштице од мезокарпа, на производњу ракије (Пауновић и Даничић, 1967).

Због сигурније реализације плодова у Србији се, слично као и у другим европским земљама, препоручује гајење сората шљиве комбинованих својстава (Ненадовић-Мратинић и сар., 2007; Воћаџенко et al., 2010).

Пожегача, Стенлеј, Чачанска родна и Чачанска лепотица спадају у сорте комбинованих својстава и одликују се широком употребном вредношћу плодова. Користе се као стоно воће, за смрзавање и за производњу компота, слатка, џема, пекмеза, сушене шљиве и ракије.

Наведене сорте комбинованих својстава нису подједнако погодне за све видове коришћења. Никићевић и Тешевић (2010) указују на пресудан значај сорте шљиве за квалитет ракије, наглашавајући да Пожегача даје ракију врхунског квалитета, да се од Стенлеја добија ракија слабијег квалитета, да се прерадом Чачанске родне добија квалитетна ракија, а прерадом Чачанске лепотице висококвалитетна ракија.

У зависности од начина коришћења сората шљиве комбинованих својстава, берба се обавља у различитим моментима, у којима се плодови одликују различитим степенима зрелости. За потрошњу у свежем стању, моменат бербе шљива се одређује у зависности од удаљености тржишта и укуса потрошача (Childers, 1949; Булатовић, 1989; Мишић, 1996). Шљиве за прераду се беру када достигну одговарајући степен зрелости, у којем плодови имају технолошке карактеристике неопходне за економичну прераду и добијање висококвалитетних производа (Никетић-Алексић, 1988). Pieper et al. (1977) и Tanner u Brunner (1998) сматрају да је за производњу воћних ракија врхунског квалитета, па и шљивовице, неопходно да се користе плодови који се одликују високим садржајем шећера (како би прерада била што економичнија), потпуно развијеном, типичном аромом за врсту и сорту, док су од мањег значаја карактеристике које су битни критеријуми квалитета за стоно воће (боја, облик, величина и сл.).

У Србији су прва испитивања оптималног момента бербе, односно степена зрелости плодова шљива била спроведена ради одређивања оптималних карактеристика плодова сорте Пожегача (тада једине сорте комбинованих



својстава у нашем сортименту) намењених за чување у хладњачама и коришћење у свежем стању (*Пауновић и Грковић, 1956*) и за сушење (*Мајсторовић, 1963*). *Пантелић (1965)* је изучавао промене у саставу плода Пожегаче у веома широком временском интервалу, почевши од стадијума у којем су они зелени, ситни и тврди, па све до пуне зрелости када почиње смежуравање покожице око петелјке. Нажалост, ни до данас нису спроведена слична истраживања за остале сорте комбинованих својстава (Стенлеј, Чачанска родна и Чачанска лепотица), које су, поред сорте Пожегача, данас широко заступљене у шљиварству Србије.

С обзиром да се шљива у већини шљиварских земаља Европе и света користи, углавном, за потрошњу у свежем стању, истраживања су усмерена, углавном, на одређивање степена зрелости плодова сората европске шљиве (*Prunus domestica* L.) за ту намену. Нарочито се посвећује пажња степену зрелости као фактору који утиче на успешност чувања у хладњачама, на добијање плодова оптималних сензорних карактеристика (*Valero et al., 2003; Höhn et al., 2004, 2005; Plich, 2006; Kovacs u Kallay, 2007a, 2007b; Vangdal et al., 2007; Drkenda, 2008; Guerra u Casquero, 2008, 2009; Casquero u Guerra, 2009*) и на добијање плодова са оптималним садржајем биоактивних компонената од значаја за нутритивну и здравствену вредност плодова шљива (*Usenik et al., 2008; Kristl et al., 2011*). Слична истраживања (*Diaz-Mula et al., 2008*) се спроводе и са сортама јапанске шљиве (*Prunus salicina* Lindl.). Ретка су, међутим, истраживања која имају за циљ одређивања оптималног степена зрелости шљива намењених за прераду, као што је то случај у производњи кандираних шљива (*Nunes et al., 2009a; 2009b*).

За разлику од других шљиварских земаља, у Србији се највећи део годишњег рода шљива искористи за производњу нашег националног јаког алкохолног пића – ракије шљивовице. Од половине XX века, када је око 60% годишњег рода шљива прерађивано у ракију, тај удео се стално повећавао и данас износи преко 80% (*Поповић, 2007*), а у појединим шљиварским подручјима Србије и преко 90% (*Petrović et al., 2007*). Имајући ово у виду, произилази да се за производњу шљивовице у Србији, поред ракијских сората, користе и највеће количине плодова сората шљива комбинованих својстава (Пожегача, Стенлеј, Чачанска родна, Чачанска лепотица и др.).

У току сазревања плодова шљива долази до сложених биохемијских трансформација и промена садржаја и заступљености појединих шећера, органских киселина, минералних, азотних, пектинских, фенолних и ароматичних материја. Степен зрелости утиче на хемијски састав плодова шљиве, а тиме и на принос шљивовице, њен хемијски састав, а нарочито на садржај појединих састојака од значаја за здравствену вредност и арому ракије.

У производњи воћних ракија и ракија од грозђа, принос у највећој мери зависи од коришћења плодова који су у пуној зрелости; плодови треба да имају што већи садржај ферментабилних шећера, а код коштичавог воћа и што мањи удео коштице (*Tanner и Brunner, 1998; Bohačenko et al., 2007; Поповић и сар., 2008*). И одређивање оптималног степена зрелости шљива за производњу шљивовице, традиционално се разматра са становишта најекономичније производње, односно добијања највећих приноса ракије. *Мајсторовић (1958)* је, у једном од пионирских радова, на основу хемијске и механичке анализе плодова шљива сората Пожегача и Црвена ранка утврдио најпогоднији моменат бербе ових сората за прераду у ракију. Он одговара моменту у којем се постиже највећи количински принос шећера по стаблу, а то је моменат када су плодови умекшани, тешки, сладуњави и миришљави и налазе се пред самим почетком смежуравања, а код Пожегаче и када мезокарп почиње да тамни око коштице. Ово потврђују и *Пауновић и Даничић (1967)*, који наглашавају да у овој фази веза између петељке и плода ослаби, па је тако олакшано брање. Ови аутори наглашавају да не треба чекати да плодови презру, јер је у том случају и врење спорије. Насупрот томе, *Pieper et al. (1977)* чак препоручују да шљиве намењене за производњу ракије буду презреле (почињу да се смежуравају око петељке или се смежурава цео плод).

Услед оваквог приступа, којим се потенцирају искључиво оне карактеристике сировине које су од значаја за економичну прераду, може се рећи да готово и нема радова који се односе на испитивање утицаја степена зрелости сировине (воћа и грозђа) на квалитет јаких алкохолних пића.

## 2. ЦИЉ И ЗНАЧАЈ ИСТРАЖИВАЊА

С обзиром да у литератури не постоје истраживања која се баве утицајем степена зрелости плодова шљива на квалитет шљивовице, циљ ове дисертације је био да утврди:

1. Утицај степена зрелости плодова сорти шљива комбинованих својстава на садржај компонената плодова који су од значаја за производњу шљивовице;
2. Утицај степена зрелости шљива на квалитет шљивовица произведених применом класичног технолошког поступка (прерада шљива са коштицама, примена спонтаног алкохолног врења и двострука дестилација);
3. Утицај степена зрелости шљива на квалитет шљивовица произведених применом модификованог технолошког поступка производње, који је све раширенији у нашим савременим подрумима, а који обухвата и пасирање плодова шљива уз одвајање коштица и коришћење различитих изазивача алкохолног врења (епифитне микрофлоре или додатих чистих култура селекционисаних квасаца);
4. Утицај дозревања шљива, обраних у стадијуму зрелости који је уобичајен за транспорт на удаљена тржишта и коришћење у свежем стању, на састав плода и квалитет шљивовица добијених њиховом прерадом.

Дакле, треба утврдити да ли прерада шљива које су обране у различитим степенима зрелости значајно утиче на економичност производње и на квалитет (хемијски састав, сензорне карактеристике и здравствену вредност) шљивовица. Посебно је важно установити да ли се прерадом шљива, обраних пре степена зрелости који се традиционално сматра оптималним за производњу ракије, могу добити шљивовице које се, без обзира на смањење приноса условљених прерадом плодова који нису у пуној зрелости, одликују високим квалитетом у погледу сензорних карактеристика, а истовремено задовољавају законске норме квалитета.

С обзиром да се у Србији највећи удео рода сората шљиве комбинованих својстава употреби за производњу шљивовице, значај ове дисертације огледа се у дефинисању степена зрелости у којем треба брати плодове појединих сората ради добијања шљивовица врхунског квалитета.

### 3. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

#### 3. 1. Технолошка зрелост

У погледу зрелости воћа разликују се: физиолошка (ботаничка), конзумна и технолошка зрелост (*Вереш, 1991; Златковић, 2003*). *Щербец (1983)* разликује и бербену зрелост, а то је стадијум зрелости у којем се плодови беру и који се, у зависности од начина коришћења, може поклопити са конзумном или технолошком зрелошћу. *Aubert u Chanforan (2007)* наводе да бербена зрелост не значи и да су плодови достигли зрелост за непосредну употребу, већ пре да су достигли одговарајући стадијум развоја који омогућава да после бербе и складиштења њихов квалитет достигне ниво који ће бити бар минимално прихватљив за крајње кориснике. *Huyskens-Keil u Schreiner (2004)* дефинишу и комерцијалну зрелост као „стадијум у развоју у којем део биљке има потребне предуслове за задовољавање корисника у погледу одређене намене“. Комерцијална зрелост се јавља у различитим фазама физиолошког развоја код плодова различитих врста биљака. Нпр. грашак је у комерцијалној зрелости у раном стадијуму физиолошког развоја, док је парадајз комерцијално зрео у позном стадијуму физиолошког развоја.

**Физиолошка (ботаничка) зрелост** – одликује се тиме што је семе у стању да клија, односно способно је за репродукцију. У овој фази, према *Златковићу (2003)* плод је тако прилагођен да својим органолептичким особинама привлачи пажњу животиња. Према *Мишићу (1996)* плодови шљива у физиолошкој зрелости достижу максималну крупноћу, pokožица добија карактеристичну боју, почиње да се образује слој за одвајање између петељке плода и родне гранчице, престаје притицање хранљивих супстанци у плодове, а семенке после стратификовања могу да клијају.

Са становишта човека као потрошача, степен зрелости се дефинише зависно од употребне вредности. Уколико је воће директно намењено за исхрану, говоримо о конзумној зрелости, а ако желимо да га прерађујемо у неки од производа, онда се дефинише технолошка зрелост.

**Конзумна зрелост** – настаје када плод садржи максимум пожељних органолептичких својстава и као такав је најпогоднији за непосредну потрошњу у свежем стању. Према *Златковићу (2003)* код плодова који немају климактеријум, конзумна зрелост се обично поклапа са физиолошком зрелошћу. Нпр. грожђе, јагода, малина не могу да сазру ако се одвоје од биљке. На њихово дозревање етилен не утиче чак ни када се вештачки додаје. Плодови биљака које синтетишу етилен се беру пре биолошке зрелости јер касније могу контролисано да дозревају у складишту. Воће богато антоцијанима се у принципу бере биолошки зрело, јер без фотосинтезе (при чувању у мраку) не постоји могућност њихове синтезе.

**Технолошка зрелост** – воће се углавном одликује карактеристичним особинама за врсту и сорту у погледу хемијског састава, укуса, мириса и боје, а ***конзистенција најбоље одговара*** за дотичну врсту конзервисаног производа. Према *Златковићу (2003)* стање технолошке зрелости је одређено врстом воћа, али и врстом производа који се добија. Нпр. јагоде за јело и прераду се беру у стању биолошке зрелости. Бресква и крушка за компот не смеју да буду зреле већ довољно чврсте како би поднеле касније третмане. Уколико су ове врсте намењене за прераду у сок потребно је да буду потпуно зреле, јер сазревањем добијају карактеристичну арому и боју, а природна хидролиза протопектина омогућава лакше превођење у кашу. Према *Никетић-Алексић (1988)* технолошки стадијум зрелости воћа представља ону фазу сазревања која пружа оптималне услове квалитета за конзервисани производ. Са становишта воћарске производње, стадијум технолошке зрелости представља границу квалитета и рентабилности у погледу величине приноса, па се мора водити рачуна да се берба обави на време како би се добио максимално могући принос са задовољавајућим квалитетом. Са становишта прераде, технолошка зрелост се дефинише и на основу економичност прераде. Стога, за одређивање технолошке зрелости морају да се прате одређени показатељи квалитета - ***хемијски састав односно поједина једињења као компоненте тог састава или неки елементи механичког састава (Никетић-Алексић, 1988)***. Основне карактеристике на основу којих се оцењују степен зрелости, квалитет воћа као сировине за прераду, и промене које настају после бербе су: боја, укус, мирис и структура ткива плода. Да би воће имало одговарајући хемијски састав као и физичка својства која обезбеђују постизање

потребних својстава готовог производа, неопходно је да се обави берба у одређеном стадијуму зрелости. Најпогоднији стадијум зрелости назива се **стадијум технолошке зрелости** и *мора се дефинисати за сваку врсту, па и сорту, воћа, а зависи исто тако и од врсте производа за који је сировина намењена*. Нпр. стадијум зрелости једне исте врсте воћа ће бити различит ако је оно намењено за сок или за компот. *Kader (1999)* сматра да поједини параметри квалитета воћа имају релативан значај и зависе од начина употребе (нпр. коришћење у свежем стању или прерада), али и од захтева појединих учесника у трговачком ланцу (произвођача, трговаца и потрошача).

*Huyskens-Keil u Schreiner (2004)* наглашавају да различите циљне групе (оплемењивачи, произвођачи-воћари, велепродаја, малопродаја, потрошачи и прехрамбена индустрија) постављају различите захтеве у погледу спољашњих и унутрашњих карактеристика воћа, и њихови захтеви у погледу квалитета воћа су често контрадикторни. Реч „квалитет“ се користи на различите начине и њом се, код плодова воћа, могу да изразе: трговачки квалитет, употребна вредност, сензорни квалитет, нутритивни квалитет, еколошки квалитет, спољашњи и унутрашњи квалитет, транспортни квалитет. Већина ових термина се користе на различите начине да би се дефинисао и описао квалитет воћа, и они често имају потпуно другачије значење за различите групе корисника.

*Crisosto (1994)* наводи да минимални индекс зрелости дефинише индустрија на основу расположивих научних информација и својих потреба. Многе карактеристике воћа су коришћене у покушајима да се обезбеди адекватна оцена зрелости.

*Щербец (1983)* сматра да је прецизно одређивање оптималног момента бербе од великог значаја за коштичаво воће, а нарочито шљиве намењене за разне видове коришћења. Аутор наглашава да се веома често догађа да се берба плодова шљиве обави прерано, без обзира на начин употребе.

Степен зрелости у којем се шљиве беру зависи од начина њихове употребе (*Childers, 1949*). Ово је нарочито изражено код сората шљиве комбинованих својстава. *Милетић и сар. (2010)* наглашавају да код сората шљива комбинованих особина, различита намена плодова намеће потребу одређивања оптималног момента бербе. *Nunes et al. (2009A)* указују да је за сваку сорту шљиве потребно

дефинисати параметре којима се одређује зрелост, а затим их прилагодити у зависности од коначне намене плодова.

Према Булатовићу (1989), одређивање момента бербе шљива зависи од намене плодова и времена које је неопходно да плодови проведу у транспорту. Плодови намењени за одређене видове прераде остављају се дужи на стаблу да што боље сазру. Плодови намењени потрошњи у свежем стању треба да су чврсти, једри и довољно зрели. Ако се плодови транспортују на удаљена тржишта треба их брати нешто пре пуне зрелости, док су чврсти, ради избегавања оштећења и повреда. *Infante et al. (2011A)*, говорећи о начинима коришћења европске шљиве (углавном за сушење и за свежу употребу), указују да садржај растворљиве суве материје и чврстина меса плода представљају традиционалне показатеље који се користе за одређивање оптималног момента бербе. При одређивању оптималног степена зрелости за одговарајућу намену треба водити рачуна да плодови шљива на појединачним стаблима не сазревају истовремено (*Мајсторовић, 1969*).

### **3. 1. 1. Зрелост шљива намењених за производњу шљивовице**

*Никићевић и Пауновић (2013)* наглашавају да је за врхунски квалитет воћних ракија потребно да плодови буду у фази потпуне технолошке зрелости, а то је моменат када се у плоду накупи максимална концентрација шећера и сортне ароме и постигне складан однос шећера и ароме са укупним киселинама. *Pieper et al. (1977)* наводе, такође, да општи услови квалитета воћа за прераду у ракију подразумевају: што већи садржај шећера, што израженију и интензивнију сортну арому и потпуно здраве и чисте плодове, без плесњивости. Ова три критеријума су предуслови за добијање висококвалитетних ракија. Аутори наглашавају да мали садржај шећера у плодовима обично значи и низак интензитет ароме, односно од незрелог воћа са мало шећера не могу да се произведу квалитетне ракије, као ни од зрелих плодова који су трули или буђави. Само потпуно зрело воће садржи максимални садржај шећера и ароматичних материја. Аутори,

такође, указују и да у случају кишовитог и хладног лета плодови имају слабију арому, мањи садржај шећера и већи садржај киселина.

Одређивање најпогоднијег момента бербе сваке сорте шљиве један је од најважнијих фактора који утичу на рандман и квалитет ракије (*Мајсторовић, 1958*).

*Мајсторовић (1958)* је утврдио да је најпогоднији моменат бербе шљива Црвене ранке и Пожегаче за прераду у ракију: 1) Када производ маса плодова  $x$  садржај укупног шећера (%) или сахарозе достигне максималну вредност за обе сорте шљиве; 2) Када се берба обави пред сам почетак смежуравања плодова, односно када је највећи количински принос шећера по стаблу; 3) Када је просечна количина растворљиве суве материје 26,4% код Црвене ранке и 23,8% код Пожегаче; 4) Када производ маса плодова  $x$  садржај укупних киселина (%) достигне вредност која одговара максималној вредности производа маса плодова  $x$  садржај укупног шећера (%).

Према *Пауновићу и Даничићу (1967)*, шљиве за прераду у ракију се беру у пуној технолошкој зрелости, тј. када плодови садрже максималне количине шећера, што се одређује хемијском анализом. Пожегача достиже пуну технолошку зрелост када део меса поред коштице почне да тамни. Плодови Црвене ранке, Метлаша и других ракијских сората у пуној технолошкој зрелости су меки и гипки под благим притиском прстију. У овој фази зрелости веза између петељке и плода ослаби, па је тако олакшано брање. Аутори указују да не треба чекати да плодови презру, јер је у том случају врење спорије. Са друге стране, *Tanner и Brunner (1998)* сматрају да бербу плодова шљиве за прераду у ракију треба спровести када плодови почну да се смежуравају око петељке.

*Никићевић (2000)* каже да се шљива бере када је потпуно зрела, тј. кад достигне технолошку зрелост. Плодове треба брати онда када део меса око коштице почне да тамни (ово се односи само на Пожегачу). Ради постизања стања делимичне презрелости, може се сачекати још дан-два, уз напомену да не треба чекати више, јер је код презрелих плодова отежано алкохолно врење и може потрајати веома дуго. Сигуран знак да са брањем треба отпочети јесте моменат, када се плодови шљиве око петељке почну смежуравати. Тада они лако отпуштају сок, а ферментација брзо почиње. *Никићевић и Тешевић (2010)* указују да да је



стадијум благе презрелости идеалан за производњу ракије. Тада се плод лако одваја од петељке, а берба се обавља протресањем стабла. Плодови шљива садрже максималну количину шећера и мириса, и складан однос шећера, мириса и киселина.

Као што се види, у традиционалном разматрању степена зрелости шљива за шљивовицу, пажња се поклања, првенствено, економичности прераде, односно добијању што већих приноса ракије. Такође, у традиционалној производњи шљивовице, нема припреме плодова шљива за алкохолно врење. Стога, плодови морају да буду довољно меки, како би у судовима за алкохолно врење лако отпуштали сок под теретом сопствене масе, и тиме омогућили брз почетак и правилан ток врења.

Према *Никићевићу и Тешевићу (2010)*, при преради недовољно зрелих плодова шљиве добија се мањи рандман, а произведена ракија је лошија услед мање количине ароматичних састојака; опорог је укуса и зељастог или травнатог профила мириса и укуса, што је у вези са садржајем С6 алдехида и алкохола у недовољно зрелим плодовима. У току сазревања шљиве сорте Нансијска мирабела (*Prunus domestica* L. ssp. *insititia* (L.) Poir = *Prunus domestica* L. ssp. *syriaca* Borkh.), која се најчешће користи за прераду у ракију у Немачкој и Француској, долази до значајних промена у садржају и уделу појединих ароматичних материја: С6 алдехида и алкохола, терпенских алкохола, С8-С10 лактона и естара (*Dirninger et al, 1989*). С6 алдехиди и алкохоли су, најчешће, одговорни за тзв. „зеленчивост“ дестилата, али, у зависности од концентрације, могу да допринесу пријатном, свежем, воћном мирису (*Schwab et al., 2008*).

Уколико се у производњи алкохолног пића типа коњака берба грођа појединих сората винове лозе (Коломбар и Султанина бела) обави и до 30 дана пре пуне зрелости, рандман етанола је мањи, али се добијају вина израженог воћног карактера и ноте на зелено, без оксидисаности и без мириса на презрело воће. Дестилацијом таквих вина добијени су вински дестилати бољих сензорних карактеристика (*Quady и Guymon, 1973*). *Leaute (1990)* наводи да водећа сорта за производњу коњака у Француској – Ињи бели (*Ugni blanc*), услед климатских фактора и географске ширине на којој лежи регион око града Коњака, не може да достигне пуну зрелост. Ово се сматра веома важним фактором за добијање коњака

врхунског квалитета, с обзиром да су вина намењена дестилацији свежа, са благо израженом, фином воћно-цветном аромом, која понекад има карактеристичну ноту на лимун.

*Никићевић и Пауновић (2013)* потврђују да се прерадом презрелог грожђа (технолошка зрелост наступа после пуне зрелости) може добити бољи квалитет вина за непосредну потрошњу, али не и вина за дестилацију. Дестилацијом вина од презрелог грожђа добија се низак квалитет вињака, без довољно винске ароме и са нехармоничним укусом. Стога грожђе намењено производњи вина за дестилацију треба брати пре ступања у стање зрелости. Са друге стране, према истим ауторима, постоји дилема да ли је оправдано грожђе брати и пре пуне зрелости, када ће имати оптималан садржај киселина, а код неких сорти и ароме, при чему ће садржај шећера бити нешто нижи. При преради грожђа пре пуне зрелости, услед ниже рН, је чистије алкохолно врење, вино се боље чува до дестилације, а при дестилацији настаје више пожељних естара, а мање алдехида. Ако би се из неких разлога прерађивало незрело грожђе, поред губитака у приносу етанола, добијени дестилат не би имао тражени квалитет. Недостајао би му цењени вински мирис, а појавио би се онај зеленчиво-травнасти због присуства хексанола и хексанала, а на укусу би био груб. Аутори сматрају да је, када се све наведено узме у обзир, најекономичније грожђе брати у потпуној зрелости која се тад подударе са технолошком зрелошћу. Период пуне зрелости грожђа траје 5-7 дана, после кога почињу презревање. *Ribereau-Gayon et al. (2000)* кажу да када грожђе достигне минимални садржај шећера прописан за њега, берба је могућа, али се морају задовољити још неки услови: пробање грожђа треба да покаже да је нестала хербална арома, а да се појавила воћна арома карактеристична за сорту; киселост треба да буде у оптималном опсегу за дату сорту и виноград. Око 40 дана ( $\pm 10\%$ ) треба да прође од половине шарка до пуне зрелости.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наглашавају да, за разлику од шарка који је у потпуности физиолошки и биохемијски дефинисан догађај, зрелост грожђа није неко прецизно дефинисано физиолошко стање. Нарочито када се узме у обзир да се могу разликовати различити степени зрелости. Према *Милосављевићу и Јовићу (1999)*, у виноградарству, шире посматрано, технолошка зрелост је одређена производном наменом, односно зависи од тога да ли ће се грожђе користити за

потрошњу у свежем стању или за сушење, за производњу врхунских или стоних вина и сл. У највећем броју случајева технолошка зрелост се подудара са пуном зрелошћу грозђа, али се може померити и у стање презрелости грозђа или пре пуне зрелости. *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наглашавају да је степен зрелости грозђа први и вероватно један од пресудних чинилаца који одређују квалитет вина.

У винарству, технолошка зрелост грозђа зависи од стила вина које се жели произвести (*Ribereau-Gayon et al., 2000; Hellman, 2004; Mendez et al., 2008; Trought u Bramley, 2010*). Винари имају могућност производње различитих вина од грозђа исте сорте винове лозе гајене у истом винограду, при чему оптимална зрелост одговара само оном нивоу зрелости грозђа од којег се може произвести најбоље вино са дате парцеле (*Ribereau-Gayon et al., 2000*). *Conde et al. (2007)* сматрају да је оптимална зрелост грозђа пресудна за квалитет вина, али ју је тешко одредити пошто је под мултифакторијалном контролом, која обухвата сорту и услове средине (земљиште, температуру, изложеност сунцу и хормоналну регулацију). *Zoecklein (2001)* наводи да се у идеалном случају зрелости грозђа, пожељна концентрација шећера поклапа са развијеном аромом грозђа и редукцијом сирових, неполимеризованих танина и развојем пожељних. То је, међутим, редак случај.

Према *Ribereau-Gayon et al. (2000)*, **зрелост меса и сока** (pulp maturity) одговара оптималном односу шећер/киселине. **Зрелост покожице** (skin maturity) је стање у коме фенолна једињења и ароматичне супстанце достижу максималне концентрације. Ове две зрелости је тешко одредити јер то захтева одвајање покожице од меса које није лако спровести у свим моментима зрења грозђа.

*Conde et al. (2007)* наводе да је садржај шећера индикатор који се често користи за одређивање зрелости и момента бербе. С обзиром да већина шећера ферментише у етанол у току винификације, мерењем садржаја шећера у грозђу можемо да контролишемо и садржај алкохола у вину. „**Шећерна зрелост**“, сама по себи, је најбољи показатељ оптималне зрелости. Поред концентрације шећера која је показатељ зрелости бобица, промене у садржају танина виноградари користе за контролу бербе и то се назива „**фенолна зрелост**“. Поред тога што је „шећерна зрелост“ главни параметар који одређује садржај етанола у вину, она

такође делује и на „фенолну зрелост“ пошто шећер може да контролише експресију појединих ензима фенилпропаноидног пута.

*Le Moigne et al. (2008)* наглашавају да је тешко дефинисати оптималну зрелост пошто не постоји само један већ неколико стадијума зрелости у зависности од посматраног параметра (садржаја шећера, киселости, величине бобице, садржаја фенола, укуса) и у зависности од типа вина који винари желе да произведу. Могу се разликовати три типа зрелости. **Технолошка зрелост** одговара стању када је максималан садржај шећера у месу, киселост ниска, а висок однос шећер/киселине. **Фенолна зрелост** је стадијум у којем антоцијани достижу максималну концентрацију у покожици, а када је мало учешће танина семенки у укупним танинима. **Ароматична зрелост** одговара нестанку вегетативне ноте. Обично је технолошка зрелост примарни индикатор за избор момента бербе, док се фенолна и ароматична зрелост узимају у обзир тек од скоро и то код производње квалитетних вина. С обзиром да бобица при зрењу омекшава, зрелост се може пратити и на текстуралном нивоу, односно и текстура може бити значајан индикатор зрелости – тада се разматра **текстурална зрелост**.

Садржај шећера у грозђу дефинише искључиво **алкохолну зрелост**, тј. потенцијални садржај алкохола у вину. Ароматична и фенолна зрелост нису директно повезане са алкохолном зрелошћу. Односно нису више, и све су мање како се повећавају климатске промене. Стога се често добијају неимпресивна и монотона вина од грозђа са високим садржајем шећера (*Schneider*). *Marais u van Wyk (1986)* указују да одређивањем испарљивих компонената, као што су терпени, заједно са садржајем шећера (°B), укупним киселинама и/или рН, добијамо више информација о степену зрелости, на основу чега одређујемо право време бербе (слика 1).



Слика 1. Промена садржаја линалола, шећера и киселина у току зрења  
(*Vayonove i Cordonnier, 1970*)

Рана берба грожђа се циљано обавља ради добијања одређених стилова вина, нпр. производња сувих белих вина захтева грожђе чије су ароматичне супстанце достигле максималну концентрацију, а чија је киселост још увек довољна (*Ribereau-Gayon et al., 2000*). Међутим, прерана берба може бити узрокована великом потражњом грожђа и нелојалном конкуренцијом при његовом откупу, као и услед бојазни од рђавог времена, елементарних непогода и појаве штеточина и болести на грожђу које могу да узрокују веће или мање губитке у количини и квалитету грожђа (*Радовановић, 1986*). *Fischer (2007)* указује да се и без велике научне основе, а ради стабилне боје, меких танина и боље сортне ароме, у винарству препоручује касна берба, уз познату чињеницу високог садржаја шећера у грожђу и етанола у вину.

### 3. 2. Органолептичке промене у току развоја и зрења плодова

Органолептичке промене при зрењу се најчешће прате коришћењем органолептичких метода. Поред боје и чврстине, у органолептичке карактеристике плода, које се мењају при зрењу и одређују се органолептичким методима, спадају и мирис и укус.

#### 3. 2. 1. Боја

Промене у пигментима (хлорофилу, флавоноидима, каротеноидима, ликопену и антоцијанима) које се дешавају при зрењу су од есенцијалног значаја за привлачност плодова за животиње и птице које расејавају семе (*Nath et al., 2006; Bouzayen et al., 2010*). За крајње потрошаче боја свежег воћа представља индикатор унутрашњих карактеристика плода (*Huyskens-Keil u Schreiner, 2004*).

У површинском слоју плода налазе се многобројни хлоропласти који дају покожици зелену боју. Зрењем се количина хлорофила смањује, а постепено се појављују маскирани каротеноидни и ксантофилни пигменти који дају плодовима жуту, наранџасту или ћилибарну боју. Поред појаве маскираних каротеноида, долази и до синтезе нових каротеноида. У покожици сазрелих плодова стварају се често и антоцијани, који дају интензивну црвену или плаву боју која често маскира хлорофил и каротеноиде.

*Khan et al. (2008)* наводе да се у току нормалног процеса дозревања шљива јавља брза деградација хлорофила у покожици шљива, уз пораст садржаја каротеноида или других обојених пигмената.

Промене боје могу бити или зависне од етилена или независне од етилена, што зависи од типа пигмента, али и од врсте воћа (*Lelievre et al., 1997*). *Abdi et al. (1998)* су утврдили да се промене боје покожице јављају и код климактеричних и код супримирано климактеричних сората јапанске шљиве пре него што се детектује стварање етилена. Плодови појединих сората јапанске шљиве, који су сврстани у групу супримирано климактеричних сората, одликују се споријим постизањем одговарајућег степена обојености (мерених колориметром) у току дозревања. Аутори наглашавају да веза између промене боје и етилена варира у

зависности од типа пигмента (антоцијани, флавоноиди, каротеноиди), врсте и ткива у којем се пигменти стварају. Стварање боје стога може да буде и зависно и независно од етилена. Код шљива је утврђено да етилен убрзава и координира продукцију пигмената и губитак хлорофила.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

Промена боје је изузетно уочљива па се сматра веома важним индикатором зрелости. Код већине сората шљиве уочљиве промене боје покожице плода се одвијају од око 10 дана до неколико седмица пре постизања пуне зрелости. Мада су ове промене постепене, оне се могу поделити у неколико, више или мање, различитих фаза. Код сорти са плавом или пурпурном покожицом, промена боје тече од зелене, преко зеленкасто-плаве или црвенкасто-пурпурне, до тамно плаве или пурпурне (*Childers, 1949*). Чињеница је да рани развој црвене или плаве боје маскира основну боју и тиме отежава визуелно одређивање степена зрелости плодова. *Vangdal u Flatland (2010)* сматрају да је промена основне боје из зелене у жуту можда најбољи начин за одређивање зрелости шљива. Код сората шљиве са благим нијансама црвенкасте или плавакасте боје ово се лако уочава. Међутим, код тамно црвених или плавих шљива, промене у основној боји је тешко оценити услед ове покровне боје. *Abdi et al. (1998)* наглашавају да је за добијање потпуно обојених плодова 4 сорте јапанске шљиве, било потребно да, од момента појаве прве боје, протекне, у зависности од сорте, 18, 21, 19 и 39 дана. Према *Радовановићу (1986)*, код обојених сората грожђа промене у боји се не дешавају у истој мери и истовремено на свим бобицама једног грозда, па је грожђе у ово време више или мање шарено, због чега се и период развића бобице у ово време назива **шарак**. Шарак је моменат у којем је 50% бобица почело да мења боју.

*Zuzunaga et al. (2001)* наводе да многе сорте шљиве развијају пигментацију пре него што отпочне дозревање плодова. *Vangdal u Flatland (2010)* су утврдили да плодови домаће шљиве сорте Јубилеум (Jubileum) добијају потпуно плаву боју 1-2 седмице пре оптималног момента бербе. Стога је код ове сорте праћење промена чврстине плода најбољи начин за одређивање степена зрелости. *Usenik et al. (2008)* сматрају да одређивање зрелости плодова шљива на основу визуелног оцењивања боје плодова није одговарајуће за све сорте шљиве, с обзиром да

плодови појединих сората, који веома рано добију боју, по другим параметрима квалитета (нпр. односу шећер/киселине) могу да се сматрају незрелим и, као такви, непогодним за коришћење у свежем стању.

На боју покожице плода шљиве утиче моменат бербе. Промена боје покожице при зрењу шљива данас се прати коришћењем инструменталних метода. Најчешће се користе колориметри код којих је боја исказана кроз систем вредности  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  и  $h^*$  ( $a^*$  описује промене боје од зелене ка црвеној,  $b^*$  описује промене боје од зелене ка жућкастој нијанси,  $h^*$  репрезентује прелаз из зелене у жуту боју код сората са жутом бојом покожице итд.). Такође, користе се и хромаметри код којих се боја изражава кроз тзв. CIRG индекс који је заснован на CIELAB вредностима, односно на мерењу и израчунавању вредности L (психометријска светлост), H (психометријски тон), C (психометријска хрома). Код појединих сората при зрењу долази до значајне промене вредности једног или неколико инструментално одређених параметара боје.

*Casquero u Guerra (2009)* наглашавају да је за тачну интерпретацију података о боји неопходно узети у обзир промену боје при зрењу за сваку сорту. Примера ради, параметар  $a^*$  је најрепрезентативнији атрибут боје код сорте Крупна зелене ренклода (Green Gage) пошто он описује промене боје од зелене ка црвеној, што је типично при зрењу ове сорте и може да се користи за избор различитих степена зрелости при берби (*Guerra u Casquero, 2008*). Међутим, развој боје код сорте Оулинс гејд (Oullins Gage) се изражава преко параметра  $b^*$  (жућкастост), који је у овом случају најрепрезентативнији, пошто описује пораст жућкасте нијансе у току зрења ове сорте, док нису уочене значајније промене у параметру боје  $a^*$  у току дозревања на стаблу. *Zuzunaga et al. (2001)* су нашли да се код појединих сората јапанске шљиве (*P. salicina*), боја, изражена као параметар  $a^*$ , споро мења у првих 9 седмица развоја плода, а да затим расте брже или спорије у зависности од сорте. Бржа промена је уочена код сорти које имају типичну пурпурну боју када су зреле, а спорија код сорти чији зрели плодови имају зеленкасто-жуту боју.

*Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се



последњи датум бербе подударао да опадањем плодова, долази до значајне промене боје одређене хромаметром. Плодови сорте Чачанска родна, која је била најмање обојена од испитиваних сората, били су у првом степену зрелости ружичасти, а у последњем тамнољубичасти.

Већи број аутора (*Guerra et al., 2009; Casquero u Guerra, 2009; Guerra u Casquero, 2009*) сматрају да се преко параметара боје  $a^*$ ,  $b^*$  и  $h^*$  одређених недеструктивним колориметријским методом може оценити прихватљивост плодова шљива за потрошаче, односно основна боја покожице може да се искористи као минимални индикатор зрелости. Ово представља брз и користан индикатор зрелости којим се може заменити дуготрајно утврђивање односа РСМ/укупне киселине, или чврстине плода. Код појединих сората шљиве, утврђена је јака корелациона зависност ( $r^2=0,92$ ) између боје, изражене преко параметра  $b^*$ , и односа садржаја растворљиве суве материје и укупних киселина, као и између боје, изражене кроз вредност  $h^*$ , и чврстине плода ( $r^2=0,90$ ).

Насупрот томе, *Usenik et al. (2009)* су испитујући већи број сората шљиве утврдили да само код плодова сорте Валор постоји статистички значајна корелација између концентрације појединих антоцијана и  $L^*$  и  $b^*$  хроматских координата, док код осталих испитиваних сората није утврђена статистички значајна корелација између ових параметара. У плодовима испитиваних сората није утврђена корелација између садржаја појединих антоцијана и вредности  $a^*$ ,  $C^*$ ,  $h$  и CIRG индекса.

*Zuzunaga et al., (2001)* су нашли да само код појединих сората јапанске шљиве нагла промена параметра  $a^*$  коинцидира са опадањем силе пробоја покожице, па може бити индикатор да је процес дозревања отпочео. Код других сората боја плода се лагано мења и не постоје специфичне промене које би могле да укажу на почетак дозревања.

*Infante et al. (2011A)* наводе да код плодова европске шљиве садржај хлорофила опада при дозревању. Инструментална вредност која описује смањење апсорпције хлорофила ( $I_{AD}$ ) у плодовима шљиве сорте Аженка, које су бране сваки дан у периоду од 3 седмице (2 седмице пре комерцијалне бербе за индустрију и 1 седмицу после, при чему је убрано укупно 900 плодова), је опадала и варијала је од 1,87 код прве бербе до 0,13 код последње бербе.

*Crisosto et al. (2004)* сматрају да је боја мяса плода бољи индикатор зрелости него неки други параметри, укључујући и боју покожице. Према *Diaz-Mula et al. (2008)* анализом варијансе је утврђено да се боја мяса плода шљива (изражена преко вредности  $a^*$  и  $b^*$  одређених колориметром) значајно мења и током развоја и током дозревања плодова 8 сората јапанске шљиве на стаблу. *Kovacs u Kallay (2007a)* су утврдили да при дозревању на стаблу плодова шљива сората Блуфри и Стенлеј (5 берби на 7 дана) долази, између 3. и 4. бербе, до пораста колориметром одређених вредности (изражених преко величина  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^{\circ}$ ) за боју мяса.

### **Дозревање убраних плодова на собној температури**

Разградња хлорофила је знатно бржа у плодовима на стаблу или чуваним после бербе на собној температури него у плодовима чуваним у хладњачи. Код плодова у хладњачи практично нема промене количине антоцијана пошто недостаје светлост (*Гвозденовић и Давидовић, 1987*). *Infante et al. (2011)* су утврдили да се и после бербе плодова (убраних у стадијумима зрелости који су означени као „комерцијална зрелост“ и „плодови дозрели на стаблу“) наставља опадање вредности апсорпције хлорофила ( $I_{AD}$ ). Код сорте Ангелено ово опадање при чувању убраних плодова се одвија истом брзином као и при дозревању плодова у истом периоду на стаблу. Код сорте Отмн Бјут, већа је брзина опадања ове вредности при дозревању на стаблу, него при дозревању на 22 °C. *Abdi et al. (1998)* наглашавају да се при чувању и климактеричних и супримирано-климактеричних плодова различитих сората јапанске шљиве, убраних у преклимактеричној фази (што је у зависности од сорте 15, 28, 30 и 80 дана након очвршћавања коштице и што се у принципу подудара са појавом прве боје на плоду), постизање одговарајућег степена обојености, јавља после 4 дана код климактеричних сората, односно после 18 дана код супримирано климактеричних сората.

*Höhn et al. (2005)* наглашавају да код сорте Чачанска лепотица рани развој плаве боје покожице може да доведе до бербе незрелих (immature) плодова који не могу да дозру (ripen) и достигну одговарајући квалитет за јело. *Пауновић и Грковић (1956)* су утврдили да се при чувању плодова шљива сорте Пожегача, у

зависности од степена зрелости у којем су убрани (3 бербе за 22 дана), догађају различите промене боје. Код најраније убраних плодова задржава се црвена боја pokožице. Код плодова средње бербе очувана је боја pokožице, али се јавља тамномрка боја око коштице. Најкасније убрани плодови такође су сачували боју pokožице, али је упадљиво изражено потамњивање меса око коштице.

Моменат бербе може да утиче на појаву унутрашњег потамњивања и разградњу мезокарпа. Они представљају два главна типа физиолошких оштећења која ограничавају дужину чувања шљива по берби. Интензитет ових оштећења је нарочито изражен уколико се берба обави пре или после оптималног степена зрелости за бербу (*Guerra et al., 2009*). Потамњивање мезокарпа се зачиње у близини коштице, а затим се шири мезокарпом ка површини плода (*Guerra и Casquero, 2009A*). *Plich (2006)* наводи да су сорте европске шљиве веома подложне унутрашњем потамњивању када се чувају на собној температури. Интензитет потамњивања зависи и од сорте шљиве и од степена зрелости шљива при берби. Сорта Чачанска најбоља је мање подложна унутрашњем тамњењу од неких других сората шљиве. На температурама чувања од око 0 °C, сорта Чачанска најбоља не показује значајније унутрашње потамњивање, чак и до 8 седмица.

### **3. 2. 2. Мирис и укус**

Мирис и укус (флејвор) воћа зависе од бројних примарних и секундарних метаболита воћа и оцењују се чулом мириса и укуса. Постоји пет класа рецептора укуса у устима – за слатко, кисело, слано, горко и унами. За добар укус, неопходно је да садржај шећера и киселина буду у одговарајућем односу. Комплексност флејвора утврђује се олфакторним системом. Људи имају око 350 гена за рецепторе мириса, који су одговорни за утврђивање разлика у мирисима које осећамо. У појединим врстама воћа је идентификовано и до неколико стотина испарљивих ароматичних материја, али је само 15-20 присутно у довољним количинама у којима могу да утичу на флејвор (*Klee, 2010*).

Табела 1. Листа 30 атрибута који се користе за дескриптивну анализу, класификована у 4 типа зрелости

Технолошка зрелост	Ароматична зрелост	Фенолна зрелост	Текстурална зрелост
- Слат бобице	- Интензитет мириса бобице	- Киселост покожице	- Увенуће покожице
- Киселост бобице	- Вегетативни мирис бобице	- Адстрингенција покожице	- Еластичност
- Киселост покожице	- Воћни мирис бобице	- Киселост семенке	- Отпор на притисак
	- Мирис бобице на џем	- Адстрингенција семенке	- Сила одвајања од петелјке
	- Интензитет ароме бобице		- Хрскавост бобице
	- Вегетативна арома бобице		- Чврстина бобице
	- Воћна арома бобице		- Сочност меса
	- Арома бобице на џем		- Желираност меса
	- Интензитет ароме семенке		- Дебљина покожице
	- Вегетативна арома семенке		- Растегљивост покожице
	- Арома семенке на пржено		- Чврстина семенки
			- Ломљивост семенки

(Извор: *Le Moigne et al., 2008*)

За шљиву нису дефинисани атрибути којима се може описати промена сензорних карактеристика плода при зрењу, односно при дозревању на стаблу и при дозревања убраних плодова. *Le Moigne et al. (2008)* су, међутим, предложили 30 атрибута за дескриптивну анализу зрелости грожђа, при чему су они разврстани у четири групе, према типовима зрелости (табела 1). Аутори наглашавају да винари помоћу сензорне анализе грожђа могу истовремено да прате промене текстуре и свих врста зрелости грожђа у исто време.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Guerra et al. (2009)* су анализом варијансе утврдили да моменат бербе плодова сорте шљиве Крупна зелена ренклода (4 бербе на 3 дана током 9 дана) статистички врло значајно утиче на мирис и сочност плода, значајно утиче на киселост и адстрингенцију, а да нема утицај на слат и арому плода. Аутори наглашавају да киселост и адстрингенција опадају у току периода бербе, док

мирис и сочност плода расту. Шљиве убране касније имају боље сензорне особине, слађе су, мање киселе и мање чврсте, па су и прихватљивије за потрошаче. *Höhn et al. (2004, 2005)* су нашли да, код сорте Чачанска лепотица, размак од 4 дана између две бербе статистички значајно утиче на сензорне карактеристике плодова шљива (изражене кроз вредности хедонске скале): 5,2 (7. VIII) и 6,2 (11. VIII). По овој скали, плодови оцењени вредностима 1-3 се сматрају неприхватљивим, 4-6 прихватљивим, а 7-9 плодовима изврсног квалитета. Удео „веома добрих“ плодова износио је, у зависности од бербе, 32,5% (7. VIII) и 43,8% (11. VIII). Аутори су утврдили да између чврстине и прихватљивости плодова сорте Чачанска лепотица за потрошаче (изражене преко хедонске скале) постоји јака, негативна корелациона зависност ( $r^2=0,93$ ), а између садржаја растворљиве суве материје и прихватљивости плодова за потрошаче јака, али позитивна корелациона зависност ( $r^2=0,83$ ). Негативна корелациона зависност постоји и између прихватљивости за потрошаче и садржаја укупних киселина у плоду ( $r^2=0,27$ ), док се између садржаја фенола у плоду и прихватљивости плодова не може успоставити корелациона зависност.

И код јапанских шљива (*Prunus salicina* Lindl.), касније обрани плодови, који су дуже дозревали на стаблу, су прихватљивији за потрошаче. Дозревањем на стаблу се смањује киселост, адстрингенција покожице и чврстина плода, а долази до развоја ароме (*Crisosto et al., 2004*). *Diaz-Mula et al. (2008)* су указали да су у току последње недеље дозревања плодова неколико сората јапанске шљиве на стаблу, касније обрани плодови прихватљивији за потрошаче, с обзиром да садрже више растворљиве суве материје и мање киселина.

*Mehinagic et al. (2006)* су утврдили да се плодови три сорте јабуке (Златни делишес, Фуџи и Бребурн) убрани у различитим степенима зрелости (3 седмице пре комерцијалне зрелости, у комерцијалној зрелости и 3 седмице по комерцијалној зрелости) статистички значајно разликују по следећим сензорним карактеристикама: интензитету мириса, киселом укусу, слатком укусу, отпорности на притисак, храпавости, хрскавости, лакоћи жвакања и сили пробоја. Степен зрелости није условио појаву статистички значајних разлика у интензитету ароме, адстрингенцији, сочности и брашњавости.

У току зрења грожђа сорте Каберне фран (5 берби на 7 дана, при чему је прва берба обављена 2 седмице по завршетку шарка, а задња берба 1 седмицу после уобичајеног момента бербе) долази до значајних промена појединих сензорних атрибута. Између прве и последње бербе расте сласт бобица и арома бобица на џем, а опада киселост бобица, сила одвајања бобице од петелјнице и вегетативна арома бобица. На интензитет ових промена при зрењу утиче и година бербе (*Le Moigne et al., 2008*). Аутори су утврдили да су технолошка и ароматична зрелост у одличној корелацији са моментом бербе. Сензорни атрибути који одговарају овим типовима зрелости су добри маркери зрелости грожђа. Фенолна и текстурална зрелост нису само у значајној корелацији са моментом бербе, већ и са локалитетом. Аутори сматрају да текстурална зрелост може да буде нов и добар показатељ зрелости грожђа. *Hellman (2004)* наводи *Bisson*-а који даје опис промене ароме и укуса при зрењу црног грожђа сорте Каберне совиньон. Еволуција ароме тече од вегеталне (на биљке), преко травнате (слама, трава, на биљку, на дуван), ароме незрелог воћа (зелена јабука, кора цитруса), црвеног воћа (вишња, јагода, малина, брусница), црног воћа (шљива, купина, црне трешње) до ароме џема (суве шљиве, урме и суво грожђе). *Hunter et al. (2010)* дају приказ промене сензорних карактеристика сорте Совиньон блан/110Р у зависности од степена зрелости грожђа, од чега зависе и стилови вина (табела 2).

Табела 2. Сензорне карактеристике грожђа сорте Совиньон блан/110Р у зависности од степена зрелости грожђа

°Балинга	Уопште, воћне и вегетативне ароме доминирају у ароматичном профилу, употпуњене аромама на биљку, зелену паприку, зачине, шпарглу и зелену боранију
19	Низак до средње воћни и јак вегетативни карактер
21	Средње интензивни воћни и вегетативни карактери
23	Интензиван воћни карактер, слаб вегетативни карактер

(Извор: *Hunter et al., 2010*)

*Kader (2008)* наводи да је прихватљивост појединих сората шљиве за потрошаче у вези са садржајем растворљиве суве материје или са односом растворљиве суве материје и укупних киселина. Код стоног грожђа сорте Кримсон сидлес (*Crimson Seedless*), према *Jayasena и Cameron-у (2008)*, моменат бербе је условио постојање значајних вредности коефицијената детерминације ( $r^2$ ) између сензорне прихватљивости грожђа и °Brix ( $r^2=0,58$ ), укупних киселина

( $r^2=0,79$ ) и односа °Brix/укупне киселине ( $r^2=0,85$ ) у плодовима. Аутори сматрају да је однос °Brix/укупне киселине најобјективнија мера која одражава прихватљивост грозђа за потрошаче и одличан алат за одређивање оптималног момента бербе стоног грозђа.

*Kader (2008)* наводи да је ниска корелација између сласти и садржаја растворљиве суве материје, с обзиром да растворљива сува материја мерена рефрактометром обухвата поред шећера и органске киселине, растворљиве пектине, антоцијане и друга фенолна једињења и аскорбинску киселину. *Paul и Pandey (2010)* наглашавају да је сласт плода у корелацији не само са шећером и рН већ и са испарљивим компонентама, укључујући *Z*-3-хексенал, *E*-2-хексенал, *Z*-3-хексанол, геранил-ацетон, 2-метил-1-бутанол, 3-метил-1-бутанол, *E*-2-хептенал итд. Исти аутори наводе да је и киселост у корелацији са растворљивом сувом материјом, рН, али и испарљивим компонентама као што су ацеталдехид, ацетон, геранил-ацетон, β-јонон, хексенал и етанол.

*Hellin et al. (2010)* наглашавају да вредност активности мириса (OAV - Odor Activity Values) представља количник садржаја поједине компоненте у нпр. воћу или пићу и њеног прага сензорне детекције у одговарајућој средини (води или раствору одређене концентрације етанола коју садржи пиће). Вредност OAV > 1 указује да је концентрација те компоненте већа од прага њене сензорне детекције и да она на тај начин доприноси ароми воћа односно пића. Новија истраживања су показала да на укупну арому имају утицај и они састојци чија концентрација износи бар 20% од прага њене сензорне детекције, односно код које је вредност OAV > 0,2. Степен зрелости утиче на вредност OAV. *Rizzolo et al. (2006)* су изучавајући ароме нектарина и њихове сензорне карактеристике утврдили праг осетљивости и карактеристике мириса појединих C6 једињења и њихових естара: хексенал (4,5 µg/kg; хербални, зелени), *E*-2-хексенал (17,5 µg/kg; травнати, оштар), хексанол (2500 µg/kg; смоласти), *Z*-3-хексенол (70 µg/kg; зелени, воћни), *E*-2-хексенол (10000 µg/kg; зелени, масни, воћни), хексилацетат (2 µg/kg; воћни, слаткасти). Терпенол линалол има праг осетљивости 6 µg/kg, а мирис је воћни, цитрусни. Бензалдехид има праг осетљивости 350 µg/kg и мирис на бадем. γ- и δ-лактони имају праг осетљивости који се креће од 7 µg/kg (γ-окталактон са слаткастим мирисом на воће и кокос, и γ-додекалактон са воћним мирисом на

брескву), преко 11  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $\gamma$ -декалактон, са слаткастим, лактонским, пријатним, воћним мирисом, на брескву и кајсију) до чак 10000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $\gamma$ -валеролактон, са слаткастим, травнатим, масним и смоластим мирисом).

Код грожђа сорте Супериор Сидлес (Superior Seedless) вредност OAV >1 имали су линалол и цитронелол и то само у бобицама до шарка и непосредно по шарку, цитрал и нерол у познијим степенима зрелости, а гераниол готово у свим фазама развоја плода, при чему је највећа вредност OAV за ову компоненту била у пуној зрелости (Hellin et al., 2010).

Kakiuchi и Ohmiya (1991) су утврдили да при зрењу брескве сорте Хакухо, при чему је берба плодова обављена у три степена зрелости: тврде зреле (недозреле), чврсте зреле (за транспорт) и меке зреле (потпуно зреле), долази до веома малих промена у мирисним јединицама (OAV) појединих С6 једињења (добитених дељењем садржаја компоненте у плоду са прагом осетљивости њеног мириса). Вредности OAV код плодова различите зрелости су износиле: 12,8, 13,2, 15,5 (код E-2-хексенола), 1,1, 1,5, 1,2 (код хексанола), 2,5, 3,2, 2,2 (код Z-хексенола), 1,4, 2,1, 0,8 (код E-3-хексенола) и 6,7, 7,6, 4,5 (код E-2-хексенала). Ове промене су биле знатно израженије код лактона: 0,01, 0,01, 0,03 (код  $\gamma$ -хексалактона), 0,3, 0,4, 1,1 (код  $\gamma$ -окталактона), 4,3, 4,6, 15,1 (код  $\gamma$ -декалактона), 1,3, 1,4, 2,6 (код  $\gamma$ -додекалактона), 0,2, 0,1, 0,7 (код  $\delta$ -декалактона).

Vasiliev et al. (2003) наводе да 3(Z)-хексен-1-ол има тзв. „зелену ноту“ (green notes“) мириса. Термин „зелен“ се користи за мирис иако је више уобичајен за боју. Међутим, он је прихваћен с обзиром да је такав мирис карактеристичан за зелене делове биљке. Треба рећи да се тзв. „биљни“ („herbal“) мирис разликује од овог „зеленог“, упркос свом „вегетативном“ („vegetative“), односно биљном пореклу. У ствари, сличност између хербалног и зеленог мириса је више лингвистичка него олфактивна, пошто се „биљни“, односно „хербални“ мирис више односи на суву траву (сено) уз благо присутан „медицински тон“. Уколико се 3(Z)-хексен-1-ол, са свежим зеленим мирисом, узме као стандард, онда се други С6 алкеноли разликују по карактеристикама мириса. Нпр. 2(Z)-хексен-1-ол се одликује зеленим мирисом, 3(E)-хексен-1-ол зеленим мирисом са цветном нијансом, 2(E)-хексен-1-ол зеленим мирисом са масном нијансом. Неки од монотерпенских алкохола имају јак мирис, нарочито гераниол, нерол, цитронелол,



линалол,  $\alpha$ -терпинеол, вински лактон, ружин оксид и хотриенол. Праг олфакторне перцепције ових једињења је прилично низак, неколико стотина микрограма по литру. Надаље, олфакторни допринос монотерпена је синергистички. *Pisarnitskii (2001)* указује да је присуство различитих терпеноида и C13-норизопреноида, у различитим односима, одговорно за стварање различитих тонова мириса различитих сората грожђа – на цитрусе, љубичицу, ружу, суво грожђе, чај, воће и сл. Мирис на кору јабуке може да потиче од 2-хексенала, хексанала, 3-хексенала, ацеталдехида, етилбутирата, етилхексаноата, хексанола итд. (*Hellin et al., 2010*). *Zhang et al. (2010)* наводе да у погледу ароме лактони и естри дају зрелим плодовима воћну ноту, а C6 једињења ноту на зелено.

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

Стварање испарљивих компонената, које доприносе ароми и флејвору, се драматично мења у току дозревања убраних плодова. Уколико се, међутим, беру недовољно зрели плодови, стварање многих ароматичних једињења тече сувише споро и тешко се постиже карактеристичан флејвор. Рана берба јесте комерцијално пожељна ради очувања текстуре током складиштења, руковања и транспорта, али је то на рачун развоја флејвора током складиштења (*Mattheis u Fellman, 1999*).

*Guerra et al. (2009)* су код плодова сорте Крупна зелена ренклода утврдили да касније убране шљиве имају боље сензорне особине, али им је краћа послебербена (трговачка) трајашност, а могуће су и појаве непожељних страних мириса и укуса, као и појава брашњавости структуре плода.

*Aubert et al. (2003A)* су утврдили да се при контролисаном дозревању плодова нектарина (на 18 и 26 °C) мирис тако дозреваних плодова не разликује од мириса плодова који су дозрели на стаблу, а да су арома, сласт и киселост већи или мањи у зависности од момента бербе и температуре дозревања плодова. *Kakiuchi u Ohmiya (1991)* су нашли да при дозревању плодова брескве 4 дана на 25 до 30 °C, вредности јединице мириса (OAV) C6 једињења у плодовима драстично опадају, а вредности јединице мириса лактона значајно расту.

*Pesis (2005)* наводе да код воћа при чувању, услед испољавања анаеробног метаболизма, долази до акумулирање ацеталдехида и етанола што доводи до развоја стране, непожељне ароме.

### 3. 3. Биофизичке промене у току развоја и зрења плодова

У биофизичке особине плодова, чије се промене у току зрења одређују физичким методима, спадају чврстина, маса и садржај растворљиве суве материје.

#### 3. 3. 1. Чврстина

Сматра се да су следећи метаболички догађаји одговорни за промене текстуре плодова: губитак притиска тургора, деградација мембрана и друге физиолошке промене у саставу мембрана, деградација скроба, и модификација у структури и динамици ћелијског зида (*Goulao u Oliveira, 2008*). Омекшавање воћа генерално проистиче из промена особина ћелијског зида (*Robinson u Davies, 2000*). *Гвозденовић и Давидовић (1987)* сматрају да се чврстина плодова за време интензивног раста мења више под утицајем пораста ћелија, него под утицајем промена у саставу пектина. Непосредно пред бербу долази до брже промене чврстине плодова због промена у количини и форми пектина и промена у саставу ћелијског садржаја. Чврстина плодова зрењем константно опада. Ово зависи од састава ћелијских зидова и количине пектина, целулозе и хемицелулозе.

*Goulao u Oliveira (2008)* сматрају да се воће може поделити у оно које јако омекшава током зрења (нпр. брескве, јагоде и др.) и оно које умерено омекшава при зрењу (јабукe, бруснице и др.). Разлике у дозревању и омекшавању појединог воћа унутар ових група последица су различитих механизма, па се они увек разматрају само за одређено воће, с обзиром да резултати добијени за једну сорту не морају да буду исти код других сората исте врсте. *Brummell (2006)* наглашава да и ћелијски зид и средња ламела морају да ослабе како би се чврсто, незрело воће превело у јестиво, меко или хрскаво, али сочно. Када се воће загризе, и ако су примарни ћелијски зидови омекшали а међућелијске везе су још чврсте, тада ће се ћелије отворити (ослобађајући ћелијски садржај) а ткиво ће задржати чврстину мада ће бити сочно када се жваће. Међутим, ако су и међућелијске везе такође ослабиле, тада ће се ћелије одвојити дуж средње ламеле, а услед ослабљеног ћелијског зида ћелијски сок ће се лако ослободити у току загрижаја и жвакања; у

том случају је уочљива мека, сочна текстура. Међутим, ако примарни ћелијски зидови остану чврсти, а међућелијске везе значајно ослабе услед неког стреса који није оштетио ћелијске зидове, ткиво ће бити меко, али ће бити непријатне суве текстуре када се жваће, као што је то случај код хладноћом оштећених брашњавих јабука и бресака. На крају, уколико и чврстина примарног ћелијског зида и међућелијске везе опадну на веома низак ниво, воће је ушло у стадијум презрелости, односно стадијум сенесценције.

*Redgwell et al. (1997)* наводе да се плодови воћа могу поделити у две групе према начину омекшавања и текстуралним особинама. Група 1 састоји се од плодова који јако омекшавају и достижу меку, топиву структуру (нпр. шљива, парадајз, јагоде, купине, персимон и авокадо). Групу 2 чине плодови који умерено омекшавају и карактеришу се хрскавом, ломљивом структуром (јабуке, лубеница, наши крушка). Увећање (бубрење, енг. swelling) ћелијских зидова при зрењу плодова је било изражено при зрењу плодова прве групе воћа, док код плодова друге групе то није уочено. Утврђено је да постоји корелација између бубрења ћелијских зидова и степена солубилизације пектина, што указује да се ово удебљање јавља као резултат промена вискоеластичних особина ћелијског зида у току солубилизације пектина. Постоји мишљење да је бубрење ћелијског зида повезано са премештањем воде у празнине које настају у мрежи целулоза-хемицелулоза након солубилизације пектина. Међутим, утврђено је да је ова појава много комплекснија и да физичко-хемијске промене које доводе до увећања обухватају и друге модификације ћелијског зида, при чему су од значаја место и механизам солубилизације пектина и/или комплекса целулоза-ксилоглукан. Дебљина ћелијског зида повећала се при зрењу плодова прве групе, изузев јагода, код којих је дошло до смањења. Дебљина ћелијских зидова у плодовима шљиве сорте Билингтон (Bilington) се повећала при зрењу са 0,45 на 0,66  $\mu\text{m}$ , при чему је однос увећања 1,5 (између та два стадијума зрелости, садржај растворљиве суве материје је порастао са 7,9 на 11,9%, а садржај антоцијана са 82 на 1394 ng/g). Код воћа друге групе није било значајнијих промена у дебљини ћелијског зида, па је и однос који описује увећање ћелијског зида при поређењу зрелих и незрелих плодова био око 1,0. Разлике између удебљања ћелијског зида код плодова воћа из групе 1 и групе 2 су повезане са солубилизацијом пектина.

Код плодова из прве групе уочен је умерени (нпр. код шљива) до високи степен солубилизације пектина током зрења што је повезано са удебљањем ћелијског зида, док је код плодова друге групе, уочена само блага солубилизација пектина, или је није ни било. Такође је утврђено да не постоји корелација између степена деполимеризације пектина и увећања ћелијског зида. Стога се намеће као закључак да је солубилизација, а не деполимеризација пектина кључни догађај у промени вискоеластичних особина ћелијског зида у току зрења. Међутим, *Brummell (2006)* сматра да, у каснијим фазама дозревања, повећана деполимеризација полиуронида код сочних плодова доводи, на крају, до катастрофалног омекшавања плодова и одвајања ћелија, што, у одсуству животиња које су разносачи семена, изазива пропадање ткива и олакшава инфекцију патогенима који ће помоћи да се семе ослободи.

*Souty и Andre (1975)* наводе да, у току 28 дана дозревања на стаблу, смањење чврстине плодова брескве прати смањење удела протопектина у плоду.

*Brummell et al. (2004)* су испитивали промене у ћелијском зиду при дозревању плодова брескве на стаблу. Плодови су брани у 8 стадијума зрелости: 1 – половина величине (плод има око 50% од коначне величине плода); 2 – незрео плод (пуна величина плода, месо доминантно зелено, нема омекшавања); 3 – плод пре дозревања или преклимактеричан плод (месо доминантно жуто, почетни ниво стварања етилена, благо омекшавање); 4 – почетак дозревања (месо потпуно жуто, стварање етилена се може детектовати, чврстина 60-65 N); 5 - рана фаза дозревања (расте продукција етилена, чврстина 50-55 N); 6 – половина дозревања (продукција етилена расте, чврстина 35-40 N); 7 – потпуна дозрелост (климактерични пик, чврстина најпогоднија за јело 15-20 N); 8 – презрелост (сенесценција, <5 N). Уочене су три фазе омекшавања.

Прва фаза почиње пре довршетка промене боје и пораста у синтези етилена. Омекшавање зрелих плодова, пре дозревања, је повезано са деполимеризацијом гликана који су везани и slabим и jakim везама за целулозу, и губитком галактозе из свих фракција ћелијског зида.

У другој фази, после иницијације дозревања, али пре фазе развоја топовости меса, омекшавање је повезано са настављањем и напредовањем деполимеризације гликана матрикса. Уочен је масиван губитак арабинозе из

фракције слабо везаних гликана, вероватно из бочних ланаца глукуроноарабиноксилана, пектина или, могуће, арабиногалактанских протеина јако везаних унутар ћелијског зида. У овом периоду, али када је омекшавање већ узнапредовало, долази до пораста солубилизације полиуронида.

У трећој фази, када се постиже топовност меса, долази до интензивног омекшавања, што је праћено деполимеризацијом и слабо и јако везаних гликана матрикса, укључујућу и губитак арабинозе из ових других, порастом растворљивости гликана матрикса, и драматичном деполимеризацијом полиуронида растворљивих у хелаторима која се наставља и током сенесценције. Деполимеризација полиуронида растворљивих у хелаторима се јавља у суштини после пораста њихове растворљивости.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Usenik et al. (2008)* сматрају да је омекшавање плодова шљива физиолошки процес који се одиграва при зрењу плодова на стаблу, при чему је, како то наводе *Guerra u Casquero (2008)*, опадање чврстине плодова шљива током зрења и дозревања повезано са растварањем пектина.

*Zuzunaga et al. (2001)* су нашли да се у току развоја плодова појединих сората јапанске шљиве, у току 12 седмица по цветању, сила пробијања покожице плода не мења све до 9. седмице развоја, а затим опада. Чврстина мезокарпа (без покожице) почиње постепено да опада од 4. седмице по цветању. *Diaz-Mula et al. (2008)* су утврдили да се у току развоја плодова јапанске шљиве чврстина плода повећава у току фазе развоја S1, а максимум постиже на половини фазе S2. Чврстина затим опада током целе фазе S3 и S4. *de Dios et al. (2006)* су код плодова шљива сорте Сиријака (*Syriaca*), која припада врсти *Prunus insititia* L., утврдили сталну промену чврстине, почевши од 56. па до 121. дана по цветању, при чему је на крају чврстина плода износила само 14% од чврстине на почетку овог периода.

*Guerra u Casquero (2008)* наводе да се чврстина меса може употребити као индикатор зрелости тако што се одреди њена максимална вредност, како бисмо одредили који је то последњи моменат када се плодови могу обратити, а да при том још увек обезбеђују добар квалитет после транспорта и изношења на тржиште.

Одређује се такође и минимална вредност чврстине како би се избегла оштећења при стандардним постбербеним манипулацијама.

*Usenik et al. (2008)* наглашавају да је, с обзиром да нема литературних података о чврстини плодова појединих сората европске шљиве, тешко користити овај параметар квалитета као поуздан индикатор степена зрелости плода ових сората, што потврђују и *Casquero u Guerra (2009)*. Са друге стране, *Guerra u Casquero (2008)* наводе податке које о чврстини плодова јапанских шљива намењених за бербу дају *Crisosto u Valero*. По овим ауторима, минимални степен зрелости за бербу за поједине сорте шљиве, одређен на основу максималне чврстине износи 49-53 N, а минимални (испод које би дошло до оштећења плодова при послебербеним манипулацијама) износи 26 N. Исти аутори сматрају да се шљиве које имају чврстину >26 N сматрају незрелим, док се оне са чврстином између 13 и 26 N разматрају као „спремне за куповину“, а оне са чврстином плодова од 9 до 13 N „спремне за јело“.

Новија истраживања дају податке о променама чврстине код појединих сората европске шљиве при зрењу на стаблу, нарочито ако се плодови користе за употребу у свежем стању.

*Kovacs u Kallay (2007A)* су утврдили да при дозревању плодова шљива 4 сорте на стаблу, при чему су бербе обављене на 7 дана, од 26. VIII до 30. IX, и то по 4 бербе (Тулеу Грас), 5 берби (Блуфри и Стенлеј) и 6 берби (Президент), долази до омекшавања плода. Плодови сората Стенлеј и Президент омекшавају знатно спорије од плодова сората Тулеу Грас и Блуфри чија се текстура линеарно мења са зрењем.

*Höhn et al. (2005)* су нашли да се код сорте Чачанска лепотица чврстина плодова (изражена у Durofel јединицама), обраних у размаку од 4 дана, статистички значајно разликује: 47,5 (7. VIII) и 40,1 (11. VIII). Испод 27 Durofel јединица плодови се сматрају сувише меканим, а преко 40 Durofel јединица превише чврстим. Код шљиве сорте Јубилеум потпуно је другачија подела плодова према чврстини израженој у Durofel јединицама (*Vangdal u Flatland, 2010*). Плодови ове сорте добијају потпуно плаву боју 1-2 седмице пре оптималног момента бербе. Стога је код ове сорте чврстина најбољи начин за одређивање степена зрелости. Таблица боја за 5 степена зрелости ове сорте је дата

упоредо са чврстином плодова (израженом у Durofel јединицама) одређеном на недеструктиван начин. Према табlici постоји 5 степени зрелости: 1) незреле шљиве (не треба их брати; чврстина >80 Durofel јединица), 2) благо зреле шљиве (треба их оставити да зру на стаблу до следеће бербе; чврстина 70-80 Durofel јединица), 3) шљиве зреле на стаблу (треба их брати; чврстина 60-70 Durofel јединица), 4) шљиве зреле за јело (за тренутну продају; чврстина 50-60 Durofel јединица), 5) презреле (нису за трговину; чврстина <50 Durofel јединица).

*Plich (2006)* је нашао да при зрењу плодова сорте Чачанска најбоља на стаблу, у току 21 дана, долази до смањивања чврстине плода са око 55 N (16. VIII) на око 25 N (6.IX). Уочено је да у ове последње три недеље дозревања на стаблу, омекшавање плодова тече врло споро, брзином од око 1,4 до 1,5 N/дану. *Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударао да опадањем плодова, долази до статистички значајног смањења чврстине плода између прве и последње бербе. Код сорте Јојо ово смањење чврстине је износило 63%, код Чачанске најбоље 39%, Чачанске родне 31% и сорте Валор 38%. Чврстина плода сорте Чачанска родна кретала се, у зависности од бербе, од 44,3 N, преко 48,7 N, 38,0 N, 34,0 N до 30,4 N.

Анализом варијансе је утврђено да моменат бербе утиче на статистички значајно опадање чврстине плода (изражене у N) при дозревању на стаблу следећих сората европске шљиве: Президент (President), Крупна зелена ренклода (Green Gage), Оулинс гејџ (Oullins Gage), при чему је зрење праћено у периодима од 6 до 12 дана у којима је обављано од 2 до 5 берби (*Valero et al., 2003; Guerra u Casquero, 2008; Guerra et al., 2009; Guerra u Casquero, 2009; Casquero u Guerra, 2009*). Код Крупне зелене ренклоде, опадање чврстине плода, при 12-то дневном зрењу на стаблу, текло је непрестано, при чему је чврстина плодова убраних у последњој берби износила само око 45% од чврстине плодова убраних у првој берби.

*Diaz-Mula et al. (2008)* и *Ponce et al. (2010)* су утврдили да и код различитих сората јапанске шљиве (*P. salicina*) долази до значајног смањења чврстине плода у току последње седмице зрења на стаблу. *Infante et al. (2011)* су



утврдили линеарно смањење чврстине (деструктивни метод) и отпорности на компресију (недеструктивни метод) при зрењу и дозревању плодова 2 сорте јпанске шљиве на стаблу (бербе су обављане на 3 дана у периоду од 21 до 24 дана пре комерцијалне бербе, у зависности од сорте, а затим још 3-4 седмице до постизања презрелости плодова) што се може довести у везу са степеном зрелости и дозрелости. Једначине регресије и коефицијенти детерминације између чврстине плода и дана зрења износиле су: за сорту Ангелено/Angeleno ( $y = -1,5717x + 57,669$ ;  $r^2=0,909$ ) и за сорту Оутмн бјут/Autumn Beaut ( $y = -2,0586x + 58,706$ ;  $r^2=0,905$ ). Брзина омекшавања је износила за плодове сорте Ангелено 0,42 N/дану, што је за око 24% мање од брзине омекшавања за сорту Оутмн бјут која је износила 0,55 N/дану. Једначине регресије и коефицијенти детерминације између отпорности плода према компресији и дана зрења износиле су: за сорту Ангелено ( $y = -0,8887x + 31,445$ ;  $r^2=0,812$ ) и за сорту Оутмн бјут ( $y = -1,6754x + 34,272$ ;  $r^2=0,831$ ). Деструктивно одређивање чврстине плода пенетрометром не показује исти тренд који се уочава при недеструктивном одређивању отпорности на компресију целих плодова, па се наглашава, с обзиром на резултате и других аутора, да би директно поређење ова два метода за одређивање чврстине требало избегнути. Међутим, отпорност на компресију даје реалну слику брзине омекшавања током датом временског интервала, јер она представља силу којом се делује на плод када се он притиска између палца и кажипрста, што је једна од активности коју потрошачи најчешће користе када купују коштичаво воће, јер на тај начин добијају информацију о конзистенцији меса, сврставајући плодове у класе од дозрелих до презрелих. Аутори наводе да садржај растворљиве суве материје значајно варира од године до године, услед утицаја климатских фактора и приноса. Насупрот томе, брзина омекшавања представља параметар који код коштичавог воћа подлеже малој варијабилности у зависности од године и врло је слична у различитим годинама, чак и када су климатски услови значајно различити.

Између момента бербе и чврстине плода брескве (изражене преко теста на притисак) постоји корелација, изражена високим вредностима коефицијента корелације (у зависности од сорте од -0,91 до -0,94, просек -0,93) – (*Souty u Andre, 1975*).

Знатно су ређа истраживања о утицају степена зрелости на чврстину плодова шљива намењених за прераду. *Veresh (1981)* је утврдио да у току зрења плодова сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до смањења чврстине плода са 0,90 на 0,79 kg/cm<sup>2</sup> (одређено конзистометром по *Höppler-y*). *Nunes et al. (2009B)* наглашавају да су карактеристике мяса свежих плодова, које зависе од степена зрелости плодова, кључни параметар за дефинисање текстурних особина кандираних шљива. Аутори су утврдили да при дозревању шљива сорте Крупна зелена ренклода долази до смањења чврстине плодова без покожице за 36-44%, а са покожицом за 32% на једном локалитету, док на другом локалитету није утврђено значајније смањење чврстине плода са покожицом. *Infante et al. (2011A)* су утврдили да у плодовима шљиве сорте Аженка, које су бране сваки дан у периоду од 3 седмице (2 седмице пре комерцијалне бербе за индустрију и 1 седмицу после, при чему је убрано укупно 900 плодова) долази до одређеног смањења чврстине (одређене пенетрометријски) која се разликује између плодова сврстаних у 6 класа дефинисаних на основу вредности  $I_{AD}$  за боју. Аутори указују да се на основу података о чврстини плода (одређених пенетрометријски) не могу направити прецизне поделе плодова на класе као што је то учињено на основу вредности  $I_{AD}$ . Међутим, коришћењем отпора компресији (недеструктивни метод), који није уобичајени тест у индустрији прераде шљива, може прецизно да се утврди подела плодова шљива на класе као и у случају коришћења вредности  $I_{AD}$ , па међу појединим класама плодова постоје статистички значајне разлике у вредности отпора компресији.

Неуједначеност зрења код шљиве доводи до тога да се плодови убрани у истом моменту разликују по чврстини. *Lysiak u Walkowiak-Tomczak (2010)* су показали да се у истој берби плодови шљиве на основу чврстине могу поделити у три фракције. Код сорте Блуфри (Bluefree) чврстина плода код ових фракција се разликује и износи 57,37 N, 39,52 N и 26,97 N. Код сорте Ваљевка чврстина плода код ових фракција износи 43,15 N, 34,81 N и 28,93 N. Код сорте Валор (Valor)

чврстине плода код ових фракција су 51 N, 35,31N и 20,59 N, а код сорте Елена 38,25 N, 32,36 N и 26,97 N.

### *Дозревање убраних плодова на собној температури*

При складиштењу плодова шљива долази до смањења чврстине плодова. *Nath et al. (2006)* наглашавају да је омекшавање плодова много проучаван процес, с обзиром да његова неконтролисана прогресија доводи до пропадања плода по берби. Главни фактор повезан са послебербеним пропадањем плодова је брзина омекшавања (*Bouzayen et al., 2010*). *Bhowmik u Dris (2004)* кажу да су промене у текстури најупадљивији и најважнији процеси у погледу промене квалитета климактеричног воћа по берби и дозревању. Мада омекшавање воћа обухвата промене у тургору, анатомским карактеристикама и интегритету ћелијског зида, општа је претпоставка да је од критичног значаја разлагање ћелијског зида које доводи до губитка интегритета ћелијског зида. Промене текстуре плодова примарно су резултат промена у структури ћелијског зида. Најочљивије промене, у погледу састава и величине, јављају се у пектинским фракцијама ћелијског зида, које подлежу повећаној растворљивости, деполимеризацији, деестерификацији и значајном губитку неутралних шећера који су делови бочних ланаца који садрже шећер. Очигледне промене у молекуларној величини полимера ћелијског зида при дозревању плодова настају деловањем ензима који су способни да деградирају специфичне компоненте ћелијских зидова. Зависност чврстине од количине и односа појединих пектинских материја је посебно велика након бербе и у току чувања. Опадање чврстине у том случају зависи углавном од преласка нерастворљивих у растворљиви пектин (*Гвозденовић и Давидовић, 1987*).

*Bhowmik u Dris (2004)* наглашавају да је омекшавање у вези са дозревањем већине воћа. Зато се често и практикује ранија берба како би се избегла оштећења плодова при манипулацији после бербе. Прекомерно омекшавање и тиме изазвана повећана осетљивост према патогенима ограничава постбербену трајност многих врста воћа.

*Guerra u Casquero (2008)* су показали да прерано обрани плодови јапанске шљиве (плодови из прве и друге бербе, који имају велику чврстину) чак ни после 20 дана складиштења на хладном не омекшају до нивоа (9-13 N) који се сматра

„одговарајућим за јело“. Код сорте европске шљиве Президент (обране у два степена зрелости, са чврстинама 11,50 и 8,99 N) је уочено да се при чувању у расхладном складишту чврстина меса плода прогресивно смањује док не достигне 3 N (за обе бербе) после 35 дана на 1 °C (*Valero et al.*, 2003). Исти аутор указује на чињеницу да уколико након чувања од 2 седмице на хладном плодове пребацимо на 20 °C, омекшавање се убрзава и већ се после 7 дана чврстина меса смањи на 1,5 N (за обе бербе).

*Plich* (2006) наводи да су сорте европске шљиве веома подложне омекшавању када се чувају на собној температури. *Rato* (2003) је показао да чак и веома рано убрани плодови (22 дана раније од постизања пуне зрелости) шљиве сорте Крупна зелена ренклода, после складиштења од 7 дана на температури од 20 °C, показују велико смањење чврстине (са 100% на 36%).

*Пауновић и Грковић* (1956) су утврдили да се при чувању плодова шљива сорте Пожегача, у зависности од степена зрелости у којем су убрани (3 бербе за 22 дана), догађају различите промене конзистенције. Код најраније убраних плодова месо је чврсто, гумасте конзистенције, и тешко се одваја од коштице. Код плодова средње бербе није запажена хрскавост меса, а коштица се лако одвајала од меса.

*Crisosto et al.* (2004) су нашли да у току дозревања (на 20 °C и при 85% релативне влажности ваздуха) убраних плодова сорте јапанске шљиве (*Prunus salicina* Lindl.) Блекамбер (Blackamber), у зависности од степена зрелости у којем су убрани (4 бербе на 6 дана), чврстина плода различито опада. Плодови који су на основу чврстине класификовани као прерано убрани плодови су слабо прихватљиви за потрошаче и подложнији су потамњивању меса или појави црвенила меса при складиштењу на 0 или 5 °C, док су касно убрани плодови осетљивији на појаву презрелости када се складиште на 5 °C.

*Infante et al.* (2011) су утврдили да се и после бербе плодова (у стадијуму зрелости који је означен као „комерцијална зрелост“ и у стадијуму у којем су плодови „дозрели на стаблу“) наставља опадање вредности отпора компресији. Код плодова обе сорте (Ангелено и Оутмн бјут), убраних у стадијуму „комерцијалне зрелости“, је иста брзина опадања вредности овог параметра при чувању на 22 °C и износи 0,85 N/дану. При чувању у истим условима плодова убраних у стадијуму зрелости означеном као „плодови дозрели на стаблу“

вредност отпора компресији плодова опада брзином од 0,89 N/дану за сорту Ангелено, и 1,68 N/дану за сорту Оутмн бјут. Ово указује да се при чувању сорта Ангелено понаша као не-брашњаве сорте брескве, а сорта Оутмн бјут као брашњаве сорте брескве.

Плодови могу да омекшају након бербе, при складиштењу (на 25 °C), само ако су убрани у стадијуму зрелости у којем могу да започну са продукцијом етилена, што су за брескву утврдили *Haji et al. (2004)*, при чему убрани плодови значајно брже омекшавају у поређењу са плодовима који су остављени да дозревају на стаблу. Слично су при дозревању убраних нектарина (на 18 и 26 °C) утврдили *Aubert et al. (2003A)*. *Infante et al. (2008)* су утврдили да при дозревању плодова кајсије (5 дана на 20 °C), који су убрани веома рано (степен зрелости у којем су плодови још зеленкасти), долази до значајног опадања чврстине (21,7 N) у поређењу са тек убраним плодовима (47,4 N), при чему је већ после ових 5 дана дозревања ван стабла чврстина плодова пала на вредност коју плодови који су дозрели на стаблу постижу тек у стадијуму зрелости у којем добијају наранџасту боју. *Aubert u Chanforan (2007)* су нашли да после дозревања 28 сората кајсије (2-10 дана на температури од 20 °C и 60-70% релативне влажности, при чему је берба плодова обављена у оптималном моменту који омогућава да се после пар дана дозревања добију плодови „спремни за јело“) чврстина плода веома значајно опада, при чему се брзина омекшавања значајно разликовала од сорте до сорте. *Zhang et al. (2010)* су утврдили да при дозревању убраних плодова брескве сорте Јулу (Yulu) 7 дана на 20 °C, чврстина плодова за три дана дозревања брзо опада, са 33,64 N, колико је имала при берби, на 5,17 N, а да затим остаје на константном нивоу.

### 3. 3. 2. Маса плода

*Гвозденовић и Давидовић (1987)* наводе да плодови већине воћних врста расту са мањим или већим интензитетом све до постизања физиолошке зрелости. На пример, пораст пречника плода у јабуке и крушке, на 3-4 недеље пре бербе може да износи и до 1% дневно, а пред саму бербу 0,1-0,5% дневно. Прераном

бербом се, дакле, знатно смањује принос, јер је просечна тежина плодова, у таквим случајевима, знатно мања.

*Величковић и сар. (1988)* су, испитујући динамику пораста плодова шљива, утврдили да је пораст дужине плодова (изражен у mm) трајао за све време, од 14. V до 28. VIII, при чему су плодови брани на сваких 10 дана. Мада су постојале извесне разлике условљене интензитетом резидбе, пораст плодова сорте Стенлеј у овом периоду кретао се од 15,3 до 52,6 mm, а сорте Пожегача од 8,9 до 38,6 mm. Пораст се у последњих три седмице (од 6. VIII до 28. VIII) кретао од 48,9 до 52,6 mm код Стенлеја, односно од 34,7 до 38,6 mm код Пожегаче. *Вереш (1981)* је утврдио да у току зрења плодова сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до пораста дужине плода са 37,8 на 41,0 mm, ширине плода са 28,6 на 30,5 mm, односа дужина/ширина са 1,32 на 1,34 и масе плода са 17,54 на 20,83 g, а до смањења удела коштице у плоду са 4,8 на 4,0%. *Valero et al. (2003)* су нашли да се бербом плодова европске шљиве сорте Президент у два наврата, у току 10 дана, али пре климактеријума, добијају плодови који се значајно разликују по маси (69,67 g и 72,86 g), али не и по дијаметру (44,43 mm и 45,27 mm).

*Guerra u Casquero (2008)* су утврдили за сорту Крупна зелена ренклода да у току 12 дана колико је износио период бербе (при чему је обављено 5 берби на 3 дана), маса плода значајно порасте, од 17,76 g (16. VII), преко 21,32 g (19. VII), 21,60 g (22. VII), 23,90 g (25. VII) до коначне масе 25,44 g (28. VII). Овако велико повећање масе (за 7,7 g) за само 12 дана указује да су плодови убрани рано, још у фази раста, тј. пре него што су достигли коначну величину. Са друге стране, *Casquero u Guerra (2009)* су код плодова сорте Оулинс гејц (Oullins Gage) утврдили да у току 12 дана колико је износио период бербе (при чему је обављено 5 берби на 3 дана) долази до појаве значајне разлике у маси плода само између прве и последње бербе, док између последње три бербе нема статистички значајних разлика. *Höhn et al. (2005)* су, међутим, нашли да, код сорте Чачанска лепотица, плодови обрани 4 дана касније имају статистички значајно мању масу: 41,2 g (7. VIII) и 38,7 g (11. VIII). С обзиром да маса плода у току дозревања

шљива на стаблу може да расте, али и да опада, *Guerra u Casquero (2009)* наглашавају да се маса плода не може са успехом користити као индикатор зрелости шљива. Ово је још уочио *Церевитинов (1949)* који је за једну сорту шљиве из групе ренклода утврдио стални пораст масе плода у току раста и зрења (од 25. VI до 10. VIII), док је код шљива сорте Венгерка у последња 23 дана раста и зрења утврдио да маса плода прво расте од 33,48 до 40,20 g (у периоду од 28. VIII до 13. IX), а да затим благо опада од 40,20 до 38,25 g (у периоду од 13. IX до 20. IX). Ове контроверзе потврђују и *Kovacs u Kallay (2007A)* који су утврдили да при дозревању плодова шљива 4 сорте на стаблу, при чему су бербе обављене на 7 дана, од 26. VIII до 30. IX, и то 4 бербе (Тулеу Грас), 5 берби (Блуфри и Стенлеј) и 6 берби (Президент), долази до пораста масе плода само између прве и друге бербе код сората Блуфри и Президент, а у наредним бербама нема значајније промене масе плода. Маса плода сорте Стенлеј се не мења у функцији од момента бербе, изузев што долази до благог опадања масе код плодова убраних у последњој, петој берби.

*Usenik et al. (2008)* наглашавају да плодови различитих сората шљиве неравномерно сазревају на стаблу, па се може десити да варирања масе буду велика, а резултати неправилно тумачени уколико се узме мање од 10 плодова са стабла. Код брескве, на пример, како то наводе *Genard u Gouble (2005)*, маса зрелих плодова на једном стаблу може да варира на крају периода зрења између 140 и 250 g (просек 215 g).

*Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударао са опадањем плодова, долази до статистички значајног повећања масе плода између прве и последње бербе. Код сорте Јојо ово повећање масе је износило 32%, код Чачанске најбоље 11%, Чачанске родне 19% и сорте Валор 4%. Маса плода сорте Чачанска родна износила је, у зависности од бербе, 16,5 g, 15,1 g, 18,5 g, 16,7 g до 19,7 g.

Контроверзни резултати у погледу промене масе плода у завршним фазама зрења на стаблу утврђени су и код различитих сората јапанске шљиве (*Prunus salicina* Lindl.) и код сората шљива које припадају врсти *Prunus insititia* L.

(Zuzunaga et al., 2001; Crisosto et al., 2004; Diaz-Mula et al., 2008; de Dios et al., 2006)

Интересантна су истраживања која су усмерена на утицај степена зрелости на масу плодова шљива који се користе у различите сврхе.

Ради утврђивања најпогоднијег момента за бербу шљива намењених за коришћење у свежем стању, испитивања *Милетића и сар.* (2010) су обухватала праћење промене масе плода шљива у размацима од 7 дана (4 бербе, при чему су плодови убрани у првој берби били у стадијуму физиолошке зрелости). Код испитиваних сората (Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј) је утврђена статистички значајна разлика у маси плода у зависности од момента бербе. Највећа маса плода код свих сората утврђена је у другој берби. Маса коштице није се значајније мењала током зрења плодова. Удели коштице у плоду, у зависности од момента бербе, износили су 4,2%, 3,9%, 3,2% и 4,9% (код Чачанске лепотице), 4,9%, 3,8%, 4,3% и 4,3% (код Чачанске родне) и 7,0%, 5,7%, 6,2% и 6,2% (код Стенлеја).

При одређивању оптималног момента бербе плодова шљива који ће се складиштити на собној температури или на ниским температурама, *Пауновић и Грковић* (1956) су утврдили да се у току последња 22 дана зрења (3 бербе) плодова шљива сорте Пожегача на стаблу, маса плода кретала од 13,0 g (22. VIII), преко 12,43 g (7. IX) до 10,48 g (13. IX). Удео коштице у плоду кретао се од 5,03% (22. VIII), преко 5,02% (7. IX) до 6,54% (13. IX).

*Nunes et al.* (2009B) су утврдили да при дозревању на стаблу плодова шљива сорте Крупна зелена ренклода намењених кандирању, у периоду од 7-13 дана, у зависности од локалитета, не долази до промена масе плода, иако долази до статистички значајног пораста садржаја растворљиве суве материје и вредности рН, и до статистички значајног смањења садржаја укупних киселина.

*Мајсторовић* (1963) је испитивао утицај степена зрелости шљива на квалитет плодова шљива који се користе као сировина за производњу сушене шљиве. Аутор наводи резултате других истраживача који сматрају да се запремина и маса плода шљиве повећавају до оптималне зрелости за сушење, а да од тог момента настаје њихово смањивање. Међутим, у сопственим испитивањима утицаја степена зрелости шљиве сорте Пожегача на квалитет



сушене шљиве, аутор није утврдио постојање битнијих разлика у маси плодова и коштица у зависности од степена зрелости.

*Мајсторовић (1958)* је испитујући најпогоднији моменат бербе плодова шљива сората Црвена ранка (у току 28 дана – 8 берби на 3, 4, 6, 3, 5, 4 и 3 дана) и Пожегача (у току 31 дана – 7 берби на 5, 9, 9, 4, 1 и 3 дана) за прераду у ракију утврдио да масе и запремине плодова прво расту, а затим, при крају зрења опадају. Маса коштице плода ових сората остају прилично уједначене до шестог, односно четвртог степена зрелости, а затим почињу да опадају.

Раст коштице прати другачији образац него раст целог плода шљиве, односно највећи раст коштице се постиже између 2. и 3. седмице по цветању (*Zuzunaga et al., 2001*). Према *de Dios et al. (2006)* маса ендокarpa (коштице) расте експоненцијално у фазама S1 и S3, док је опадање у фази S4 повезано са дехидрацијом семена.

Маса плода, дакле, може да зависи од момента бербе. *Chapman et al. (1991)* су утврдили да при зрењу плодова брескве сорте Мажестик (Majestic) постоји корелација између масе плода и броја дана по цветању (у периоду од 54. до 126. дана по цветању), при чему је коефицијент корелације 0,84.

Такође, пораст масе плода при зрењу зависи од сорте. Код 4 сорте брескве релативна маса плода (исказана као индекс динамике, при чему је као основица узета маса плода у последњој берби која је представљена као 100%) расте на различите начине. У последњих 20-21 дан раста и зрења плодова на стаблу, маса плода порасте од 52,2 до 100%, од 84,8 до 100%, од 91,9 до 100% и од 81,8 до 100%, у зависности од сорте (*Haji et al., 2004*).

*Genard u Gouble (2005)* су показали да пораст плодова брескве сорте Санкрест (Sunkrest), који су брани на седам дана у периоду од око 2 месеца, од половине јуна до почетка зрења (око половине августа), зависи не само од момента бербе већ и од проређивања плодова. Код шљиве то је условљено резидбом (*Опарница и Јовановић, 2000*). *Schultz (2002)* наводи да смањена величина бобице грожђа доводи до већег односа покожица/месо, чиме се повећава потенцијал ароме. Стога су, често, вина добијена од грожђа са минимално орезаних лоза, без обзира што бобице садрже мање шећера, генерално оцењена као боља. Ипак, треба решити проблем контроле приноса код минималне резидбе,

с обзиром да она утиче на равнотежу лозе. Слично су код шљива намењених за производњу шљивовице утврдили *Поповић и сар. (2008А)*.

Такође, маса зрелих плодова, при истом начину гајења, зависи и од године (*Ribereau-Gayon et al., 2000; Genard u Gouble, 2005*).

Код грозђа, при крају зрења, маса бобица, у зависности од године, може непрекидно да расте, али се може догодити и да маса бобице у последњој берби буде мања него у претпоследњој, док садржај растворљиве суве материје наставља континуално да расте (*Barnavon et al., 2001; Zoecklein, 2001*). У многим виноградарским рејонима света, после прекида довода воде у бобице грозђа кроз флоем, долази до губитка тургора у ћелијама мезокарпа, што доводи до смежуравања бобица појединих сората грозђа већ после шарка. То се сматра физиолошком болешћу. Са већим интензитетом смежуравања јако се смањује и маса бобице (*Fang et al., 2011*).

### **3. 3. 3. Растворљива сува материја**

Петелка плода шљиве је изграђена од проводних елемената и служи за довод воде, угљених хидрата и других супстанци у плод (*Мишић, 1996*).

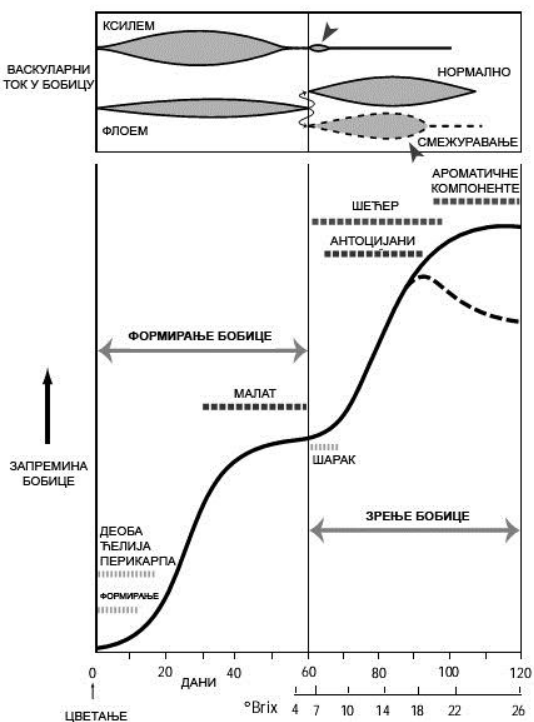
*Robinson u Davies (2000)* наглашавају да се, слично другим биљкама, значајне количине шећера, калијума, аминокиселина и органских киселина уносе у бобице грозђа флоемским соком, а да је овај унос релативно константан у току развоја бобице, укључујући и зрење. Аутори указују да развој грозђа, односно метаболизам и раст, зависи од уноса шећера и аминокиселина из остатка биљке. *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да се, пре шарка, вода уноси у грозђе углавном преко ксилема. После шарка, промене у ксилему доводе до пораста у флоемском флукусу. Од овог момента флоем снабдева грозђе водом. Одговарајуће снабдевање водом неопходно је за одговарајући развој биохемијских процеса при зрењу. Током зрења бобице грозђа акумулирају значајне количине растворљивих супстанци, углавном шећера. Упркос порасту бобица (порасту ћелија), садржај суве материје расте, што је доказ да се сува материја уноси у бобице у већој количини него вода. Кроз флоем се, како тече исхрана бобице грозђа, уносе вода

и шећери. Кроз ксилем се уносе вода и минерали. Количина воде која се сваки дан акумулира у грожђу је сума флуксева флоемског и ксилемског сока умањена за губитак воде транспирацијом. Код плода брескве, транспирација и снабдевање кроз ксилем расту са развојем плода до бербе (*Morandi et al., 2010*). Велике количине воде се унесу у плод у процесу раста плода брескве; кроз ксилем и флоем се унесе 70%, односно 30% од укупног уноса воде у плод, а око 50% дневно унете воде се изгуби транспирацијом при развоју плода. 100 g брескве у току фазе издуживања ћелија прими дневно око 8 g сокова кроз ксилем и флоем. Али се половина изгуби транспирацијом. Васкуларни унос (ксилем + флоем) је главни пут снабдевања плодова водом и сувом материјом, при чему он варира како у току развоја плода, тако и у току дана. Према *Ribereau-Gayon et al. (2000)*, презревање је продужетак процеса зрења, али се разликује од зрења на физиолошком нивоу. Са сазревањем ткива спроводних судова петељке, грожђе се све више одваја од остатка биљке. Резултат тога је опадање у запремини бобица, с обзиром да се губитак воде испаравањем више не може надоместити снабдевањем из корена биљке. Бобице се прогресивно смежуравају, губећи воду. Развој и зрење бобице грожђа, као и функција ксилема и флоема приказани су на слици 2.

Плодови воћа и бобице грожђа нису само акумулациони органи; они у току зрења показују интензивну активност (респирацију и биохемијске трансформације). Шећери и аминокиселине који се акумулирају у грожђу у току зрења се уносе кроз флоем, и представљају прекурсоре за синтезу многих секундарних метаболита унутар самог плода, односно бобице (*Robinson u Davies, 2000*).

Праћење промена растворљиве суве материје при зрењу је од значаја за одређивање оптималног момента бербе. *Sadras u Petrie (2012)* указује да винари Аустралије, како би предвидели моменат бербе, уз мерење растворљиве суве материје, користе и претпоставку да садржај растворљиве суве материје у грожђу при зрењу расте брзином од 1 °Вé/седмици. Ово је од значаја за планирање кампање бербе. Утврђено је, међутим, да се у зависности од сорте и локалитета, брзина раста растворљиве суве материје креће између 0,8 и 1,2 °Вé/седмици. При зрењу плода брескве, на пример, између момента бербе и садржаја растворљиве суве материје постоји корелација, при чему се вредност коефицијената корелације

кретала између 0,18 и 0,74 (просек 0,41), у зависности од сорте (*Souty и Andre, 1975*). При зрењу јабуке сорте Ауксис на стаблу у току 28 дана (5 берби на 7 дана), коефицијент корелације између степена зрелости плодова (израженог преко броја дана по пуном цветању) и садржаја растворљиве суве материје износи  $r=0,49$  и значајан ( $p<0,05$ ) је статистички (*Kvikliene et al., 2006*).



Легенда:

На врху дијаграма су приказане брзине васкуларног тока у бобицу, подељене на ксилем и флоем; њихова сума даје брзину уноса воде што је приказано кривом раста запремине бобице Муската (пуна линија) и Ширази (испрекидана линија). Запремина бобице представља једну идеализовану криву дату према броју дана по цветању и садржају растворљиве суве материје ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) и показује смежуравање бобице и блокаду флоема која код сорте Шираз почиње при 18-20  $^{\circ}\text{Brix}$ ; стрелица на врху означава време претпостављене појаве сметње тока кроз ксилем (за обе сорте) и флоемски ток у бобицама које се смежуравају. Виде се три сукцесивне, али преклапајуће фазе акумулације растворљиве суве материје– јабучне киселине, шећера и ароматичних материја (свака се јавља код обе сорте).

Слика 2. Брзине васкуларног тока и развој и зрење бобице грожђа (*Coombe и McCarthy, 2000*)

Промена растворљиве суве материје при зрењу може да се прати и преко индекса динамике. *Haji et al. (2004)* су утврдили да, у зависности од сорте брескве, релативни садржај растворљиве суве материје (исказан као индекс динамике, при чему је као основица узет садржај растворљиве суве материје у последњој берби који је представљен са 100%) расте на различите начине, што је приказано у табели 3.

Нема много радова који се баве динамиком растворљиве суве материје при зрењу шљива.

Табела 3. Реалативни садржај растворљиве суве материје у различитим стадијумима развоја и зрења сората брескве (сорта 1- Kushigatahakuto, сорта 2- Akatsuki, сорта 3- Nagasawahakuho, сорта 4- Yumyeong; \*-моменат од којег почиње стварање етилена у плоду по берби; \*\*-момент од којег почиње стварање етилена у плоду на стаблу

Дани после пуног цветања		Сорта 1	Дани после пуног цветања		Сорта 2	Дани после пуног цветања		Сорта 3	Дани после пуног цветања		Сорта 4
68	61,6		84	60,7		87	61,6		101	76,7	
75*	61,6		91	70,7		94	72,9		108	77,5	
82**	65,2		98*	82,8		101	79,7		115	80,8	
87	68,8		105	91,4		108	78,9		122	88,3	
91	89,1		109**	92,1		115*	90,2		129	91,6	
96	85,8		114	98,6		122	88,7		136	95,6	
101	100,0		119	99,2		129**	99,2		143	100,00	
-	-		125	100,0		136	100,0		-	-	

(Извор: *Haji et al., 2004*)

*Infante et al. (2011)* су утврдили линеарно повећање растворљиве суве материје (деструктивни метод) при зрењу и дозревању плодова 2 сорте јапанске шљиве на стаблу (бербе су обављане на 3 дана у периоду од 21 до 24 дана пре комерцијалне бербе, у зависности од сорте, а затим још 3-4 седмице до постизања презрелости плодова). Једначине регресије и коефицијенти детерминације између садржаја растворљиве суве материје и дана зрења износиле су: за сорту Ангелено/Angelena ( $y = 0,2628x + 12,131$ ;  $r^2=0,771$ ) и за сорту Оутмн бјут/Autumn Beaut ( $y = 0,2347x + 11,567$ ;  $r^2=0,931$ ). Акумулације растворљиве суве материје код обе сорте имају сличан тренд, иако се сорта Оутмн бјут бере 10 дана пре сорте Ангелено. Током целог периода испитивања, садржај растворљиве суве материје код сорте Ангелено порасте од 12,5 до 16,0%, а код сорте Оутмн бјут од 11,0 до 15,0%, што значи да је релативни пораст током овог периода врло мали. Ово указује да овај параметар, без обзира на то што је повезан са укусом и квалитетом плода, није параметар који би могао да на најпрецизнији начин помогне у доношењу одлуке о најбољем моменту бербе. На садржај растворљиве суве материје код коштичавог воћа јако утиче средина (радијација и акумулација топлоте) и подлога. Дакле, садржај растворљиве суве материје код коштичавог воћа је вероватно најважнији показатељ квалитета, који је у јакој вези са сензорним квалитетом и прихватљивошћу за потрошаче. Насупрот томе, садржај растворљиве суве материје је неодговарајући показатељ за доношење одлуке о

моменту бербе за шљиве, пошто у току последње фазе развоја плода није са поузданошћу утврђена динамика његове промене. Међутим, *Guerra u Casquero (2009)* су, анализом варијансе, утврдили да се садржај растворљиве суве материје у плодовима шљива сорте Крупна зелена ренклода статистички врло значајно мења ( $p < 0,001$ ) у току зрења плодова (3 бербе за 6 дана), па аутори наглашавају да произвођачи ове шљиве у Португалу користе садржај растворљиве суве материје као индикатор зрелости плодова.

При коришћењу овог параметра квалитета плода за одређивање степена зрелости мора се узети у обзир да плодови шљива на стаблу неравномерно зру. Према *Церевитинову (1949)* садржај растворљиве суве материје у плодовима шљиве сорте Венгерка је на дан 12. VIII износио 10,52% (код мање зрелих плодова) и 11,80% (код више зрелих плодова), на дан 27. VIII износио 12,63% (код мање зрелих плодова) и 14,59% (код више зрелих плодова), док је на дан 6. IX, када је достигнута пуна зрелост свих плодова на стаблу, износио 15,62%. *Lysiak u Walkowiak-Tomczak (2010)* су показали да се плодови шљиве убрани у истом моменту, и који су на основу боје и чврстине плода разврстани у три фракције, разликују и по садржају растворљиве суве материје. Код сорте Блуфри садржаји растворљиве суве материје у овим фракцијама износе 13,6%, 14,2% и 16,3%, код сорте Ваљевка 13,0%, 14,1% и 15,9%, код сорте Валор 18,0%, 17,9% и 21,2% и код сорте Елена 12,7%, 13,1% и 14,1%. И код плодова сорте Аженка је утврђено да се, услед неравномерног зрења, плодови из исте бербе разликују не само по боји, већ и по садржају растворљиве суве материје (*Infante et al., 2011A*).

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Valero et al. (2003)* су нашли да се плодови европске шљиве сорте Президент, брани у два наврата, са размаком од 10 дана, али пре климактеријума, статистички значајно разликују по садржају растворљиве суве материје (17,42 и 19,09 °Brix). Значајан пораст растворљиве суве материје при дозревању плодова на стаблу (по 5 берби на 3 дана, у току 12 дана) утврђен је код сората шљиве Крупна зелена ренклода и Оулинс гејц (*Guerra u Casquero, 2008; Casquero u Guerra, 2009*). *Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве

боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударао са опадањем плодова, долази до статистички значајног повећања садржаја растворљиве суве материје плода између прве и последње бербе. Код сорте Јојо ово повећање је износило 56%, код Чачанске најбоље 33%, Чачанске родне 63% и сорте Валор 31%. Садржај растворљиве суве материје плода сорте Чачанска родна кретао се у зависности од бербе од 8,2 °Brix, преко 8,6 °Brix, 10,8 °Brix, 10,2°Brix до 13,4 °Brix.

Утврђени су, међутим, и случајеви зрења шљива на стаблу код којих није дошло до овако правилних промена садржаја растворљиве суве материје. *Höhn et al. (2005)* су нашли да се код сорте Чачанска лепотица плодови обрани у размаку од 4 дана статистички не разликују по садржају растворљиве суве материје: 16,4% (7. VIII) и 17,1% (11. VIII). *Kovacs u Kallay (2007A)* су утврдили да при дозревању плодова шљива 4 сорте на стаблу, при чему су бербе обављене на 7 дана, од 26. VIII до 30. IX, и то 4 бербе (Тулеу Грас), 5 берби (Блуфри и Стенлеј) и 6 берби (Президент), долази до различитих промена садржаја растворљиве суве материје. Код сорте Президент садржај растворљиве суве материје расте у току свих 6 берби, док је код сорте Тулеу Грас веома сличан садржај суве материје у плодовима из све четири бербе. Код плодова сорте Стенлеј између 2. и 3. бербе долази до наглог скока садржаја растворљиве суве материје у плоду, а у наредне 2 бербе до опадања. Слично се понаша и сорта Блуфри.

Код других врста шљива се, такође, појављује разноликост у погледу промене садржаја растворљиве суве материје при расту и зрењу плодова. *de Dios et al. (2006)* су код плодова шљива сорте Сиријака (*Syriaca*), која припада врсти *Prunus insititia* L., утврдили сталну промену растворљиве суве материје, почевши од 56. па до 121. дана по цветању. Од 56. до 98. дана по цветању, садржај растворљиве суве материје у плоду се повећао са 6,30 на 11,50 °Brix. У наредна 23 дана (од 98. до 121. дана по цветању) садржај растворљиве суве материје се повећао од 11,50 до 27,50 °Brix. *Diaz-Mula et al. (2008)* су међу 8 испитиваних сората јапанске шљиве (*Prunus salicina* Lindl.) нашли да код 5 сората у току последње недеље дозревања на стаблу статистички значајно расте садржај растворљиве суве материје, а да код 3 сорте нема значајних промена.

И при зрењу плодова других врста воћака може да дође до неправилних промена садржаја растворљиве суве материје. *del Campo et al. (2006)* су испитивањем зрења 7 сората јабука, намењених за производњу јабуковог вина, у току 28 дана (5 берби на 7 дана), утврдили да у плодовима долази до промене у садржају растворљиве суве материје, при чему је садржај растворљиве суве материје највећи у плодовима из последње бербе код 4 сорте, у плодовима из претпоследње, четврте, бербе код плодова 1 сорте, па чак и у плодовима из треће бербе код 2 сорте.

Бројна истраживања су усмерена на испитивање утицаја степена зрелости на садржај растворљиве суве материје у плодовима шљива који се користе у различите сврхе.

*Милетић и сар. (2010)* су испитивали промену садржаја растворљиве суве материје у плодовима шљива који су брани у размацима од 7 дана (4 бербе, при чему су плодови убрани у првој берби били у стадијуму физиолошке зрелости). Код испитиваних сората је утврђена статистички значајна разлика у садржају растворљиве суве материје у зависности од момента бербе. Садржај растворљиве суве материје растао је код сорте Чачанска лепотица од 13,0%, преко 13,4% до 15,2%, да би у последњој берби опао на 14,7%. Код Чачанске родне садржај растворљиве суве материје је стално растао са зрелошћу и износио је 14,7%, 16,0%, 19,1% и 20,7%. Исто је утврђено и код сорте Стенлеј – 10,9%, 12,1%, 17,5% и 19,2%. *Höhn et al. (2005)* сматрају да се садржај растворљиве суве материје од 16,6% сматра карактеристичним за плодове сорте Чачанска лепотица који имају оптималну сласт за конзумирање у свежем стању. *Guerra u Casquero (2008)* наглашавају да је комерцијална зрелост плодова сорте Крупна зелена ренклода достигнута када садржај растворљиве суве материје буде 17%, а месо се лако одваја од коштице (при чему се такви плодови, услед губитка чврстине могу чувати само до 17 дана). Аутори сматрају да је садржај растворљиве суве материје мањи од 17%, који се понекад налази чак и у плодовима из последње бербе (16,1%), последица прерода у години када су истраживања обављена, с обзиром да ова сорта може да достигне на истом локалитету и преко 20% растворљиве суве материје. *Kristl et al. (2011)* су нашли да током последње недеље зрења (4 бербе на 2-3 дана) 4 сорте шљиве (Стенлеј, Валор, Ханита, Топхит), при чему



последња берба одговара берби у којој се добијају плодови са конзумном зрелошћу (одговарајући квалитет за јело), садржај растворљиве суве материје расте. Код плодова сорте Стенлеј ове промене су се кретале од 11,7% (14. VIII), преко 13,8% (16. VIII), 14,1% (19. VIII) до 14,7% (21. VIII). Често се због захтева тржишта берба шљива обави једну седмицу раније. Имајући у виду да је садржај суве материје у плодовима шљива у корелацији са укусом, интензитетом ароме и слашћу, моменат бербе је од великог значаја, с обзиром да је у само ових последњих 7 дана бербе садржај растворљиве суве материје повећан за 25,6% код Стенлеја, 17,3% код Ханите, 7,5% код Топхита и 5,8% код Валора.

*Пауновић и Грковић (1956)* су утврдили да се у току последња 22 дана зрења (3 бербе) плодова шљива сорте Пожегача на стаблу, намењених чувању у складиштима са и без примене ниских температура, садржај растворљиве суве материје кретао од 17,6% (22. VIII), преко 24,2% (7. IX) до 23,0% (13. IX). *Вереш (1981)* је утврдио да у току зрења плодова сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до пораста садржаја растворљиве суве материје са 14,2 на 18,8%.

*Nunes et al. (2009A)* су проучавајући степен зрелости плодова шљива сорте Крупна зелене ренклода намењених кандирању, утврдили да се садржај растворљиве суве материје мења у зависности од степена зрелости, године и локалитета. Са зрењем плодова садржај растворљиве суве материје је растао, без обзира на локалитет и годину. У току 2003. године, садржај растворљиве суве материје је порастао за 15 дана (5 берби) од 14,8 до 21,2 °Brix на једном локалитету, односно од 12,8 до 21,9 °Brix на другом локалитету. Садржај од 16 °Brix који се сматра стандардним за бербу шљива намењених кандирању се постиже између друге и треће бербе. У току 2004. године, садржај растворљиве суве материје са повећао на првом локалитету за 13 дана (3 бербе) од 14,5 до 19,6 °Brix, а на другом локалитету за 7 дана (2 бербе) од 13,7 до 15,7 °Brix.

*Мајсторовић (1963)* је, током трогодишњих испитивања утицаја степена зрелости плодова шљива сорте Пожегача на квалитет сушене шљиве, утврдио да се у току 4 бербе веома изражено повећава садржај растворљиве суве материје у

плоду. Садржај растворљиве суве материје повећао се од прве до четврте бербе, у зависности од године испитивања: од 15,0 до 20,8%, од 18,9 до 20,8 %, и од 18,0 до 21,7%. Посматрано за све три године истраживања раст растворљиве суве материје са зрелошћу плодова кретао се од 17,3%, преко 18,5% и 19,9%, до 21,1%.

*Мајсторовић (1958)* је испитујући најпогоднији моменат бербе плодова шљива сората Црвена ранка (у току 28 дана – 8 берби на 3, 4, 6, 3, 5, 4 и 3 дана) и Пожегача ( у току 31 дана – 7 берби на 5, 9, 9, 4, 1 и 3 дана) за прераду у ракију утврдио да садржај растворљиве суве материје расте са зрењем до претпоследње бербе, а да затим са презревањем почиње да опада. Код Црвене ранке он расте од 13,44 до 26,40%, па опада на 24,35% у последњој берби, а код Пожегаче расте од 19,31 до 24,20%, а затим опада на 23,69% у последњој берби.

#### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

За разлику од бројних истраживања у којима је пажња посвећена променама састава плодова шљива, убраних у различитим стадијумима зрелости, при чувању на ниским температурама, само се у малом броју радова пажња посвећује истим променама, али при чувању плодова на температурама које су блиске собној температури. *Пауновић и Грковић (1956)* су утврдили да се после чувања 12 дана на собној температури (19,4 °C), садржај растворљиве суве материје у плодовима Пожегаче само благо повећао у односу на садржај у тек убраним плодовима. *Guerra и Casquero (2008)* су показали да при чувању нема значајнијег пораста у садржају растворљиве суве материје у плодовима шљива сорте Крупна зелена ренклода, убраних у различитим степенима зрелости. *Crisosto et al. (2004)* су нашли и да при дозревању плодова сорте Блекамбер/Blackamber (*Prunus salicina* Lindl.) на 20 °C и при 85% релативне влажности ваздуха, не долази до битније промене садржаја растворљиве суве материје.

Према различитим ауторима, дозревање убраних кајсија, на 20 °C у трајању од неколико дана, не доводи до промена садржаја растворљиве суве материје у поређењу са тек убраним плодовима (*Infante et al., 2008*), али може да услови и веома значајан пораст у садржају растворљиве суве материје плода (*Aubert и Chanforan, 2007*).

### 3. 4. Биохемијске промене у току развоја и зрења плодова

Зрење плодова може да се прати кроз бројне биохемијске промене. Данас се најчешће користи такозвани „омски“ приступ, према којем се биохемијске промене у плодовима прате на нивоу промене садржаја појединих метаболита (метаболом), на нивоу биосинтезе и активности одговарајућих ензима (протеом) и на нивоу експресије одговарајућих гена (геном).

Биохемијске промене при зрењу обухватају примарне и секундарне метаболите. Обе групе једињења су од значаја за квалитет воћа. *Fonseca et al. (2004)* наглашавају да примарни метаболизам обухвата велики број животних процеса неопходних за ћелију у смислу стварања енергије или стварање метаболита (угљених хидрата, протеина и липида) који ће касније бити усмерени у правцу стварања других, најчешће секундарних метаболита у другим биосинтетичким путевима. Шећери који се стварају у току фотосинтезе служе даље у плоду као прекурсори синтезе многих важних састојака плода – киселина, аминокиселина, пигмената, испарљивих ароматичних компонената итд.

За разлику од примарних метаболита, секундарни метаболити, према *Figueiredo et al. (2008)*, немају директан утицај на раст и развој биљке, и често се синтетизују из примарних метаболита. Секундарни метаболити имају одбрамбене и привлачне улоге у интеракцијама између биљака и њихове средине (при чему се разматра њихов однос са нпр. другим биљкама, биљоједима, патогенима и опрашивачима). Секундарни метаболити у воћу, на пример, спречавају кварење и делују као сигнали (бојом, аромом, флејвором) за животиње које једу воће и разносе семе, упућујући их на то да је у воћу присутна одговарајућа количина примарних биљних метаболита (шећери, витамини, аминокиселине) који су од значаја за исхрану животиња. *Figueiredo et al. (2008)* указују да је међу факторима који утичу на стварање и састав секундарних метаболита биљака од значаја и стадијум развоја плода и година, па је потребно правилно одредити моменат бербе што је, с обзиром на њихове специфичне карактеристике у погледу сензорних особина воћа, од великог агрономског и економског значаја.

### 3. 4. 1. Шећери

Квалитет воћа у великој мери зависи од сласти коју одређује садржај растворљивих шећера – глукозе, фруктозе и сахарозе. У производњи алкохолних пића садржај шећера у воћу директно утиче на рандман алкохола.

У листовима воћака се, фотосинтезом из простих неорганских једињења ( $H_2O$  и  $CO_2$ ), дејством сунчеве енергије, стварају угљени хидрати који бивају складиштени у плодовима за време њиховог раста. Док су плодови мали, у почетној фази раста, они су зелени, и такође врше фотосинтезу и обезбеђују део хране за развој и раст ћелија. Са растом плода, међутим, фотосинтетичка активност плода се смањује и главни извор хране за раст ћелија плода остаје фотосинтеза у листовима. Угљени хидрати се из лишћа транспортују у плодове у облику простих шећера (сахароза...). Део ових угљених хидрата се утроши за енергетске потребе и синтезу других материја (пектина и других градивних материја ћелија), а део се депонује у плодовима у виду резервних материја (скроб). У току процеса зрења скроб се ензимски хидролизује и плодови тек тада постају јестиви. Глукоза и фруктоза се активно укључују у процес дисања и лагано долази до њихове разградње. Количина сахарозе у време зрења је велика код брескве, кајсије, шљиве и још неких других врста. Њена концентрација расте за време зрења плодова ових врста (*Гвозденовић и Давидовић, 1987*). *Conde et al. (2008)* наглашавају да је, у току фазе развоја плода, неопходна интензивна митохондријска респирација шећера унетих кроз флоем, како би се одржала деоба и раст ћелија. *Robinson u Davies (2000)* указују да попут другог воћа и грожђе има ограничен фотосинтетички капацитет и зависи од уноса шећера и других нутритивних материја из осталих делова биљке. *Ribereau-Gayon et al.* наводе да је у зеленим бобицама садржај шећера низак (1-2%), слично као и у листовима. Шећери који се унесу у току дана се интензивно метаболизирају ради пораста плода, а нарочито при расту семена и зрењу. *Радовановић (1986)* наводи да је у периоду сазревања пораст бобице грожђа завршен, а семенке постигле своју физиолошку зрелост, па су њене потребе у енергији знатно смањене. Зато она у овом периоду троши релативно мало шећера, који притиче из листа, а више га акумулира у виду већих или мањих залиха. Када се једном прекине флоемски

транспорт, свако naredно повећање садржаја шећера у бобици настаје искључиво услед губитка воде (*Conde et al., 2007*).

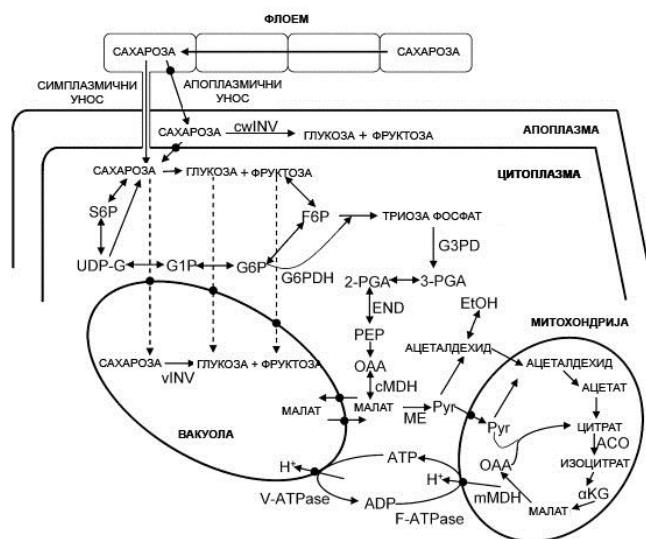
*Gao et al. (2003)* наводе да су сорбитол (ациклични полиол) и сахароза примарни продукти фотосинтезе и главне компоненте које се преносе флоемом (транслокациони материјал процеса фотосинтезе) код бројних економски важних врста фамилије *Rosaceae*, нарочито подфамилија *Pomoideae* (јабука и крушка) и *Prunoideae* (шљива, трешња и вишња, бресква, кајсија).

Крајњи производи фотосинтезе у шљиве су сорбитол и сахароза. Оксидацијом сорбитола постаје фруктоза, а хидролизом сахарозе глукоза и фруктоза. Производи фотосинтезе (асимилати) у организму шљиве служе непосредно за изградњу биљног тела, као полазне супстанце за биосинтезу других органских једињења, као метаболити у процесу дисања, као средство за одржавање тургора, као резервне супстанце и као основни састојци јестивог дела плода. Најактивнији потрошачи асимилата у шљиве су плодови, а затим стабло, листови и корен (*Мишић, 1996*). Према *Hartmann-у (1982, 1984)*, садржај сахарозе и сорбитола у зрелим плодовима шљиве се разликује од сорте до сорте, али се њихов садржај у плодовима исте сорте, са истог локалитета, значајно мења и у зависности од године, односно од климатских услова.

*Singh et al. (2009)* наводе да се код шљива сорбитол и сахароза синтетизују у лишћу, а затим транспортују у плод који се развија. Део сорбитола који се транспортује у плод током зрења се континуално преводи у фруктозу, сахарозу и глукозу, уместо да се акумулира, па стога његова концентрација у плоду остаје прилично константна.

Сорбитол је често главни продукт фотосинтезе који се преноси до плода. Код наведених врста, важно је за сорбитол, сахарозу и друге шећере знати факторе који утичу на начин и регулисање транспорта, укључујући експорт из листа, пренос на даљину флоемом и уношење у различита складишна ткива. Сорбитол се метаболизира деловањем NAD-зависне сорбитол дехидрогеназе и сорбитол оксидазе, при чему настају фруктоза или глукоза (*Gao et al., 2003*). Са друге стране, *Wind et al. (2010)* указују да је сахароза главни транспортни угљени хидрат код виших биљака. С обзиром да је сахароза нередукујући шећер, она је подложна ограниченом броју хемијских реакција што је чини погодном за улогу

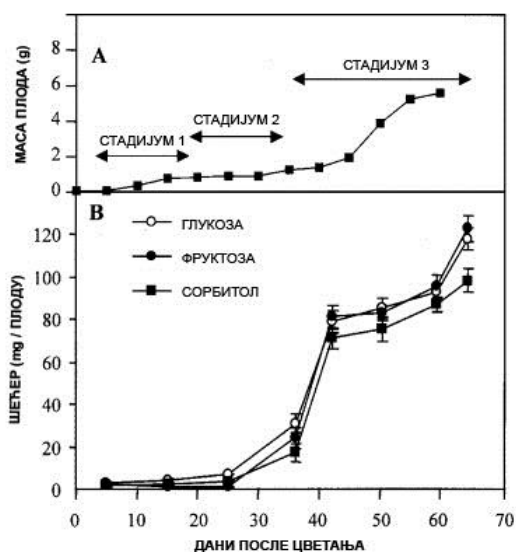
транспортног и складишног молекула. Дакле, сахароза се транспортује кроз флоем из ткива где је створена (лишће) до различитих складишних ткива (плодова – репродуктивних органа, вегетативних складишних органа, корена, стабљика). Створена сахароза се транспортује флоемом и кроз ситасте цеви уноси у складишне ћелије. Сахароза може да подлегне катаболизму у цитосолу, митохондријама, хлоропласту и вакуолама. Сахароза синтаза катализује конверзију сахарозе у UDP-глукозу и фруктозу у цитосолу. Инвертаза (EC 3.2.1.26) катализује конверзију сахарозе у глукозу и фруктозу у апопласту као и унутар ћелије. Инвертаза ћелијског зида је укључена у унос сахарозе из ситастих цеви, а вакуоларна инвертаза и цитосолне/пластидне/митохондријалне инвертазе су повезане са метаболизмом сахарозе у глукозу и фруктозу (слика 3). *Davies u Robinson (1996)* наводе да су различите инвертазе нађене у биљкама.



Легенда:  
 АСО-аконитаза  
 сMDH-малат дехидрогеназа из цитосола  
 cwINV-инвертаза ћелијског зида  
 ENO-енолаза  
 G3PD-глицералдехид  
 3P дехидрогеназа  
 G6PDH-глукоза  
 6P дехидрогеназа  
 ME-„malic“ ензим  
 vINV-инвертаза из вакуоле

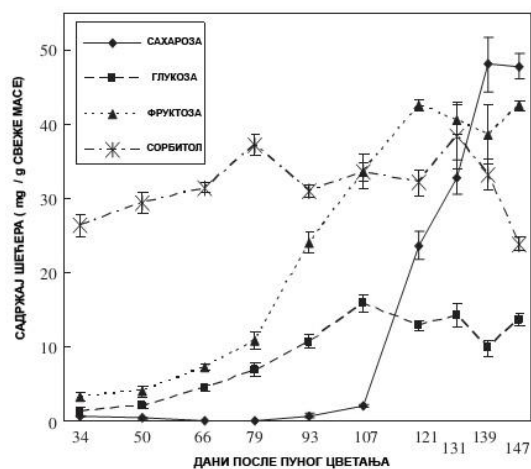
Слика 3. Шема транспорта и метаболизма шећера и органских киселина у бобицама грожђа у зрењу (*Dai et al., 2010*)

На слици 4 приказан је раст плодова вишње и три стадијума развоја плода. Испитиване су и промене у садржајима глукозе, фруктозе и сорбитола у 9 фаза раста плода (бербе на размацима од 5 до 11 дана).



Слика 4. Промене у маси плода и у садржајима глукозе, фруктозе и сорбитола у три стадијума развоја плода вишње (Gao et al., 2003)

(Стадијум 1-деоба ћелија и делимичан раст; Стадијум 2-развој ендокарпа (очвршћавање коштице); Стадијум 3-зрење и дозревање (омекшавање, развој боје, највећи раст и акумулација суве материје)



Слика 5. Промене садржаја појединих шећера током развоја плода крушке (Yamada et al., 2007)

У вишњама, за разлику од јабука и бресака, постоји акумулација сорбитола у плодовима у стадијуму 3, уз ограничено или мало учешће ензима NAD-сорбитол дехидрогеназе и сорбитол оксидазе. Трешња чак акумулира и веће количине сорбитола и других растворљивих угљених хидрата у зрелим плодовима. Такође, за разлику од јабука нема акумулирања скроба. Све ово указује да сорбитол има главну улогу у дефинисању и контроли складишне активности у развоју плодова вишње. Претпоставља се да механизам транспорта сорбитола има сличности са транспортом сахарозе и манитола код другог воћа. Глукоза, фруктоза и сорбитол су главни угљени хидрати како у младим, тако и у зрелим плодовима. Раст воћа и акумулација сорбитола и хексоза се одвијају врло брзо после очвршћавања коштице и теку до бербе. Код вишње сахароза није детектована ни у једном стадијуму развоја плода. С обзиром да је нађен само релативно низак ниво експресије гена за NAD-сорбитол дехидрогеназу, као и ниска активност овог ензима у току развоја плода, овај ензим не игра значајну улогу у расту плода вишње и акумулацији растворљиве суве материје.

Драматичан пораст акумулације сорбитола у току стадијума 3 развоја плода изгледа да је првенствено резултат транспорта сорбитола а не активности NAD-сорбитол дехидрогеназе. Међутим, уочена је значајна варијабилност односа сорбитол/сахароза у различитим врстама рода *Prunus*, а постоји могућност и да плодови вишње уносе много више сорбитола него сахарозе у каснијим стадијумима развоја плода. Или, што је вероватније, сахароза се хидролизује до глукозе и фруктозе деловањем инвертазе, при чему долази до акумулирања сорбитола, нарочито услед тога што је одсутна активност NAD-сорбитол дехидрогеназе или није детектована сорбитол оксидаза (*Gao et al., 2003*).

Деоба ћелија у плодовима јапанске крушке престаје током ране фазе развоја плода, плодови расту услед акумулирања хексоза у вакуоли, а затим се у току зрења акумулира доста сахарозе. На слици 5 приказана је промена садржаја појединих шећера током развоја плода крушке (*Yamada et al., 2007*).

*Yamada et al. (2007)* указују да растворљива кисела инвертаза има важну улогу у снабдевању супстрата неопходних са стварање енергије за деобу ћелија. У раним стадијумима развоја плодова јапанске крушке сахароза није детектована, али се сорбитол акумулирао у плоду, упркос чињеници да су шећери који су транслоцирани били и сорбитол и сахароза. Сорбитол унет у складишно ткиво је метаболизиран до фруктозе у цитосолу деловањем сорбитол дехидрогеназе (EC 1.1.1.14). Сахароза унета у апопласт се лако цепа деловањем везане форме инвертазе у ћелијском зиду, а сахароза унета у цитосол се катаболизира инвертазом и сахароза синтазом (EC 2.4.1.13) из цитосола или се директно уноси у вакуолу помоћу транспортера сахарозе, или обоје. Сахароза унета у вакуолу се цепа инвертазом из вакуоле и користи као метаболит. Висока експресија активности и транскрипције растворљиве киселе инвертазе указује да унета сахароза, а не сорбитол, снабдева многе супstrate енергијом потребном за деобу ћелије и раст ћелије. Чињеница да је слаба активност сорбитол дехидрогеназе у раној фази развоја плодова, у поређењу са фазом раста плода и зрења потврђује ово мишљење.

Активност растворљиве киселе инвертазе се одржава такође на ниском нивоу и не расте са зрењем воћа. Код јапанске крушке, сахароза почиње да се брзо акумулира од 107. дана по цветању, заједно са фруктозом. Међутим, активности



сахароза синтазе и сахароза фосфат синтазе (EC 2.4.1.14) могу јако допринети акумулирању сахарозе при зрењу плодова, али активност растворљиве киселе инвертазе показује благу негативну корелацију када се разматра промена укупне активности. Пораст садржаја фруктозе са зрењем плодова је узроковано повећањем активности сорбитол дехидрогеназе.

Проучавањем климактеричних плодова, код којих је спроведено супримирање развоја етилена, утврђено је да акумулација шећера у плоду није под директном контролом етилена (*Nath et al., 2006*). Са друге стране, *Conde et al. (2007)* наглашавају да, поред улоге коју има као извор угљеника и енергије, шећер може да буде и регулаторни сигнал који утиче на експресију појединих гена. *Nath et al. (2006)* наводе да при дозревању долази до експресије гена који су повезани са метаболизмом угљених хидрата и који су од значаја за биосинтезу ензима као што су сахароза синтаза, инвертаза, сахарозафосфат синтаза, малат синтаза, фосфоенолпируват карбоксикиназа итд.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Пантелић (1965)* је изучавајући промене у хемијском саставу плода шљиве сорте Пожегача (изданацке и калемљене на ценарици), гајене на 2 локалитета у околини Чачка (Љубић и Кулиновци), утврдио значајан пораст у садржају појединих и укупних шећера у току целог периода развоја и зрења плода (од половине јуна до почетка октобра), што је приказано у табели 4. У току окоштавања коштице и наглог развоја семена долази до нешто успоренијег раста садржаја појединих шећера у плоду. За коришћење плодова од највећег је значаја последњих месец дана зрења, при чему је у овом периоду берба обављена 3 пута – 3. IX, 21. IX и 2. X. *Kvikliene et al. (2006)* су утврдили да при зрењу јабуке сорте Ауксис (*Auksis*) на стаблу у току 28 дана (5 берби на 7 дана) постоји јака корелациона веза између степена зрелости плодова (израженог преко броја дана по пуном цветању) и садржаја укупних шећера, при чему коефицијент корелације износи  $r=0,78$  и високо је статистички значајан ( $p<0,01$ ). *Радовановић (1986)* указује да, за разлику од периода раста зелених бобица у којем је прираштај шећера био слаб, а ацидитет веома изражен, у шарку долази до обрнутих појава. У овом периоду јако је изражена тенденција пораста садржаја шећера. Садржај

шећера почиње нагло да расте и у фази шарка, у интервалу од десетак дана, његова вредност се повећава 5-7 пута. Ове промене шећера (као и киселина, али у обрнутом смеру) су својствене свим сортама, али се код неких јављају пре, а код других касније. Поред тога, оне код неких сорти наступају нагло са оштрим скоковима, док су код других више-мање благо изражене.

Табела 4. Садржаји глукозе, фруктозе, сахарозе и укупних шећера (%) у плодовима шљиве сорте Пожегача у зависности од момента бербе, подлоге и локалитета

Датум	Подлога/Локалитет			
	Изданак/ Љубић	Изданак/ Кулиновци	Ценарика/ Љубић	Ценарика/ Кулиновци
Глукоза				
15. VI	1,20	1,06	1,19	0,99
2. VII	1,69	1,69	1,78	1,56
14. VII	2,26	2,51	2,31	2,00
30. VII	3,03	2,64	2,79	2,27
14. VIII	4,11	4,20	4,25	3,90
3. IX	5,15	5,09	5,54	4,97
21. IX	5,71	5,67	6,16	5,52
2. X	6,25	6,12	6,34	5,90
Фруктоза				
15. VI	0,24	0,16	0,22	0,16
2. VII	0,36	0,26	0,33	0,24
14. VII	0,46	0,39	0,42	0,33
30. VII	0,72	0,83	0,75	0,66
14. VIII	0,90	1,04	0,91	1,02
3. IX	1,83	1,69	1,89	1,64
21. IX	2,31	2,05	2,28	1,90
2. X	2,46	2,27	2,54	2,06
Сахароза				
15. VI	-	-	-	-
2. VII	0,24	0,26	0,33	0,21
14. VII	0,55	0,52	0,65	0,41
30. VII	0,83	1,04	0,70	0,82
14. VIII	1,80	2,16	1,52	1,53
3. IX	3,22	2,95	2,84	3,03
21. IX	4,40	4,29	4,06	3,87
2. X	4,51	4,42	4,34	4,11
Укупни шећери				
15. VI	1,44	1,22	1,41	1,15
2. VII	2,29	2,21	2,44	2,01
14. VII	3,27	3,42	3,38	2,74
30. VII	4,58	4,51	4,24	3,75
14. VIII	6,81	7,40	6,68	6,45
3. IX	10,20	9,73	10,27	9,64
21. IX	12,42	12,01	12,50	11,29
2. X	13,22	12,81	13,22	12,07

(Извор: Пантелић, 1965)

*Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударао са опадањем плодова, долази до статистички значајног повећања садржаја укупних шећера између прве и последње бербе. Међутим, код свих сората је уочена појава да, највероватније услед неравномерне зрелости плодова на стаблу, може да дође до појаве мањег садржаја укупних шећера у некој од каснијих берби. На пример, код сорте Чачанска родна, садржај укупних шећера је растао од прве до треће бербе, затим је био нешто нижи у четвртој берби, да би плодови из пете бербе садржали највише шећера. Садржај сахарозе у плоду је правилно растао са зрењем код сората Чачанска родна и Валор, а код сората Јојо и Чачанска најбоља није утврђена ова правилност. Неуједначено зрење плодова шљива на истом стаблу потврђује и *Церевитинов (1949)*. Он је утврдио да у последњих 25 дана зрења плодова шљиве сорте Венгерка долази до повећања садржаја шећера. Међутим, услед неуједначеног зрења шљива на истом стаблу, садржај шећера је на дан 12. VIII износио 5,39% (код мање зрелих плодова) и 5,94% (код више зрелих плодова), а на дан 27. VIII 9,81% (код мање зрелих плодова) и 11,29% (код више зрелих плодова), а у моменту постизања пуне зрелости (6. IX) 11,66%. Неуједначена зрелост плодова јабука на истом стаблу условила је, највероватније, да садржаји укупних шећера, глукозе, фруктозе и сахарозе буду, код појединих сората, чак и виши у плодовима убраним 7, па и 14 дана раније у односу на последњу бербу (*del Campo et al., 2006*).

*Singh et al. (2009)* су испитивали промену садржаја шећера у плодовима сорте јапанске шљиве Амбер Џуел (Amber Jewel) током 35 дана зрења (6 берби на 7 дана, при чему се сматра да плодови у петој берби достижу комерцијалну зрелост). Аутори су утврдили да између прве и пете бербе долази до повећања садржаја укупних шећера за 1,6 пута, а да је значајно повећање садржаја утврђено само код појединих шећера. У овом периоду, садржаји глукозе и фруктозе нису се статистички значајније мењали. Са друге стране, у истом периоду, садржај сорбитола је порастао 2,4 пута, а сахарозе 10 пута. Садржај сахарозе у плодовима из прве две бербе је веома низак, што аутори доводе у везу са високом

активношћу киселе инвертазе која катализује разградњу сахарозе. Аутори наводе да у плодовима током зрења расте садржај сахарозе, док садржај глукозе и фруктозе остаје прилично уједначен. У последњој берби, која је обављена 7 дана по постизању комерцијалне зрелости, концентрације глукозе, фруктозе и сорбитола показују благи пад, при чему то нема утицај на садржај укупних шећера пошто долази до пораста садржаја сахарозе за 1,5 пута у истом периоду. У овом завршном периоду зрења на стаблу, слично неким другим плодовима коштичавих воћака, долази до трансформације глукозе и фруктозе, а вероватно и сорбитола у сахарозу.

С обзиром да од садржаја шећера зависи квалитет плодова и производа од шљиве, као и економичност прераде (у случају шљивовице), занимљиво је видети како се мења садржај шећера у плодовима различитих сората шљива при зрењу на стаблу. Истраживања су углавном спровођена на, својевремено најзаступљенијој, сорти комбинованих својстава - Пожегачи.

*Пауновић и Грковић (1956)* су утврдили да се у току последња 22 дана зрења (3 бербе) плодова шљива сорте Пожегача на стаблу, намењених чувању у складиштима са и без примене ниских температура, садржај укупних шећера кретао од 10,52% (22. VIII), преко 14,85% (7. IX) до 14,57% (13. IX).

*Вереш (1981)* је утврдио да у току зрења плодова сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до пораста садржаја укупних шећера са 9,38 на 12,73%.

*Мајсторовић (1963)* је испитујући утицај степена зрелости плодова шљива сорте Пожегача на квалитет сушене шљиве утврдио да је веома изражено повећање садржаја укупних шећера у току дозревања плода (посматрано за све године истраживања раст укупних шећера са зрелошћу плодова кретао се од 10,6%, преко 11,5 и 11,4%, до 11,9%). Количина инвертних шећера није изразито варијала у зависности од степена зрелости (раст инвертних шећера кретао се од 7,4%, преко 7,82 и 8,4%, до 8,83%). Такође није утврђено ни значајније варирање садржаја сахарозе.

*Мајсторовић (1958)* је испитујући најпогоднији моменат бербе плодова шљива сората Црвена ранка (у току 28 дана – 8 берби на 3, 4, 6, 3, 5, 4 и 3 дана) и Пожегача (у току 31 дана – 7 берби на 5, 9, 9, 4, 1 и 3 дана) за прераду у ракију утврдио да садржај укупних шећера у плодовима непрестано расте са зрењем. Код Црвене ранке он расте од 7,66 до 15,27%, а код Пожегаче расте од 9,25 до 13,06%. Садржај сахарозе такође расте за све време зрења, од 1,71 до 5,04% код Црвене ранке и од 2,16 до 3,70% код Пожегаче.

Садржај шећера у плодовима, поред степена зрелости, зависи и од године. У зависности од године испитивања, распон садржаја укупних шећера у плодовима Пожегаче намењене за сушење, кретао се између прве и четврте бербе, од 10,40 до 11,10%, од 10,29 до 12,00 %, и од 11,08 до 12,58% (*Мајсторовић, 1963*). Код сорте Каберне Совињон концентрација шећера у зрелом грожђу може да варира у зависности од године (двадесетогодишња испитивања) од 170-220 g/l (*Ribereau-Gayon et al., 2000*).

Садржаји шећера у плодовима зависе, поред степена зрелости, и од дела плода. При зрењу (77-96. дана по опрашивању) и дозревању (96-104. дана по опрашивању) плодова шљива сорте Сиријака (*Syriaca*), која припада *Prunus domestica* L. subsp. *insititia*, садржаји растворљивих шећера (сахароза, глукоза и фруктоза) имају тенденцију пораста и у мезокарпу и у епикарпу. У најзрелијим плодовима, однос сахароза / глукоза / фруктоза износили су 5,0/2,5/1,0 (за мезокарп), односно 7,5/5,5/1,0 (за епикарп). Овај однос за цео плод у завршном моменту дозревања износио је 5/3/1 (*Garcia-Marino et al., 2008*). *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да је садржај шећера у покожици зрелих бобица грожђа веома низак. Такође, унутар једне бобице, периферна и централна зона меса су увек богатије шећером него интермедијерна зона.

*Мајсторовић (1963)* наводи да се количина шећера у плодовима шљива повећава док плод не достигне оптималну зрелост, а од тог момента опада услед дисања. Насупрот томе, *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да се при презревању јако повећава концентрација шећера у смежураним бобицама грожђа.

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

Према Пауновићу и Грковићевој (1956), после чувања плодова Пожегаче 12 дана на собној температури (19,4 °C), садржај укупних шећера у плодовима остаје приближно исти као и у тек убраним плодовима, без обзира у којем стадијуму зрелости су они убрани. Aubert и Chanforan (2007) су утврдили да при дозревању 28 сората кајсије (од 2-10 дана на температури од 20 °C и 60-70% релативне влажности) долази до веома значајног пораста садржаја сахарозе, статистички значајног пораста садржаја глукозе, док се садржај фруктозе није значајније мењао.

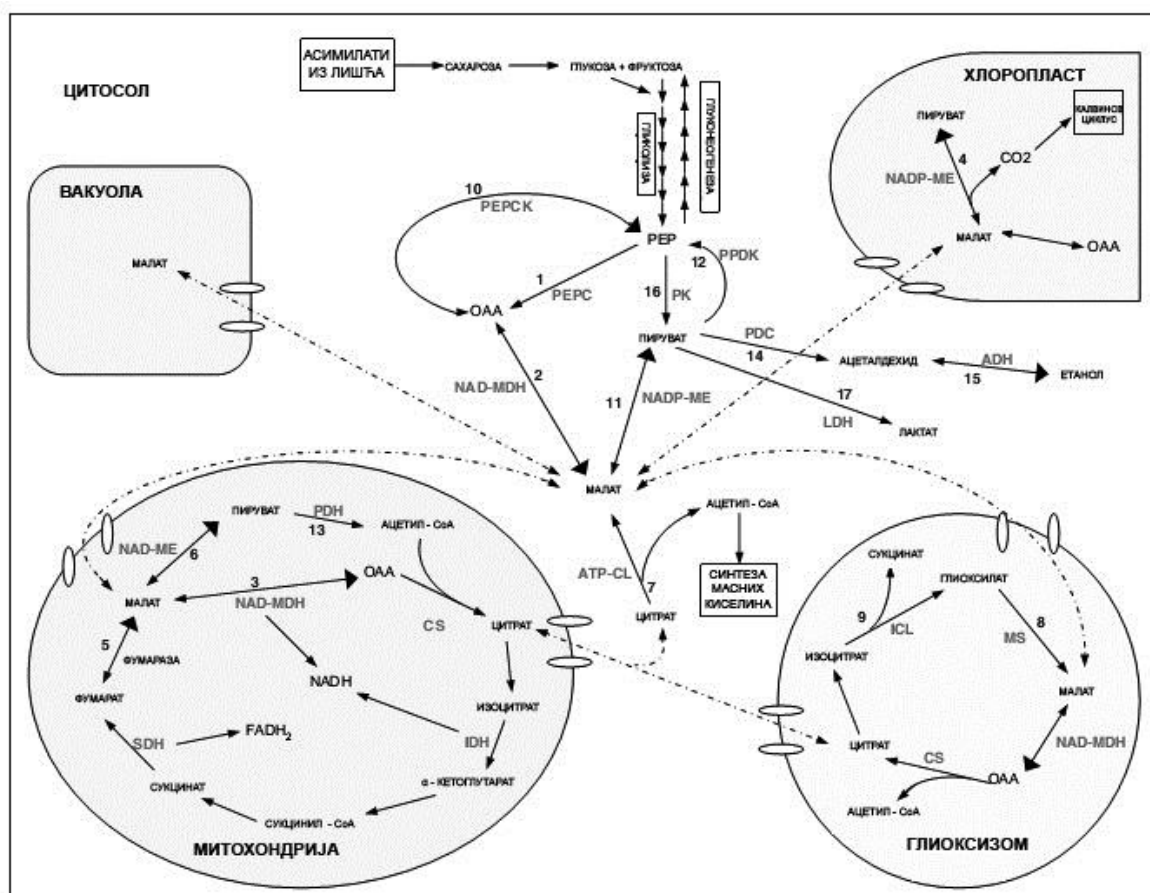
### **3. 4. 2. Киселине и вредност рН**

Киселине значајно утичу на органолептичке особине воћа. Киселост воћа је углавном повезана са јабучном, лимунском, хином, ћилибарном, винском и другим киселинама. Према Arslan и Özcan-у (2011), поред утицаја на укус, киселине утичу и на боју тако што инхибирају потамњивање и ензиматско потамњивање. Јабучна киселина је доминантна киселина у многим климактеричним, укључујући и шљиву, и неклимактеричним плодовима.

Органске киселине у воћу су примарни метаболити. Неке од њих су компоненте циклуса трикарбонских киселина, док су друге интермедијери у путевима биосинтезе ароматичних једињења или изопреноидних деривата, који почињу од угљених хидрата. Органске киселине су биолошки важне јер чине део различитих метаболитичких путева, као што је Кребсов циклус (Arslan и Özcan, 2011).

Moing et al. (1998) наводе да, не рачунајући грозђе, постоји мали број студија о метаболизму јабучне киселине у воћу. Она је врло активан интермедијерни продукт метаболизма грозђа. Sweetman et al. (2009) дају путеве синтезе и путеве деградације јабучне киселине у плодовима воћа (слика б). Шећери који су транспортовани у бобицу су прекурсори јабучне киселине нађене у грозђу. Јабучна киселина настаје из шећера, преко катаболитичких путева (гликолиза, пентоза фосфатни пут) или β-карбоксилацијом (Ribereau-Gayon et al.,

2000). Фотосинтеза у зеленим бобицама је одговорна за око 50% акумулирања јабучне киселина. Током фазе раста зеленог грожђа, шећери који настају фотосинтезом се трансформишу у јабучну киселину, која се акумулира у вакуолама ћелија перикарпа. Већина радова о синтези јабучне киселине указује да је  $\beta$ -карбоксилација фосфоенлпирувата најважнији пут синтезе (*Ribereau-Gayon et al., 2000; Conde et al., 2007*). У плодовима шљива, према *Мишићу (1996)*, поједине киселине се образују у току дисања као производи непотпуне дисимилације шећера. Јабучна и лимунска киселина су производи Кребсовог циклуса.



Слика 6. Потенцијални метаболички путеви у које је укључена јабучна киселина у ћелијама воћа (*Sweetman et al., 2009*)

(ATP-CL ATP-цитрат лиаза; CS-цитрат синтаза; ICL-изоцитрат лиаза; IDH-изоцитрат дехидрогеназа; LDH-лактат дехидрогеназа; MS-малат синтаза; NAD-ME- NAD везани „malic“ ензим; NAD-MDH-NAD везана малат дехидрогеназа; NADP-ME- NADP везани „malic“ ензим; NADP-MDH-NADP везана малат дехидрогеназа; PDC-пируват декарбоксилаза; PEPC-фосфоенлпируват карбоксилаза; PEPCK-фосфоенлпируват карбоксиназа; PK-пируват киназа; PPK-пируват ортофосфат дикиназа; SDH-сукцинат дехидрогеназа;

Концентрација органских киселина у плодовима опада током зрења пошто се оне тад користе као супстрати за респирацију, или се врши њихова конверзија у

шећер (*Arslan u Özcan, 2011*). Код грожђа је утврђено да опадање садржаја органских киселина почиње са почетком зрења и повезано је са индукцијом оксидације малата (*Ribereau-Gayon et al., 2000; Conde et al., 2007*). Радовановић (1986) наводи да се у периоду сазревања бобице, наставља опадање ацидитета започето у фази шарка. Залихе органских киселина које је бобица створила у времену када је била зелена и могла да обавља функције листа, нису довољне да подмире потребе у енергији бобице у току даљег живота – до пуне зрелости. За подмирење ових потреба бобица користи залихе органских киселина створене у листу одакле оне прелазе у бобицу. Код винове лозе, само младо лишће, пре него што почне да жути, има способност образовања органских киселина.

Јабучна киселина се може трансформисати у фруктозу и глукозу, или се користити као извор угљеника и извор енергије при респирацији. При зрењу грожђа уочљиво расте респирациони коефицијент, који указује на коришћење ове киселине као извора енергије у грожђу. У фази шарка, услед значајне инхибиције гликолитичког пута, узимање јабучне киселине из вакуола обезбеђује да се очува продукција енергије. Са друге стране, да би се одржала нормална рН вредност цитоплазме, када дође до смањења потреба за енергијом (ноћу или при ниским температурама), вишак унете јабучне киселине се елиминише и трансформише у глукозу глуконеогенезом. Глуконеогенеза се нарочито испољава у току шарка, али количина јабучне киселине која се трансформише у глукозу не прелази 5% од ускладиштене јабучне киселине. Сматра се да NADP-malic ензим из цитосола има кључну улогу у регулацији разградње малата, катализујући оксидативну декарбоксилацију малата у пируват и CO<sub>2</sub>. Други пут је дифузија јабучне киселине у митохондрије и њена даља деградација кроз деловање митохондријалног NAD-malic ензима. После шарка „malic“ ензим мења активност. Створена пирогрожђана киселина такође доприноси стварању енергије. Генерално, опадање садржаја јабучне киселине у току зрења је резултат редукције синтезе јабучне киселине у комбинацији са порастом брзине њеног катаболизма (*Ribereau-Gayon et al., 2000; Conde et al., 2007*). *Moing et al. (1998)* су утврдили да у плодовима брескве код којих при зрењу вредност рН расте, долази, истовремено, до смањења садржаја укупних киселина, као и садржаја јабучне киселине, а делимично и лимунске киселине. Проучавање активности ензима



укључених у синтезу јабучне киселине (фосфоенолпируват карбоксилаза и малат дехидрогеназа) или у разградњу јабучне киселине (NADPH маліс ензим) утврђено је да разлика у активности ових ензима није у корелацији са разликама у садржају киселина код различитих сората.

Многе органске киселине служе као исходне супстанце за биосинтезу разноврсних једињења – масних киселина, аминокиселина, пигмената, витамина и др. (Мишић, 1996).

*Nath et al. (2006)* наводе да промена садржаја киселина при зрењу није директно под контролом етилена, чак и код климактеричних плодова.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Пантелић (1965)* је изучавајући промене у хемијском саставу плода шљиве сорте Пожегача (изданацке и калемљене на ценарици), гајене на 2 локалитета у околини Чачка (Љубић и Кулиновци), утврдио значајно опадање садржаја укупних киселина у току целог периода развоја и зрења плода (од половине јуна до почетка октобра). Промене у садржају укупних киселина на изданацкој Пожегачи кретале су се у периоду од 15. VI до 14. VIII од 2,58 до 1,25% (на локалитету Љубић) и од 2,49 до 1,21% (на локалитету Кулиновци), а за Пожегачу калемљену на ценарици од 2,55 до 1,15% (на локалитету Љубић) и од 2,41 до 1,25% (на локалитету Кулиновци). У последњих месец дана зрења плода, при чему је берба обављена 3 пута – 3. IX, 21. IX и 2. X, садржај укупних киселина у плоду је наставио да опада, и износио је код изданацке Пожегаче 0,80%, 0,54% и 0,45% (на локалитету Љубић) и 0,82%, 0,56% и 0,45% (на локалитету Кулиновци), а код Пожегаче калемљене на ценарици 0,83%, 0,54% и 0,46% (на локалитету Љубић) и 0,86%, 0,57% и 0,49% (на локалитету Кулиновци). *Souty u Andre (1975)* наводе да између момента бербе и садржаја титрирљивих киселина у плоду брескве постоји корелација, при чему је вредност коефицијента корелације између -0,66 и -0,84 у зависности од сорте (просек -0,75). *Kvikliene et al. (2006)* су утврдили да при зрењу јабуке сорте Ауксис (Auksis) на стаблу у току 28 дана (5 берби на 7 дана) садржај укупних киселина плода опада (0,73, 0,76, 0,62, 0,57 и 0,55%). Коефицијент корелације између степена зрелости плодова (израженог

преко броја дана по пуном цветању) и садржаја укупних киселина износи  $r = -0,81$  и високо је статистички значајан ( $p < 0,01$ ).

Неке органске киселине могу да буду индикатори зрелости (Arslan и Özcan, 2011). Пантелић (1970) је утврдио да од 15. VI до 14. VIII садржај слободне јабучне киселине у плоду Пожегаче опадне од 0,83 до 0,68%. Однос укупних киселина и слободне јабучне киселине се смањило са 3,22 на 2,15. У последњих месец дана зрења плода, при чему је берба обављена 3 пута – 3. IX, 21. IX и 2. X, садржај јабучне киселине у плоду је наставио да опада и износио је 0,50%, 0,48% и 0,46%. И однос укупних киселина и слободне јабучне киселине смањило се у последњих месец дана зрења са 1,92 на 1,38 и 1,17.

Garcia-Marino et al. (2008) су утврдили да при развоју плода у зеленом стању (42-77. дана по полинацији), зрењу (77-96. дана по опрашивању) и дозревању (96-104. дана по опрашивању) плодова шљива сорте Сиријака (Syriaca) која припада врсти *Prunus domestica* L. subsp. *insititia*, садржај укупних киселина стално опада. Садржаји појединих киселина (јабучне, хине, лимунске) у току зрења и дозревања мезокарпа постижу највећу концентрацију на половини фазе зрења, а при дозревању или лагано опадају или остају на приближно истом нивоу, док садржај фумарне киселине расте и у току дозревања. Промене садржаја појединих киселина у епикарпу при зрењу и дозревању су мање изражене.

Значајно смањење садржаја укупних киселина и пораст вредности рН у току раста и зрења, односно само у току зрења, плодова појединих сората европске шљиве (Ренклода, Президент, Тулеу Грас, Блуфри, Стенлеј,) утврдили су Церевитинов (1949), Valero et al. (2003), Kovacs и Kallay (2007A), при чему је, зависно од аутора, између прве и последње бербе протекло између 10 и 46 дана.

Опадање садржаја киселина при зрењу плодова домаћих шљива, које није било статистички значајно, нашли су Guerra и Casquero (2008; 2009; 2009A) у плодовима сорте Крупна зелена ренклода (Green Gage), при чему је између прве и последње бербе протекло између 6 и 12 дана. Casquero и Guerra (2009) су код плодова сорте Оулинс гејџ (Oullins Gage) утврдили да у току 12 дана, колико је износио период бербе (при чему је обављено 5 берби на 3 дана), садржај укупних киселина у плоду опада, од 1,39% (8. VII), преко 1,33% (11. VII), 1,30% (14. VII), 1,16% (17. VII) до 1,05% (20. VII), при чему између прве три бербе не постоји

статистички значајна разлика, као ни између последње две бербе. *Höhn et al. (2005)* су нашли да се, код сорте Чачанска лепотица, плодови обрани са разликом од 4 дана статистички не разликују по садржају укупних киселина (изражених у јабучној киселини): 8,4 g/l (7. VIII) и 8,4 g/l (11. VIII). Садржај укупних киселина изнад 10 g/l, аутори сматрају одговорним за недовољну сласт плода, уз однос шећер/киселине мањи од 16%.

И код јапанске шљиве постоји несагласје по питању да ли зрење плодова статистички значајно утиче на садржај киселина. *Diaz-Mula et al. (2008)* су утврдили да у току развоја плодова јапанске шљиве садржај укупних киселина у плоду почиње да опада пред крај фазе S3 и наставља да опада током целе фазе S4. Аутори су међу 8 испитиваних сората јапанске шљиве нашли да код 7 сората у току последње недеље дозревања на стаблу статистички значајно опада садржај укупних киселина, а да само код 1 сорте нема значајних промена. *Crisosto et al. (2004)* су нашли да се у току дозревања на стаблу плодова сорте Блекамбер /Blackamber (*Prunus salicina* Lindl.), у току 18 дана (4 бербе на 6 дана), садржај укупних киселина веома значајно смањује, од 1,15% до 0,42%. *Singh et al. (2009)* су испитивали промену садржаја киселина у плодовима сорте јапанске шљиве Амбер Џуел (Amber Jewel) током 35 дана зрења (6 берби на 7 дана, при чему се сматра да плодови у петој берби достижу комерцијалну зрелост). Аутори су утврдили да током зрења не долази до значајнијих промена садржаја укупних киселина, као ни јабучне киселине (која чини 88% укупних киселина у плоду), лимунске, винске и фумарне киселине. Уочено је једино повећање садржаја ћилибарне киселине за око 1,8 пута.

*Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударало са опадањем плодова, није утврђено подједнако опадање садржаја киселина при зрењу. Аутори ово приписују неодговарајућем узорковању плодова са стабла, као и чињеници да плодови појединих сората зру неравномерно. Ово подједнако важи за све три одређиване киселине – јабучну, шикиминску и фумарну киселину, мада је јабучна киселина доминантна. Аутори закључују да при дозревању прво опада садржај јабучне киселине. Код сорте

Чачанска родна садржај јабучне киселине је опао са 16,2 g/kg, преко 14,6 g/kg, 12,4 g/kg, 11,0 g/kg до 8,1 g/kg. Садржај шикиминске киселине у плодовима ове сорте износио је у зависности од бербе, односно зрелости плода 40,0, 44,3, 39,6, 39,7 и 34,9 mg/kg, а садржај фумарне киселине 12,7, 10,1, 8,7, 10,7, 12,9 mg/kg. Мада је утврдио да у последњих 25 дана зрења плодова шљиве сорте Венгерка долази до смањења садржаја киселина, *Церевитинов (1949)* је нашао и да се, услед неуједначеног сазревања шљива, разликује садржај укупних киселина (изражених у јабучној киселини) у плодовима обраних истог дана са истог стабла: на дан 12. VIII он је износио 1,29% (код мање зрелих плодова) и 0,96% (код више зрелих плодова), на дан 27. VIII износио је 0,96% (код мање зрелих плодова) и 0,80% (код више зрелих плодова), а на дан 6. IX када је достигнута пуна зрелост 0,56%.

При зрењу плодова 7 сората јабука, намењених за производњу јабуковог вина, у току 28 дана (5 берби на 7 дана), долази до промене у садржају титрирљивих киселина, при чему, у зависности од сорте, садржај киселина може да се смањује са степеном зрелости плода, али често и не прати овакав тренд, па је најмањи садржај киселина утврђен чак и у плодовима из прве или из треће бербе. Код испитиваних сорта није утврђена правилност у промени садржаја јабучне и лимунске киселине током зрења. И вредност рН није расла правилно код свих сората са повећањем степена зрелости (*del Campo et al., 2006*).

Поред степена зрелости и неуједначеног зрења, на појаву разлика у садржају укупних киселина у плодовима могу да утичу и други фактори. *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе, на основу двадесетогодишњих истраживања, да садржај киселина у зрелом грожђу сорте Каберне Совињон може да варира у зависности од године у интервалу 77-137 mEq/l, садржај јабучне киселине 31-85 mEq/l и вредност рН 3,16-3,48. Код бобица грожђа садржај јабучне киселине у зрелим бобицама зависи од дела бобице, односно он расте ка унутрашњости бобице.

У истраживањима која су спроведена ради утврђивања оптималног степена зрелости плодова шљива намењених за коришћење у свежем стању, за прераду применом неког од метода конзервисања или за производњу шљивовице, праћене

су, с обзиром на њихов значај за квалитет плодова и прерађевина, и промене у садржају киселина.

Током последње недеље зрења (4 бербе на 2-3 дана) 4 сорте шљиве (Стенлеј, Валор, Ханита, Топхит), при чему последња берба одговара берби у којој се добијају плодови са конзумном зрелошћу (одговарајући квалитет за јело), садржај укупних киселина опада. Код плодова сорте Стенлеј ове промене су се кретале од 1,01% (14. VIII), преко 0,99% (16. VIII), 0,94% (19. VIII) до 0,89% (21. VIII) - *Kristl et al. (2011)*.

У току последња 22 дана зрења (3 бербе) плодова шљива сорте Пожегача на стаблу, намењених чувању у складиштима са и без примене ниских температура, садржај укупних киселина кретао од 0,96% (22. VIII), преко 0,66% (7. IX) до 0,57% (13. IX) - *Пауновић и Грковић (1956)*.

У току зрења плодова сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до смањења садржаја укупних киселина са 0,69 на 0,63% (*Вереш, 1981*).

*Nunes et al. (2009A)* су проучавајући степен зрелости плодова шљива сорте Крупна зелене ренклода намењених кандирању, утврдили да се садржај укупних киселина мења у зависности од степена зрелости, године и локалитета. Са зрењем плодова садржај укупних киселина је опадао, без обзира на локалитет и годину. Вредност рН се такође мењала, односно расла је са зрењем плодова. Вредност рН плодова из прве бербе кретала се, посматрано за све локалитете и године, између 3,16 и 3,22, а код плодова из последње бербе између 3,27 и 3,49.

*Мајсторовић (1963)* је испитујући утицај степена зрелости плодова шљива сорте Пожегача на квалитет сушене шљиве утврдио да је веома изражено смањење садржаја укупних киселина у току дозревања плода. У зависности од године испитивања, распон садржаја укупних киселина кретао се између прве и четврте бербе од 0,80 до 0,46%, од 1,00 до 0,71 %, и од 0,78 до 0,40%. Посматрано за све године истраживања опадање киселина са зрелошћу плодова (4 бербе) кретало се од 0,86%, преко 0,72 и 0,82%, до 0,52%.

Испитујући најпогоднији моменат бербе плодова шљива сората Црвена ранка (у току 28 дана – 8 берби на 3, 4, 6, 3, 5, 4 и 3 дана) и Пожегача (у току 31 дана – 7 берби на 5, 9, 9, 4, 1 и 3 дана) за прераду у ракију, *Мајсторовић (1958)* је утврдио да садржај укупних киселина у плодовима опада са зрењем. Код Црвене ранке он непрестано опада од 1,37 до 0,44%, а код Пожегаче опада од 0,84% у првој до 0,52% у претпоследњој берби, да би у последњој берби благо порастао и достигао 0,58%.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да при презревању грожђа киселост не расте на исти начин као шећер. Чак може да дође до опадања киселина услед оксидације јабучне киселине. Међутим, при смежуравању бобица појединих сората грожђа већ после шарка, у многим виноградарским рејонима света, долази, са повећањем интензитета смежуравања, до сталног пораста садржаја укупних киселина, у односу на нормалне бобице (*Fang et al., 2011*).

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

После бербе количина укупних киселина се релативно брже смањује него количина шећера, пре свега због њиховог интензивнијег учешћа у метаболичким процесима (*Гвозденовић и Давидовић, 1987*).

*Пауновић и Грковић (1956)* су утврдили да после чувања 12 дана на собној температури (19,4 °C), садржај укупних киселина у плодовима шљива сорте Пожегача благо опада. У зависности од степена зрелости при берби, садржај укупних киселина смањено се од 0,96% до 0,77% (1. берба), од 0,66% до 0,52% (2. берба) и од 0,57 до 0,53% (3. берба).

*Crisosto et al. (2004)* су показали да плодови после бербе, без обзира на то у којем су степену зрелости убрани, могу дозревати на 20 °C и при 85% релативне влажности ваздуха, при чему се садржај укупних киселина смањује, што је израженије код ранијих берби (на пример у плодовима убраним у 1. берби, садржај киселина се по дозревању смањује са 1,15% на 0,78%).

При дозревању плодова кајсије (5 дана на 20 °C, односно 2-10 дана на температури од 20 °C и 60-70% релативне влажности), без обзира на стадијум зрелости у току бербе, не долази до значајнијих промена садржаја укупних киселина у поређењу са тек убраним плодовима (*Aubert u Chanforan, 2007; Infante*

*et al.*, 2008). Аутори су утврдили да нема статистички значајних промена садржаја лимунске киселине при дозревању, док се садржај јабучне киселине значајно смањивао. *Bellincontro et al.* (2006) су показали да при чувању грожђа сорте Алеатико (Aleatico) у нормалној атмосфери, 6 и 12 дана на 20 °C, не долази до значајнијих промена у садржају укупних киселина нити у вредности рН.

### 3. 4. 3. Однос шећер/киселине

*Пантелић (1965)* је утврдио пораст вредности односа садржаја укупних шећера и укупних киселина у плоду шљиве сорте Пожегача (изданачке и калемљене на ценарици), гајене на 2 локалитета у околини Чачка (Љубић и Кулиновци), у току целог периода развоја и зрења плода (од половине јуна до почетка октобра). На основу вредности овог односа уочава се да је плод погодан за јело када ова вредност пређе 11,00, а то је у току последњих месец дана зрења плода. Промене у вредности односа укупни шећер/укупне киселине у плоду изданачке Пожегаче кретале су се у периоду од 15. VI до 14. VIII од 0,55 до 5,44 (на локалитету Љубић) и од 0,49 до 6,11 (на локалитету Кулиновци), а за Пожегачу калемљену на ценарици од 0,55 до 5,80 (на локалитету Љубић) и од 0,47 до 5,16 (на локалитету Кулиновци). У последњих месец дана зрења плода, при чему је берба обављена 3 пута – 3. IX, 21. IX и 2. X, вредност односа укупни шећер/укупне киселине у плоду је нагло растао, и код изданачке Пожегаче је у наведеним моментима достигао 12,75, 23,00 и 29,37 (на локалитету Љубић) и 11,86, 21,44 и 28,46 (на локалитету Кулиновци), а код Пожегаче калемљене на ценарици 12,37, 23,14 и 28,73 (на локалитету Љубић) и 11,20, 19,80 и 24,63 (на локалитету Кулиновци).

*Usenik et al.* (2008) су, испитујући четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударао са опадањем плодова, утврдили да расте однос садржаја укупних шећера и укупних киселина. Мада је услед чињенице да плодови појединих сората зру неравномерно, овај однос имао и мању вредност у

неким од каснијих берби код појединих сората у односу на предходну бербу, генерално је дошло до пораста вредности овог параметра. Између прве и последње бербе вредност овог односа повећала се код сорте Јојо са 6,4 на 19,4, код сорте Валор са 10,3 на 48,7, код сорте Чачанска најбоља са 11,3 на 25,0 и код плодова сорте Чачанска родна са 8,1 на 23,2, односно најкасније убрани плодови имали су слађи и мање кисео укус.

*Kvikliene et al. (2006)* су утврдили да је при зрењу јабуке сорте Ауксис на стаблу у току 28 дана (5 берби на 7 дана) вредност коефицијента корелације између степена зрелости плодова (израженог преко броја дана по пуном цветању) и односа шећер/киселине износила  $r=0,96$  ( $p<0,01$ ).

Промене вредности овог односа у плодовима шљива које су бране у различитим моментима ради утврђивања оптималне зрелости за одређени вид прераде испитивали су *Вереш (1981)* и *Мајсторовић (1958)*. *Вереш (1981)* је утврдио да у току зрења плодова сорте Пожегача на грани у току 15 дана (прва берба је обављена пре „оптималне зрелости за компот“, а друга када су плодови били у пуној зрелости, намењени за производњу сока) долази до повећања вредности односа шећер/киселине са 13,59 на 20,21. *Мајсторовић (1958)* је испитујући најпогоднији моменат бербе плодова шљива сората Црвена ранка (у току 28 дана – 8 берби на 3, 4, 6, 3, 5, 4 и 3 дана) и Пожегача (у току 31 дана – 7 берби на 5, 9, 9, 4, 1 и 3 дана) за прераду у ракију утврдио да однос садржаја укупних шећера и укупних киселина у плодовима расте са зрењем. Код Црвене ранке он непрекидно расте при зрењу (од 5,51 до 34,7), а код Пожегаче расте од 11,0 до 24,60 (у претпоследњој берби), да би у последњој берби његова вредност опала на 22,50.

#### **3. 4. 4. Производ шећер × маса плода или однос шећер/маса плода**

*Мајсторовић (1958)* је испитујући најпогоднији моменат бербе плодова шљива сората Црвена ранка (у току 28 дана – 8 берби на 3, 4, 6, 3, 5, 4 и 3 дана) и Пожегача (у току 31 дана – 7 берби на 5, 9, 9, 4, 1 и 3 дана) за прераду у ракију утврдио да се производ садржаја шећера (%) и масе плода, односно садржаја



сахарозе (%) и масе плода мења са зрењем. Најмањи је у плодовима из првог степена зрелости, а највећи при седмој (Црвена ранка), односно четвртој берби (Пожегача). При највећој вредности овог производа плодови Црвене ранке су умекшани (под притиском прстију дају утисак мешине напуњене течномшћу), тешки, сладуњави и миришљави и налазе се пред самим почетком смежуравања. Код Пожегаче овај производ достиже максимум на исти начин, с тим што мезокарп око коштице почиње да тамни. Аутор сматра да је најпогоднији моменат бербе шљива за прераду у ракију када производ садржаја шећера и масе плода достигне максималну вредност, односно кад је највећа количина шећера по стаблу. То је моменат када су плодови умекшани, сочни, тешки, миришљави, укусни и садрже одговарајућу количину шећера и киселине. После овог карактеристичног момента наступа смежуравање плодова, губљење масе и запремине плода, док се садржај шећера повећава у односу на смањену масу плода. После овог момента производ масе плода и садржаја укупног шећера почиње да се смањује, и то нагло код Црвене ранке, а код Пожегаче постепено. Ово је последица процеса који се одигравају у плоду, а на које значајно утичу и климатски услови средине. У овом степену зрелости плодови стварно садрже већу количину шећера, али се укупна количина шећера по стаблу смањује. Аутор сматра да је стога боље извршити бербу шљиве када је вредност овог производа највећа, а не онда када почне смежуравање око петелјке.

Шећер и маса плода могу, такође, када се ставе у однос, да послуже као показатељ зрелости. *Salinas et al. (2004)* су утврдили да се у току 35 дана зрења грожђа сорте Монастрел (6 берби на 7 дана) однос садржаја шећера (изражен у g/l) и масе 100 бобица (изражене у g) мењао и износио је: 1,61, 1,48, 1,89, 1,93, 1,90 и 1,83.

### 3. 4. 5. Пектинске материје и други полисахариди

Према *Сапожниковој*, коју цитира *Вереш (1981)*, синтеза галактуронске киселине одвија се у листовима, али и у зеленим плодовима. После транспортовања ове киселине у плодове, полимеризацијом се образује пектин и протопектин. Аутор наводи, такође, и *Deuel-а* и *Stutz-а* који претпостављају да се пектин образује од глукозе преко уридиндифосфата (UDP):

глукоза + UDP → UDP-глукоза → UDP-галактоза → UDP-галактуронска киселина  
→ пектинска киселина → пектининска киселина

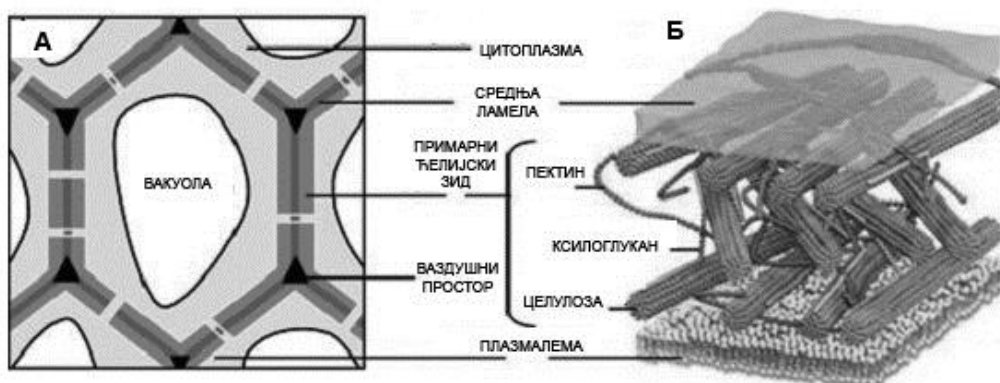
*Вереш (1981)* указује да се о учешћу ензима у синтези галактуронске киселине и у формирању полимера не зна готово ништа. Међутим, ензимска разградња пектинских материја је доста добро проучена.

Помаци у сазнањима везаним за биосинтезу пектинских материја су мали. *Sila et al. (2009)* кажу да су процеси биосинтезе пектина још у великој мери неразумљиви, нарочито услед структурне комплексности пектина. Ипак је утврђено да се пектин синтетизује у Голџијевом апарату, при чему се хомогалактуронани и рамногалактуронани синтетизују у различитим деловима Голџијевог апарата. Затим се транспортују из Голџијевог апарата у везикуле, које мигрирају и спајају се са плазмином мембраном. Синтетизовани полисахариди се затим ослобађају у ванћелијски простор, а затим депонују унутар ћелијског зида. Услед комплексности пектина, бројни ензими су укључени у овај процес.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да су на почетку развоја грозда, ћелијски зидови првенствено изграђени од целулозе. Период шарка карактерише значајна синтеза пектина, и то у толикој мери да он постаје главни полиозид код појединих сората. Налик цементу, пектин омогућава повезивање целулозних влакана.

Однос појединих компонената ћелијског зида варира у зависности од врсте воћа. Генерално, може се рећи да је ћелијски зид састављен од приближно једнаких количина целулозе, гликана матрикса (раније познати као хемицелулоза) и пектина, при чему свака компонента чини 1/3 од суве материје ћелијског зида.

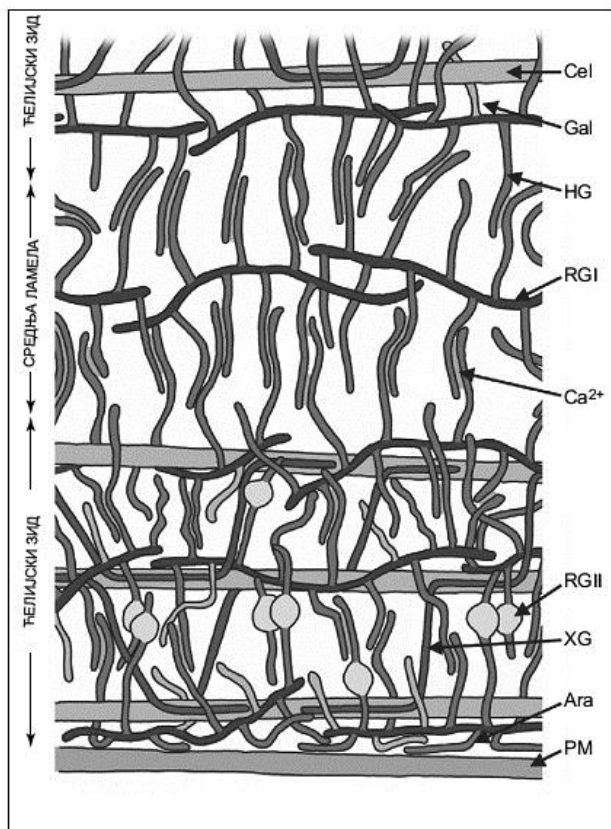
Структурни протеини су знатно мање заступљени и чине само 1-10% од суве материје ћелијског зида. Сматра се, ипак, да су ћелијски зидови воћа генерално богатији пектинима, који могу да чине и до 50% садржаја полимера у ћелијском зиду (Brummell, 2006). Batisse et al. (1994) наводе да су пектинске материје главне компоненте средње ламеле и примарних ћелијских зидова плодова воћа, а Ribereau-Gayon et al. (2000A) наводе да су пектинске материје главне компоненте финих ћелијских зидова меса бобице грожђа. Дебели зидови ћелија покожице садрже такође и хемицелулозу и значајне количине целулозе. Ponce et al. (2010) сматрају да се ћелијски зид плодова европске шљиве не може користити као модел за изучавање плодова јапанске шљиве.



Слика 7. Шематски приказ биљног (А) паренхимског ткива и (Б) ћелијског зида (Van Buggenhout et al., 2009)

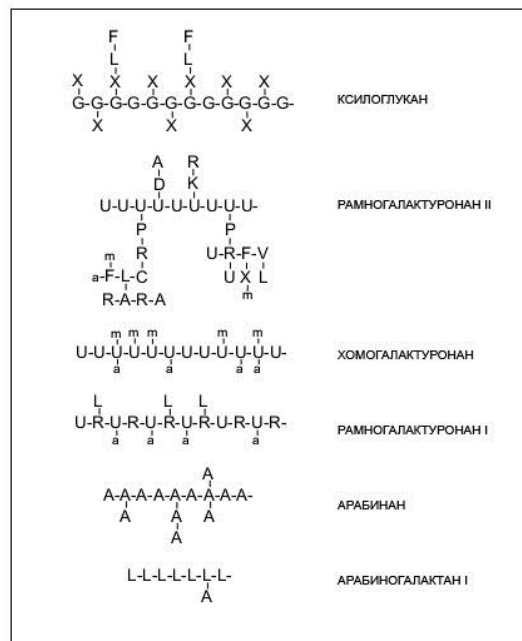
На сликама 7, 8 и 9 приказане су структура и повезивање појединих полисахарида ћелијског зида.

Према Сапожниковој, коју цитира Вереш (1981), сматра се да се пектинске материје нагомилавају у виду протопектина и то у првим фазама развоја плода. Трансформацијом протопектина настаје растворљив облик пектина, што се одвија паралелно са омекшавањем и сазревањем плодова. Количина пектинских материја у поједином воћу је обично 0,5-1% и релативно је константна током раста, што значи да се са развојем плодова формирају нове количине пектинских материја. Brummell (2006) наглашава да при зрењу воћа, истовремено са деградацијом полисахарида и нарушавањем структуре примарног ћелијског зида, тече веома добро и биосинтеза нових полисахарида ћелијског зида.



Слика 8 – Модел организације полисахарида у ћелијским зидовима биљака (Vorwerk et al., 2004)

(Основа модела је да су микрофибрили целулозе (Cel) унакрсно повезани са хемицелулозом, првенствено ксилогуканима (XG) који су водоничним везама везани за влакна целулозе. Рамногалактуронан I (RG I) је паралелан са целулозним микрофибрилима. Хоомогалактуронани (HG), арабинани (Ara), галактани (Gal) и рамногалактуронани II (RG II) су бочним гранама повезани са основним ланцем рамногалактуронана I (RG I) који има велику молекулску масу. RG II молекули формирају унакрсне везе између различитих молекула пектина преко боратних естара (није приказано). Молекули калцијума ( $Ca^{2+}$ ) стварају јаке унакрсне везе између киселинских остатака неестерификованих молекула хоомогалактуронана. Пошто се мисли да су хоомогалактуронани синтетизовани у потпуно метилизованој форми, степен унакрсног повезивања хоомогалактуронана може да буде контролисан експресијом пектинметилестеразе. PM престава плазмину мембрану.)



Слика 9. Шематски приказ структуре неких полисахарида ћелијског зида (Vorwerk et al., 2004)

(Структуре представљају фрагменте већих молекула. Изузев рамногалактуронана II (RG II), који је веома непроменљив, остале класе молекула показују значајне разлике у структури код различитих биљака. Символи: а – ацетат; А – L-арабиноза; F – L-фукоза; G – D-глукоза; L – D-галактоза; m – метил; R – L-рамноза; U – D-галактуронска киселина; X – D-ксилоза. Скраћенице: HG – хоомогалактуронан; RGI – рамногалактуронан I; RG II – рамногалактуронан II)

Vincente et al. (2007) указују, такође, да уградња нових компонената у ћелијски зид може да допринесе слабљењу зидова и омекшавању плодова. Међутим, и даље није јасно у којој мери синтеза зидова при зрењу плодова може да допринесе омекшавању воћа. Nunes et al. (2009A) су проучавајући степен зрелости плодова шљива сорте Крупна зелене ренклода намењених кандирању, утврдили да се садржај укупних полисахарида мења у зависности од степена

зрелости, године и локалитета. Са зрењем плодова садржај укупних полисахарида је растао, без обзира на локалитет и годину.

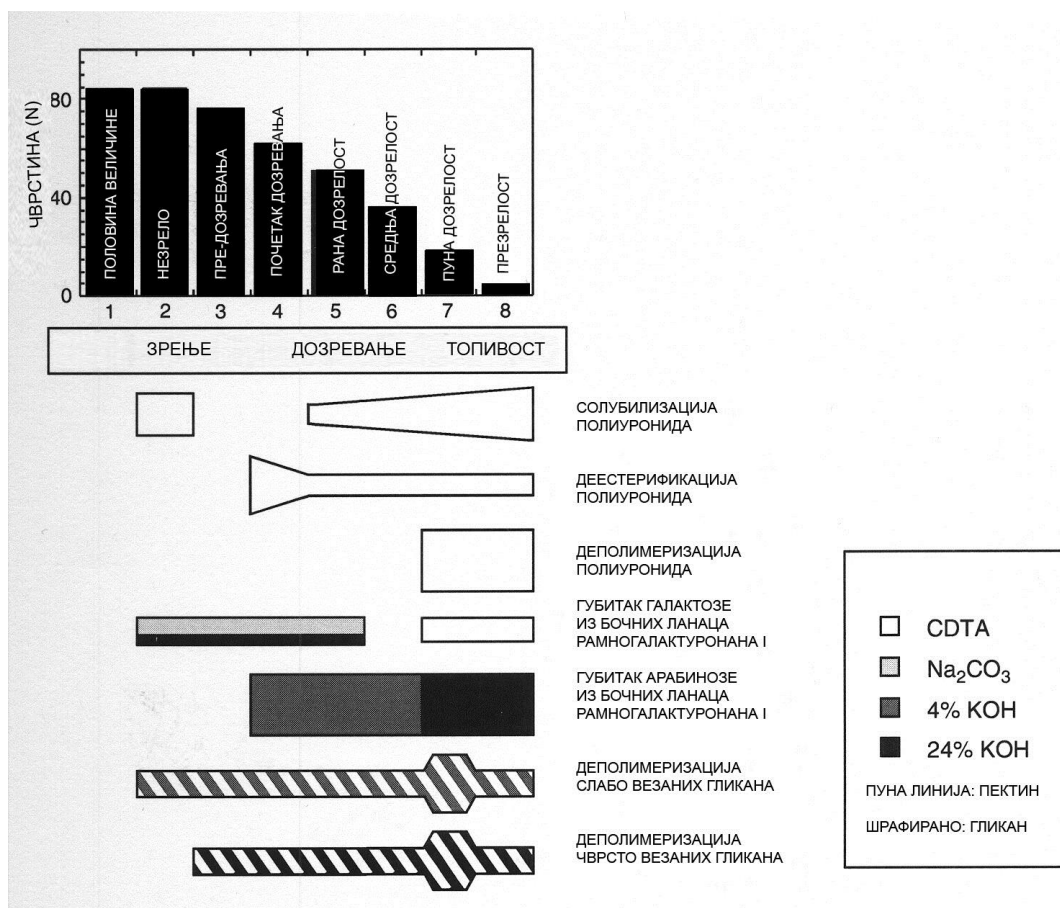
*Nath et al. (2006)* наводе да су текстуалне промене које доводе до омекшавања најистакнутије код климактеричних плодова. Ове промене, у највећој мери, настају услед солубилизације и деполимеризације хемицелулозе и пектина ћелијског зида деловањем различитих хидролаза ћелијског зида. Разградња полимера угљених хидрата (пектинских материја и хемицелулозе) слаби механичку грађу и снагу држања међу ћелијама, плодови постају сочнији и укуснији, да би у последњој фази њихове разградње дошло до дезинтеграције структуре плодова, брашњављења и распада. За време дозревања, протопектин се, као у води нерастворљиви пектин, постепено разграђује у фракције ниже молекулске масе које су растворљивије у води (*Гвозденовић и Давидовић, 1987*). Исти аутори наводе да се зрењем смањује чврстина плодова, али се количина укупних пектина не мења много, већ се повећава у води растворљива фракција, а опада количина протопектина.

*Barrett u Gonzales (1994)* наводе да опадање чврстине плодова при сазревању настаје услед промене у ћелијском зиду и средњој ламели, што доводи до раздвајања ћелија и омекшавања ткива.

Према *Brummell-у (2006)*, коришћењем електронског микроскопа за праћење промена при зрењу, прва промена која се уочава у току зрења воћа је разлагање средње ламеле, која представља пектином богат слој између ћелија који омогућава међућелијско повезивање. Надаље, долази до нарушавања уређене структуре примарног ћелијског зида, што указује да је дошло до озбиљне деградације. Ове промене доводе до омекшавања зидова, код појединих врста и до њиховог делимичног бубрења (енг. swelling) и опадања међућелијске повезаности. Последица ових промена је смањена површина међућелијског контакта и повећање међућелијског ваздушног простора. Ћелијски зид, тако, постаје отворенији и хидратисанији матрикс, који је слаб, плодови су мекши и када се ткиво удари, ћелије теже да пукну и ослободе сок. Разарање ћелијског зида у току зрења настаје првенствено услед деловања бројних ензима који модификују полисахариде и који се излучују у простор ћелијског зида из симпласта.

*Kunzek et al. (1999)* наводе да се главне промене структуре ћелијског зида током зрења и складиштења плодова односе на пектине. Код воћа које зри се претпоставља да садржај целулозе остаје константан. Уочени губитак микрофibrларне организације вероватно је резултат деградације неких компонената нецелулозног матрикса. Промене структуре хемицелулозе у току зрења највероватније доводе до текстуралних промена у плодовима. Хемицелулозе су, међутим, подложне само ограниченој деградацији. Зрење понекад такође резултира губитком неутралних шећера (галактозе и арабинозе) независно од деградације пектина.

Зрење и текстурне промене које доводе до омекшавања су углавном повезане са модификацијом састава и количине пектинских и хемицелулозних полисахарида. Главне промене у ћелијском зиду које се догађају у току омекшавања везане су за полисахариде ћелијског зида: солубилизација и деполимеризација полиуронида, деполимеризација хемицелулозе и губитак појединих неутралних шећера, углавном галактозе и арабинозе, као и прекомпоновање њихове повезаности што је резултат комбинованог деловања одређених ензима који модификују ћелијски зид, делујући и на пектинску и на хемицелулозну фракцију. Природа и композиционе промене ћелијског зида, као и активности одговарајућих ензима који хидролизују ћелијски зид, јако варирају у зависности од врсте воћа, али и у зависности од сорте воћа унутар исте врсте. Ове разлике се јављају услед разлика у типу и величини модификације полисахарида ћелијског зида и разлика у експресији и регулацији ензима који модификују ћелијски зид (*Sozzi, 2004; Goulao u Oliveira, 2008*). Слично томе, *Brummell (2006)* наглашава да се у току деградације полисахарида ћелијског зида у току зрења одвијају следеће важне промене полисахарида: деполимеризација уронида, губитак галактана и арабинана, деестерификација метанола из пектина, солубилизација пектина, деполимеризација гликана матрикса и деполимеризација целулозе. Промене ћелијског зида при зрењу и дозревању приказане су на слици 10 и табели 5.



Слика 10. Хронологија промена ћелијског зида у току развоја и дозревања бресака топивог меса (*Brummell, 2006*)

(Боја у боксовима показује у којем је екстракту уочена промена (бела – CDТА; светло сива –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; тамно сива – 4% KOH; црна – 24% KOH) а испуна приказује тип полимера (чврста испуна – пектини, шрафирана испуна – гликани матрикса)

Табела 5. Модификације појединих полисахарида у воћу које зри

Моменат	Модификација ћелијског зида
Рано	- губитак галактанских и арабинанских бочних ланаца рамногалактуронана I; - спора, прогресивна деполимеризација гликана матрикса; - деестерификација метанола из хомогалактуронана; - солубилизација полиуронида;
Средње	- деполимеризација полиуронида (код једних врста воћа);
Касно	- деполимеризација полиуронида (код других врста воћа)

(Извор: *Brummell, 2006*)

*Vicente et al. (2007A)* и *Vicente et al. (2007B)* дају интересантан приказ промена ћелијског зида у току зрења и омекшавања плодова малине и боровнице (табела 6).

Табела 6. Претпостављени модел промена ћелијског зида при зрењу и омекшавању плодова малине и боровнице (+++ јако изражено; ++ изражено; + слабо изражено; - не постоји)

Промене	Степен зрелости малине				
	зелена	25% црвена	75% црвена	100% црвена	зрела црвена
Деполимеризација хемицелулозе	-	-	-	-	-
Солубилизација хемицелулозе	-	-	+	+	+
Солубилизација арабинозе	+	+	++	++	++
Солубилизација пектина	++	+	+	++	++
Губитак галактозе	-	-	-	-	++
Деполимеризација пектина	+	+	+	+	+++

Промене	Степен зрелости боровнице				
	зелена	25% плава	75% плава	100% плава	зрела плава
Деполимеризација хемицелулозе	+++	+++	+++	+++	+
Солубилизација хемицелулозе	++	+	+	++	-
Солубилизација арабинозе	++	++	++	++	+
Солубилизација пектина	++	++	++	-	-
Деполимеризација пектина	-	-	-	-	+

(Адаптирано из *Vicente et al., 2007A* и *Vicente et al., 2007B*)

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да при презревању грожђа долази до оштећења ћелијских зидова.

*Bowerman (2004)* је испитивао промене у ћелијским зидовима бресака при дозревању на стаблу. Уочене су три фазе омекшавања, које отпочиње још и пре иницијације дозревања и почетака ослобађања етилена. Прва фаза је омекшавање младих зрелих плодова, пре дозревања, које је повезано са деполимеризацијом хемицелулозе која је и јако и слабо везана за целулозу, и губитак галактозе из свих фракција ћелијског зида. Друга фаза, која траје после отпочињања дозревања, а пре фазе брашњавости, се одликује омекшавањем које је повезано са прогресивном деполимеризацијом и јако и слабо везаних хемицелулозних фракција, укључујући и велики губитак арабинозе из ових задњих. У овом периоду долази и до пораста солубилизације полиуронида, када је омекшавање већ знатно унапредовало. Трећа фаза, односно интензивно омекшавање у периоду брашњављења је праћено суштинском деполимеризацијом и слабо и јако везаних хемицелулоза, укључујући губитак арабинозе из ових задњих, пораст растворљивости хемицелулозе, и драматичном деполимеризацијом једне фракције растворљивих полиуронида која се јавља након повећања њихове



растворљивости. У току дозревања уочена је повећана активност егзополигалактуроназе и ендополигалактуроназе, пектинметилестеразе, ендо-1,4- $\beta$ -глюканазе, ендо-1,4- $\beta$ -мананазе,  $\alpha$ -арабинозидазе и  $\beta$ -галактозидазе, али се моменат и величина повећања активности разликују у зависности од ензима и не морају да неопходно буду у вези са ослобађањем етилена.

*Sozzi et al. (2004)* наводе да следећи ензими учествују у деградацији ћелијског зида: ендо-полигалактуроназа, пектинметилестераза, пектат лиаза, ендо-1,4- $\beta$ -D-глюканаза, ксилоглюкан ендотрансгликозилаза, експанзини,  $\beta$ -D-галактозидаза,  $\alpha$ -D-галактозидаза,  $\alpha$ -L-арабинофуранозидаза,  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-ксилозидаза и ксилан ендохидролаза, и  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глукозидаза. *Goulao u Oliveira (2008)* закључују да је значај сваког ензима који је укључен у модификацију ћелијског зида различит код различитих врста воћа, и овај значај може, али и не мора, да буде у вези са познатим биохемијским променама ћелијског зида. Аутори наглашавају и да интензитет и време солубилизације и/или деградације и експресија гена или ензимска активност ензима повезаних са зрењем могу такође да варирају међу сортама одређене врсте, услед чега њихови плодови имају различите брзине омекшавања. Односно, сваку сорту унутар одређене врсте воћа треба разматрати као специфичну у погледу метаболизма ћелијског зида који је повезан са омекшавањем.

*Nath et al. (2006)* наглашавају да наведени ензими имају специфичност према некој од компонената ћелијског зида. Сматра се да усклађена активност свих или појединих гена, који су одговорни за синтезу ових ензима, доводи до омекшавања меса плода. Ниједан појединачни ген није самостално одговоран за омекшавање. *Nunes et al. (2009A)*, такође, сматрају да је заједничка активност бројних ензима, који синергистички делују, највероватнији узрок промена текстуре плодова.

*Pech et al. (2008)* наглашавају да је, испитивањем ћелијског зида код воћа код којег је супримирана синтеза етилена, уз или без присуства спољашњег етилена, показано да су деполимеризација и пектина и ксилоглюкана јако зависни од етилена. Анализа гена који су у вези са ћелијским зидом, односно који кодирају синтезу полигалактуроназа, ксилоглюкан ендотрансгликозилаза, експанзина и  $\beta$ -галактозидаза, показују да се специфични гени из ових фамилија

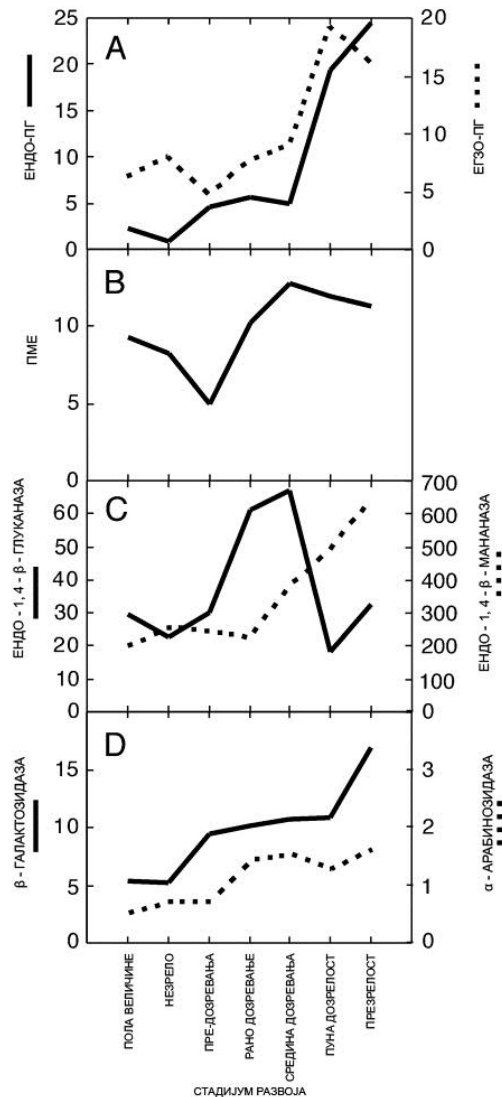
могу сврстати у потпуно етилен-зависне, потпуно етилен-независне или делимично етилен-зависне. Са друге стране, *Bouzayen et al. (2010)* указују да супресија гена који кодирају полигалактуроназу, пектинметилестеразу и  $\beta$ -глюканазу нема пресудан утицај на промену чврстине плода. Стога се може сматрати да су унутар фамилије гена, који су од значаја за деградирање ћелијског зида климактеричног воћа, неки регулисани етиленом, а други нису, што потврђује коегзистенцију етилен-зависних и етилен-независних процеса (*Bouzayen et al., 2010*). *Fonseca et al. (2004)* наглашавају да гени који у плодовима крушке кодирају ензиме који учествују у разградњи ћелијског зида имају различиту експресију. Мада већина од њих може да се детектује у свим фазама развоја плода, њихова експресија расте са појавом климактеријума и у току каснијих фаза дозревања, када чврстина плодова нагло опада.

Табела 7. Образац промене активности пектолитичких и непектолитичких ензима у току раста и дозревања јабуке сорте Мондијал Гала (стадијуми: I-формирање плода; II-раст плода; III-недозрео, потпуно развијен плод; IV-плод у моменту бербе; V-презрели плод)

Ензими	Стадијум развоја				
	I	II	III	IV	V
Активност пектолитичких ензима					
Егзо-полигалактуроназа	4	5	2	3	3
Пектинметилестераза	4	5	1	3	2
Пектат лиаза	5	3	3	4	4/3
$\beta$ -галактозидаза	2	4	3	3	5
$\alpha$ -L-арабинофуранозидаза	4	3	2	2	5
Активност непектолитичких ензима					
Ендо-1,4- $\beta$ -глюканаза	5	4	3	2	1
Ксилоглюкан ендотрансгликозилаза	3	4	5	5	5
Експанзин	5	4	4/3	4	4

(Адаптирано из *Goulao et al., 2007*)

У табели 7 приказане су активности ензима који модификују ћелијски зид (пектолитички и непектолитички ензими) у току раста и дозревања јабуке сорте Мондијал Гала, при чему су (с обзиром на различите начине изражавања активности појединих ензима) њихове активности дате бројевима од 5 (највећа активност) до 1 (најмања активност) - *Goulao et al. (2007)*. На слици 11 приказане су промене активности ензима при зрењу брескве.



Слика 11. Специфичне активности (у јединицама/mg протеина h) ензима који утичу на модификацију ћелијског зида у току зрења плода брескве на стаблу (*Brummell et al., 2004*)

*Nunes et al. (2009B)* сматрају да ензими пектинметилестераза, полигалактуроназа и целулаза имају пресудан утицај на текстуру плода шљиве током дозревања на стаблу. Квантификација њихове активности је од значаја за утврђивање њиховог доприноса промени текстуре услед промене полисахарида ћелијског зида. Аутори су испитивали њихову активност у растворљивој фази, у деловима јонски везаним за ћелијски зид и јако везаним за ћелијски зид. Ензими који делују на пектинске материје у средњој ламели доприносе порасту међућелијског простора (који се уочава при хистолошким анализама) и опадању

чврстине. Пораст активности полигалактуроназе и целулазе при зрењу утиче, дакле, на текстуру плода услед деловања на пектинске материје и целулозу, при чему долази до промена њихове структуре и солубилизације компонената ћелијског зида.

Показатељи промена ензимске активности у току зрења могу бити уочени мерењем нивоа mRNA за гене који кодирају синтезу ових ензима (*Robinson и Davies, 2000*).

### **3. 4. 5. 1. Промене пектинских материја**

*Вереш (1981)* указује да се током зрења и чувања воћа одигравају одређене трансформације у пектинским материјама, које доводе до омекшавању ткива. Чврстина воћа током раста, зрења и чувања у великој мери зависи од количине и природе присутних пектинских материја. Омекшавање ткива током зрења плодова воћа је генерално повезано са ензимском деградацијом и солубилизацијом протопектина (*Kunzek et al., 1999*). *Bhowmik и Dris (2004)* наводе да су пектини главна класа полисахарида ћелијског зида који се деградирају у току дозревања и подлежу растварању и деполимеризацији.

*Duvetter et al. (2009)* наводе да су пектиназе заједничко име за групу ензима који разграђују пектин и имају важну улогу у физиологији ћелије, расту, међућелијском повезивању и раздвајању, као и при зрењу плодова. У погледу специфичности према супстрату и механизму деловања постоји више начина класификација пектиназа. Оне се често деле (табела 8) према типу пектинских полимера (хомогалактуронани, ксилогалактуронани, рамногалактуронани, рамногалактуронски бочни ланци арабинана и арабиногалактана) на које делују и према типу веза које цепају (естеразе и деполимеразе).

Табела 8. Деловање пектиназа на хомогалактуронане и рамногалактуронане

Ензим	ЕС број	Супстрат	Механизам	Производ
Хомогалактуронан				
Пектинметилестераза <i>Полигалактуроноза (ПГ)</i>	3.1.1.11	Пектин	Хидролиза	Пектинска кис. + метанол
Ендо-ПГ	3.2.1.15	Пектинска кис.	Хидролиза	Олигогалактурониди
Егзо-ПГ	3.2.1.67	Пектинска кис.	Хидролиза	Моногалактурониди
Пектин лиаза <i>Пектат лиаза (ПЛ)</i>	4.2.2.10	Пектин	$\beta$ -елиминација	Незасићени галактурониди
Ендо-ПЛ	4.2.2.2	Пектинска кис.	$\beta$ -елиминација	Незасићени галактурониди
Егзо-ПЛ	4.2.2.9	Пектинска кис.	$\beta$ -елиминација	Незасићени галактурониди
Рамногалактуронан				
Рамногалактуроноза	3.2.1.-	Пектин	Хидролиза	$\alpha$ -(1,2)вез. L-Rha, $\alpha$ -(1,4)вез. D-Gal,
Рамногалактуронан ацетил естераза <i>Арабинаназа</i>	3.1.1.-	Пектин	Хидролиза	Пектин + сирћетна кис.
$\alpha$ -L-арабино-фуранозидаза	3.2.1.55	Арабинани	Хидролиза	$\alpha$ -L-арабиноза
Ендо арабинаназа	3.2.1.99	(1,5)- $\alpha$ -арабинани	Хидролиза	Арабиноза + већи олигосахариди
$\beta$ -D-галактаназа	3.2.1.89	Галактани	Хидролиза	$\beta$ -D-галактоза

(Извор: *Duvetter et al., 2009*)**Раст, зрење и дозревање на стаблу**

*Церевитинов (1949)* је за једну сорту шљиве из групе ренклода утврдио промену садржаја пектина у току раста и зрења: 0,83% (25. VI), 1,43% (7. VII), 0,97% (20. VII), 0,69% (4. VIII) и 0,69% (10. VIII).

*Вереш (1981)* је утврдио да у току зрења плодова шљива сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до благог смањења укупних пектинских материја плода са 569,5 на 536,9 mg AGA/100 g плода.

*Nunes et al. (2009A)* су проучавајући степен зрелости плодова шљива сорте Крупна зелене ренклода намењених кандирању, утврдили да се садржај уронских киселина мења у зависности од степена зрелости, године и локалитета. Са зрењем плодова садржај уронских киселина, које представљају пектинске полисахариде, је растао, без обзира на локалитет и годину. У току 2003. године, садржај уронских киселина је за 15 дана (5 берби) скоро дупло порастао, без обзира на локалитет. У току 2004. године, садржај укупних полисахарида се дупло повећао на првом локалитету за 13 дана (3 бербе), а на другом локалитету за 40% у току 7 дана (2 бербе).

*Nunes et al. (2009B)* су мишљења да је смањење чврстине мяса плода, које се уочава при спровођењу хистолошких анализа и анализа текстуре, повезано са резултатима активности пектинметилестеразе и полигалактуроназе, што представља узрок солубилизације и деполимеризације пектинских материја ћелијског зида при дозревању плодова шљива на стаблу.

*Ponce et al. (2010)* су у току сопствених истраживања дозревања плодова шљива сорте Ђигаља/*Gigaglia (P. salicina Lindl.)*, почев од момента када је окончан раст ћелија и у коме долази до појаве прве боје (73. дан по цветању), па у наредних 6 дана дозревања на стаблу (76., 78. и 79. дан по цветању), при чему плодови показују климактерични образац понашања, утврдили да долази до промена слабо везаних пектина (растворљивих у води), јонски везаних пектина (растворљивих у хелатима) и чврсто везаних пектина (растворљивих у  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Аутори су утврдили да се при зрењу у пектинским фракцијама ћелијског зида мењају односи арабиноза/галактоза (указују на релативни значај арабинанских и галактанских бочних ланаца у пектинима) и (арабиноза + галактоза)/рамноза (указују на релативни значај укупних неутралних бочних ланаца према рамногалактуронском ланцу).

*Deytieux-Belleau et al. (2008)* сматрају да се не може са сигурношћу тврдити у којој мери пектинметилестераза и полигалактуроназе утичу на омекшавање pokožице бобице грожђа.

*Chapman и Horvat (1990)* су утврдили да садржај укупних пектинских материја у плоду брескве сорте Монро (*Monroe*) расте у току зрења плодова (од 80. до 144. дана по цветању, при чему плодови почињу да опадају око 130. дана по цветању). Међутим од 120. до 130. дана по цветању садржај пектинских материја у плоду је веома уједначен, да би затим нагло порастао са око 350 на око 425 mg/плоду (140. дана по цветању) и у наредних пар дана опао на око 375 mg/плоду.

*Kunzek et al. (1999)* наводе да су при зрењу јабука промене у пектинским материјама слабо изражене. Тек код плодова који су ушли у фазу сенесценције се уочавају значајне промене у структури пектинских супстанци (пораст пектина растворљивих у води, опадање у степену полимеризације).

### 3. 4. 5. 1. 1. Дeпoлимеризација уронидa

У тoкy зрeњa плoдa дeпoлимеризација уронидa варира у зaвиснoсти oд врстe вoћa. Кoд брeсквe, нa примeр, јe уoчeнo дa измeђу нeдoзрeлих и пoлудoзрeлих плoдoвa нeмa вeћих рaзликa у вeличини мoлeкулa пoлиуронидa, дoк у стaдијуму пунe зрeлoсти дoлaзи дo дрaмaтичнe дeпoлимеризацијe пoлиуронидa. Цeпaњe лaнaцa хoмoгaлaктурoнaнa мoжe дa сe пoстигнe aктивнoшћу eндo-пoлигaлaктурoнaзe или пeктaт лиaзe, при чeму су или јeднa или oбe дeтeктoвaнe у нaјзрeлијим плoдoвимa. Мaдa јe, кoд плoдoвa кoји зрy, eндo-пoлигaлaктурoнaзa чeстo присутнa нa врлo нискoм нивoу, експрeсија гeнa зa oвaј eнзим сe мoжe дeтeктoвaти нa мoлeкулaрнoм нивoу, штo указујe нa тo дa пoстoји њeгoвa aктивнoст у плoдoвимa мнoгих врстa при зрeњу (*Brummell, 2006*).

Измeђу aктивнoсти eндo-пoлигaлaктурoнaзe (EС 3.2.1.15) и чврстинe плoдa пoстoји кoрeлaцијa, aли oмeкшaвaњe плoдa нијe пoслeдицa сaмo дeлoвaњa oвoг eнзимa. Eндo-пoлигaлaктурoнaзa вeрoвaтнo дoпринoси дeгрaдaцији пeктинa и рaспaдaњу плoдoвa кoд мнoгих врстa вoћa (*Sozzi et al., 2004*). *Goulao u Oliveira (2008)* дoдaју дa сe мoдификaцијe пeктинa услeд aктивнoсти oвoг eнзимa знaчaјнo рaзликyју у зaвиснoсти oд врстe вoћa. *Bhowmik u Dris (2004)* нaглaшaвaју дa јe пoлигaлaктурoнaзa глaвни eнзим oдгoвoрaн зa рaзлaгaњe пeктинa. Aктивнoст eндo-пoлигaлaктурoнaзe нијe утврђeнa кoд јaгoдe, јaбукe итд. Кoд oвих плoдoвa, нe дoлaзи дo дeпoлимеризацијe пeктинa пoвeзaнe сa дoзрeвaњeм, aли други eнзими мoгу дa кaтaлизyју сoлyбилизaцију пeктинa. Или, aлтeрнaтивнo, aктивнoст пoлигaлaктурoнaзe мoжe дa бyдe присутнa, aли нa нивoу кoји јe јoш тeшкo дeтeктoвaти уoбичajним тeхникaмa.

Eгзo-пoлигaлaктурoнaзa (EС 3.2.1.67) кoјa јe нaђeнa у вoћy нијe спeцифичaн eнзим сaмo зa фaзy дoзрeвaњa. Нa примeр, eгзo-пoлигaлaктурoнaзa кoјa јe пoвeзaнa сa зрeњeм јe нaђeнa и кoд брeсaкa сa тoпивим и сa нeтoпивим мeсoм, дoк сe eндo-пoлигaлaктурoнaзa aкyмулирa сaмo кoд сoрaтa кoјe при дoзрeвaњу дoбијajу тoпивo мeсo, и тo у мoмeнту пoјaвe тoпивe стpyктурe мeсa. Прeмa *Barrett u Gonzales (1994)*, aктивнoст пoлигaлaктурoнaзa рaстe у тoкy зрeњa плoдoвa.

Пектат лиаза (EC 4.2.2.2) има улогу у разлагању ћелијских зидова током зрења плодова (*Sozzi et al., 2004*).

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

При зрењу плодова шљива, полигалактуроназа је углавном нађена у деловима јако везаним за ћелијски зид и њена активност расте у току дозревања плода (за око 40% после 8 дана дозревања). Раст активности полигалактуроназе при дозревању се јавља када активност пектинметилестеразе почне да опада (*Nunes et al., 2009B*).

*Kovacs u Kallay (2007A)* су испитујући дозревање плодова шљива 4 сорте на стаблу, при чему су бербе обављене на 7 дана, од 26. VIII до 30. IX, и то 4 бербе (Тулеу Грас), 5 берби (Блуфри и Стенлеј) и 6 берби (Президент), утврдили да активност полигалактуроназе расте код свих испитиваних сората у зависности од момента бербе, изузев код сорте Тулеу Грас чији су плодови већ у првој берби били мекани. Активност полигалактуроназе почиње лагано да расте између 2. и 3. бербе, а затим долази до наглог скока активности, који зависи, између осталог, и од сорте. Аутори закључују да активност полигалактуроназе прати сличан тренд као и омекшавање.

*Ponce et al. (2010)* су утврдили да код плодова јапанске шљиве сорте Ђигаља (*Gigaglia*), губитак чврстине није у корелацији са деполимеризацијом полиуронида у раним стадијумима дозревања на стаблу. Међутим, последња фаза омекшавања је повезана са јаком деполимеризацијом полиуронида ћелијског зида, као и са опадањем односа арабиноза/галактоза код слабо везаних пектина.

Одсуство деполимеризације пектина у току зрења трешања сорте Бурлат указује да омекшавање плодова не зависи од деполимеризације пектина (*Batisse et al., 1994*).

*Deytieux-Belleau et al. (2008)* су утврдили да при развоју бобице грожђа активност полигалактуроназе није детектована у pokožици у току развоја бобице. Испитивањем акумулације информационог РНК (mRNA) које кодирају две изоформе полигалактуроназе утврђено је да је акумулација транскрипта гена који кодира синтезу једне изоформе полигалактуроназе у блиској корелацији са омекшавањем бобица, при чему експресија овог гена уочљиво расте у току



промене боје. Акумулација mRNA за другу изоформу полигалактуроназе почиње пре шарка и врло је ниска у току зрења покожице. Међутим, не може се са сигурношћу тврдити у којој мери ови ензими имају улогу у омекшавању покожице бобице грожђа.

### **3. 4. 5. 1. 2. Губитак галактана и арабинана**

Он је у различитом обиму утврђен при зрењу плодова различитих врста воћака. На пример, код брескве, губитак арабинозе почиње са почетком дозревања и у корелацији је са опадањем чврстине (*Brummell, 2006*). Губитак галактозе је веома изражен при зрењу код појединог воћа, док код другог (укључујући и шљиве) нема значај (*Goulao u Oliveira, 2008*). Губитак бочних ланаца, нарочито галактозе и арабинозе, је често снажније него губитак галактуронске киселине из пектинског скелета (*Kunzek et al., 1999*).

$\beta$ -D-галактозидаза (ЕС 3.2.1.23) се разматра у вези са уклањањем остатака шећера који су делови бочних ланаца везаних на основне ланце различитих полисахарида матрикса, а које се обавља деловањем различитих егзо-гликозилхидролаза (гликозидаза). Последњих деценија, значајна пажња је посвећена ослобађању неутралних шећера из ћелијског зида, што је главни процес у развоју и зрењу различитог воћа. Највећа активност овог ензима је утврђена у зрелим плодовима. Дакле, брзина губитака галактозил остатака и полимера ћелијског зида расте у току зрења и подудара се са порастом у садржају слободне, мономерне (у етанолу растворљиве) галактозе (*Sozzi et al., 2004*). *Bhowmik u Dris (2004)* наводе да  $\beta$ -галактозидазе чине широку групу ензима карактеристичних по способности да хидролизују терминалне, нередукуюће  $\beta$ -D-галактозил остатке из  $\beta$ -D-галактозида. Мишљење да су  $\beta$ -галактозидазе активне у ослобађању галактозил остатака из ћелијског зида током дозревања је потврђено драматичним порастом слободне галактозе, која је продукт активности  $\beta$ -галактозидазе.

$\alpha$ -D-галактозидаза (ЕС 3.2.1.22) је класа егзо-гликозидаза способних да хидролизују  $\alpha$ -галактозидне везе. Њена активност се мало мења током зрења неког воћа.  $\alpha$ -D-галактозидаза може да цепа  $\alpha$ -1,4-галактозилне остатке који су у мањој мери заступљени у рамногалактуронанима II (*Sozzi et al., 2004*).

$\alpha$ -L-арабинофуранозидаза (ЕС 3.2.1.22) може потенцијално да одваја терминалне нередукјујуће  $\alpha$ -арабинофуранозил групе разних пектинских и хемицелулозних хомо- (арабинана) и хетерополисахарида (арабиногалактана, арабиноксилана, арабиноксилоглукана, глукуроноарабиноксилана итд.) као и различитих гликокоњугата. Ћелијски зид је део биљке најбогатији арабинозом. Арабиноза је први неутрални остатак шећера који се губи из ћелијског зида током зрења код великог броја воћа. Код појединих воћних врста и до 30% арабинозе се може ослободити само у неколико последњих седмица или дана зрења (*Sozzi et al., 2004*).

$\alpha$ -D-глукозидаза (ЕС 3.2.1.20) и  $\beta$ -D-глукозидаза (ЕС 3.2.1.21) су присутне у воћу.  $\alpha$ -D-глукозидаза још није пречишћена и окарактерисана.  $\beta$ -D-глукозидаза одваја слободну глукозу и, у мањој мери, галактозу из ћелијских зидова трешње, а може да делује и на пруназин. Ово указује да улога  $\beta$ -D-глукозидазе у губитку глукозе из ћелијског зида тече паралелно са омекшавањем плодова трешње, мада, као што је то случај код већине воћа, највећи губитак везаних неутралних шећера ћелијског зида из зидова ћелија перикарпа трешње у току зрења је утврђен код арабинозе и галактозе (*Sozzi et al., 2004*).

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Ponce et al. (2010)* закључују да је, посматрано за 6 развојних стадијума плодова јапанске шљиве сорте Ѓигаља (*Gigaglia*), арабиноза најдинамичнији неутрални шећер у пектинским фракцијама. Губитак арабинозе из чврсто везаних пектина има улогу у омекшавању при дозревању плодова ове шљиве на стаблу.

*Kovacs u Kallay (2007A)* су нашли да при дозревању плодова шљива 4 сорте на стаблу, при чему су бербе обављене на 7 дана, од 26. VIII до 30. IX, и то 4 бербе (Тулеу Грас), 5 берби (Блуфри и Стенлеј) и 6 берби (Президент), долази до појаве веома значајних разлика у активности ензима  $\beta$ -галактозидазе у функцији момента бербе. Активност овог ензима у плодовима сорте Стенлеј је слична у прве две бербе, да би у плодовима убраним у трећој берби дошло до драматичног скока њене активности, која је затим поново веома лагано расла у плодовима из последње две бербе. Код сорте Блуфри активност овог ензима је веома ниска у прве четири бербе, да би у 5. берби дошло до великог скока његове активности.

Плодови сорте Президент се такође одликују ниском активношћу  $\beta$ -галактозидазе у прве четири бербе, а у 5. и 6. берби долази тек до благог повећања његове активности. Активност  $\beta$ -галактозидазе не показује директну везу са омекшавањем, али се активност овог ензима мења у складу са променама  $a^*$  вредности боје код меса плода. Брзи пораст у вредности  $a^*$  меса и активности  $\beta$ -галактозидазе се уочава у истој берби, а тек у наредној берби долази до пораста активности полигалактуроназе. Ово важи за све испитиване сорте шљиве, али интензитет промена зависи од сорте и од степена зрења. *Kovacs u Kallay (2007B)* су, такође, утврдили да је у току зрења на стаблу плодова сорте Стенлеј у трајању од 18 дана (6 берби на 4,4,3,4 и 3 дана), активност  $\beta$ -галактозидазе и полигалактуроназе прилично ниска, уз појаву једног израженијег пика код плодова из 4. бербе.

*Nunes et al. (2009B)* су утврдили и да садржај укупних шећера (датих као збир садржаја рамнозе, фукозе, арабинозе, ксилозе, манозе, галактозе, глукозе и уронских киселина) у екстракту компоненти нерастворљивих у алкохолу, при дозревању на стаблу плодова сорте Крупна зелена ренклода намењених за кандирање, расте за 20 и 30%, у зависности од локалитета. Уронске киселине су најзаступљеније, а за њима следе глукоза, арабиноза и галактоза. Најважнији утицај дозревања је пораст садржаја свих ових шећера у компонентама нерастворљивим у алкохолу. Највише расте садржај уронских киселина (за 35-40%). Однос уронске киселине / (Ara+Gal), који представља удео остатака галактуронске киселине пектинских материја према шећерним компонентама у њиховим бочним ланцима, расте при дозревању од 1,7 до 2,0 на једном локалитету, односно од 1,5 до 1,8 на другом локалитету, што указује да пектинске материје постају мање разгранате при дозревању.

*Barnavon et al. (2000)* су показали да је при развоју и зрењу грожђа сорте Ињи блан активност  $\beta$ -галактозидазе временски повезана са губитком галактозилних остатака везаних у ћелијском зиду. Активност  $\beta$ -галактозидазе нагло расте током зрења и она делује на пораст растворљивости пектина одвајањем бочних група пектина (*Robinson u Davies, 2000*).

*Chapman u Horvat (1990)* су утврдили да се у последњих 20 дана зрења плода брескве сорте Монро (Monroe) на стаблу не може уочити било каква

правилност у промени садржаја појединих шећера (арабинозе, рамнозе, галактозе, манозе и глукозе) и галактуронске киселине који учествују у структури пектина.

### *Дозревање убраних плодова на собној температури*

После двомесечног периода чувања плодова сорте Стенлеј (убраних у разним моментима, 6 берби на 4,4,3,4 и 3 дана) у ULO условима, а затим при чувању 5, односно 10 дана на 7 °C, значајно расту активности  $\beta$ -галактозидазе и полигалактуроназе у плодовима, у односу на свеже плодове, при чему је та активност највиша у плодовима који су били убрани у 4. или 5. берби (*Kovacs и Kallay, 2007B*).

### **3. 4. 5. 1. 3. Деестерификација метанола из пектина**

Хомогалактуронани се синтетизују и секретирају у ћелијске зидове биљака са високим степеном естерификације метанолом. Степен естерификације опада у току развоја плода услед деловања апопластичне пектинметилестеразе. Редукција степена естерификације пектина метанолом је посебно уочљива током зрења воћа. Одређени ниво деестерификације метанола је неопходан пре него што дође до цепања хомогалактуронана ендо-полигалактуроназом, па је на тај начин сузбијена активност ендо-полигалактуроназе у незрелим плодовима, а вероватно и регулисана њена активност при дозревању плодова (*Brummell, 2006*). *Barrett и Gonzales (1994)* наглашавају да у току сазревања воћа, деловањем пектинметилестеразе долази до деестерификације пектинских материја у плодовима, чиме је омогућено даље деловање полигалактуроназа које првенствено разграђују деестерификоване пектинске материје. *Bhowmik и Dris (2004)* кажу да биљни ензим пектинметилестераза (ЕС 3.1.1.11) игра главну улогу у свим процесима у којима долази до ремоделовања ћелијског зида, било да су они укључени у издуживање ћелија и раст плода или у процес дозревања плодова. Овај ензим је укључен у први корак процеса дозревања воћа, пошто његовим деловањем настаје пектин нижег степена метилације, који надаље постаје супстрат полигалактуроназе. Активност пектинметилестеразе се разликује код

различитог воћа; нпр. око 20 пута је већа активност овог ензима у плоду парадајза него у брескви. Код воћа које рано зри, пектинметилестераза (ПМЕ) је ближе повезана са омекшавањем од полигалактуроназе (ПГ), док је код воћа које нормално зри, активност ПГ у ближој вези са губитком чврстине него ПМЕ.

Пектинметилестераза доводи до значајног смањења степена естерификације пектина ћелијског зида метанолом у току зрења плодова. Овај ензим постоји и активан је у плодовима током целог периода развоја и зрења (*Sozzi et al., 2004*). *Goulao u Oliveira (2008)* додају да чак и унутар исте врсте нема слагања о експресији и активности овог ензима, што аутори приписују или генотипским разликама или примени другачијих метода у изучавању ензима. Утврђене су, на пример, разлике у активности пектинметилестеразе између две сорте малине са различитим понашањем у погледу омекшавања, односно код сорти са чврстим плодовима активност овог ензима је била ниска у току зрења, док је код сората са меканим плодовима, активност овог ензима расла са омекшавањем плодова.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Nunes et al. (2009B)* су утврдили да је при зрењу плодова шљива пектинметилестераза активна углавном у растворљивој фази (око 2/3 укупне активности). Њена активност опада у току дозревања плода на стаблу (за око 50 % после 8 дана дозревања).

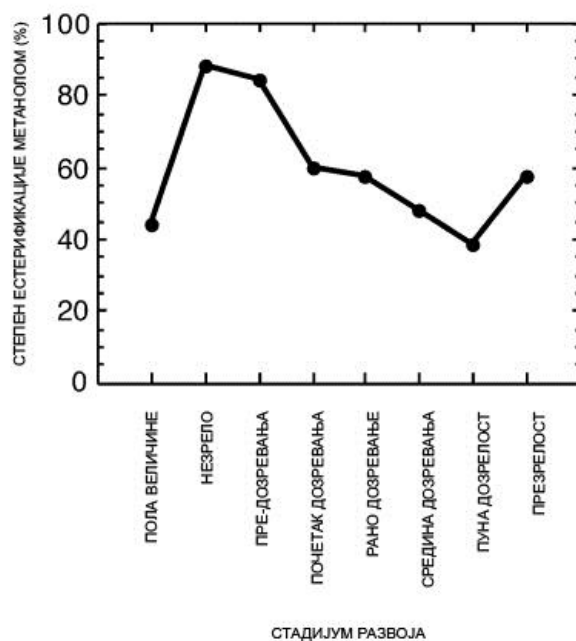
*Deytieux-Belleau et al. (2008)* су утврдили да је при развоју бобице грожђа активност пектинметилестеразе присутна још пре почетка шарка и да расте у току зрења покожице. Испитивањем акумулације информационаих РНК (mRNA) које кодирају пектинметилестеразу утврђено је да је mRNA за пектинметилестеразу присутна у свим стадијумима развоја, али је максимална акумулација утврђена на крају промене боје (шарка).

*Ortega-Regules et al. (2008)* су, испитујући промене у саставу ћелијских зидова у току зрења 4 винске сорте грожђа (Каберне совинјон, Мерло, Сира и Монастрел) утврдили да долази до опадање степена метилације пектина и ацетилације пектина, изузев код сорте Сира, код које је степен метилације пектина остао непромењен при зрењу. У погледу степена метилације, слично је

утврђено и при зрењу сорте Монастрел. Међутим, при зрењу сорте Каберне совиньон степен метилације у последње 4 бербе у току 23 дана мењао се од 90,7%, преко 83,7% и 80,9% до 82,5%. Код сорте Мерло степен метилације се у последње 4 бербе у току 20 дана смањивао од 84,7%, преко 60,4% и 65,6% до 59,2%. *Barnavon et al. (2001)* су утврдили да активност пектинметилестеразе постоји у току свих развојних фаза бобица грожђа. Укупна активност овог ензима (изражена у  $\mu\text{kat}/\text{бобици}$ ) расте у току претпоследње три седмице зрења, да би у последњој седмици опала. Специфична активност овог ензима (изражена у  $\mu\text{kat}/\text{g}$  бобице) лагано опада у последње 4 седмице зрења. Степен метилестерификације уронских киселина (изражен у %) опада током целог периода развоја и зрења бобице. У моменту отпочињања шарка он је износио око 30%, да би у претпоследње 3 седмице зрења лагано опадао од око 20% на око 10%, и у последњој седмици зрења поново благо порастао на око 15%.

*Souty и Andre (1975)* наводе да се активност пектинметилестеразе (изражена у  $\text{mg}$  метанола ослобођеног по 100 g меса) смањује са повећањем степена зрелости плодова брескве (при чему су плодови класификовани као полузрели, зрели и веома зрели). Код сорте Фејрхејвен (Fairhaven) активност ПМЕ се смањивала са 46, на 27 и 21, а код сорте Вивијан (Vivian) са 55, на 45 и 48  $\text{mg}$  ослобођеног метанола/100 g меса.

*Brummell et al. (2004)* су утврдили да је у плоду брескве степен естерификације пектина метанолом висок у раним фазама развоја плода, а затим опада до 5. бербе (рана фаза дозрелости). Ово опадање се наставља и надаље током дозревања, и степен естерификације пектина метанолом је најнижи код потпуно дозрелих плодова на стаблу. Благо пораст степена естерификације пектина метанолом у стању презрелости може настати услед губитка фракције хомогалактуронана са ниским степеном естерификације метанолом из ћелијског зида, или при припреми узорка у овој касној фази развоја плода. На слици 12 приказан је степен естерификације пектина метанолом у ћелијским зидовима током зрења.



Слика 12. Степен естерификације пектина метанолом у ћелијским зидовима током раста и зрења плода (*Brummell et al., 2004*)

(Дате су просечне вредности за цео зид, а поједини полимери или групе полимера у зиду могу да имају степен естерификације метанолом који је мањи или већи)

### 3. 4. 5. 1. 4. Солубилизација пектина

При зрењу различитих врста воћа, долази до пораста садржаја уронида растворљивих у води и у хелатима. До пораста солубилизације полиуронида долази и при зрењу воћа код којег је слабо уочена деполимеризација. Стога се закључује да деполимеризација није неопходан услов за солубилизацију пектина. Солубилизација пектина почиње рано при дозревању, али узрок овој појави још није утврђен (*Brummell, 2006*). Модификација пектинских полисахарида може да проистекне из два процеса: солубилизације и деполимеризације. Сматра се да је солубилизација универзална одлика модификације пектина, али се, код појединих врста, јавља додатно и деполимеризација пектина (*Goulao u Oliveira, 2008*).

Опште је прихваћено мишљење да током зрења долази до повећања растворљиве фракције пектинских материја које делимично или потпуно прелазе у ћелијски сок (*Вереш, 1981*). Код шљиве се, на пример, ове трансформације одвијају тако што се из протопектина образују растворљиве фракције пектина. Механизам преласка протопектина у растворљив пектин није довољно проучен.

Са трансформацијом пектинских материја плод постаје мекши. Према *Kunzek et al. (1999)*, током зрења различитог воћа, нарочито у финалној фази зрења, нађен је пораст растворљивог пектина (у води и у хелатима). Растворљиви пектин се деградира до фрагмената мање молекулске масе.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

Садржај нерастворљивих пектинских материја расте током пораста плодова шљива, а опада током дозревања (*Taylor et al., 1995*).

*Вереш (1981)* наводи да током зрења плодова шљиве сорте Викторија укупна количина пектинских материја опада са 0,82 на 0,72%, уз истовремено повећање растворљиве фракције пектина са 0,07 на 0,2%. Аутор наводи и да су *Jouret et al.* утврдили да са порастом степена зрелости плодова шљива сорте Аженка долази до повећања количине пектина растворљивог у води. Од прве декаде августа до прве декаде септембра, количина ове фракције је повећана са 7,0 на 48,3%, у односу на укупну количину пектинских материја. Укупна количина пектина се повећавала паралелно са растворљивом фракцијом. Са друге стране, аутор наводи и *Сапожникову и Семочкину* које тврде да се током зрења смањује количина пектинских материја.

*Вереш (1981)* је утврдио да у току зрења плодова сорте Пожегача на грани, при чему је прва берба обављена када су плодови били недовољно зрели (пре „оптималне зрелости за компот“), а друга после 15 дана када су плодови били у пуној зрелости (намењени за производњу сока), долази до благог смањења садржаја пектининске киселине (са 295,3 на 258,2 mg AGA/100 g плода) и пектинске киселине (са 28,5 на 18,1 mg AGA/100 g плода), а до пораста садржаја протопектина (са 243,7 на 260,6 mg AGA/100 g плода). Однос пектининска киселина/протопектин смањено се са 1,22 на 0,99, као и однос укупне пектинске материје/протопектин са 2,34 на 2,06.

*Ponce et al. (2010)* наводе да поједине шљиве и поједине брескве подлежу значајном омекшавању, и постижу нежну, топиву структуру при дозревању. Узрок овом су, како се сматра, углавном промене у примарном ћелијском зиду. Солубилизација пектина је релативно важна за шљиве, али и за брескве и нектарине. Међутим, код шљива, за разлику од бресака, нема губитака галактозе и



арабинозе при дозревању. Слично је утврдио и *Brummell (2006)* који наглашава да у току зрења шљива, од испитиваних модификација ћелијског зида, не долази ни до каквог смањења садржаја арабинозе и галактозе ћелијског зида. Са друге стране, долази до значајне, умерене солубилизације пектина. Код јабуке је, међутим, утврђено супротно, односно значајан је губитак галактозе и арабинозе, али је слаба или не постоји солубилизација пектина. Насупрот томе, *Kertesz*, којег цитира *Veresh (1981)*, је нашао да зелени плодови јабука садрже врло мало или нимало растворљивих пектинских фракција, док у стадијуму пуне зрелости ова фракција учествује са 30-60% у укупним пектинским материјама.

Проучавајући раст и дозревање плодова јапанске шљиве сорте Ђигаља (*Gigaglia*) на стаблу, *Ponce et al. (2010)* су утврдили да се солубилизација пектина уочава тек у раним фазама дозревања.

*Batisse et al. (1994)* су изучавали солубилизацију пектина у току зрења трешања сорте Бурлат, при чему су пектинске материје подељене у три фракције: растворљиве у води, растворљиве у оксалату и растворљиве у киселини. У току последњих двадесетак дана зрења, удео фракције растворљиве у води (изражен у % у укупном пектину који је збир ове три фракције) веома благо расте, удео фракције растворљиве у оксалату (која је најмање заступљена од свих фракција), расте, док удео фракције растворљиве у киселини опада. Удео фракције растворљиве у киселини у укупним пектинима је у току развоја плода увек већи од удела фракције растворљиве у води, и у моменту пуне зрелости, услед промена ових фракција у току зрења долази готово до изједначавања њиховог удела.

*Robertson et al. (1980)* су утврдили да при зрењу грожђа три сорте винове лозе (при чему је обављено по 5 берби за сваку сорту – у току 20 дана за Силванац, у току 23 дана за Златну Шаслу и у току 16 дана за Бако 22А) долази до промене у садржајима појединих фракција пектина и укупних пектина. Није утврђена никаква правилност у промени садржаја фракција пектина растворљивих у води и у оксалату. Садржај фракције пектина растворљиве у хидроксиду је опадао значајно при зрењу грожђа све три сорте винове лозе, а с обзиром да је он био далеко и најзаступљенија фракција пектина у укупним пектинским материјама, то је условило и опадање укупног садржаја пектина при зрењу свих сората.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да је зрење грожђа повезано са солубилизацијом пектина. Прво пектинметилестераза (ПМЕ) ослобађа карбоксилну функцију галактуронске киселине, што доводи до повећања концентрације метанола у грожђу; тада на пектинске материје са слободним карбоксилним групама могу да делују други ензими – полигалактуроназе и пектин-лиазе. Док је пектинметилестераза присутна углавном у покожици бобице, остали пектолитички ензими су активни и у мезокарпу. Ово објашњава смањење укупних пектинских супстанци у току зрења грожђа. Овај феномен је повезан са порастом растворљиве пектинске фракције која је касније нађена у шири. *Радовановић (1986)* каже да од фазе шарка, са процесом повећавања запремине ћелија, у мембранама ћелија долази и до промена стања пектинских материја. Услед процеса превођења протопектина (нерастворљивог облика) у пектин (растворљиви облик), бобица губи у чврстини и постаје мекша.

#### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

*Вереш (1981)* наглашава да однос између растворљивих и нерастворљивих пектинских материја не зависи само од степена зрелости, већ и од дужине и услова складиштења. Током складиштења долази до пораста растворљиве пектинске фракције; истовремено долази до одређених губитака у укупним пектинским материјама. Ове промене директно су зависне од температуре складиштења.

*Sila et al. (2009)* наводе да је уобичајено да после бербе долази до промена у растворљивости пектина у воћу. Садржај пектина растворљивих у води расте у току дозревања. Пораст садржаја пектина растворљивих у води се одиграва на рачун смањења фракције растворљиве у  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . У овим случајевима, фракција растворљива у хелатима се не мења или показује веома мале промене.

*Taylor et al. (1995)* су нашли да нерастворљиви пектини чине 68% од укупних пектина у плодовима шљиве сорте Санголд/Songold (*P. salicina* Lindl.) у моменту бербе, да би после чувања у складиштима са ниском температуром и дозревања њихов удео у укупним пектинским материјама на крају пао на 24%. У току истог периода расте концентрација пектинских материја растворљивих у води. Концентрација Са-пектата се не мења при чувању и дозревању.

*Ashraf et al. (1981)* су утврдили да при дозревању убраних плодова различитих сората манга у току 7 дана долази до повећања садржаја фракција пектина растворљивих у води и растворљивих у амонијумоксалату. Промена садржаја пектинске фракције растворљиве у натријум хидроксиду није показивала овакву правилност, односно долазило је и до пораста и до смањења садржаја ове фракције, како у зависности од сорте, тако и у зависности од момента узорковања при дозревању. Садржај укупних пектинских материја расте при дозревању.

После дозревања плодова крушке сорте Ла Франс (La France), на температури од 20°C, доминантна фракција пектина у плоду је фракција растворљива у води (*Murayama et al., 1998*).

### 3. 4. 6. Азотне материје

Најбројнија истраживања промене азотних материја у току зрења спроведена су код винове лозе. *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да се снабдевање бобица азотом обавља и флоемским и ксилемским соковима. Унос азота се обавља готово искључиво у облику амонијумовог катјона ( $\text{NH}_4^+$ ) или аминокиселина (глутамин чини око 50% органски унетог азота), док је унос у облику нитрата занемарљив. Постоје две интензивне фазе уноса азота у току развоја грозђа. Прва тече од момента формирања бобице, а друга почиње у фази шарка и завршава се на половини фазе зрења. Идући ка завршетку зрења, укупна концентрација азота поново може да расте.

Поред уноса азота, зрење је повезано и са активном синтезом протеина. Концентрација растворљивих протеина достиже максимум пре завршетка зрења, а затим опада према крају зрења. Концентрација нерастворљивих протеина велике молекулске масе, који су често везани за ћелијски зид, је висока од почетка развоја грозђа и наставља да расте у току зрења.

*Garde-Cerdan et al. (2009)* наводе да су азотне материје шире од есенцијалног значаја за раст и развој квасца током алкохолног врења, пошто је азот, после угљеника, други елемент неопходан за њихов раст. Амонијумов катјон и аминокиселине су главни извори азота за квасце. Такође, садржај азотних једињења утиче и на кинетику алкохолног врења. Азотна једињења су у вези и са стварањем појединих једињења (нпр. виших алкохола и естара) у току алкохолног врења, која су од значаја за формирање ароме алкохолних пића. Стога је неопходно познавати еволуцију аминокиселина и азота у облику амонијумовог катјона како би се одредио оптималан моменат бербе, с обзиром на утицај ових компонената на ток ферментације и стварање испарљивих компонената од значаја за арому вина. Такође, састав азотних материја би могао да послужи за оцену потенцијала ароме која се ствара у току алкохолног врења.

#### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

У плодовима шљива различитог степена зрелости најчешће је одређиван само садржај укупних азотних материја. *Мајсторовић и Пантелић (1972)* су

утврдили да се у току развоја плода шљиве сорте Пожегача од 9. V до 20. IX, садржај азота мења у семену од 3,58 до 3,84%, у коштици од 1,44 до 0,00%, а у јестивом делу плода од 2,76 до 0,24%. У последњих 21 дан зрења (4 бербе на 7 дана, од 30. VIII до 20. IX) садржај азота у семену је порастао (од 3,27 и 3,84%), у коштици је опао (од 0,03 до 0,00%), као и у јестивом делу (од 0,29 до 0,24%). Опадање садржаја азота при расту и зрењу плодова шљива утврдили су, такође, *Церевитинов (1949)* и *Пантелић (1965)*.

Интересантно је нагласити да *Abdi et al. (2002)* наглашавају да се за тачно одређивање степена зрелости коштичавог воћа за бербу, поред уобичајених показатеља зрелости (нпр. боја pokožице, чврстина и садржај растворљиве суве материје), могу користити поједини протеини. Док уобичајени показатељи зрелости зависе не само од степена зрелости, већ и од сорте, подлоге, начина гајења и климатских фактора у току године, укупни протеини изоловани из плодова коштичавог воћа (јапанске и европске шљиве и брескве) су независни од утицаја средине. Ови плодови синтетишу четири протеина (Z1, Z2, Y, X) неколико дана пре оптималне зрелости за бербу. Експресија три протеина (Z1, Z2, Y) је уочена неколико дана пред оптимални моменат бербе, а затим њихова експресија расте са зрењем плода. Ови протеини, иначе, припадају фамилији алергена који су уобичајени за биљке, чија функција представља једну од форми заштите биљака од биљоједа. Ови протеини се могу искористити за развој тест-китова који могу да буду од помоћи воћарима за одређивање оптималне зрелости за бербу различитих сората шљиве.

*Garde-Cerdan et al. (2009)* су утврдили да је у току једне године највећи садржај азотних једињења у грожђу црних сората (Сира, Монастрел и Мерло) одговарао највећој вредности односа °В/укупне киселине и индекса боје, односно технолошка и фенолна зрелост ових сората грожђа се подударују са највећим садржајем азотних материја у грожђу. У другој години истраживања, ово подударање није утврђено, с обзиром да се зрење грожђа одвијало под потпуно другачијим метеоролошким условима.

У производњи шљивовице много је важније посветити пажњу азотним материјама које квасац може да асимилује. С обзиром да нема радова посвећених промени појединих облика асимилабилног азота при зрењу шљива, приказаћемо

неке интересантне радове који се баве овом проблематиком, али са енолошког аспекта. Према *Garde-Cerdan et al. (2009)*, асимилабилни азот за квасац чине азотна једињења које квасац може да користи у току алкохолне ферментације. Ова једињења обухватају аминокиселине (изузев пролина), амонијумове јоне, полипептиде од три или мање остатака аминокиселина и остатке диамонијумфосфата уколико је додат. Ароматичне аминокиселине (нарочито тирозин), глицин и цистеин су релативно лоши извори азота за квасац под анаеробним условима. Садржај асимилабилног азота (сума амонијачног и аминокиселиног азота без пролина) мора да буде већа од 140 mg N/l како би алкохолно врење шире текло на одговарајући начин. У појединим годинама, утврђено је да грозђе неких сорти винове лозе, без обзира на степен зрелости, садржи мање асимилабилног азота. У наредној години утврђено је супротно, односно грозђе убрано у различитим степенима зрелости садржи довољно асимилабилног азота за коректно одвијање алкохолног врења. *Nicolini et al. (2004)* су утврдили, изучавајући зрење грозђа већег броја сората винове лозе, да лако асимилабилни азот за квасац благо опада при зрењу. Утврђено је такође да је варијабилност садржаја лако асимилабилног азота у бројним узорцима грозђа убраног ради утврђивања степена зрелости већа него варијабилност шећера и укупних киселина.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да у незрелом грозђу амонијумов катјон чини више од половине укупног азота. Његова заступљеност од око 80% у укупном азоту бобице пре шарка, опада на 5-10% по зрењу. Од шарка, дакле, опада концентрација амонијумовог јона, а расте органска фракција азота. Азот у амонијачном облику се највероватније трансформише у аминокиселине. Слободне аминокиселине, порасту за 2 до 5 пута током зрења. У моменту постизања зрелости, аминокиселинска фракција чини 50-90% укупног азота у шири. Слично су код различитих сората грозђа утврдили *Drawert (1963)*, *Diakou et al. (1997)*, *Conde et al. (2007)*, *Garde-Cerdan et al. (2009)*, *Martinez-Gil et al. (2012)*.

Иако се, према *Ribereau-Gayon et al. (2000A)*, концентрација слободних аминокиселина у шири готово дуплира почевши од момента мењања боје грозђа па до момента када је грозђе спремно за бербу, ово не треба да доведе до преурањеног закључка да потенцијална ферментабилност шире расте са зрењем

грожђа. Детаљнија анализа садржаја појединих аминокиселина, нарочито аргинина и пролина, показује да садржај пролина уочљиво расте у току 2 седмице пре бербе. Доказана је блиска корелација између концентрације пролина (Pro) и односа шећер/киселине (тј. зрелости грожђа, односно индекса зрелости IM):

$$\text{Log [Pro]} = a [\text{IM}] + b$$

$$\text{Log [Pro]} = 0,151 [\text{IM}] + 2,4; r = 0,987 \text{ – за Шардоне}$$

$$\text{Log [Pro]} = 0,126 [\text{IM}] + 3,22; r = 0,998 \text{ – за Црни бургундац}$$

Пролин се, дакле, може користити као маркер зрења. Овим је могуће објаснити и пад потенцијалне ферментабилности шире током зрења, с обзиром да квасац не користи пролин као извор азота. У годинама када је грожђе веома зрело, треба контролисати ширу јер је можда потребно додати диамонијумфосфат (или сулфат). То је нарочито важно код сората са високим садржајем пролина (Шардоне), код којих се јавља спектакуларни пораст садржаја пролина на 2 седмице пред бербу, док се садржај аргинина скоро и не мења.

Код винове лозе, упркос чињеници да је садржај укупних аминокиселина већи на крају зрења грожђа већине сората него на почетку зрења, постоје и одступања (*Garde-Cerdan et al., 2009*). *Pineau et al. (2011)* су утврдили да се у шири сорте Совињон садржај азота који квасац може да асимилује мења у току 14 дана зрења (3 бербе на 8 и 6 дана) са 307 mg/l, преко 405 mg/l до 283 mg/l. *Sharaf et al. (1989)* су утврдили да при зрењу плодова кајсије (3 бербе – зелени зрели плодови, дозрели плодови, презрели плодови) долази до благог опадања садржаја укупних аминокиселина.

*Ribereau-Gayon et al. (2000A)* наводе да се при зрењу сората Шардоне, Црни бургундац и Пино Меније (Pinot Meunier) у Шампањи мења садржај укупних и појединих аминокиселина. У највећем броју случајева садржаји укупних аминокиселина, као и аминокиселина (Val, Пе, Leu, Tyr, Phe) које су директни прекурсори стварања виших алкохола Ehrlich-овим механизмом, расту до неколико дана пред бербу, а затим нагло опадају (табела 9). *Garde-Cerdan et al. (2009)* сматрају да су валин, леуцин, изолеуцин и фенилаланин присутни у укупним слободним аминокиселинама грожђа са мање од 8%, без обзира на степен зрелости грожђа. И поред тога, у већини случајева у току зрења грожђа може да се уочи благи пораст удела ових аминокиселина у укупним

аминокиселинама, мада постоје и одступања. *Drawert (1963)* је утврдио да промене садржаја валина и изолеуцина при зрењу грожђа нису показивале неку одређену правилност. Садржај леуцина је најчешће растао при зрењу, као и садржај фенилаланина. При зрењу плодова кајсије (3 бербе – зелени зрели плодови, дозрели плодови, презрели плодови) садржај валина значајно порасте у току зрења, а садржај леуцина остаје приближно константан (*Sharaf et al., 1989*).

Табела 9. Приказ зрења неких сората грожђа на основу садржаја аминокиселина (изражених у mg/l)

	Сорта											
	Шардоне					Црни бургундац				Пино меније		
	8. IX	16. IX	22. IX	7. X	8. X	10. IX	22. IX	2. X	8. X	16. IX	22. IX	5. X
Ук. аминокис.	1760	2482	1953	4590	1889	2478	2350	4124	2652	2518	3235	3997
Val	36	50	50	106	26	44	46	97	78	70	91	67
Pe	17	39	38	97	6	29	35	84	58	45	72	61
Leu	20	48	46	98	24	38	43	91	61	55	73	67
Тур	7	14	8	28	12	16	12	21	14	12	19	16
Phe	29	39	35	119	-	25	35	85	90	64	108	55
Pro	111	208	187	1123	64	135	147	396	232	365	582	294

(Извор: *Ribereau-Gayon et al., 2000A*)

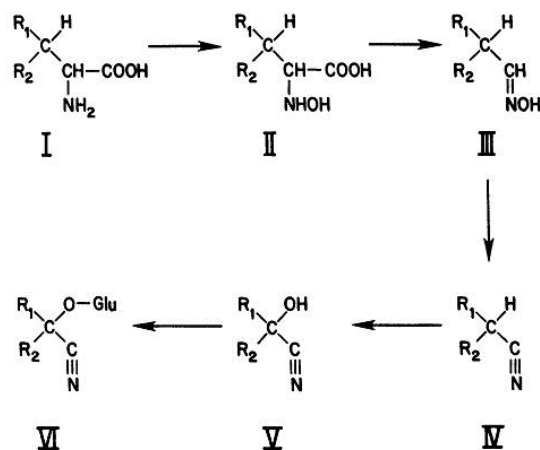
### 3. 4. 7. Цијаногени гликозиди

Цијаногени гликозиди су важна једињења за складиштење азота у биљкама. Њиховом хидролизом настаје HCN која је, као јак отров, ефикасна одбрана од биљоједа. Данас се поједини цијаногени гликозиди, као што је на пример амигдалин (витамин В17), разматрају са медицинског становишта, као компоненте које имају антиканцерогено деловање. Са друге стране, у производњи шљивовице и ракија од другог, претежно коштичавог воћа, производи разградње цијаногених гликозида (амигдалина и пруназина) су од значаја за здравствену вредност (HCN) и специфичне сензорне карактеристике (бензалдехид) ових пића.



Амигдалин је, на пример, цијаногени гликозид карактеристичан за врсте из фамилије *Rosaceae* (Fonseca et al., 2004). Mizutani et al. (1991) наводе да је код неких врста рода *Prunus* пруназин присутан у свим деловима биљке, док је амигдалин локализован само у семену, и то у познијим стадијумима развоја. Испитујући зрење плодова крушке, утврђено је да на уласку плода у фазу климактеријума долази до експресије гена који кодира синтезу амигдалин хидролазе.

Poulton (1990) наглашава, говорећи о биосинтези цијаногених гликозида, да ове компоненте настају из 5 хидрофобних аминокиселина: тирозина, фенилаланина, валина, леуцина и изолеуцина (слика 13).



Слика 13. Претпостављени пут биосинтезе цијаногених моносахарида(VI) из L-аминокиселина (I), укључујући N-хидроксиамино киселине(II), алдоксима (III), нитриле (IV) и  $\alpha$ -хидроксинитриле (V) као интермедијере (Poulton, 1990)

### **Раст, зрење и дозревање на стаблу**

До сада није изучавана биосинтеза цијаногених гликозида у плодовима сората домаће шљиве.

У плодовима јапанске шљиве (*Prunus salicina* Lindl.) сорте Санта Роза, Mizutani et al. (1991) су, током развоја и зрења (11 берби на 7 дана почев од 4. V до 13.VII), испитивали садржај цијаногених гликозида и активност  $\beta$ -цијаноаланин синтазе.

У месу плода, пруназин је детектован само у првом моменту бербе (4. V) и то у веома ниској концентрацији (0,6 mg/g CM), а надаље није детектован. Слично

томе, активност  $\beta$ -цијаноаланин синтазе била је највећа 4. V, а затим је опадала до готово једва уочљивог нивоа, да би се благо повећала током зрења.

Семе, у поређењу са месом плода, садржи веома високе садржаје цијаногених гликозида (75-100 mg/g СМ). Пруназин је доминантан у раној фази раста и почиње нагло да опада од 8. VI, и није детектован у последње две бербе. Амигдалин се појављује крајем маја и нагло расте од 8. VI, и достиже максималну концентрацију 30. VI, а затим благо опада у последње две бербе. Брзи пораст садржаја амигдалина, прати брзо смањивање садржаја пруназина што указује на конверзију пруназина у амигдалин. При том, укупна количина цијаногених гликозида (пруназин + амигдалин) у семену остаје константна током целе сезоне раста. Активност  $\beta$ -цијаноаланин синтазе нагло расте између 8. и 15. VI, а затим се одржава на уједначеном нивоу током зрења, при чему је активност овог ензима у семену вишеструко већа него у месу плода.

*Swain et al. (1992)* су у 7-дневним интервалима пратили промену садржаја цијаногених гликозида у плодовима црне трешње (*Prunus serotina* Ehrh.) од 14. дана по цветању па све до пуне зрелости (80. дана по цветању).

У целим плодовима садржај пруназина расте све до 30. дана по цветању, а веома брзо након тога почиње да опада, и то све до краја зрења. Са друге стране садржај амигдалина почиње да расте тек када садржај пруназина почне да опада и расте све до краја зрења плода, када је његов садржај око 10 пута већи од садржаја пруназина, и чини више од око 85% укупног садржаја цијаногених гликозида.

Садржаји пруназина и амигдалина у семену и перикарпу плода имају веома сличну динамику као и у целом плоду, с тим да је њихов садржај праћен тек од 30. дана по цветању.

У семену, упоредо са развојем котиледона и акумулацијом амигдалина, долази до брзог пораста активности амигдалин хидролазе, пруназин хидролазе и манделонитрил лиазае. Ово је последица или ензимске индукције, или активације постојећих неактивних ензимских форми, или губитка хипотетичких инхибитора који супримирају активности ових ензима током почетних фаза развоја плода. Прва јача експресија ових ензима је уочена око 49. дана по цветању, и надаље је расла до краја зрења.

У перикарпу, ови ензими (амигдалин хидролаза, пруназин хидролаза и манделонитрил лиаза) нису детектовани. То значи да, упркос врло високом садржају цијаногених гликозида у перикарпу током развоја плода, перикарп остаје ацијаноген, пошто не поседује одговарајуће ензиме за деградацију цијаногених гликозида све док не дође до разарања ткива. Аутори указују да се из сличних разлога месо коштичавих плодова (брескве и кајсије) из фамилије *Rosaceae* сматра ацијаногеним.

*Zheng u Poulton (1995)* су нашли да при развоју плодова црне трешње (од 29. до 82. дана по цветању) тек око 40., односно 44. дана долази први пут до експресије ензима амигдалин хидролазе, односно манделонитрил лиазе. Назнаке активност ових ензима почињу тек када почне и њихова експресија (око 40. и 44. дана по цветању), а максимална активност ових ензима се постиже на крају развоја плода (82. дана по цветању). Активност ових ензима 55. дана по цветању износи само око 40% од максималне активности, 65. дана по цветању нешто мање од 80% максималне активност, а између 70. и 75. дана по цветању између 90 и 95% од максималне активности.

*Frehner et al. (1990)* су утврдили да је пруназин главни цијаногени гликозид у плоду горког бадема све до 100. дана по цветању. Учешће амигдалина у укупним цијаногеним гликозидима у овом периоду је мање од 10%. Затим почиње пораст учешћа амигдалина у укупним цијаногеним гликозидима плода, да би његово учешће у укупним цијаногеним гликозидима, 160. дана по цветању, износило више од 90% и остало на том нивоу и у наредних двадесетак дана. *Sanchez-Perez et al. (2012)* наводе да је амигдалин главна горка компонента горког бадема, чији садржај расте у току развоја плода.

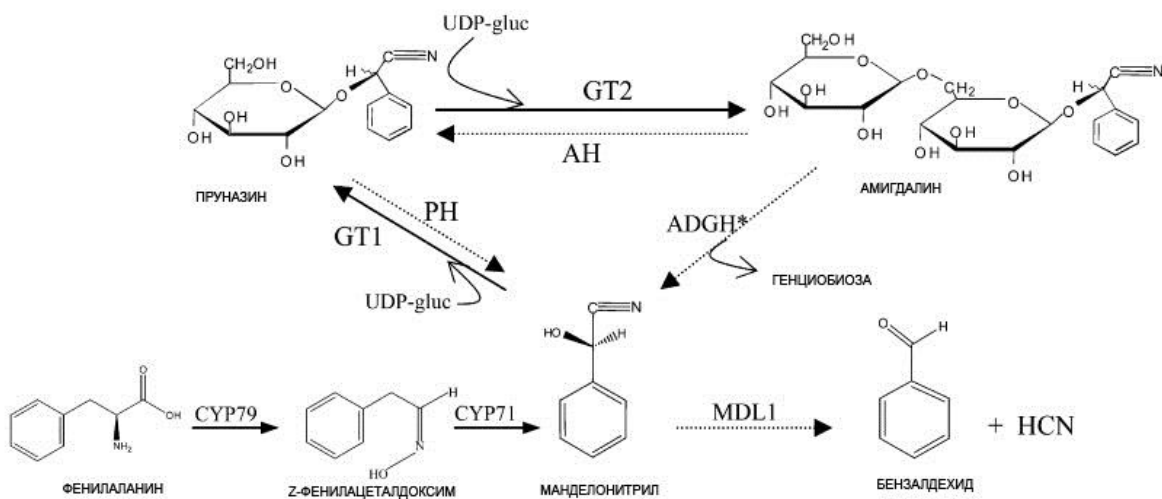
*Sanchez-Perez et al. (2008)* су пратили промену садржај пруназина и амигдалина у 4 сорте бадема (две слатке сорте и по једна благо горка и горка сорта) током целе сезоне раста, од цветања да зрења. Код горког генотипа, пруназин је детектован у лишћу, петелкама, тегументу, нуцелусу и ендосперму плода, при чему је највећи садржај у плоду нађен у тегументу, и растао је од марта до јуна. У остала три генотипа, пруназин није ни детектован у плодовима. Ни у једном од 4 генотипа, пруназин није детектован у егзокарпу, мезокарпу и ендокарпу плода. Амигдалин није нађен у тегументима плода ова четири

генотипа. Амигдалин је детектован у нуцелусу и ендосперму код горког генотипа. Упоредо са опадањем садржаја пруназина у нуцелусу и ендосперму горког генотипа, амигдалин у котиледонима почиње да расте док не достигне на крају зрења финалну концентрацију од 9  $\mu\text{mol}/100\text{ mg}$  свеже масе. У благо горком генотипу и једном слатком генотипу, детектован је амигдалин, али у знатно мањим концентрацијама 0,03 и 0,007  $\mu\text{mol}/100\text{ mg}$  свеже масе. У другом слатком генотипу, амигдалин није детектован. Аутори наглашавају да је тегумент специфично место синтезе пруназина код сва 4 генотипа. Главна разлика између слатких и горких генотипова је уочена у погледу активности  $\beta$ -глюкозидазе у тегументима и котиледонима. Код слатких генотипова, унутрашњи епидермис тегумента окренут ка нуцелусу је богат цитоплазматичном и вакуоларном активношћу  $\beta$ -глюкозидазе, док је код горких сората активност  $\beta$ -глюкозидазе у овом слоју ћелија ниска. Ово указује, да код горких генотипова, пруназин који је синтетизован у тегументу се транспортује у котиледон преко прелазних ћелија и конвертује у амигдалин у семену бадема у развоју, док је код слатких генотипова, стварање амигдалина спречено пошто се пруназин деградира током пролаза кроз слој ћелија у унутрашњем епидермису тегумента који је богат  $\beta$ -глюкозидазом. Стога се пруназин може сматрати раскршћем, односно пуфером, који може да служи и као извор амонијумовог јона, аспарагинске киселине и аспарагина који су од значаја за снабдевање котиледона у развоју азотом.

Дакле, иако је сличан капацитет синтезе пруназина у тегументу ткива и слатких и горких бадема, и иако је слична активност гликозилтрансферазе која преводи пруназин у амигдалин у току развоја ембрија у слатким и горким сортама бадема, одлучујући фактор за карактеризацију језгре бадема у слатку или горку је различита брзина хидролизе пруназина који представља раскрсницу у метаболизму плодова.

*Sanchez-Perez et al. (2008)* наводе да за разлику од биосинтезе у бадему, код које још нису познати одговарајући ензими и гени, ензими и гени укључени у деградацију амигдалина и пруназина су идентификовани и окарактерисани (слика 14). Први корак деградације амигдалина катализује  $\beta$ -глюкозидаза, тзв. амигдалин хидролаза (ЕС 3.2.1.117) при чему настаје пруназин и ослобађа се глукоза. Пруназин се надаље хидролизује другом  $\beta$ -глюкозидазом тзв. пруназин

хидролазом (ЕС 3.2.1.21) при чему настаје манделонитрил и глюкоза. Манделонитрил се на крају конвертује у бензалдеhid и HCN деловањем манделонитрил лиазе (ЕС 4.1.2.10). Надаље, по једном претпостављеном механизму, који укључује активност одређене нитрилазе и других неидентификованих ензима, пруназин може да се разгради до бензоеве киселине, амонијака и глюкозе и на овај начин може поново да буде укључен у примарни метаболизам. Према *Poulton*-у (1990), за оптималну активност  $\beta$ -гликозидаза које учествују у цијаногенези неопходна је вредност рН 4,0-6,2.

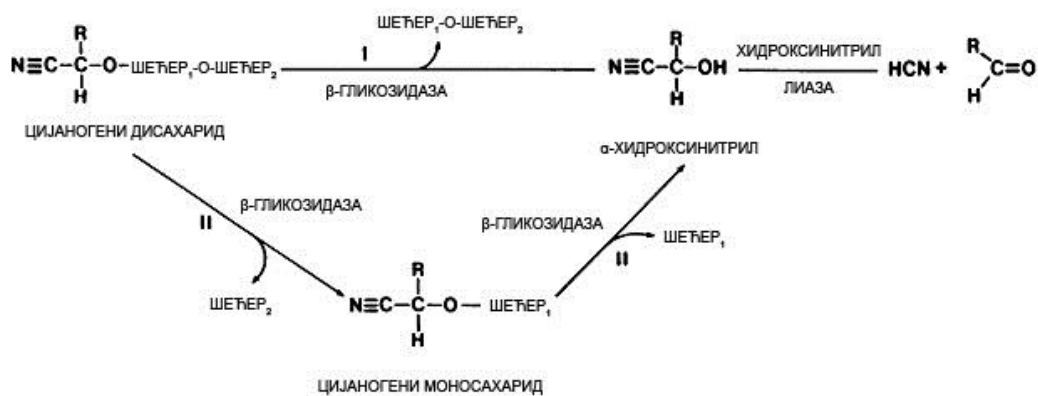


Слика 14. Метаболитички путеви синтезе и катаболизма цијаногених гликозида пруназина и амигдалина (*Sanchez-Perez et al., 2008*)

*Poulton* (1990) наглашава да се хидролиза цијаногених гликозида јавља у значајнијем обиму само ако је ткиво повређено биљоједима, нападом гљива или механички. Мада је могуће и другачије, претпоставља се да су гликозиди и њихови катаболитички ензими раздвојени у нетакнутим ћелијама било на нивоу ткива, било на ћелијском нивоу. По разарању појединих биљних ткива долази до хидролизе цијаногених гликозида, при чему се ослобађа респирациони отров HCN. Ефикасност цијаногенезе као одбрамбеног механизма против биљоједа недвосмислено зависи од брзине ослобађања HCN, као и од укупне ослобођене количине, па се биљке могу поделити према способности за брзу или спору цијаногенезу.

*Poulton (1990)* даље наводи да хидролиза цијаногених гликозида може да тече „секвенцијално“ или „симултано“, у зависности од тога да ли се два остатка шећера одвајају постепено или као дисахарид (слика 15). У првом случају, два хидролитичка корака су катализована различитим β-гликозидазама. Секвенцијални механизам се јавља при катаболизму амигдалина.

Цијаногенеза није карактеристична само за биљке које акумулирају цијаногене гликозиде. Све више биљке стварају мање количине HCN као копродукт биосинтезе етилена (ово објашњава зашто и „ацијаногене“ биљке садрже значајне количине ензима β-цијаноаланин синтазе који је одговоран за детоксификацију цијанида).



Слика 15. Симултани (I) и секвенцијални (II) механизми катаболизма цијаногених дисахарида (*Poulton, 1990*)

### 3. 4. 8. Ароматичне материје

Значај ароматичних испарљивих једињења за човека лежи у чињеници да она значајно утичу на укупни квалитет воћа, односно на постизање одговарајућег укуса и ароме (*Bouzayen et al., 2010; Paul u Pandey, 2010*). Са друге стране, испарљива једињења воћа су сигнали зрелости и атрактанти за организме који расејавају семе, што је поткрепљено чињеницом да се неке од ових супстанци специфично стварају у воћу које зри, а одсутне су у вегетативним деловима биљке и недозрелим плодовима (*Schwab et al., 2008*). Такође, настанак испарљивих компонената је значајан с обзиром да оне могу да обезбеде заштиту од различитих типова абиотичких и биотичких стресова у току зрења и складиштења. Нпр. поједини С6 алдехиди и естри С6 алкохола повећавају отпорност целих или исечених плодова појединог воћа на бактеријске и гљивичне болести (антрахнозу код боровнице и јагоде, трулеж парадајза итд.), а неки терпени (*p*-цимен,  $\alpha$ -терпинен,  $\alpha$ -феландрен) јако одбијају инсекте који нападају парадајз, и сл. (*Paul u Pandey, 2010*). Интересантно је да и С9-алдехиди имају фунгицидно деловање и помажу у стерилизацији повреда плодова пошто су мање испарљиви у поређењу са С6-алдехидима (*Matsui et al., 2006*).

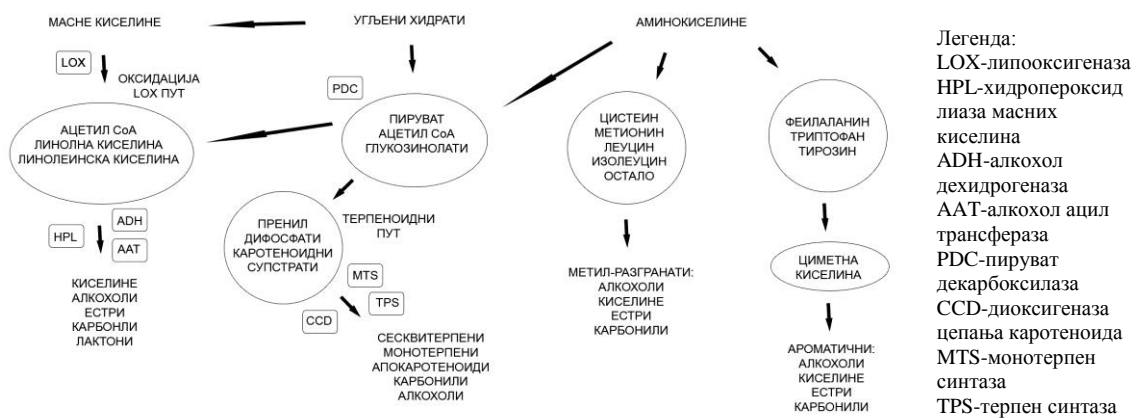
*Defilippi et al. (2009)* указују да арому воћа одређује комплексна смеша великог броја испарљивих компонената. У току развоја плодова, а нарочито при зрењу, долази до бројних промена ових метаболита услед њихове синтезе, транспорта или деградације. При разматрању ароме воћа, како то наводе *Dirinck et al. (1988)* и *Christensen et al. (2007)*, треба правити разлику између примарних ароматичних компонената које се стварају у воћу током зрења (њихова биосинтеза се одвија у целим, нетакнутим плодовима) и секундарних ароматичних компонената (настају при разарању ћелија током прераде – сечења и благог термичког третмана, или током жвакања плодова). Типична арома већине воћа није присутна током раних фаза раста и развоја плодова, али се јавља после дозревања. У току овог периода у плоду почињу да преовлађују катаболитички процеси и испарљиве ароматичне материје се формирају од главних састојака плода (угљених хидрата, липида и протеина) кроз различите биохемијске путеве (*Perez et al., 1992; Gomez u Ledbetter, 1997*). *Dixon u Hewett (2000)* наглашавају да

постоји 5 начина понашања специфичних испарљивих састојака при зрењу воћа, који су у вези са путевима њихове синтезе, као и са присуством одговарајућих прекурсора. То су следећи начини: 1) континуално опадање; 2) стабилан ниво динамичке равнотеже; 3) привремени пораст у продукцији који затим прати повратак на почетни ниво; 4) лагани раст праћен брзим растом како воће постаје потпуно дозрело; 5) стварање које се јавља тек кад је плод потпуно дозрео.

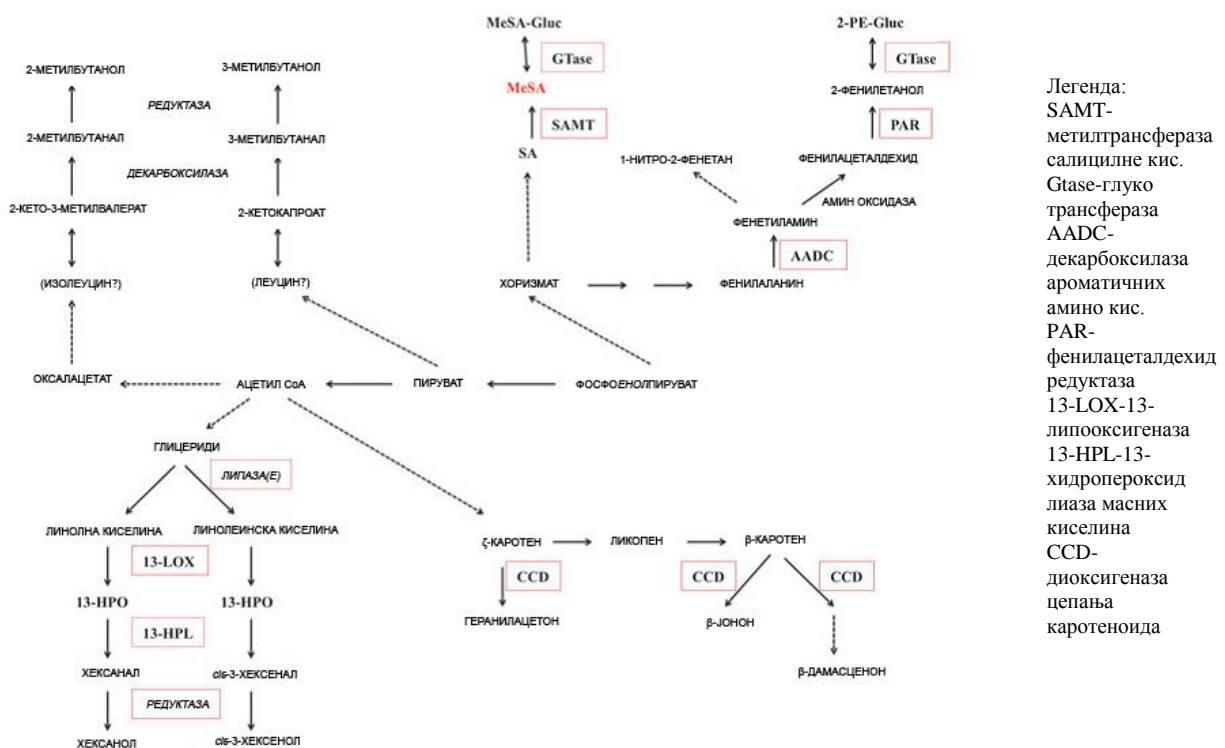
*Dudareva et al. (2004), Christensen et al. (2007), Schwab et al. (2008), Defilippi et al. (2009)* и *Klee (2010)* наводе да се испарљиве ароматичне компоненте од значаја за арому и флејвор воћа синтетизују из различитих прекурсора (аминокиселина, липида мембрана и угљених хидрата). Ова једињења су сврстана у различите хемијске класе (терпеноиде, деривате масних киселина који обухватају продукте липооксигеназног пута, бензеноиде и фенилпропаноиде, C5-разграната једињења, алдехиде, алкоhole, естре, и разна једињења која садрже азот и сумпор), при чему је више путева укључено у њихову биосинтезу: деградација липида и стварање алкоhole и алдехида кратких ланаца (са 6 C атома), шикимински пут и терпеноидни пут. Масне киселине су прекурсори настанка C6 и C7 алдехида и алкоhole. Каротеноиди су прекурсори C13-норизопреноида ( $\beta$ -јонона и  $\beta$ -дамасценона) и других испарљивих једињења. Аминокиселине су прекурсори алдехида и алкоhole: изолеуцин је прекурсор 2-метил-1-бутанала и 2-метил-1-бутанола; леуцин је прекурсор 3-метил-1-бутанала и 3-метил-1-бутанола; фенилаланин је прекурсор фенилацеталдехида и 2-фенилетанола, али и естра метилсалицилата, итд. (слике 16 и 17).

Испарљиве компоненте се синтетишу у ткивима из којих се и емитују. Биосинтеза се нормално одвија у епидермалним ћелијама биљних ткива (из којих они одлазе у атмосферу после синтезе) или у секреторним структурама или жлездастим трихомама (*Dudareva et al., 2004*). *Defilippi et al. (2009)* кажу да међу ткивима плода, епидермална ткива стварају веће количине испарљивих састојака него унутрашња ткива.





Слика 16. Сумарна шема биосинтетичких путева стварања главних испарљивих једињења у воћу (Defilippi et al., 2009)



Слика 17. Збирни преглед метаболичких путева за синтезу испарљивих ароматичних компонената (Klee, 2010)

Paul u Pandey (2010) наводе да различита ткива стварају различите количине испарљивих састојака, као и да исто ткиво ствара различите количине у зависности од стадијума развоја. Унутрашња атмосфера у плодовима садржи

смешу многих гасова и испарљивих састојака (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, водена пара, етилен, алкохоли, алдехиди, ацетати, естри, кетони, ароматични угљоводоници, терпени, карбоксилне киселине, сумпорна једињења, амонијак, јасмонат, салицилат итд.). Поједина од ових једињења имају значајне улоге у зрењу и променама у вези са зрењем воћа. Доминантан пут којим се гасови преносе кроз плодове воћа је пуњење интерцелуларних простора гасом. Брзина ослобађања испарљиве компоненте је функција њене испарљивости и особина ћелијских и међућелијских мембрана кроз које једињење мора да дифундује. Односно, емисија испарљивих једињења није само функција њихове различите испарљивости, него и цитолошке организације процеса екскреције. Обично емисија поједине испарљиве компоненте у спољну атмосферу зависи од брзине њене биосинтезе и брзине њеног ослобађања у спољашњу средину. Аутори даље наводе да је емисија појединих испарљивих компонената (ацеталдехида, ацетона, етанола, хексанала, хексанола, монотерпена и метилсалицилата) директно у вези са брзином транспирације. Ослобађање испарљивих компонената из биљних органа са мањом брзином транспирације (нпр. сочни плодови са добро дефинисаним дифузионим баријерама на површини / pokožици / перикарпу) биће мање и стога се испарљиве компоненте могу акумулирати у ткивима таквих органа. Имајући у виду сортне разлике у дифузионим баријерама и њиховим карактеристикама код различитих биљака и делова биљака, акумулација испарљивих састојака би такође требало да буде различита. *Van et al. (2010)* су утврдили да је вишеструко мања количина ароматичних компонената (естри, киселине, алдехиди и остала једињења, у које спада и фарнезен) коју емитују цели, нетакнути плодови јабуке (8,23 ng/g), од количине ових састојака која је утврђена ендогено у pokožици плода (15455,08 ng/g). *Ribereau-Gayon et al. (2000)* указују да се у току зрења грозђа у pokožици бобица грозђа акумулирају значајне количине секундарних продуката метаболизма – ароматичне материје и фенолна једињења, које су од великог енолошког значаја. Мада се pokožица сматра главним извором ароматичних супстанци, и месо садржи значајне количине ових супстанци (терпенских хетерозида, алкохола, алдехида и естара), које су од значаја за арому грозђа.

Испарљиве ароматичне материје чине само 0,01 до 0,001% свеже масе плода, али имају велики утицај на квалитет плода. Од њих зависи карактеристична арома воћа. Веома је мали број једињења од значаја за специфичну арому одређене врсте воћа. Њихов релативни значај зависи од њиховог прага осетљивости (threshold concentration) који може да буде врло низак (ред величине 1 ppb тј. mg/kg), као и од интеракција са другим састојцима (*Zhang et al., 2007; Kader, 1999; 2008; Defilippi et al., 2009*).

*Dirinck et al. (1988)* су факторе који утичу на арому воћа поделили на спољашње и унутрашње. Спољашњи фактори се јављају пре бербе (земљиште, ђубрење, клима, наводњавање), за време бербе (**моменат бербе, односно степен зрелости**) и после бербе (трајање складиштења, услови чувања – температура, влажност, састав атмосфере). Унутрашњи фактори зависе од генетичке контроле (сорта) и регулације метаболизма (етилен и респирација). *Defilippi et al. (2009)* сматрају да је испарљиви профил воћа комплексан и варира у зависности од сорте, **зрелости**, услова средине пре и по берби и од коришћених аналитичких метода. **Зрелост**, односно **степен дозрелости** воћа јако утичу на јестиви квалитет и сензорни квалитет ароме (*Paul u Pandey, 2010*).

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

Стварање и емисија испарљивих једињења је развојно регулисан процес. Нпр. код плодова, акумулација испарљивих састојака у плодовима расте у раним стадијумима развоја, када плод још није зрео, а затим остаје релативно константан или опада у току даљег века плода (*Dudareva et al., 2004*). *Kalua u Boss (2009)* су пратили развој испарљивих компонената у грожђу сорте Каберне Совињон од формирања плода (2-3 седмице по цветању) до позне зрелости (14-15 седмица по цветању). Аутори су утврдили да се развојни стадијум грожђа пред шарак може схватити као транзиционо стање у биосинтези испарљивих састојака, када долази до везивања највећег броја ових састојака (формирање неиспарљивих коњугата) и губитка потенцијала бобица да синтетизују естре и терпене. Бобице грожђа су богатије испарљивим једињењима у току ранијих фаза развоја, а развој ароматичних састојака се мења временом. Посматрано по појединим фазама развоја плода, доминирају следеће испарљиве ароматичне материје:

- у тек формираном плоду (<4 седмице по цветању) – то су углавном терпени (еукалиптол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кариофилен и др.) и естри С6 алкохола (Z-3-хексенилацетат, Z-3-хексенилбутаноат, хексилацетат).
- пред шарак (5-7 седмица по цветању) – естри и терпени још увек карактеризују овај стадијум развоја. Квалитативно је присутно више терпена него у предходној фази, док је квантитативно утврђен значајан пад садржаја и терпена и естара. Ово је у складу са ранијим резултатима, при чему би у стадијуму шарка требало поново да дође до акумулације терпена, што овде није утврђено јер Каберне совинјон није јако ароматична сорта, односно није мускатна сорта; У току овог периода једињења се потенцијално трансформишу или везују за неиспарљиве коњугате, и бобице губе способност да синтетизују естре и терпене.
- у стадијуму шарка (8-9 седмица по цветању) – бобице губе способност да стварају испарљиве компоненте што је уочљиво на основу драматичног пада броја компонената у овом стадијуму. Број детектованих терпена опада, а естри нису више карактеристични састојци бобица;
- по шарку (10-13 седмица по цветању) – број испарљивих компонената и даље опада. Од ароматичних компонената доминирају С6 једињења која настају у липооксигеназном путу;
- позна зрелост (>14 седмица по цветању) - долази до појаве и значајног пораста у концентрацији алкохола и једињења са бензеновим језгром (2-фенилацеталдехид и 2-фенилетанол). Утицај С6 једињења, која доминирају у ароматичном профилу грожђа у овој фази, на арому вина још није јасан, али се чини да има кључну улогу у предвиђању и регулацији других промена испарљивих састојака и њихових прекурсора у току развоја бобица, производње и чувања вина.

Сличан образац понашања су утврдили *Wang et al. (2010)* који су испитивали промену ароматичних материја у току развоја (од момента очвршћавања коштице) и зрења плода (82 дана подељено у 7 берби), брескве сорте Ванми (Wanmi). Садржај укупних испарљивих састојака је растао у току развоја плода, да би у последњих 19 дана зрења плода (4 бербе на 12, 4 и 3 дана), значајно опадао. Исту тенденцију су имали и најзаступљенији ароматични

састојци – С6 једињења. Садржај естара растао је до почетка зрења плода, а затим је опадао. Укупни алдехиди су расли до почетка зрења плода, да би са почетком зрења њихов садржај опао и остао релативно уједначен до краја зрења. Укупни терпеноиди су расли до половине зрења, да би затим лагано опадали. Лактони нису нађени у незрелим плодовима, већ тек у плодовима који зру. Садржај укупних алкохола готово да непрекидно расте у току раста и зрења плода. Садржај укупних кетона расте до пред почетак зрења, а затим опада, да би на крају зрења опет порастао. Садржај осталих ароматичних компонената расте до половине зрења, а затим лагано опада.

Иако су ароматичне материје присутне у плодовима још од раних стадијума развоја, типична арома воћа формира се при зрењу. Према *Гвозденовићу и Давидовићу (1987)*, карактеристична интензивна арома се код већине плодова јавља тек у конзумној зрелости плода. Већина климактеричних плодова (јабуке, крушке, брескве, нектарине, кајсије и шљиве) имају „зелену“ ноту ароме када су незреле. Ова нота изчезава током дозревања, а формира се и постаје доминантна карактеристична арома целих плодова (*Christensen et al., 2007*). Код воћа и грожђа се, дакле, профил ароме мења при зрењу.

*Dirninger et al. (1989)* су испитивали промену ароме при зрењу плодова шљиве која припада групи мирабела (клон GF -15.10) убраних у три стадијума зрелости (зелени, зрели, презрели), у току 27 дана (3 бербе на 13 и 14 дана). Од 170 пикова, идентификовано је 76 компонената (сврстаних у класе угљоводоника, алкохола, алдехида, лактона, естара и остало), а праћене су промене 56 компонената током зрења. Праћењем ароме у току зрења утврђено је да она зависи не само од акумулације појединих једињења, већ такође и од њихове трансформације и чак нестајања. Као примере трансформације аутори наводе пораст садржаја хексанске киселине током зрења, уз истовремено смањење садржаја метилхексаноата, и повећање садржаја хексилхексаноата. У току зрења опадао је садржај С6 алдехида, растао садржај терпенских алкохола (терпенола) и С8-С10 лактона, док је садржај естара прво растао, а затим опадао. Аутори сматрају, да поред линалола и  $\gamma$ -лактона, специфична арома мирабеле зависи и од других састојака.

*Zhang et al. (2010)* сматра да се, при дозревању брескве, С6 алдехиди и алкохоли са травнатом нотом (изведени из путање масних киселина) замењују лактонима са воћном нотом, чиме се мења и профил ароме. *Aubert et al. (2003A)* су утврдили да су код незрелих плодова бресака и нектарина С6 једињења главне компоненте ароме, али да се ниво ових тзв. „зелених компонената“ драстично смањује током зрења, док садржаји лактона, линалола и бензалдехида значајно расту. *Aubert et al. (2003B)* су, у току зрења плодова нектарина на стаблу (3 стадијума зрелости - означена као недозрели плодови, комерцијално дозрели и плодови дозрели на стаблу), одредили промене садржаја агликона, ензиматски ослобођених из глукокоњугата, који се одликују ароматским потенцијалом. Ослобођени агликони су једињења која потичу из метаболичких путева масних киселина (С6 једињења – укупно 3 једињења), шикиминске киселине (бензалдехид, метилбензоат, бензил алкохол, 2-фенилетанол, еугенол, хавикол, изоеугенол, кониферил алкохол итд. – укупно 9 једињења) и терпена. Најбројнији су агликони из ове последње групе који се деле на класу монотерпена (линалол,  $\alpha$ -терпинеол итд. – укупно 15 једињења) и С13 норизопреноида (различити јонони, јоноли, вомифолиол итд. – укупно 15 једињења). Иако сваки агликон из ових група има своју динамику у току зрења плодова на стаблу, аутори су показали да је укупни садржај С6 једињења највећи у најзрелијим плодовима, а да између њиховог садржаја у плодовима из прве две бербе нема битнијих разлика (садржај хексанола и Z-3-хексанола је највећи у трећој берби, а E-2-хексанола у првој и трећој берби). Садржај агликонских компонената из групе монотерпена опада са зрењем плодова (садржаји линалола и  $\alpha$ -терпинеола, међутим, расту). Слично се понашају и деривати шикиминске киселине (садржај бензалдехида је највећи у плодовима из прве бербе, затим из треће и на крају из друге бербе). У току зрења плодова нектарина на стаблу повећава се садржај агликона из групе С13 норизопреноида.

*Poll et al. (2003)* су утврдили да у току сезоне бербе вишања (7-10 берби у периоду од око 35-40 дана у току 3 године), која спада у неклимактерично воће, долази до појаве разлика у садржају појединих ароматичних компонената. Нису, међутим, уочене јасне тенденције у развоју ових компонената у току сезоне бербе. Садржаји најважнијих ароматичних компонената (бензалдехида, бензил алкохола,

еугенола и ванилина) су се разликовали и од године до године, при чему је уочен њихов мањи садржај у хладнијим и кишовитијим годинама. Пошто се бензил алкохол сматра производом редукције бензалдехида, аутори претпостављају да већи садржај бензил алкохола има за последицу мањи садржај бензалдехида и обрнуто. *Serradilla et al. (2010)* су показали да се код трешње сорте Амбруњес (*Ambrunes*) плодови убрани у три комерцијална степена зрелости статистички значајно разликују само по садржајима *E-2*-хексенала (расте при зрењу), хексанола (расте при зрењу), етанола (расте при зрењу) и 1-пентен-3-ола (расте при зрењу).

Код јабуке, на пример, у току развоја плода долази до промене у профилу ароме, од профила којим доминирају испарљиви алдехиди (*Z-2*-хексенал) до профила којим доминирају естри (*Defilippi et al., 2009*). *Graell et al. (2008)* су утврдили да при зрењу плодова јабуке сорте Мондијал Гала на стаблу у току месец дана (6 берби на 6 до 8 дана) количина укупно ослобођених ароматичних материја остаје на приближно истом нивоу у току прве четири бербе, да би у последње две бербе дошло до наглог раста стварања ароматичних материја, при чему динамика ослобађања ароматичних материја прати динамику стварања етилена. *Ferrandino et al. (2007)* су утврдили при зрењу јабука сорте Златни делишес, које су бране у три степена зрелости (раном, комерцијалном, позном), да у моменту бербе није било статистички значајних разлика у садржају естара, алдехида, фенола и других деривата бензена, норизопреноида, линалола, алифатичних једињења и укупних ароматичних једињења. Статистички значајне разлике су утврђене само у садржајима алифатичних и ароматичних алкохола којих је највише било у плодовима из позне бербе (око 4 пута више), него у плодовима из прве бербе.

*Salinas et al. (2004)* су у току 6 седмица зрења грожђа сорте Монастрел утврдили да после 3 седмице од шарка, поред опадања садржаја *C6* једињења (1-хексанола, *Z-3*-хексенола, 2-хексанола, хексанала и *E-2*-хексенала), долази и до пораста садржаја терпена и *C13* норизопреноида. Ароматичне материје грожђа су класификоване у пожељне (ацетати, терпени, норизопреноиди, 2-фенилетанол, нонанал и деканал) и непожељне (*C6* једињења и киселине). Однос пожељне/непожељне компоненте у прве 4 седмице зрења био је прилично

уједначен и мањи од 1. Максималну вредност овај однос је постигао у 5. недељи зрења (вредност >7), да би у последњој недељи зрења опао и имао вредност око 6. *Ferrandino et al (2012)* су нашли да С6 једињења чине 14-71% од укупних ароматичних састојака грозђа сорте Небиоло, при чему њихов удео расте од шарка до зрења на два локалитета; на трећем локалитету удео С6 једињења је већ непосредно по шарку био висок (49%) и повећао се до 69% у моменту бербе. Независно од локалитета, С6 једињења чине главну класу испарљивих састојака грозђа. На два локалитета оптимална вредност пожељних/непожељних састојака (С6 алдехида и алкохола) се постиже 42. и 44. дана по шарку (вредност  $\geq 1$ ), што је око 15 дана пре датума уобичајеног за бербу (на основу садржаја шећера и киселина). Према *Никићевићу и Пауновићу (2013)*, истовремено са повећањем садржаја шећера у бобицама грозђа, током сазревања долази и до повећања ароматичних састојака, који постижу свој максимум нешто пре постизања максималног садржаја шећера или се поклапају са њим.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наглашавају да оптималну ароматичну композицију грозђа није лако дефинисати. Грожђе, слично другом воћу, у току зрења прогресивно губи хербални карактер ароме и добија воћни карактер ароме који остаје мање или више стабилан идући ка окончању зрења. Дакле, грозђе има потенцијал за стварање непожељних хербалних арома као и пожељних воћних арома, при чему се ова два потенцијала развијају у супротним смеровима у току зрења. Теоретски, ове промене би се могле мерити. Грожђе уобичајено постиже оптимални састав 5 недеља по шарку, али то још није могуће пратити аналитички у погледу развоја ароматичних компонената главних сората, изузев мускатних код којих концентрација слободних терпенских алкохола може да укаже на интензитет карактеристичне цветне ароме. Све док енологија не учини додатни прогрес у области оцене ароматичне зрелости при берби, ради утврђивања датума бербе морају да се користе стандардни методи одређивања зрелости (на основу броја дана од момента половине цветања или половине шарка, и на основу органолептичке оцене грозђа). *Kalua u Boss (2009)* сматрају да је праћење развоја испарљивих компонената у грозђу важно ради разумевања везе између ароме грозђа и ароме вина, и предлажу да се у ове сврхе користе компоненте грозђа које се или не мењају или се минимално мењају при алкохолном врењу, као што



су терпени и метоксипиразини. *Mendez et al. (2008)* наглашавају да ради утврђивања оптималног момента бербе сорте Каберне совињон у погледу губитка вегеталних арома (потичу од појединих метоксипиразина) и пораста садржаја неиспарљивих гликозидно везаних прекурсора ароме, бербу грозђа треба обављати седмично почевши од око 20-22 °C, па све до комерцијалне бербе. Од 27 ароматичних компонената чија је динамика праћена при зрењу грозђа сорте Каберне совињон, *Canuti et al. (2009)* су нашли да вина произведена од грозђа различитог степена зрелости имају само 10 испарљивих компонената заједничких и за вина и за грозђе: 2-октанон, 1-хексанол, (*E*)-3-хексен-1-ол, (*Z*)-2-хексен-1-ол, 1-октанол, 1-нонанол, β-цитронелол, β-дамасценон, 2-фенилетанол и β-јонон.

Током прелажења грозђа из потпуне, нормалне зрелости у стање презрелости, слободни део ароме се благо смањује, а везани део наставља да се повећава (*Никићевић и Пауновић, 2013*). *Ribereau-Gayon et al. (2000)* указују да при презревању грозђа долази до концентрисања ароматичних материја у бобици грозђа.

*Du Plessis (1984)* наглашава утицај бербе у одговарајућем моменту на арому; прерана берба може да да непријатан, травнати карактер вину, док касна берба резултира губитком ароме. *Dirninger et al. (1989)* сматрају да је код шљива из групе мирабела, ради прецизнијег одређивање степена зрелости, које је од значаја за квалитет прерађевина, укључујући и ракију, од нарочите важности праћење садржаја С6-алдехида (опадају при зрењу) и естара бутилпропаноата (опада при зрењу) и бутилбутирата (расте при зрењу).

Профил ароме се мења при зрењу, али и при преради. Код коштичавог воћа, на пример, гликозидно везани монотерпенски алкохоли и лактони се ослобађају при мацерацији. Ослобађање ароматичних једињења при сечењу, жвакању и благом термичком третману је неконтролисани процес, при коме ензими долазе у додир са примарним и секундарним метаболитима, од којих су били раздвојени у неоштећеном ткиву (*Christensen et al., 2007*). *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да поред ароматичних материја које постоје у слободном стању у грозђу, друге се формирају из прекурсора присутних у шири деловањем ензима из грозђа у пре-ферментативној фази или у току алкохолног врења метаболизмом

квасца. *Ferrandino et al. (2012)* наглашавају да муљање грозђа, уз продужено време екстракције ароме, доводи до повећаног стварања С6 једињења.

Треба рећи и да је садржај појединих ароматичних састојака у покожици бобица грозђа сорте Ризлинг увек већи у бобицама добијених од гроздова са минимално орезане лозе него са гроздова са нормално орезане лозе (*Schultz, 2002*).

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

*Echeverria et al. (2004B)* наводе да воће може да реактивира своје метаболитичке процесе и стварање испарљивих ароматичних састојака после складиштења на хладном само ако је убрано зрело. Насупрот томе, берба у незрелом или презрелом стадијуму може резултирати недовољно развијеном аромом или лошим складишним потенцијалом. *Dirinck et al. (1988)* указују да прерано обране јабуке никада не достигну пуну арому (код сорте Златни делишес је изражена кроз суму естара). Са друге стране, јабуке убране после оптималног момента бербе имају ограничен век складиштења.

*Defilippi et al. (2009B)* су утврдили да се профил ароме плодова кајсије сорте Кастелбрите (*Castelbrite*) разликује у зависности од момента бербе плодова (плодови су убрани са жуто-зеленом и зеленом бојом), као и у зависности од тога да ли је ароматични профил одређиван у целим или у самлевеним плодовима. После дозревања плодова на 20 °С, при чему се чврстина плода смањи са 32 – 26 N на 12,7 – 9,8 N, долази до промене ароматичног профила кајсија. Аутори наглашавају да су ензим и супстрат у нетакнутим плодовима лоцирани у различите субцелуларне делове, па је стога ограничено и стварање испарљивих компонената, нарочито С6 једињења. Међутим, утврђено је да плодови кајсије обрани у познијим стадијумима зрелости имају већи садржај хексанала у целим плодовима него у самлевеним плодовима, што аутори тумаче чињеницом да ћелијске мембране плодова у поодмаклом степену зрелости имају већу пермеабилност, што омогућава липооксигенази да реагује са супстратом. Просторна одвојеност ензима и супстрата у плоду се губи, дакле, или при мљењу (дезинтеграцији) плодова или при презревању.

### 3. 4. 8. 1. С6 испарљива једињења

С6 испарљива једињења су сигнални молекули присутни у појединим биљкама. Са једне стране, она су од значаја за одбрану биљке, а са друге стране утичу на формирање сензорних карактеристика плода. Настају као одговор на механичка оштећења биљног ткива. Испарљива С6 једињења (тзв. „испарљиве компоненте зеленог листа“) се брзо ослобађају из оштећених ткива и органа (већ после 1-2 секунде након оштећења), али и из неоштећених делова биљке које су подложне оштећењима биљоједа, што указује да је и ту активан липооксигеназни пут. С6 испарљива једињења показују и директну антимикробну (антибактеријску и фунгицидну) активност и успоравају брзину прождирања појединих делова биљке инсектима. Она привлаче непријатеље хербивора, односно привлаче карниворне инсекте. С6 једињења која настају у липооксигеназном путу могу да чине >50% једињења емитованих из оштећених делова биљке. Повећана продукција ових испарљивих компонената (укључујући Z-3-хексенол и E-2-хексенал) је доказана приликом одговора биљке на напад патогена. Ова једињења дају мирис биљци и одговорна су за „мирис на зелено“ код оштећених биљака. При конзумирању воћа, већ у устима, при жвакању плодова, долази до стварање појединих С6 алдехида липооксигеназним путем. Перзистенција (трајање) по гутању је већа код С6 једињења него код естара (Montesano, 2002; Porta u Rocha-Sosa, 2002; Holopainen, 2004; Iyer et al., 2010; Ozcan u Barringer, 2011).

Хемијски, С6 једињења представљају засићене или мононезасићене алдехиде, алкоhole и естре. Они могу да имају различите конфигурационе изомере који имају различите сензорне особине (Holopainen, 2004). Најчешће се користе следеће ознаке за ове изомере: E- (синоним *trans*-) и Z- (синоним *cis*-).

Генерално, С6 испарљива једињења (хексенал, хексанол, Z-3-хексенал, Z-3-хексенол, E-2-хексенал, E-2-хексенол) чине једну од главних група испарљивих компонената у многим плодовима воћа и дају зелену, травнату ноту која доприноси ароми бројног воћа и поврћа (Defilippi et al., 2009; Klee, 2010). Поред С6 једињења, и С9 алдехиди и алкоhole такође дају „свежу, зелену“ ноту ароми воћа (Schwab et al., 2008). Iyer et al. (2010) наводе да „испарљиве компоненте

зеленог листа“ имају различите прагове детекције у води: хексанол (2500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), *E*-2-хексенол (400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), *Z*-3-хексенол (70  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), *E*-2-хексенал (17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) и хексанал (4,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Аутори наводе да су ове компоненте, а нарочито алдехиди изузетно потентни носиоци ароме „на биљку“, односно „на зелено“ код свежег сока и шире грожђа, код шљива и другог воћа. С6 једињења се сматрају, квантитативно, веома битним испарљивим компонентама код неароматичних (немускатних) сората грожђа. Они дају карактеристичан зелени мирис и јављају се после муљања грожђа вероватно као последица деловања липооксигеназе на масне киселине бобица грожђа (*Gomez u Martinez, 1995*). *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наглашавају да тип мириса на зелени лист, односно хербална нота, настају када се делови биљке (лист, а такође и плод) згњече (дезинтегришу). Овај феномен се јавља и код грожђа. При зрењу грожђа смањује се вегетативни мирис који потиче од „испарљивих компонената зеленог листа“ које се формирају разарањем ћелијских зидова бобица грожђа (*Iyer et al., 2010*). *Dixon u Hewett (2000)* дају описе мириса појединих С6 алдехида, алкохола и њихових естара, наводећи при том да се они разликују за исто једињење у зависности од аутора. *E*-2-хексенал има оштар мирис на зелено, односно на зелену јабуку. Хексанал има оштар мирис на зелено и на земљу, али се описује такође и као добар мирис на зелене јабуке, и као травнати мирис. *E*-2-хексенол има хармоничан, воћни мирис. Хексанол има непријатан мирис на земљу. Хексилацетат има карактеристичан мирис на јабуке, који чак подсећа на поједине сорте, слаткаст, воћни мирис, па чак и мирис који подсећа на зрело воће и на крушке.

Шећери су прекурсори липида у биљним ћелијама. Ацетил СоА се синтетизује из пирувата који настаје из угљених хидрата кроз процес гликолизе. Ацетил СоА је почетни супстрат за синтезу угљеничног костура свих масних киселина (*Conde et al., 2008*). Биосинтеза масних киселина код виших биљака почиње у пластидима, при чему првенствено настају палмитоил-ацил протеин носач (АСР) и стеароил-АСР сукцесивним додавањем по два С атома из ацетил СоА (*Luisa Hernandez et al., 2011*). **Масне киселине** су главни прекурсори појединих испарљивих ароматичних компонената различитог воћа, при чему биосинтетички путеви стварања ароматичних састојака обухватају  **$\beta$ -оксидацију** (код целих плодова) и **активност липооксигеназе** (код разорених ткива), и

коначно доводе до стварања алдехида, киселина, алкохола и естара из липида (*Defilippi et al., 2009*).

Линолна и линолеинска киселина су две главне незасићене масне киселине у биљним липидима, које играју главну улогу у метаболизму биљака као структурне компоненте липида мембране, као прекурсори сигналних молекула који су повезани са развојем плодова и одговором на стресове, и као складишне компоненте у облику триацилглицерола (*Luisa Hernandez et al., 2011*).

Линолна и линолеинска киселина спадају у 4 најзаступљеније масне киселине у бобицама грозђа различитих сората винове лозе. Нису пронађене слободне масне киселине, већ се оне налазе у липидима, при чему је линолна киселина најзаступљенија у фосфолипидима и неутралним липидима, а линолеинска киселина у гликолипидима. У наведене три фракције липида бобица грозђа, полинезасићене масне киселине су заступљене са више од 50 % од укупно присутних масних киселина, при чему међу испитиваним сортама (Ињи блан, Сира, Карињан и Каберне совинјон) нису уочене разлике. Садржај масних киселина био је 1,5-3 пута нижи у месоу него у pokožици, што значи да pokožица има највећи потенцијал хербалне ароме грозђа (*Roufet et al., 1987*). У плодовима парадајза, садржај укупних масних киселина се разликовао у зависности од сорте. При том је у укупним масним киселинама била заступљенија линолна од линолеинске киселине, а pokožица је садржала нешто више ових киселина од мезокарпа (*Ties u Bartringer, 2012*).

*Izzo et al. (1995)* наводе да од почетка зрења долази до промена мембрана ћелија које доводе до пораста пермеабилности мембрана, а тиме и до декомпарментације ћелијских компонената и пораста катаболитичких процеса који иницирају сенесценцију плодова. Једна од главних компонената биомембрана су поларни липиди; њихово физичко стање и састав утичу и на структуру и на функционалне особине биолошких мембрана. Аутори су испитивали промену липида у плодовима брескве сорте Редхевен у току раста и зрења, при чему је берба обављена 49., 65., 100. и 113. дана по цветању, што одговара фазама раста I, II, III и IV на дуплој сигмоидној криви раста. У највећем броју случајева током развоја и зрења плодова долази до значајних смањења садржаја фосфолипида, галактолипида, триацилглицерола, диацилглицерола,

слободних масних киселина, слободних стерола, а тиме и укупних липида у мезокарпу плода. Садржај полинезасићених масних киселина у овим липидима се мења, такође, током развоја и зрења плодова, при чему су најинтересантније промене у последњих 13 дана зрења плода. У ових 13 дана зрења, у наведеним групама липида садржај линолне киселине (C18:2) расте, а линолеинске (C18:3) опада, при чему је садржај прве увек већи. *Sharaf et al. (1989)* су нашли да при зрењу плодова кајсија, при чему су плодови брани у три стадијума зрелости (зелени зрели плодови, дозрели плодови и презрели плодови), долази до промене удела линолне (C18:2) и линолеинске киселине (C18:3) у укупним масним киселинама. Удео линолне киселине, у зависности од степена зрелости је износио 10,3%, 10,6% и 7,52% , а линолеинске киселине 4,07%, 4,91% и 4,81%. *Roufet et al. (1987)* су утврдили да током зрења грожђа, долази до малих промена у садржају масних киселина, изузев садржаја линолеинске киселине који стално опада, што је повезано са опадањем садржаја гликолипида и неутралних липида. Ово има за последицу опадање потенцијала зељасте ароме у току зрења. *Lurie u Ben-Arie (1983)* су утврдили да током дозревања плодова јабуке, које је подељено у четири степена (преклимактеријум, средина климактеријума, пик климактеријума и постклимактеријум), долази до промене садржаја незасићених масних киселина у фосфолипидима мембрана микрозома. Садржај линолне киселине, која је иначе најзаступљенија масна киселина у фосфолипидима мембране микрозома, лагано опада у току дозревања и најнижи је у последњем стадијуму дозревања. Код линолеинске киселине није утврђена ова правилност. Није уочена правилност промене односа садржаја линолне и линолеинске киселине у току дозревања јабуке. *Diamantidis et al. (2002)* су утврдили да у плодовима јабуке сорте Старкинг Делишес (Starking Delicious), која је брана у току 21 дана (4 бербе на 7 дана), удео линолне киселине у укупном садржају масних киселина фосфолипида износи 39,6, 45,6, 47,0 и 46,3%, а линолеинске киселине 14,6, 17,6, 12,0 и 12,0% на једном локалитету. У плодовима са другог локалитета, удео линолне киселине у укупном садржају масних киселина фосфолипида износи 46,0, 48,0, 48,7 и 51,5%, а линолеинске киселине 14,8, 16,0, 14,0 и 11,0%. *Ayaz et al. (2002)* су утврдили да у последња 52 дана (3 бербе на 29 и 23 дана) зрења плода мушмуле (од незрелог-потпуно светлобраон плода, преко полузрелог-потпуно браон плода до зрелог

браон плода) долази до статистички значајног смањења линолне киселине са 3668,3, преко 1475,2 на 1291,7  $\mu\text{g/g}$  суве масе и промене линолеинске киселине са 339,2, преко 495,9 на 359,9  $\mu\text{g/g}$  суве масе.

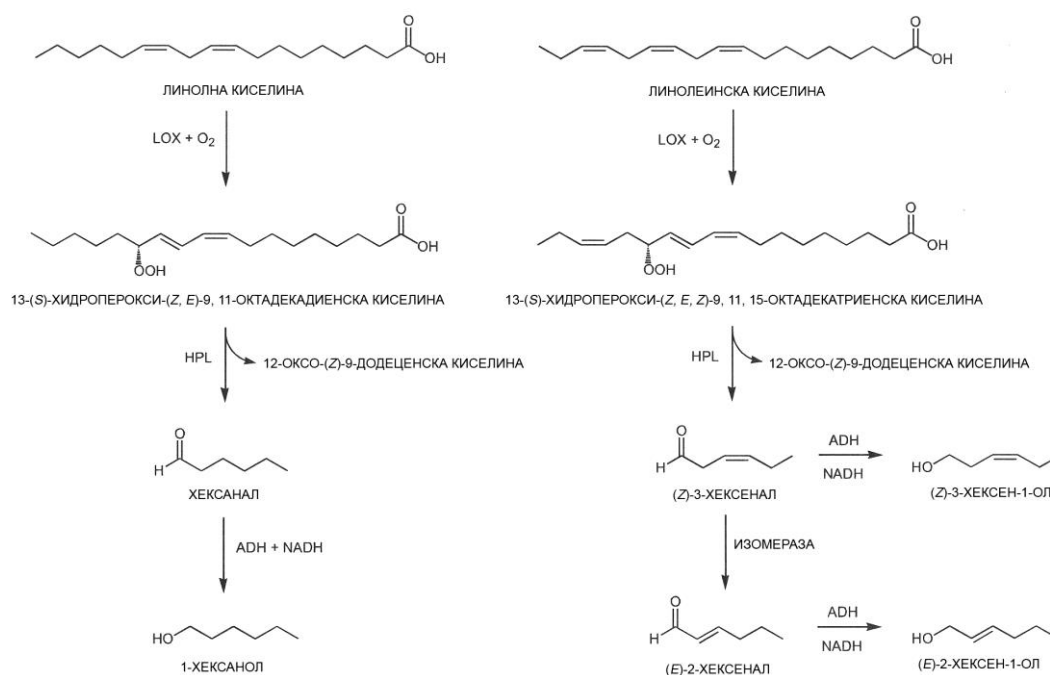
*Defilippi et al. (2009)* наводи да је ниво **слободних масних киселина** јако регулисан у току развоја плода, и да се оне код јабука акумулирају у току зрења плода, нарочито у току климактеричног пика. Слободне масне киселине порасту бар 4 пута у току климактеричног периода, што се подудара са порастом у продукцији ароме.

Настанак С6 једињења зависи, поред садржаја и односа линолне и линолеинске киселине и од активности липооксигеназе (*Nath et al., 2006*). Како су то код парадајза утврдили *Ties u Bartringer (2012)*, активност липооксигеназе се разликује у зависности од сорте, односно у зависности од дела плода (активност је скоро дупло већа у pokožици него у месу плода), и у корелацији је са испарљивим састојцима који настају у липооксигеназном путу. *Conde et al. (2008)* наводе да је липооксигеназа из меса плода маслине два пута активнија према линолеинској киселини него према линолној киселини.

С6 алдехиди и алкохоли се стварају из полинезасићених масних киселина бројним ензимским реакцијама које су познате као **липооксигеназни пут** (слика 18). Овај пут је индукован разарањем ткива након, на пример, дезинтеграције меса појединих плодова и обухвата бројне ензиме. У њихову биосинтезу укључени су, секвенцијално, следећи ензими: ацил хидролаза, липооксигеназа (LOX), хидропероксид лиаза (HPL), 3Z,2E-енал изомераза, алкохол дехидрогеназа (ADH) и алкохол ацилтрансфераза (AAT). Први ензим – **ацил хидролаза** ослобађа масне киселине из липида мембране. Следећи, **липооксигеназа** катализује везивање кисеоника на ове С18 незасићене масне киселине, при чему се формирају хидропероксиди на С13 атому линолне и линолеинске киселине. Добијени 13-хидроксипероксиди се деловањем **хидропероксид лиазе** даље цепају до 12-оксододеценске киселине и одговарајућег С6 алдехида (Z-3-хексенала или хексанала, зависно од тога да ли је прекурсор 13-хидроксиперокси линолеинска киселина или 13-хидроксиперокси линолна киселина). Ови С6 испарљиви алдехиди су супстрати за алкохол дехидрогеназе и факторе изомеризације, чијим деловањем се стварају остала С6 испарљива једињења (E-3-хексенал, E-2-хексенал, Z-3-

хексенол, *E*-3-хексенол, *E*-2-хексенол и хексанол). Дакле, са једне стране, неки од првобитно створених *C*<sub>6</sub> алдехида (*Z*-3-хексенал и хексанал) се редукују до одговарајућих алкохола (*Z*-3-хексенол и хексанол) деловањем **алкохол дехидрогеназе**. Са друге стране, *Z*-3-хексенал се изомеризује деловањем ***Z*-3/*E*-2 изомеразе** при чему настаје *E*-2-хексенал. *Z*-3-хексенал се може превести у *E*-2-хексенал ензимском или неензимском енолизацијом. Алдехиди настали након изомеризације се такође, деловањем **алкохол дехидрогеназа**, преводе у одговарајуће алкохоле. Алкохоли се надаље могу естерификовати (деловањем **алкохол ацилтрансферазе**) при чему настају одговарајући естри (најчешће хексилацетат и *Z*-3-хексенилацетат). Пошто су ензими који омогућавају ове реакције цепања везани за мембране, концентрација алдехида је пропорционална интензитету мацерације чврстих делова. Активности сваког ензима липооксигеназног пута могу да се мењају у зависности од начина и услова прераде (*Ribereau-Gayon et al., 2000; Montesano, 2002; Conde et al., 2008; Schwab et al., 2008; Iyer et al., 2010; Ties u Bartringer, 2012*). Иако порекло *E*-3-хексенола и *Z*-2-хексенола у грожђу није јасно одређено, позитивна корелација која је нађена између *Z*-2-хексенола и *Z*-3-хексенола, односно *E*-2-хексенола, наводи на закључак да се ова једињења појављују у ниским концентрацијама као резултат резидуалних изомеризационих реакција (*Garcia et al., 2003*). У путу биосинтезе *C*<sub>6</sub> једињења постоје, такође, и друге реакције реаранжирања, које катализују непознати ензими, при којима настају *E*-2-октенал, *E*-2-хептенал, *E*-2-пентенал и 1-пентен-3-он (*Ties u Bartringer, 2012*), као и путеви синтезе *C*<sub>9</sub> алдехида који се преводе у одговарајуће *C*<sub>9</sub> алкохоле (*Schwab et al., 2008*). *Dixon u Hewett (2000)* указују да липооксигеназни пут у јабукама даје супстрате (*C*<sub>6</sub> алкохоле и хексанску киселину) за стварање естара (хексил- и хексенил- естара виших масних киселина и различитих хексаноата). Уколико је липооксигеназни биосинтетички пут активан у току зрења, он делује као алтернатива β-оксидацији масних киселина.





Слика 18. Пут ензимске деградације линолне и линолеинске киселине преко липооксигеназног пута и стварање карактеристичних С6 једињења одговорних за зелену ноту ароме воћа (*Christensen et al., 2007*)

(LOX - липооксигеназа, HPL - хидропероксид лиаза, ADH - алкохол дехидрогеназа)

Испитивањем ароме headspace техником у целим, неповређеним плодовима, хексанол није ни детектован (*Mattheis et al., 1992*). *Ozcan u Barringer (2011)* су утврдили да у оштећеним плодовима јагоде расте садржај С6 алдехида у односу на њихов садржај у неоштећеним плодовима. *Dixon u Hewett (2000)* указују да се при хомогенизацији (млевењу) плодова воћа линолна и линолеинска киселина оксидишу до различитих С6 и С9 алдехида. Ови испарљиви састојци достижу максималну концентрацију у првих 10-30 минута по хомогенизацији. У нетакнутим, целим плодовима, ензими који учествују у липооксигеназном биосинтетичком путу и њихови супстрати се налазе на различитим субцелуларним локацијама, што спречава стварање ових испарљивих састојака. У току зрења, ћелијски зидови и мембране могу постати знатно пермеабилнији, што омогућава да липооксигеназни пут постане активан и без разарања биљног ткива.

*Aubert et al. (2003A)* указују да садржај С6 једињења који се утврди при испитивању ароме плодова зависи и од изабраног метода изолације. Уколико се изврши инактивација ензима који учествују у њиховој синтези, инхибираће се

њихов настанак из липида при дезинтеграцији плодова воћа. *Ozcan и Barringer (2011)* су изучавали стварање С6 једињења, headspace техником, 5 минута после млевења плодова. Млевење је обављено без инхибиције ензима и уз инхибицију ензима помоћу SnCl<sub>2</sub>. У узорцима у којима је инхибирана ензимска активност није у току првих 5 минута по млевењу дошло до промене концентрације Z-3-хексенала и хексанала, али је одмах по млевењу дошло до скока садржаја E-2-хексенала, који је у наредних 5 минута опадао. У узорцима у којима није извршено инхибирање ензима, концентрације Z-3-хексенала и E-2-хексенала су порасле одмах по млевењу, а затим постепено опадале, док је концентрација хексанала расла бар 5 минута у млевеним јагодама. После 5 минута, и у узорцима код којих је извршена и у узорцима код којих није извршена инхибиција ензима, нађен је сличан садржај Z-3-хексенала и E-2-хексенала. Насупрот томе, у узорцима код којих су ензими инхибирани, није било промена садржаја хексанала. У измлевеним јагодама стварање хексанала је било спорије него стварање Z-3-хексенала и E-2-хексенала, односно они су садржали највише E-2-хексенала, а знатно мање Z-3-хексенала и хексанала.

#### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

Динамика С6 једињења током зрења плодова шљива није била предмет изучавања великог броја аутора. *Dirninger et al. (1989)* су испитивали промену ароме при зрењу плодова шљиве која припада групи мирабела (клон GF -15.10) убраних у три стадијума зрелости (зелени, зрели, презрели), у току 27 дана (3 бербе на 13 и 14 дана). Да би спречили ензимску оксидацију супстрата (линолне и линолеинске киселине) који су прекурсори С6 једињења (E-2-хексенала, Z-3-хексенала, хексанала и одговарајућих алкохола) при млевењу плодова, аутори су потапали и млели плодове у мешавини метанол/CO<sub>2</sub>. Инхибицијом ензимске активности метанолом, добијени садржаји С6 једињења у плодовима могу да се сматрају природно присутним у плоду. У супротном, при млевењу, дошло би до ултрабрзих ензимских оксидационих реакција што би чинило резултате одређивања садржаја С6 алдехида непоузданим, као што то сматрају многи аутори. У току зрења мирабеле долази до смањења садржаја С6 алдехида и Z-3-хексенола. У плодовима убраним у првом степену зрелости, они чине око 30% од

садржаја укупних ароматичних компонената плодова, дајући ароми мирабела „зелени“ карактер. У плодовима убраним у трећем стадијуму зрелости они чине само 5% од садржаја укупних ароматичних компонената, па је у плодовима више изражена „воћна“ нота ароме. Аутори наводе да у ниским концентрацијама хексанал има арому „налик на шљиву“.

*Engel et al. (1988)* су утврдили да при дозревању плодова нектарина на стаблу (при чему су плодови брани у три степена зрелости: зелено-црвени, зрели за транспорт и дозрели на стаблу) садржај појединих С6 алдехида и алкохола (хексанал, Z-3-хексенал, Z-2-хексенал, E-2-хексенал, хексанол, Z-3-хексенол, E-2-хексенол) опада, и знатно је мањи од садржаја у зеленим плодовима. Садржај С6 једињења у плодовима дозрелим на стаблу чини само око 10% њиховог садржаја у зеленим плодовима. С обзиром да при при изолацији испарљивих компонената (млевењу плодова и екстракцији) није инхибирана ензимска активност (липооксигеназе, изомераза и оксидоредуктаза), садржај С6 једињења представља суму садржаја ових једињења и у нетакнутим плодовима и створених по разарању биљног ткива. Аутори стога сматрају да се на овај начин не може добити права слика о садржају С6 једињења у плодовима. Међутим, пошто су све изолације изведене под истим условима, нарочито у погледу трајања млевења и екстракције, количина изолованих С6 једињења може да буде упоредива и може да се користи као мера активности липооксигеназе у различитим степенима зрелости. Аутори наводе да инхибиција ензимске активности при изолацији ароме доводи до смањења садржаја E-2-хексенала за 14 пута.

*Gomez u Ledbetter (1997)* су испитивали промене ароматичних компонената у једној сорти кајсије и пламкота (међуврсног хибрида шљиве и кајсије) при зрењу, при чему су плодови брани у 3 степена зрелости (зрели зелени, комерцијално дозрели и дозрели на стаблу). Коришћењем Ликенс-Никерсоновог метода дестилације / екстракције самлевених плодова утврђено је присуство С6 једињења, што аутори приписују активности липооксигеназе чија је активност иницирана разарањем ткива плода при млевењу. Идентификована су С6 једињења: E-2-хексенал, E-2-хексенол, хексанал и хексанол. У току дозревања опада садржај С6 алдехида, што аутори тумаче опадањем активности липооксигеназе у каснијим стадијумима зрелости. Међутим, код С6 алкохола није

уочена ова правилност. Садржај хексанола је чак био највећи у плодовима дозрелим на стаблу, док су за садржај *E-2*-хексенала добијени контрадикторни подаци код кајсије и пламкота. *Gonzales-Agüero et al. (2009)* су утврдили да садржаји хексанала, хексанола и *E-2*-хексенала опадају при зрењу у плодовима кајсије сорте Модесто (Modesto), који су брани у 4 степена зрелости (од 1 – незрели плодови зелене боје, до 4 – дозрели плодови наранџасте боје). При томе, садржаји хексанала и *E-2*-хексенала су највећи код плодова из прве бербе и статистички се значајно разликују од садржаја у плодовима из наредне три бербе који су међусобно слични. Садржаји хексанола у плодовима из прве две бербе се статистички значајно разликују од садржаја у плодовима из последње две бербе.

*Aubert et al. (2003A)* су испитивали садржај појединих С6 једињења при зрењу и дозревању плодова нектарина са жутиим и белим месом. Плодови су брани у три степена зрелости који су означени као: незрели, комерцијално дозрели и дозрели на стаблу. Код сората са жутиим месом садржај *E-2*-хексенала, за кога се сматра да даје „зелену ноту“ незрелим плодовима, је опадао при дозревању на стаблу, док је садржај *E-2*-хексенала био највећи у другој берби, а затим поново опао, али ова промена није била статистички значајна. Код плодова са белим месом садржај хексанала био је статистички значајно већи у плодовима из последње бербе у поређењу са плодовима из прве бербе. За *E-2*-хексенал утврђено је супротно. Статистички значајно опадање садржаја *E-2*-хексенала и *Z-3*-хексенала уочено је, такође, при дозревању плодова на стаблу, док опадање садржаја хексанола није било статистички значајно.

*Angerosa u Basti (2001)* су испитивали промену садржаја С6 алдехида, алкохола и њихових естара током зрења плодова 3 сорте маслине. Степени зрелости су одређени на основу боје плода: зелени, полуцрвени, црвени и црни плодови. Највећи садржаји испарљивих компонената насталих разградњом линолне киселине (хексанал, хексанол, хексилацетат) и линолеинске киселине (*E-2*-хексенал, *E-2*-хексенол, *Z-3*-хексенол, *Z-3*-хексенилацетат) нађени су у плодовима који су, у зависности од сорте, били убрани са степеном зрелости у којем су имали црвену или полуцрвену боју. Посматрано по појединим једињењима, једино је садржај *Z-3*-хексенала одступао од овог правила, односно његов садржај је непрекидно опадао са зрењем плодова). Међу једињењима која

настају разградњом линолеинске киселине најзаступљенији су *E*-2-хексенал (од 38,6 до 97,8%) и *Z*-3-хексенал (од 0,7 до 53,1%), док су мање заступљени *Z*-3-хексенилацетат (0,0 до 6,9%) и *E*-2-хексенал (од 0,0 до 5,1%).

Проучавајући раст и зрење на стаблу, или само зрење на стаблу различитих сората брескве, бројни аутори су утврдили да промене садржаја појединих С6 једињења могу да теку у супротним смеровима у зависности од фазе развоја плода (раст или зрење), сорте и типа једињења. При том, при зрењу, садржај појединих С6 једињења може да буде највећи на почетку, на половини или на крају зрења, што онемогућава доношење сигурних закључака у погледу динамике ових компонената плода (*Horvat et al., 1990; Chapman et al., 1991; Kakiuchi и Ohmiya, 1991; Wang et al., 2010*). И код трешње је утврђено, такође, да се при зрењу разликује динамика за поједина С6 једињења (*Zhang et al. (2007)*). *Ozcan и Barringer (2011)* су нашли да концентрација С6 алдехида који настају у липооксигеназном путу (*Z*-3-хексенал, *E*-2-хексенал, хексанал) опада у плодовима јагода при зрењу. *Fellman et al. (2003)* су утврдили да при зрењу (око 2 месеца) плодова јабуке сорте Редчиф (Red Chief) садржаји хексанала и *E*-2-хексенала прво опадају, да би у последњих 10 дана зрења њихов садржај знатно порастао. *Mattheis et al. (1991)* су у току дозревања на стаблу (4 бербе обављене су на 7 дана у току 21-дневног периода) плодова јабуке сорте Бисби Делишес (Bisbee Delicious), почевши од момента када су плодови у оптималној зрелости за дуготрајно чување у КА (тек улазе у климактеријум, тј. почиње дозревање), утврдили headspace методом да је садржај хексанала стално опадао, па се од 19. IX до 10. X смањило са 730,0 преко 215,6 и 139,6 на 80,6  $\mu\text{l/kg h}$ . *E*-2-хексенал није ни детектован у ове четири бербе, а садржај 1-хексанола је непрекидно растао, па се 19. IX до 10. X повећао са 8,9 преко 26,6 и 47,8 на 117,6  $\mu\text{l/kg h}$ . *Dixon и Hewett (2000)* наводе да је код сорте јабуке Боскопова лепотица („Schone van Boskoop“) највећа активност липооксигеназе у току климактеричног пика, а да се у плодовима сорте Златни делишес лакше метаболизира линолеинска од линолне киселине. Код јагоде, активности липооксигеназе и хидропероксид лиазе су веће у незрелим плодовима и плодовима који тек мењају боју, а опадају у зрелим плодовима (*Ozcan и Barringer, 2011*).

Код појединог воћа експресија гена (изражена преко mRNA у релативним количинама израженим у %) одговорних за биосинтезу липооксигеназе расте са зрењем и највећа је код најзрелијих плодова (*Gonzales-Agüero et al., 2009; Iaria et al., 2012*). Слично је утврђено и за експресију гена који кодира биосинтезу алкохол дехидрогеназе (*Schwab et al., 2008; Iaria et al., 2012*).

Да би се што боље разјасниле непознанице о вези између ароме грожђа и вина, велики број истраживања утицаја степена зрелости на профил ароме је спроведен управо код грожђа. *Gomez u Martinez (1995)* и *Garcia et al. (2003)* сматрају да поједина С6 једињења имају различиту динамику у току зрења код исте сорте, а исто једињење код различитих сората. Супротно уобичајеном мишљењу да садржај С6 компонената опада након шарка при зрењу, радови већег броја аутора (табела 10) показују да садржај укупних и појединих С6 једињења после шарка прво расте, а затим опада, уз, у појединим случајевима, поновни благи раст на крају зрења (*Gomez u Martinez, 1995; Salinas et al., 2004; Coelho et al., 2007; Iyer et al., 2010*).

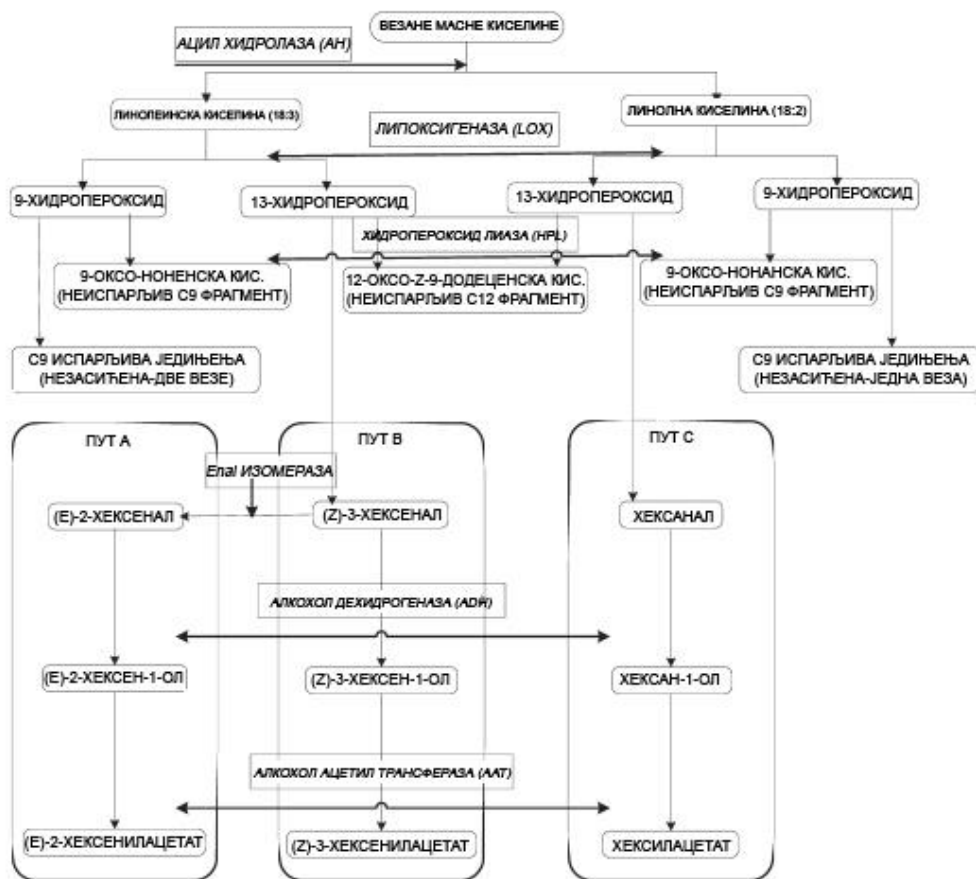
*Salinas et al. (2004)* су утврдили да је у грожђу сорте винове лозе Монастрел, за све време зрења, од свих С6 компонената најзаступљенији био *E*-2-хексенал, изузев на крају зрења када је концентрација 1-хексанола била највиша. Са сензорне тачке гледишта, ово је повољно за квалитет грожђа пошто је праг сензорне детекције засићених С6 алкохола (1-хексанол), већи него праг сензорне детекције незасићених С6 алдехида (*E*-2-хексенал), тако да се „вегетална“ арома смањује како зрење напредује. Однос С6 алкохола/С6 алдехида расте од 0,33 у току треће недеље зрења, до 2,5 у последњој, шестој недељи зрења.

Табела 10. Испарљиве „компоненте зеленог листа“ у соковима од грожђа сорте Конкорд у зависности од зрелости грожђа

PCM (°Brix)	Хексанал (µg/kg)	<i>E</i> -2- хексенал (µg/kg)	Хексанол (µg/kg)	<i>Z</i> -3- хексенол (µg/kg)	<i>E</i> -2- хексенол (µg/kg)	Испарљиве компоненте зеленог листа (µmol)
11,4	НД	58	8,3	20	80	1,8
12,2	НД	48	11	15	60	1,4
13,2	НД	42,3	21,3	22	70	1,9
15,9	НД	19	10,7	9,7	25	0,7
16,3	НД	23,7	14,7	12	50	1,1

(Извор: Iyer et al., 2010)

Интересантна су истраживања која су спровели *Kalua и Boss (2009)* који су пратили развој С6 једињења у грожђу сорте Каберне Совињон, од формирања плода (2-3 седмице по цветању) до позне зрелости (14-15 седмица по цветању), разматрајући, при том, путеве биосинтезе појединих С6 једињења и њихове међусобне односе (слика 19). У раним фазама развоја доминирали су С6 естри (*Z*-3-хексенилацетат и *Z*-3-хексенилбутаноат), у средњим фазама развоја су доминирали С6 алдехиди (*E*-2-хексенал и хексанал), а у позној зрелости С6 алкохоли (хексанол и *Z*-3-хексенола). Аутори сматрају да ови уочени трендови промена профила испарљивих компонената нуде могућност да се ови резултати примене у одређивању момента бербе и да се утврде важни стадијуми развоја бобица током којих долази до промена у секундарном метаболизму. Доминација алкохола у току позног развоја бобице коме предходи доминација алдехида, указује на могућност коришћења односа С6 алкохоли/С6 алдехиди за предвиђање момента бербе и боље ароме грожђа и вина. Доминација С6 алкохола је пожељна пошто они имају већи праг сензорне детекције него одговарајући алдехиди. Надаље, С6 алкохоли имају већу склоност да формирају воћне естре у присуству карбоксилних киселина. Ово доводи до минимизирања хербалног карактера који потиче од алдехида, односно потенцирања воћног карактера који потиче од естара.



Слика 19. Липооксигеназни пут биосинтезе С6 једињења (Kalua и Boss, 2009)

Када су у питању С6 алдехиди, већа концентрација *E*-2-хексенала од хексанала је утврђена у грожђу током зрења, што упућује на закључке: 1) у грожђу је доминантан С18:3 а не С18:2 липооксигеназни пут; 2) доминантан супстрат је линолеинска а не линолна киселина; 3) ензими липооксигеназног пута имају већу преференцију према линолеинској киселини као супстрату. Такође, ензими липооксигеназа, хидропероксид лиаза и алкохол ацилтрансфераза су активни у току свих развојних стадијума грожђа. Није утврђено присуство *Z*-3-хексенала, што аутори повезују са његовом изомеризацијом у *E*-2-хексенал кроз пут А, или његовом редукцијом у *Z*-3-хексенол кроз пут В. Опадање концентрације *E*-2-хексенала и хексанала око позне зрелости би могло да укаже на то да је алкохол дехидрогеназа много активнија у овој фази или да је хидропероксид лиаза мање активна.

Аутори указују да су алкохоли карактеристични састојци ароме у познијим фазама развоја, уз доминацију С6 алкохола из липооксигеназног пута (при чему



су то уобичајено Z-3-хексенол и хексанол из пута C18:3 и C18:2). Оба C6 алкохола имају сличан тренд раста до шарка, али садржај хексанола брзо и значајно расте после шарка, док је раст мање изражен код Z-3-хексенола и његова концентрација значајно опада са приближавањем позној зрелости. Ово се сматра последицом већег нивоа линолне киселине после шарка него пре шарка или већом заступљеношћу пута C него пута B. Разлике које су уочљиве по шарку могу бити последица промена у активности алкохол дехидрогеназе и разлика у преференцији овог ензима према супстрату. Генерално, концентрација хексанола је већа од концентрације Z-3-хексенола нарочито са приближавањем позном развоју бобице грожђа, што указује да је пут C (преко C18:2 киселине), доминантнији од пута B (преко C18:3 киселине). Неки други аутори нису утврдили јасне трендове садржаја ових алкохола. Профил масних киселина би могао да има значајан утицај на доминантни биосинтетички пут и опште је прихваћено да грожђе ствара више засићених масних киселина што је старије, а да садржај полинезасићених масних киселина (линолеинске киселине C18:3) опада током зрења. Одавде се може претпоставити да активност алкохол дехидрогеназе расте при приближавању грожђа позној зрелости и има значајнији утицај на стварање испарљивих једињења него профил масних киселина. Експресија гена за алкохол дехидрогеназу и активност овог ензима расту у бобицама после шарка.

Када су у питању естри који настају од C6 алкохола, *Kalua и Boss (2009)* надаље указују да су током развоја и зрења грожђа сорте Каберне совињон доминантни естри са Z-3-хексенил остатком што указује на велику активност B липооксигеназног пута. Постоје неке индикације да је активан и пут C, пошто је нађен и хексилацетат, али је концентрација овог естра из C18:2 липооксигеназног пута много нижа од Z-3-хексенилацетата из C18:3 пута, што је у складу са доминацијом линолеинске киселине у младим бобицама грожђа. Садржај Z-3-хексенилацетата значајно расте у раним фазама развоја бобице, а затим значајно опада у фази шарка. Активност ензима који учествују у стварању естара нагло опада после шарка што се види и из ниског садржаја Z-3-хексенилацетата у бобицама у овом периоду. Ово указује да је алкохол ацилтрансфераза активна у раним фазама развоја бобице, што коинцидира и са значајним садржајем линолеинске киселине (C18:3). Такође указује и на то да је активност енал

изомеразе у току развоја бобице минимална што резултира ниским садржаје *E*-2-хексенала у ранијим фазама развоја бобице. Истовремено, *S*6 алдехиди и алкохоли који се формирају током раних фаза развоја бобице се трансформишу у естре. Уочено је да је алкохол ацилтрансфераза мање активна током познијих фаза развоја бобица. То би могло да објасни зашто су естри ретко детектовани у зрелом грожђу, а ако су и детектовани они су присутни углавном у мањим количинама са минималним утицајем на грожђе и вино.

Аутори закључују да профил ароме више зависи од активности ензима и њихове специфичности него од незасићених масних киселина. Ово указује да су активности алкохол дехидрогеназе, алкохол ацилтрансферазе и енал изомеразе чврсто регулисане током развоја бобица.

*Garcia et al. (2003)* су утврдили да је у току зрења грожђа 3 различите сорте садржај *E*-2-хексенала у негативној корелацији са садржајем *Z*-3-хексенола ( $r = -0,568$ ,  $r = -0,945$ ,  $r = -0,954$ ). Оба једињења настају из *Z*-3-хексенала; *E*-2-хексенал настаје изомеризацијом, а *Z*-3-хексенол редукцијом. Аутори претпостављају да су ово брзе реакције које су усмерене ка стварању производа, па једињење прекурсор (*Z*-3-хексенал) није ни изолован. Ово указује да у току зрења важност изомеризације расте у поређењу са редукцијом. Пораст садржаја *E*-2-хексенала у покожици у току зрења није исти као пораст *E*-2-хексенола чија концентрација опада при зрењу, што би могло да буде последица опадања каталитичке активности алкохол дехидрогеназе.

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

Пошто нема радова који се односе на промену *S*6 испарљивих компонената при дозревању плодова шљива после бербе, даћемо приказ радова који се односе, првенствено, на дозревање плодова других врста коштичавог воћа. *Aubert et al. (2003A)* су испитивали дозревање (на 18 и 26 °C) нектарина са жутим и белим месом, које су убране пре него што достигну пуну зрелост на стаблу. По дозревању плодова са жутим месом добијају се плодови који у највећем броју случајева садрже мање *E*-2-хексенала од плодова који су дозрели на стаблу до пуне зрелости. Ово није уочено за *E*-2-хексенол. Код плодова са белим месом, дозревање је довело до пораста садржаја хексанала, хексанола, *E*-2-хексенала, *E*-

2-хексенола и Z-3-хексенола који најчешће превазилазе садржаје ових компонената у плодовима који су достигли пуну зрелост на стаблу. *Kakiuchi и Ohmiya (1991)* су утврдили да при дозревању плодова једне сорте брескве, убраних у три степена зрелости, а дозреваних 4 дана на температурама између 25 и 30 °C, долази до вишеструког смањења садржаја ових састојака у плоду, код појединих компонената чак и до 60 пута.

*Zhang et al. (2010)* су, у току дозревања плодова брескве сорте Јулу (Yulu) по берби 7 дана на 20 °C, испитивали експресију гена повезаних са формирањем ароме из масних киселина као прекурсора. Испитивана је експресија гена који кодирају синтезу ензима липооксигеназе, хидропероксид лиазае, алкохол дехидрогеназе, алкохол ацилтрансферазе и десатуразе масних киселина. Аутори су утврдили да концентрације хексанала, (E)-2-хексенала, (E)-2-хексенола и (Z)-3-хексенола опадају, а стварање (Z)-3-хексенилацетата расте при дозревању. Алкохоли се користе као супстрати за биосинтезу естара деловањем алкохол ацилтрансферазе, па је смањење садржаја (Z)-3-хексенола повезано са стварањем (Z)-3-хексенилацетата. Из фамилије гена који кодирају биосинтезу липооксигеназа (4 гена), два гена иницијално имају висок транскрипциони ниво, који опада са дозревањем плодова, док је ниво транскрипције друга два гена подстакнут накупљањем синтетизованог етилена. Експресије гена за хидропероксид лиазу и три гена за алкохол дехидрогеназу показују сличне путање опадања при дозревању. Ниво експресије алкохол ацилтрансферазе показује јак пораст у току прва 2 дана дозревања, да би затим постепено опадао. Експресија већине гена, која опада при 7-дневном дозревању, је највећа одмах по берби, или 1-2 дана по берби. Садржаји полинезасићених масних киселина (линолне и линолеинске киселине) расту у току дозревања. Аутори су утврдили да иако долази до пораста концентрације линолне и линолеинске киселине, ниво С6 једињења прогресивно опада током дозревања и сенесценције плодова брескве, иако постоје и обрнути случајеви на шта указују други истраживачи.

*Aubert и Chanforan (2007)* су утврдили да после дозревања 28 сората кајсије (од 2-10 дана на температури од 20 °C и 60-70% релативне влажности, при чему је берба плодова обављена у оптималном моменту који омогућава да се после пар дана дозревања добију плодови „спремни за јело“) не долази до значајније

промене у садржају укупних C6 једињења у плоду, као ни до промена садржаја хексанала, E-2-хексенала, хексанола, E-2-хексенола, али долази до статистички значајног смањења садржаја Z-3-хексенола.

*Mattheis et al. (1992)* су нашли да при дозревању плодова трешње сорте Бинг на 21 °C, у трајању од 7 дана, применом headspace технике код целих плодова, хексанол одмах по берби није ни детектован, да би се при дозревању његов садржај лагано повећавао, а 7. дана уз велики скок достигао максималну вредност.

*Veličković et al. (2013)* су утврдили да су главни ароматични састојци у плодовима мушмуле који су обрани у физиолошкој зрелости (тзв. зелени плодови) C6 алдехиди – хексанал и E-2-хексенал, а после дозревања ван стабла (тзв. зрели плодови) C6 алкохоли – хексанол и Z-3-хексенол.

*Bellincontro et al. (2006)* су показали да при чувању грожђа сорте Алеатико у нормалној атмосфери на 20 °C не долази до значајнијих промена у садржају хексанала и хексанола, а да се значајно смањује садржај E-2-хексенала.

#### **3. 4. 8. 2. Алдехиди и алкохоли**

Аминокиселине су укључене у биосинтезу ароме воћа, и њихов метаболизам је одговоран за продукцију великог броја једињења, укључујући алкохоле, карбонилна једињења, али и киселине и естре. Најзначајније аминокиселине за стварање ароматичних једињења, као њихови директни прекурсори, су аланин, валин, леуцин, изолеуцин, фенилаланин и аспарагинска киселина. Метаболизмом аминокиселина валина, леуцина и изолеуцина настају алкохоли и алдехиди (2-метил-1-пропанал/ол, 2-метил-1-бутанал/ол, 3-метил-1-бутанал/ол), али и одговарајуће киселине и естри са разгранатим ланцима. На пример, из аминокиселине изолеуцин стварају се 2-метилбутанал, 2-метилбутанол, 2-метилбутанска киселина и њихови естри. Из 2-метилбутанола настају 2-метилбутил естри (2-метилбутилацетат, 2-метилбутилпропаноат, 2-метилбутилбутаноат и 2-метилбутилхексаноат). Такође, из 2-метилбутерне киселине, односно 2-метилбутил-CoA настају 2-метилбутаноат естри (метил 2-

метилбутаноат, етил 2-метилбутаноат, пропил 2-метилбутаноат, бутил 2-метилбутаноат, 2-метилбутил 2-метилбутаноат, Z-3-хексенил 2-метилбутаноат).

Биосинтеза отпочиње дезаминацијом аминокиселина, а затим декарбоксилацијом и разним редукцијама и естерификацијама при чему настају бројни испарљиви састојци. У трансформацији аминокиселина у алдехиде, алкоhole и естре са разгранатим ланцем учествују ензими аминотрансферазе, декарбоксилазе и алкохолдеhidрогеназе. Пошто је последњи корак у синтези ових аминокиселина уједно и први корак у њиховом катаболизму, ови испарљиви састојци се могу синтетизовати или из аминокиселина или из њихових непосредних прекурсора  $\alpha$ -кетокиселина. Овај реверзибилни корак је катализован групом аминотрансфераза за аминокиселине са разгранатим ланцем. На пример у парадајзу постоји 6 ових ензима и они су рапорешени у хлоропласте, митохондрије и цитоплазму. Ово је од значаја с обзиром на то да су биосинтетички ензими локализовани у хлоропластима, а катаболитички ензими у митохондријама. Највероватнији пут синтезе ових испарљивих компонената из  $\alpha$ -кетокиселина је декарбоксилација једним још недефинисаним ензимом при чему се добијају испарљиви алдехиди, који деловањем ензима алкохолдеhidрогеназе (уз NAD и NADH као кофакторе) дају одговарајући алкохол (*Perez et al., 1992; Dixon u Hewett, 2000; Perez et al., 2002; Defilippi et al., 2009; Klee, 2010*).



Слика 20. Биосинтетички пут 2-фенилетанола из фенилаланина, преко фенетиламина и 2-фенилацеталдехида (*Tieman et al., 2007*)

Фенилацеталдеhid и 2-фенилетанол (мирис на ружу) су важни испарљиви састојци који доприносе ароми многих плодова воћа. Први корак у њиховој синтези (слика 20), који истовремено ограничава и брзину њихове синтезе је катализован деловањем декарбоксилазе ароматичних аминокиселина (*Klee, 2010*).

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Dixon и Hewett (2000)* указују да разлике у концентрацији поједине аминокиселине у току зрења плодова, условљавају и различите садржаје, из ње проистеклих, појединих испарљивих компонената са разгранатим ланцем у плодовима који су убрани у различитим степенима зрелости. Међутим, код појединих сората јабуке постоје различите брзине метаболизма леуцина и изолеуцина. Ово указује да различита ензимска активност и селективност више утиче на концентрацију естара са разгранатим ланцем у свакој сорти, него расположивост супстрата који улази у путању деградације аминокиселина. Аутори наглашавају да се још мало зна о концентрацији и расположивости појединих аминокиселина у току зрења и сенесценције плодова јабука, па су неопходна додатна истраживања како би се одредиле концентрације аминокиселина које одређују тип испарљивих састојака који настају током зрења јабука. *Defilippi et al. (2009)* наводе да у биосинтетичким путевима у воћу расту активности алкохол дехидрогеназе (ADH) и алкохол ацилтрансферазе (AAT). Алкохол дехидрогеназа је повезана са интерконверзијом алдехида у алкохол који чине арому воћа, и са њиховом акумулацијом у плодовима током зрења. У зеленим зрелим плодовима парадајза је нижи ниво транскрипта ADH него у дозрелим плодовима. Ово је у корелацији са нижим садржајем алкохола и вишим садржајем алдехида у незрелим плодовима.

*Dirninger et al. (1989)* су испитивали промену ароме при зрењу плодова шљиве која припада групи мирабела (клон GF -15.10) убраних у три стадијума зрелости (зелени, зрели, презрели), у току 27 дана (3 бербе на 13 и 14 дана). Аутори су утврдили да у току зрења расте садржај нонанала, а опада садржај деканала. Иако, услед неодговарајуће хроматографске технике, нису успели да квантификују фенилацеталдехид, аутори наводе да ово једињење доприноси значајно ароми шљиве. При зрењу расту садржаји бутанола, октанола и нонанола, а опада садржај 2-метил-1-пропанола.

При зрењу различитих врста воћа и грожђа са зрењем долази до промене садржаја алдехида у плодовима. Код трешње долази до пораста садржаја појединих алдехида (пропанала, бутанала, пентанала, хексанала, хептанала, октанала, нонанала и деканала), што је нарочито изражено у плодовима убраних у

последњој берби (*Mattheis et al., 1992*). У плодовима јабуке сорте Редчиф (Red Chief) при зрењу (2 месеца) расте садржај ацеталдехида, пропанала, бутанала, 2-метилбутанала и октанала, уз нагли скок у последњих 10 дана зрења. Промена садржаја деканала у току зрења није се кретала у овом смеру (*Fellman et al., 2003*). У току дозревања (2 месеца) на стаблу плодова јабуке сорте Бисби Делишес (Bisbee Delicious) садржај хептанала је опадао, па у последње две бербе није ни детектован. Садржај октанала је прво опадао са 325,4 pl/kg h, на 151,6 и 72,7 pl/kg h, да би у задњој берби порастао на 453,9 pl/kg h. Исто се понашао и нонанал, па су у последње 4 бербе утврђени садржаји овог миришљавог алдехида 952,3, 519,7, 254,7 и 1180,3 pl/kg h. Исто је утврђено и за деканал, па су његови садржаји за последње четири бербе износили 575,8, 263,4, 274,5 и 1642,6 pl/kg h (*Mattheis et al., 1991*). Код грожђа је испитивана промена великог броја алдехида при зрењу (октанал, нонанал, деканал, Z-2-хептенал, E-2-ноненал, фенилацеталдехид), при чему, најчешће, нису утврђене нарочите правилности при промени ових компонената (*Garcia et al., 2003; Salinas et al., 2004; Kalua u Boss, 2010; Ferrandino et al., 2012*). Напоменимо да поједини алифатични алдехиди (октанал, деканал, Z-2-хептенал) имају мирис налик на цитрусе (*Ferrandino et al., 2012*).

И садржаји појединих алкохола се мењају при зрењу плодова различитог воћа. *Fellman et al. (2003)* су утврдили да при зрењу плодова јабуке сорте Редчиф садржај већине испитиваних алкохола (етанола, 1-пропанола, 1-бутанола и 2-метил-1-бутанола) расте, уз нагли скок у последњих 10 дана зрења. *Ortiz et al. (2011B)* су утврдили да при зрењу плодова јабуке сорте Фуџи кики-8 (Fuji Kiku-8) у току око 2 месеца (10 берби на 7 дана) долази до значајног пораста садржаја 1-пропанола, 1-бутанола, 2-метил-1-бутанола и 1-хексанола у плоду. Једино је са зрењем опадао садржај 1-пентанола. *Gomez u Martinez (1995)* су у току 42 дана зрења грожђа (7 берби од почетка зрења до постизања пуне зрелости) три сорте (Монастрел, Каберне Совињон и Темпраниљо) утврдили промене у садржају појединих и укупних алкохола (са нормалним ланцем - од пропанола до хептаноло, са разгранатим ланцем – 2-метил-1-пропанола и 2/3-метил-1-бутанола, и са ароматичним језгром – 2-фенилетанола). Највећи садржај укупних алкохола код сорте Монастрел и Каберне совинџон нађен је у грожђу из 5. бербе, а код сорте Темпраниљо у грожђу из 4. бербе. *Kalua u Boss (2009)* су пратећи развој

испарљивих компонената у грожђу сорте Каберне Совињон од формирања плода (2-3 седмице по цветању) до позне зрелости 14-15 седмице по цветању) утврдили да се 2-фенилацеталдехид и 2-фенилетанол јављају у грожђу у позној зрелости, али да у зависности од године њихов садржај није уопште детектован чак ни у најзрелијем грожђу.

На смер промене појединих алдехида и алкохола при зрењу једне исте сорте грожђа, поред момента бербе утиче и локалитет (*Ferrandino et al., 2012*).

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

*Mattheis et al. (1992)* су нашли да при дозревању плодова трешње сорте Бинг на 21 °C, у трајању од 7 дана, долази до вишеструког смањења садржаја појединих алдехида (пропанала, бутанала, пентанала, хексанала, хептанала, октанала, нонанала и деканала) одређених headspace техником у целим плодовима.

### **3. 4. 8. 3. Бензалдехид**

Бензалдехид се одликује карактеристичним мирисом на бадем. Представља важну компоненту ароме коштичавог воћа.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

*Dirninger et al. (1989)* нису у току сопствених истраживања идентификовали бензалдехид у плодовима мирабеле, али наводе да су *Etievant et al.* нашли да се при дефростацији смрзнуте мирабеле повећава садржај бензалдехида у плоду (слично садржају С6-једињења), што је резултат оксидационих феномена повезаних са деструкцијом ћелијског зида.

*Mattheis et al. (1992)* су утврдили да при развоју и зрењу плода трешње сорте Бинг долази до промена у садржају бензалдехида одређеног headspace техником у целим плодовима. У последњих 14 дана зрења плода (3 бербе, са размаком између берби од по 7 дана) долази до значајног пораста садржаја бензалдехида, што је нарочито изражено у плодовима убраним у последњој берби.



Пораст удела бензалдехида и бензил алкохола у ароматичним материјама расте при зрењу трешања и достиже максимум у најзрелијим плодовима (*Zhang et al., 2007*).

*Chapman et al. (1991)* су утврдили да при зрењу (између 54. и 126. дана по цветању) плодова брескве сорте Мажестик (Majestic) долази до промене у садржају бензалдехида. Бензалдехид почиње да се синтетизује после 70. дана по цветању, при чему његов садржај остаје прилично константан (око 10 µg/kg) до 115. дана по цветању, да би потом нагло порастао и достигао максимум око 120. дана по цветању (око 20 µg/kg), а затим у наредних неколико дана лагано опадао. *Wang et al. (2010)* су испитивали промену садржаја бензалдехида у току развоја (од момента очвршћавања коштице) и зрења плода (82 дана зрења подељено у 7 берби), брескве сорте Ванми (Wanmi). Највећи садржај бензалдехида у плоду је утврђен на крају фазе раста плода, да би затим опао за око 3 пута на почетку дозревања плода. При дозревању плода на стаблу садржај бензалдехида у плоду је лагано растао и износио је 12,3 µg/kg (147. дана по пуном цветању), 23,3 µg/kg (159. дана по пуном цветању), 28,8 µg/kg (163. дана по пуном цветању) и 33,4 µg/kg (166. дана по пуном цветању). И други аутори су утврдили да најчешће долази до пораста садржаја бензалдехида при зрењу плодова бресака на стаблу, мада постоје и сорте код којих је утврђено супротно (*Engel et al., 1988; Horvat et al., 1990*). Код нектарина је утврђено да при зрењу појединих сората расте садржај бензалдехида у плоду, док код других сората нема значајнијих промена при зрењу (*Aubert et al., 2003A*).

### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

*Mattheis et al. (1992)* су нашли да при дозревању плодова трешње сорте Бинг на 21 °C, у трајању од 7 дана, долази до повећања садржаја бензалдехида, одређених headspace техником у целим плодовима, за три пута.

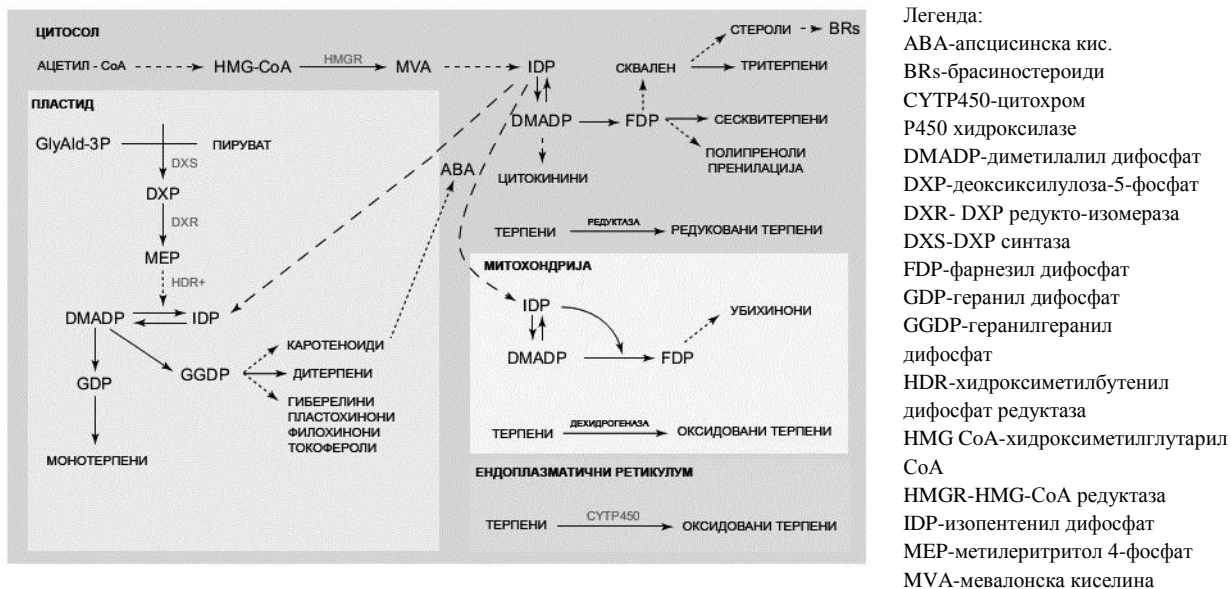
*Aubert et al. (2003A)* су изучавали дозревање (на 18 и 26 °C) нектарина које су убране пре него што достигну пуну зрелост на стаблу. Код сората са жутим месом, само се у случају дозревања на 26 °C добијају плодови који се разликују значајније по садржају бензалдехида од плодова који су дозрели на стаблу до пуне зрелости. При дозревању плодова нектарина са белим месом утврђено је да

садржај бензалдехида расте, али је нижи од садржаја који је нађен у плодовима који су достигли пуну зрелост на стаблу.

### 3. 4. 8. 4. Терпенска једињења

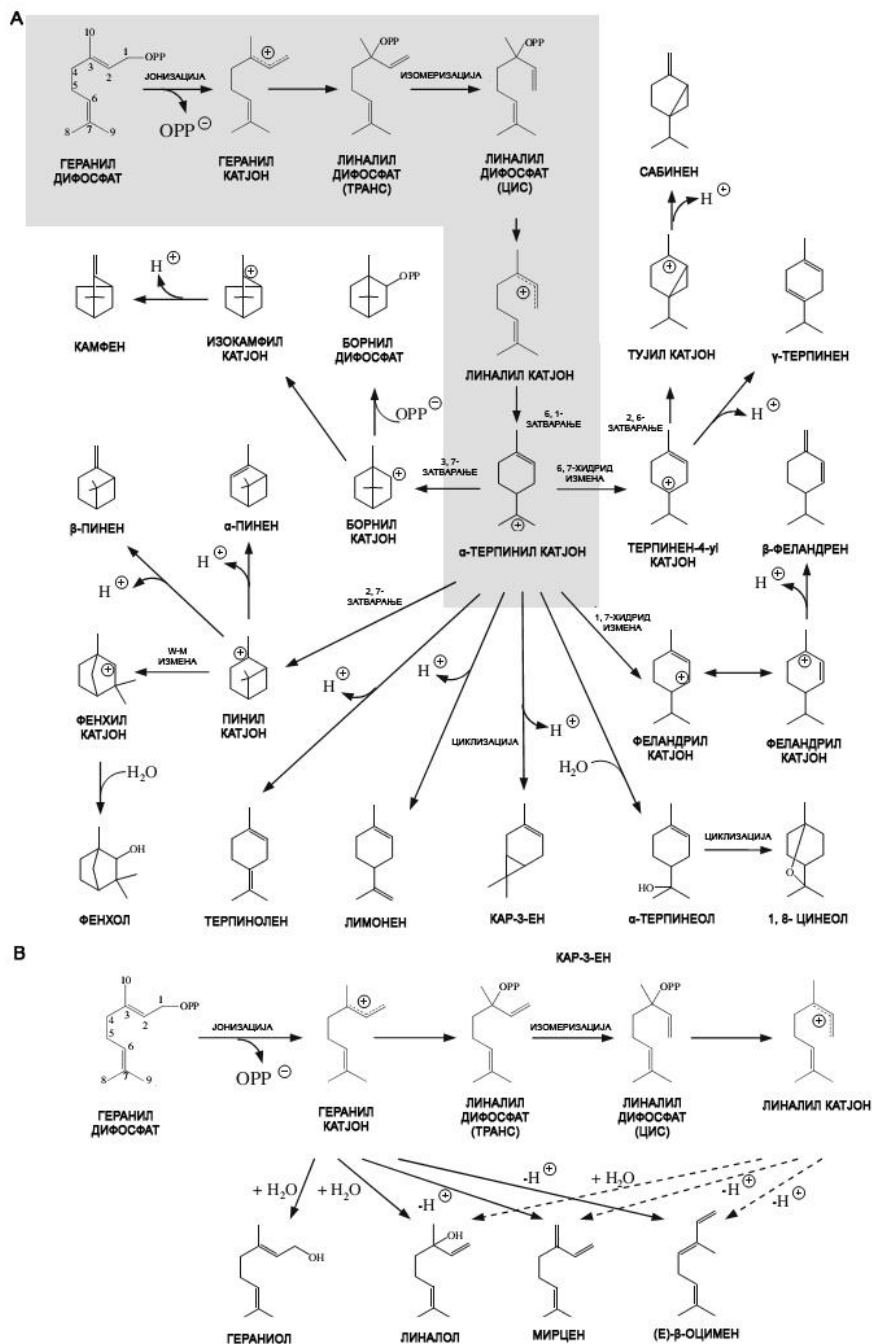
Терпеноиди чине велику групу различитих једињења од значаја за арому воћа. У ароми појединог воћа, нарочито сората грожђа, поред испарљивих алдехида доминирају и испарљиви монотерпени. Они имају улогу у одбрани од биљоједа и биљних патогена, али и у привлачењу организама који помажу разношење семена (*Defilippi et al., 2009*). У примарној ароми вина и појединих ракија од грожђа и воћа учествују и монотерпени. *Pisarnitskii (2001)* наводи да је велики број ових једињења присутан у различитим сортама грожђа и винима, али су од највећег значаја линалол, гераниол, нерол, цитронелол и  $\alpha$ -терпинеол; ови монотерпени, као и њихови оксиди, фурански и пирански деривати чине арому многих мускатних вина (њихов садржај варира од 5-30 mg/l), док вина од неароматичних сората садрже до 1 mg/l терпеноида.

Терпенска једињења припадају секундарним метаболитима чија биосинтеза (слика 21) почиње од ацетил СоА, пирувата и глицералдеhid-3-фосфата, који потичу од шећера (глукозе).



Слика 21. Изопреноидни пут код биљака (*Aharoni et al., 2005*)  
 („Терпени“-ознака за терпене из свих класа и пореклом из разних органа)

*Defilippi et al. (2009)* сматрају да ензим монотерпен синтаза (MTS; EC 4.2.3.20) катализује синтезу многих монотерпена: линалола, гераниола, нерола, цитронелола и  $\alpha$ -терпинеола. *Degenhardt et al. (2009)* указују да од великог броја карактерисаних монотерпен синтаза пореклом из различитих биљака, око 1/3 преводе супстрат геранилдифосфат (GPP) у ацикличне продукте (слика 22). Механизам ових реакција почиње јонизацијом и добија се геранил катјон, од којег се губитком протона добијају (*E*)- $\beta$ -оцимен и мирцен, или се додатком воде ствара гераниол или линалол. Такође, линалол, мирцен и (*E*)- $\beta$ -оцимен могу да настану и из линалил катјона који је резултат предходне изомеризације. Стварање цикличних продуката је ометено (*E*)-геометријом 2,3-двоструке везе геранил катјона. Међутим, прелиминарна конверзија геранил катјона у терцијарни линалил катјон олакшава циклизацију шесточланог прстена.



Слика 22. Синтеза цикличних (А) и ацикличних (В) монотерпена  
(*Degenhardt et al., 2009*)

*Schwab et al. (2008)* наводе да су многи испарљиви терпени директни продукти активности терпен синтаза, док се други формирају трансформацијама почетних продуката оксидацијом, дехидрогенацијом, ацилацијом и другим реакцијама, односно, како то наводе *Aharoni et al. (2005)*, примарни скелет

терпена, формиран деловањем терпен синтазе, може даље да се модификује деловањем других класа ензима, као што су цитохром P450 хидроксилазе (EC 41.14.14.1), дехидрогеназе (EC 1.1; алкохол и алдехид оксидоредуктаза; при настајању терпенских алдехида или алкохола), редуктазе, гликозил трансферазе (EC 2.4.) и метил трансферазе (EC 2.1.1.).

Већина терпена грожђа се јавља у форми гликозида, при чему шећерни део молекула могу да чине глукоза, рамноза, арабиноза, апиоза, као и дисахариди (*Pisarnitskii, 2001*). *Robinson и Davies (2000)* наглашавају да се аутономија сваке бобице у грозду огледа и у чињеници да се синтеза монотерпенских гликозида одвија у бобици и да генотип бобице одређује природу ових секундарних метаболита који се акумулирају у грожђу. *Park et al. (1991)* су утврдили да се при зрењу грожђа сорте Мускат Александрија у бобицама акумулирају и слободни и гликозидно везани монотерпени. Дистрибуција слободних и везаних монотерпена у покожици и мезокарпу се константно мења у току зрења бобица. У моменту пуне зрелости, три главна монотерпена (линалол, гераниол и нерол) су заступљени као слободни терпени у укупним терпенима са 4,6% у покожици и 5,9% у мезокарпу, односно као гликозидно везани терпени у укупним терпенима са 31% у покожици и 59% у мезокарпу. *Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да концентрација и слободних и везаних (у форми хетерозида) терпена расте у току развоја бобице. Терпенски хетерозиди су у већим количинама (између 250 и 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  свеже масе) заступљени врло рано, већ око 40. дана по цветању. Од 60. па до 120. дана по цветању стално расте садржај везаних терпенских алкохола, и наставља да расте чак и по достизању зрелости. Везана фракција је заступљенија од слободне фракције током целе фазе зрења. *Orruno et al. (2001)* указују да  $\beta$ -глукозидазе ( $\beta$ -глукозид глукохидролаза, EC 3.2.1.21) катализује хидролизу арил и алкил  $\beta$ -D-глукозида. Ови ензими имају значајну улогу у ослобађању бројних ароматичних материја из њихових гликозидних прекурсора у воћу. Према *Krammer et al. (1991)*, деловањем овог ензима из терпенских гликозида плодова сорте шљиве Нансијска мирабела ослобођено је 31 једињење, међу којима и агликони – монотерпеноли (линалол,  $\alpha$ -терпинеол и гераниол). Аутори сматрају да је код *Prunus* врста фракција гликозидно везаних ароматичних материја 3-8 пута већа од фракције слободних ароматичних материја.

За разлику од терпенских гликозида који немају мирис, *Marais (1983)* наводи да слободни терпени имају различите мирисе: цветни, налик на ружу (гераниол, нерол), на коријандер (линалол), камфорни (линалолоксиди), на зелено (неролоксид) и хербални. *Fischer (2007)* наводи да је мирис линалола налик на љубичице, лишајеве, односно цветни са цитрусном нотом, а мирис гераниола слатак, на ружу и геранијум.

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

Ретка су истраживања у којима се разматра промена садржаја терпенских једињења при зрењу шљива, па чак и другог коштичавог воћа. *Dirninger et al. (1989)* су при зрењу плодова шљиве из групе мирабела (клон GF -15.10), убраних у три стадијума зрелости (зелени, зрели, презрели), у току 27 дана (3 бербе на 13 и 14 дана), утврдили да међу монотерпенолима, који значајно доприносе цветно/флоралној ноти ароме, садржај  $\alpha$ -терпинеола расте за све време зрења плодова и у последњем стадијуму зрелости чини око 48% свих терпенских алкохола. Садржај линалола расте између прва два степена зрелости, а затим опада. Аутори указују да је овакво понашање линалола (који доприноси флорално/воћној/дрвенастој ноти ароме), односно пад његове концентрације пре комплетне акумулације шећера у плоду, уочено и код грожђа и других врста воћа. Односно, допринос линалола воћној ароми мирабеле се јавља врло рано у току зрења плода и прилично је стабилно.

*Gomez u Ledbetter (1997)* су утврдили да у току зрења плодова једне сорте кајсије и пламкота (међуврсног хибрида шљиве и кајсије), при чему су плодови брани у 3 степена зрелости (зрели зелени, комерцијално дозрели и дозрели на стаблу), опада садржај појединих терпенских алкохола (линалола, гераниола,  $\alpha$ -терпинеола). *Horvat et al. (1990)* су нашли да у току 34 дана зрења плодова различитих сората бресака (3 бербе на 17 и 17 дана), при чему су плодови у различитим степенима зрелости означени као зелени, полузрели и зрели, долази до различитих промена садржаја линалола. Садржај линалола прво расте, а затим благо опада при зрењу плодова сорте Крестхејвен (Crestheaven), док при зрењу сорте Монро (Monroe) расте. Раст садржаја линалола при зрењу плодова на стаблу, а затим опадање у завршним стадијумима дозревања на стаблу,

установили су за различите сорте брескве и *Chapman et al. (1991)*, *Kakiuchi u Ohmiya (1991)*, *Wang et al. (2010)*. Слично је утврђено и код нектарина (*Aubert et al., 2003A*). *Zhang et al. (2007)* су утврдили да је, при зрењу плодова трешње сорте Хонгденг (Hongdeng), при чему су плодови брани у четири степена зрелости (зелени, црвени, комерцијално зрели и зрели), линалол био детектован само у плодовима убраним у два средња степена зрелости, односно није га било ни у зеленим ни у потпуно дозрелим плодовима. *Gonzales-Agüero et al. (2009)* су утврдили да садржај линалола (одговорног за цветни карактер мириса) при зрењу плодова кајсије сорте Модесто (Modesto), који су брани у 4 степена зрелости (од 1 – незрели плодови зелене боје, до 4 – дозрели плодови наранцасте боје) прво благо расте од 1. до 2. бербе, да би затим драматично опао у плодовима из 3. бербе, а онда опет благо порастао у 4. берби. Садржаји линалола у плодовима из прве две бербе статистички се значајно разликују од садржаја у плодовима из последње две бербе.

Садржај  $\alpha$ -терпинеола опада при дозревању плодова на стаблу код једне сорте пламкота (*Gomez u Ledbetter, 1997*) и једне сорте брескве (*Kakiuchi u Ohmiya, 1991*).

С обзиром на значај који терпенска једињења имају за арому вина, велику број истраживача се бавио динамиком ових компонената при зрењу грозђа. *Fischer (2007)* указује да се резултати различитих аутора разликују у погледу акумулирања терпена у току зрења грозђа. Неки аутори су утврдили да садржај терпена у грозђу расте чак и након достизања максималног садржаја шећера, док по другима садржај терпена почиње да опада и пре достизања максималног садржаја шећера.

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да су 40. дана по цветању слободни терпеноли заступљени у грозђу само у мањим количинама (између 30 и 90  $\mu\text{g}/\text{kg}$  свежје масе). Неки нису ни присутни у овом стадијуму (нпр.  $\alpha$ -терпинеол и цитронелол), а неки почињу да се јављају у значајнијим количинама почев од шарка (нпр. линалол). Током зрења повећање садржаја слободне фракције терпена се лагано успорава, па чак може и да опада. На овај начин се смањују концентрације слободног линалола и  $\alpha$ -терпинеола у току презревања. Ово указује на то да се терпеноли акумулирају у грозђу углавном у везаној форми. Сви

терпеноли се понашају на овај начин, изузев линалола, чија слободна фракција понекад остаје већа током зрења од везане фракције.

Слично томе, *Marais (1983)* и *Ribereau-Gayon et al. (2000A)* наводе да се слободне и везане форме терпенола накупљају у грозђу које зри још од момента појаве промене боје. Линалол који је одсутан у незрелом грозђу, појављује се на почетку зрења, истовремено са мускатном аромом, достиже максималну концентрацију у пуној зрелости, а затим опада са презрелостју. Слично се понашају и остали терпени. Зрело грозђе, у поређењу са незрелим садржи 6 пута више линалола, 5 пута више  $\alpha$ -терпинеола, 4 пута више нерола, и 1,4 пута више гераниола, док се цитрал и цитронелол јављају у приближно истим концентрацијама у зрелом и у незрелом грозђу. Аутори наводи да су многе студије потврдиле да се максимална арома постиже пре него што дође до потпуне акумулације шећера, односно да садржај слободних монотерпена почиње да опада пре него што се достигне максимални садржај шећера. Неки аутори су, међутим, утврдили да концентрација појединих терпена опада при зрењу грозђа неких мускатних и ароматичних сората, нарочито у топлијим подручјима. Са друге стране, други аутори указују на континуално накупљање монотерпена, чак и у презрелом грозђу. Стога су потребна даља истраживања ради дефинисања оптималне зрелости грозђа у погледу оптималног састава терпена.

*Du Plessis (1984)* наводи да тенденција да терпени достигну максимални садржај 10-15 дана пре постизања физиолошке зрелости (у којој грозђе садржи максимални садржај шећера) представља полазну тачку на основу које поједини аутори предлажу да бербу треба обавити када ароматичне материје грозђа достигну максимални ниво, што се ретко подудара са максималним садржајем шећера.

*Coelho et al. (2007)* су при зрењу грозђа сорте Фернао-Пирес (Fernão-Pires), у току 35 дана по шарку (6 берби на 7 дана), утврдили да садржај укупних монотерпеноида прво расте и постиже максимални садржај у 4. берби (20. дан по шарку), да би затим опао, и имао сличну вредност у грозђу из последње две бербе, без обзира на локалитет. Слично се понашају и поједини представници ове групе једињења (лимонен,  $\alpha$ -терпинолен, линалол *Z*-фуран оксид, линалол, хотриенол, *Z*-цитрал,  $\alpha$ -терпинеол, *E*-цитрал, линалол *E*-пиран оксид, линалол *Z*-



пиран оксид, цитронелол,  $\gamma$ -изогераниол, нерол, гераниол, терпендиол I, геранијумска киселина).

Постоје и мишљења да нема значајнијих разлика у садржају укупних монотерпена (сума *Z*- и *E*-фуранозидних линалол оксида, линалола,  $\alpha$ -терпинеола, *E*- и *Z*-пиранозидних линалол оксида, цитронелола, нерола и 1-диендиола) у зависности од степена зрелости грожђа (*Hunter et al., 2004*). *Garcia et al. (2003)* нису при зрењу утврдили правилност промене садржаја појединих терпена из покожице бобица грожђа сората Ајрен (Airen), Шардоне (Chardonnay и Макабео (Macabeo).

Посматрајући зрење грожђа сорте Небиоло (Nebiolo), *Ferrandino et al. (2012)* су утврдили да биосинтеза терпена почиње пре шарка у свим виноградима, али је максимална акумулација достигнута у различитим моментима у зависности од локалитета.

#### ***Дозревање убраних плодова на собној температури***

*Aubert et al. (2003A)* су утврдили да се при дозревању (на 18 и 26 °C) нектарина са жутим месом (убраних пре него што достигну пуну зрелост на стаблу), добијају плодови који се само у случају дозревања на 26 °C разликују значајније по садржају линалола од плодова који су дозрели на стаблу до пуне зрелости. Код дозревања (на 18 и 26 °C) тзв. незрелих плодова нектарина са белим месом утврђено је да садржаји линалола расту и најчешће превазилазе садржај који је нађен у плодовима који су достигли пуну зрелост на стаблу.

*Kakiuchi u Ohmiya (1991)* су утврдили да при дозревању једне сорте брескве 4 дана на 25 до 30 °C, садржај линалола у плодовима опада и до 40 пута, док за промене садржаја  $\alpha$ -терпинеола нису утврђене одређене правилности.

#### **3. 4. 8. 5. Ароматичне материје које настају из каротеноида**

*Ribereau-Gayon et al. (2000)* наводе да су каротеноиди прекурсори појединих ароматичних једињења. Они имају исто порекло као и терпеноиди, али имају већу молекулску масу.

*Mendes-Pinto (2009)* указује да су каротеноиди нестабилна једињења због присуства коњугованих двоструких веза. Стога они подлежу хемијским и ензиматским реакцијама, при чему настају веома ароматична једињења, односно каротеноиди су прекурсори норизопреноида. Њиховом разградњом настају карбонилна једињења са 13, 11, 10 и 9 С атома, при чему задржавају терминалну групу родитељског молекула каротеноида. С13 једињења су најраспрострањенији норизопреноиди у природи.

Иако каротеноиди и монотерпени деле исти прекурсор (IPP – изопентилдифосфат) њихова биосинтеза се одвија у различитим стадијумима развоја бобице. Каротеноиди се већином синтетизују између формирања бобице и шарка, а затим деградирају од шарка до зрелости, при чему настају гликозиди С13-норизопреноида и друга једињења. Код бобица грожђа ово опадање садржаја каротеноида од шарка се јавља истовремено са нестанком главних фотосинтетичких пигмената грожђа – хлорофила а и б. Ово је вероватно услед губитка и модификације хлоропласта који се не трансформишу у хромопласте (као што је то случај код паприке и парадајза где се хлоропласти трансформишу у хромопласте и у којима долази до синтезе нових каротеноида и промене боје). Насупрот овом, синтеза монотерпена (гераниола и нарочито линалола) тече преко линалил синтазе, и наставља се после шарка и тече све до зрелости бобице, када је садржај ових компонената највиши (*Baumes et al., 2002*).

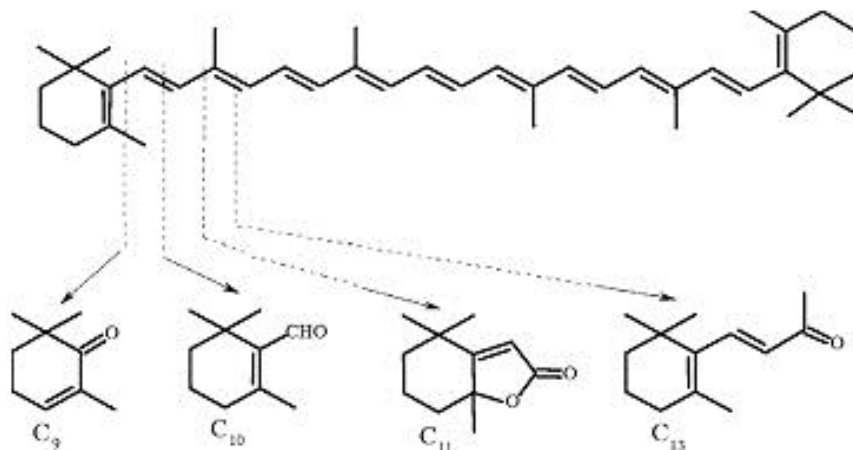
*Ribereau-Gayon et al. (2000)* сматрају да метаболитички путеви у грожђу који доводе до стварања мирисних супстанци из каротеноида, као што су изопреноиди, још нису познати. Зна се да су каротеноиди фотосензитивни што резултира стварањем молекула типа јонона. Они су такође осетљиви и на биохемијску оксидацију.

Новија истраживања упућују на механизме настанка ароматичних једињења из каротеноида (слике 23, 24 и 25). Мада су све двоструке везе каротеноида подложне ензимском нападу, што резултује настанком главних класа једињења са 10, 13, 15 и 20 С атома, код ткива плодова воћа најчешће је биооксидативно цепање 9,10 двоструке везе, чиме настају бројни ароматични продукти. Три есенцијална корака у стварању С13-норизопреноидних ароматичних компонената су: 1) иницијално цепање диоксигеназом; 2) ензимске

трансформације примарних деградационих продуката у ткивима; 3) стварање неароматичних гликозида (Klee, 2010).



Слика 23. Стварање норизопреноида директном деградацијом каротеноида или преко гликозидних интермеђијера (Mendes-Pinto, 2009)



Слика 24. Стварање C9, C10, C11 и C13 норизопреноидних једињења из  $\beta$ -каротена (Mendes-Pinto, 2009)



Слика 25. Хемијска структура из каротеноида изведених норизопреноида са метастигма С основом (Mendes-Pinto, 2009)

*Defilippi et al. (2009)* наводе да апокаротеноидна једињења, тзв. норизопреноиди, настају од каротеноида (пигменти, одговарају тетратерпенима) присутних су у многим деловима биљке. Диоксигеназе које цепају каротеноиде (CCD; EC 1.13.11.51) су ензими који катализују оксидативно цепање каротеноида, дајући апокаротеноиде.

*Klee (2010)* наводи да се циклични апокаротеноиди  $\beta$ -јонон и  $\beta$ -дамасценон карактеришу воћном/цветном аромом. Имају екстремно низак праг мириса, па су веома значајни за арому, упркос њихове ниске заступљености. Са друге стране, ациклични (линеарни) апокаротеноиди (нпр. 6-метил-5-хептен-2-он и геранилацетон) су такође са воћном/цветном аромом, али им је праг мириса значајно виши него код цикличних апокаротеноида. Сва ова једињења, изузев  $\beta$ -дамасценона директно настају из њихових каротеноидних прекурсора деловањем два ензима диоксигеназе који цепају каротеноиде. Ови ензими нису стриктно специфични, односно цепају линеарне каротеноиде у 5,6, затим 7,8 или 9,10 позицији. Ензими делују на било који каротеноид, почевши од  $\xi$ -каротена, па навише.

Аутори даље наводе да се апокаротеноидна испарљива једињења синтетизују само у последњим стадијумима зрења, иако су диоксигеназе које цепају каротеноиде присутне током целог развоја плода. Пошто се ослобађање апокаротеноидних испарљивих једињења подудара са преображајем хлоропласта у хромопласт, вероватније је да је у њиховом настанку ограничавајући фактор расположивост одговарајућег супстрата, а не синтеза ензима. Стога се може рећи да садржај каротеноида у плодовима одговара садржају синтетизованих испарљивих компонената.

Грожђе садржи од 15 до око 2500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  свеже масе каротеноида, а најважнији су лутеин,  $\beta$ -каротен, неоксантин, лутеин-5,6-епоксид. Ови молекули су углавном лоцирани у чврстим деловима бобице; покожица је 2 до 3 пута богатија каротеноидима од пулпе (*Ribereau-Gayon et al., 2000*). Оксидацијом каротеноида настају тзв. C13-норизопреноиди, који су јако мирисни. То су, нпр.  $\beta$ -јонон (мирис на љубичицу, малину, цветни мирис) и дамасценон (мирис егзотичног воћа, односно на јабуку, ружу, мед и лимун),  $\beta$ -дамаскон (мирис руже и воћа),  $\beta$ -јонол (воћни и цветни мирис), 3-оксо- $\beta$ -јонон (мирис дувана) и други,

при чему сви имају веома ниске прагове сензорне детекције (*Pisarnitskii, 2001; Fischer, 2007; Styger et al., 2011*). Најважнија апокаротеноидна испарљива једињења која доприносе воћној и цветној ноти многих врста воћа су  $\beta$ -јонон и  $\beta$ -дамасценон (*Ferrandino et al., 2012*). Јонони који настају ензиматским оксидативним цепањем каротеноида су важне компоненте ароме различитог воћа, нарочито што имају веома низак праг (0,007 ppb) детекције мириса (*Marais et al., 1992*).

Већина норизопреноида налази се у плодовима у облику гликозида. Деловањем  $\beta$ -глюкозидазе на екстракт гликозида из плодова шљиве сорте Нансијска мирабела, из гликозидних прекурсора ослобођени су норизопреноидни агликони: 3-хидрокси-7,8-дихидро- $\beta$ -јонол, 3-хидрокси- $\beta$ -јонон, 3-хидрокси-5,6-епокси- $\beta$ -јонон, вомифолиоол и дехидровомифолиоол (*Krammer et al., 1991*).

### ***Раст, зрење и дозревање на стаблу***

У плодовима шљива није испитивана динамика каротеноида и C13-норизопреноида при зрењу. Код грожђа, у току зрења је уочено опадање концентрације каротеноида и пораст неких једињења која настају од каротеноида, нпр. норизопреноида (*Ribereau-Gayon et al., 2000*). *Crupi et al. (2010)* указују да је садржај C13-норизопреноида у грожђу под јаким утицајем деградације каротеноида током зрења. Проучавање садржаја укупних каротеноида при берби и кинетика њиховог опадања при зрењу могу да послуже као користан показатељ ароматичног потенцијала грожђа. Аутори су утврдили да је апсолутна вредност смањења садржаја укупних каротеноида у грожђу у корелацији са садржајем укупних C13-норизопреноида у вину ( $r=0,9261$ ), односно да веће смањење укупних каротеноида у грожђу доводи до већег садржаја C13-норизопреноида у винима. Другим речима, грожђе код којег при зрењу долази до већег смањења садржаја укупних каротеноида има потенцијал да да ароматичнија вина са већим садржајем C13-норизопреноида. Стога величина разлике у садржају укупних каротеноида између грожђа које је убрано у одређеном моменту и грожђа убраног у стадијуму шарка може да буде користан показатељ за предвиђање норизопреноидне ароме вина. Исту динамику каротеноида и C13-норизопреноида при зрењу грожђа установили су и *Vaumes et al. (2002)*. Насупрот томе, неки

аутори су утврдили да, при зрењу грожђа, садржај С13-норизопреноида прво расте, а затим опада (*Coelho et al., 2007; Ferrandino et al., 2012*).

*Mendes-Pinto (2009)* наводи да садржај каротеноида у грожђу зависи не само од степена зрелости, већ и од сорте, изложености сунцу, карактеристика земљишта и начина гајења. Ауторка наводи да се каротеноиди синтетизују углавном од првог момента формирања плода па до стадијума шарка, а затим долази до њиховог деградирања које траје све до краја зрења. Утврђено је драстично опадање садржаја  $\beta$ -каротена, лутеина, флавоксантина и неоксантина после шарка па све до постизања зрелости.

*Marais et al. (1992)* и *Ribereau-Gayon et al. (2000A)* сматрају да, поред степена зрелости грожђа, и степен изложености сунцу утичу на концентрацију С13-норизопреноида у грожђу и вино. Са степеном зрелости расте садржај Z-витиспирана и E-витиспирана, TDN (1,1,6-триметил-1,2-дихидронафталена) који се одликује мирисом на гас,  $\beta$ -дамасценона, актинидола итд. у грожђу сорте Рајнски ризлинг, при чему је њихов садржај у сваком моменту увек већи (изузев у случају  $\beta$ -дамасценона) у гроздовима изложеним сунчевој светлости (нпр. услед проређивања листова), у поређењу са гроздовима који се налазе у хладу.

*Mathieu et al. (2005)* су утврдили да експресија гена (добијена применом RT-PCR) који кодира синтезу диоксигеназе која цепа каротеноиде расте нагло једну седмицу пре шарка, а да затим, у наредних 5 седмица зрења грожђа сората Мускат Александрија и Шираз остаје релативно уједначена. Садржај С13-норизопреноида у гликозидном облику (најчешће различитих деривата јонона, јонола, дамаскона, актинидола) после шарка нагло расте у грожђу сорте Мускат Александрија, док код сорте Шираз у току зрења лагано расте њихов садржај. Слободни С13-норизопреноиди су присутни само у грожђу сорте Мускат Александрија, и то тек после шарка, при чему при зрењу лагано расте њихов садржај.

При дозревању плода брескве на стаблу, садржај С13-норизопреноида прво порасте, да би до краја дозревања, у зависности од компоненте, остао на приближно истом нивоу или благо опао (*Wang et al., 2010*). Када се посматра само једна компонента ( $\beta$ -јонон), са већим степеном зрелости брескве долази до повећања њеног садржаја (*Kakiuchi u Ohmiya, 1991*). *Gomez u Ledbetter (1997)* су

утврдили да при зрењу пламкота на стаблу (3 бербе) садржај  $\beta$ -јона драматично порасте између прва два испитивана стадијума зрелости.

### *Дозревање убраних плодова на собној температури*

*Aubert et al. (2003A)* нису утврдили правилност у промени садржаја појединих јона и јонола при дозревању (на 18 и 26 °C) нектарина са жутим месом, које су убране пре него што достигну пуну зрелост на стаблу. Није утврђена правилност ни у појави разлика у садржају ових састојака у плодовима који су дозрели у контролисаним условима и у плодовима који су дозрели на стаблу. Код дозревања (на 18 и 26 °C) тзв. незрелих плодова нектарина са белим месом утврђено је да садржаји појединих јона и јонола уочљиво расту и значајно превазилазе садржај ових састојака који је нађен у плодовима који су достигли пуну зрелост на стаблу.

*Kakiuchi u Ohmiya (1991)* су утврдили да при дозревању плодова брескве (4 дана на 25 до 30 °C), долази до пораста садржаја  $\beta$ -јона.

### 3. 5. Микробиолошке промене у току складиштења и дозревања плодова

У овом поглављу ћемо размотрити само непожељне микробиолошке промене које се јављају при чувању и дозревању убраних плодова. Промене у саставу микрофлоре која је од значаја за производњу шљивовице, размотрићемо у наредним поглављима.

*Вереш (1991)* наглашава да је са гледишта конзервисања значајно да воћни плодови имају природну отпорност према болестима и нападу микроорганизама све док је ћелија жива и док се налази у доброј „кондицији“, што се временски подудара са периодом пре сазревања семена. Ово значи да лакше долази до кварања оних плодова који се налазе или су прошли фазу физиолошке зрелости.

*Сросто и Садер (1994)* и *Сросто et al. (2005)* наглашавају да су најважнија оштећења плодова шљива при складиштењу мрка трулеж (изазива је *Monilia fruticola*), сива трулеж (изазива је *Botrytis cinerea*) и трулеж изазвана гљивом *Rhizopus stolonifer*.

*Пауновић и Грковић (1956)* су утврдили да при чувању плодова шљива сорте Пожегача 12 дана на собној температури (19,4 °C) удео трулих плодова (изражен у %) расте уколико се на чување стављају зрелији плодови; 35,71% трулих плодова (берба 22. VIII), 45,23% трулих плодова (берба 7. IX) и 76,68% (берба 13. IX). У истом периоду чувања (12 дана), али на температури 1 °C, удео трулих плодова био је значајно мањи и износио је, у зависности од момента бербе, 1,63%, 1,57% и 3,90%.

*Вангдал et al. (2007)* су после брања целих стабала шљиве у моменту у којем је постигнута оптимална зрелост за бербу код бар половине плодова, извршили поделу свих убраних плодова на 3 категорије: благо дозрели плодови, плодови дозрели на стаблу (оптимални моменат бербе) и добро дозрели плодови. Аутори су нашли да се после 2 седмице чувања плодова 6 сората шљиве у расхладном складишту на 4 °C, број плодова који су одбачени услед напада плесни (изражен у %) кретао, у зависности од сорте, од 1 до 11% (за благо дозреле плодове), од 6-28% (за плодове дозреле на стаблу) и од 13 до 68% (за добро дозреле плодове).



### 3. 6. Испарљиви састојци шљивовице

Мирис и укус шљивовице, као и њена здравствена вредност зависе од бројних, већином испарљивих једињења. Највећи број компонената шљивовице (тзв. мирисне материје) се разматра са становишта утицаја на сензорне карактеристике ракије. Поједине компоненте (метанол, HCN, етилкарбамат, и условно бензалдехид) разматрају се првенствено са становишта здравствене вредности ракије, иако неке од њих дају и специфичан карактер шљивовици и осталим ракијама од коштичавог воћа.

#### 3. 6. 1. Ароматичне материје

Ароматичне и друге испарљиве компоненте алкохолних пића имају различито порекло.

*Rapp (1998)* у погледу ароме вина, прави поделу на:

- Примарну арому (арому грожђа) – ароматична једињења која се налазе у неоштећеним ћелијама грожђа;
- Секундарну арому грожђа – ароматична једињења која се стварају у току прераде грожђа (одвајања петелки, муљање, цеђење) и услед хемијских, ензимски-катализованих и топлотних реакција у грожђу;
- Ферментациону арому – ароматична једињења која настају у току алкохолног врења;
- Арому сазревања – ароматична једињења која настају услед хемијских реакција при сазревању вина у боци.

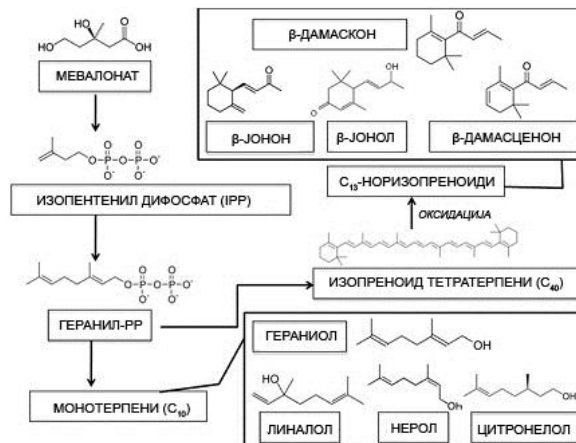
*Styger et al. (2011)* указују да хемијски профил вина потиче од грожђа, микрофлоре која учествује у ферментацији (посебно квасца *Saccharomyces cerevisiae*), секундарних микробиолошких ферментација које се могу јавити, и услова сазревања и чувања.

*Нукићевић (2000)* даје поделу мирисних компонената шљивовице на основу порекла и времена настајања:

- Примарне мирисне материје – основни мирис шљивовице и њена специфичност потичу од ових састојака плода шљиве (највише их има у покожици);
- Секундарне мирисне материје – настају за време алкохолне ферментације и чувања превреле воћне комине до дестилације;
- Терцијерне мирисне материје – настају за време трајања дестилације;
- Кватернарне мирисне материје – формирају се током одлежавања, односно сазревања дестилата у дрвеном суду током одређеног временског периода.

### 3. 6. 1. 1. Врста и сорта воћа као извор ароматичних компонената

О ароматичним материјама пореклом из плодова воћа и њиховој биосинтези у току развоја и зрења плодова било је речи у предходним поглављима.



Слика 26. Стварање најважнијих једињења од значаја за сортну арому вина (Styger et al., 2011)

(Монотерпени и C<sub>13</sub>-норизопреноиди се стварају из прекурсора мевалоната који настаје од ацетил CoA)

Монотерпени, C<sub>13</sub>-норизопреноиди и C<sub>6</sub> једињења су најзначајније компоненте за формирање сортне ароме алкохолних пића од грозђа и воћа (слика 26). Интересантно је приметити да се поједини састојци алкохолних пића који потичу из сировине користе као фактор за утврђивање погодности појединих

сората за производњу дестилата. То су, у случају производње коњака: хексанол, Z-3-хексенол и  $\alpha$ -терпинеол, чији се садржаји разликују у појединим сортним дестилатима, независно од године бербе, локалитета, технике винификације и технике дестилације (*Cantagrel et al., 1995*). *Поповић (2007)* је утврдио да се независно од године бербе, локалитета и начина прераде шљива, шљивовице разликују по садржају хексанола – највише овог алкохола са С6 атома садржи ракија произведена од сорте Стенлеј, затим од сорте Пожегача, а најмање од сорте Чачанска родна.

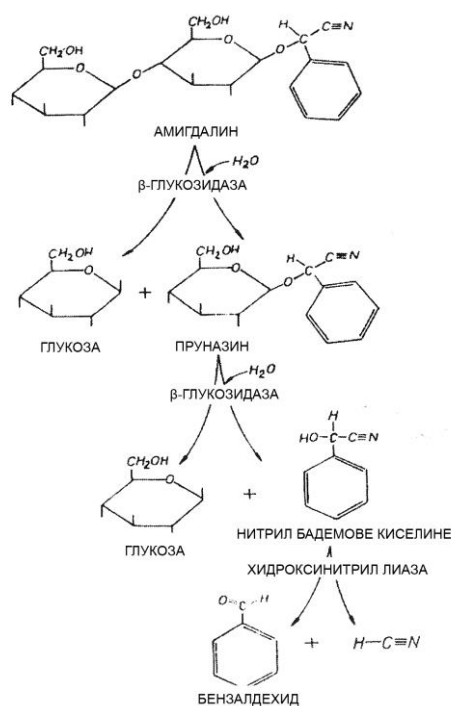
### **3. 6. 1. 2. Берба и примарна прерада воћа као извор ароматичних компонената**

У традиционалној производњи шљивовице шљива се после бербе ставља на алкохолно врење без предходне припреме. У савременој производњи шљивовице, слично производњи других алкохолних пића, примењују се различите технолошке операције (дезинтеграција плодова, пасирање и сл.) са циљем боље припреме шљива за алкохолно врење, олакшавања рада и са циљем побољшања економичности прераде и добијања шљивовица бољег квалитета – сензорних карактеристика и здравствене вредности.

Начин примарне прераде утиче на појаву и ток биохемијских трансформација појединих састојака воћа (које катализују одговарајући ензими воћа), што је од значаја за хемијски састав и сензорне карактеристике добијених ракија. *Cantagrel et al. (1995)* указује да се у убраном грожђу већ након првих 5 минута прераде, односно дезинтеграције бобица, догађају бројне ензимске и друге промене. На првом месту долази до ензимске деградације масних киселина грожђа и стварања С6 алдехида и алкохола са тзв. мирисом на зелено. *Поповић (2007)* је утврдио да шљивовице произведене од испасираног кљука шљиве садрже више хексанола и укупних виших алкохола него шљивовице од измуљаног кљука шљиве.

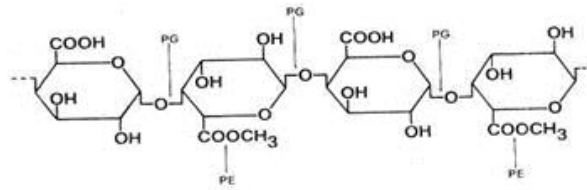
У току презревања плодова, као и у току дезинтеграције плодова коштичавих врста воћака у току примарне прераде и алкохолног врења долази до

стварања бензалдехида и HCN. Цијаногени гликозиди плода (амигдалин и пруназин) налазе се у целим плодовима воћа раздвојени од ензима који катализују њихову разградњу. Цепање ових гликозида тече ступњевито, при чему у њиховој разградњи учествују  $\beta$ -глюкозидаза и хидроксинитрил лиаза (слика 27). Прерадом шљива без коштица, добија се ракија са мање бензалдехида. Такође, уколико је алкохолно врење кљука шљиве спроведено у присуству коштица, а пред дестилацију се коштице одвоје, добијају се ракије са мање бензалдехида од ракија које се добијају дестилацијом преврелог кљука са коштицама. Уколико се дестилација преврелог кљука не обави одмах по завршеном алкохолном врењу, добијају се ракије са већим садржајем бензалдехида (Пауновић и Никићевић, 1989; Љекочевић, 1992; Поповић, 2007).



Слика 27. Шема разлагања амигдалина и пруназина (Пауновић и Никићевић, 1989)

Метанол није састојак који је од значаја за арому ракије, али је, с обзиром на његову велику токсичност, од пресудног значаја за здравствену вредност ракије. Већ у току примарне прераде воћа долази до ензимске реакције коју катализује пектинметилестераза и до ослобађања метанола из пектина (слика 28). На садржај метанола у шљивовици утиче сировина и начин прераде (Никићевић, 1991).



Слика 28. Места деловања ензима полигалактуроназе и пектинметилестеразе  
(Tanner i Brunner, 1998)

### 3. 6. 1. 3. Алкохолно вреће и чекање до дестилације као извор ароматичних компонента

Swiegers et al. (2005) наглашавају да су ниска рН вредност и висок садржај шећера у воћу и грожђу важни фактори који условљавају селекцију микроорганизама, тако да се при алкохолном врећу може развити само мали број врста квасаца и бактерија. Ова селективност средине која ферментисе се додатно појачава када се успоставе анаеробни услови; неки нутритивенти се троше, а повећани садржај етанола делује инхибиторно на врсте осетљиве на алкохол. Уз то, самим начином извођења алкохолног врећа и чувања кљука до дестилације, треба спречити развој непожељних, најчешће оксидативних микроорганизама (нпр. бактерија сирћетне киселине).

Bartowsky (2009) указује да квасци и бактерије који су нађени у шири и у вину потичу из винограда, са грожђа и процесне опреме у подруму. Ова природна микрофлора обухвата већи број квасаца, при чему је доминантан *Saccharomyces cerevisiae*. Бактерије млечне киселине и бактерије сирћетне киселине су једине бактерије које су нађене у шири и у вину. Бактерије млечне киселине су сврстане у 4 рода (*Oenococcus*, *Lactobacillus*, *Leuconostoc* и *Pediococcus*), а бактерије сирћетне киселине у 2 рода (*Acetobacter* и *Gluconobacter*). Такође, у току алкохолног врећа кљука шљиве, микрофлору чине разне врсте квасаца и бактерија (Pauniћ, 1954).

У току алкохолне ферментације кљука и шире грожђа *Saccharomyces cerevisiae* није једини квасац који доприноси ароми и укусу вина. У спонтаном врећу учествују и бројни не-*Saccharomyces* квасци који могу створити и поједине

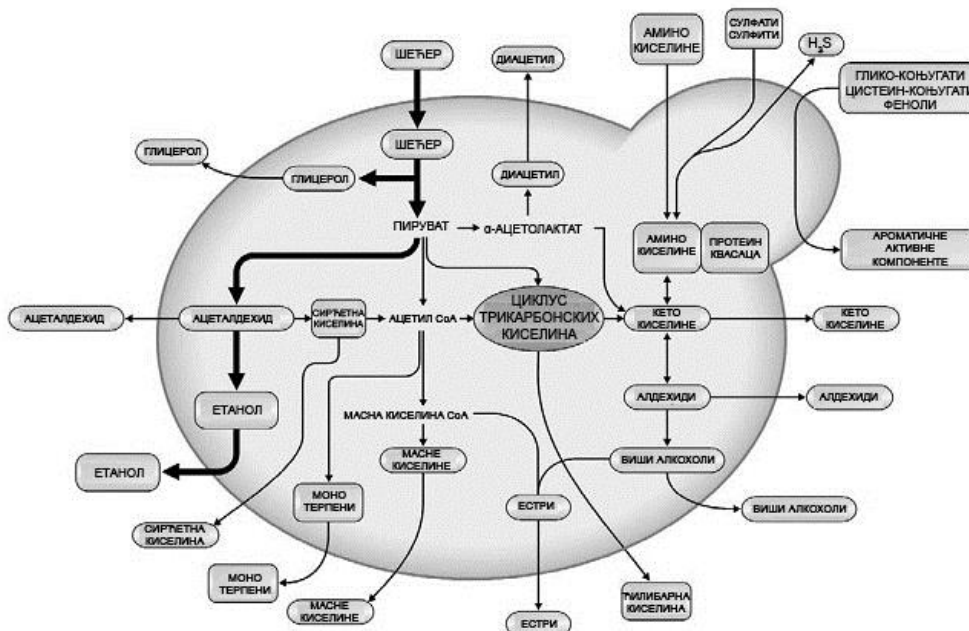
ароматичне компоненте које не стварају квасци *Saccharomyces cerevisiae* јер не поседују одређене ензиме или их стварају у веома малој количини. Важни родови не-*Saccharomyces* квасаца су: *Candida*, *Kloeckera*, *Hanseniaspora*, *Zygosaccharomyces*, *Schizosaccharomyces*, *Torulaspota*, *Brettanomyces*, *Saccharomycodes*, *Pichia* и *Williopsis*. Поједини не-*Saccharomyces* квасци могу да створе једињења која негативно утичу на арому и укус вина (*Styger et al.*, 2011).

*Styger et al.* (2011) кажу да микрофлора, а нарочито квасци који учествују у врењу, доприносе ароми вина на неколико начина: 1) коришћењем састојака сока грожђа и њиховом биотрансформацијом у компоненте од утицаја за арому и укус; 2) стварањем ензима који трансформишу неутралне састојке грожђа у ароматичне компоненте; 3) *de novo* синтезом многих ароматичних компонената **примарног** (етанол, глицерол, сирћетна киселина и ацеталдехид) и **секундарног** (естри, виши алкохоли, масне киселине) метаболизма квасца. Дакле, током алкохолног врења квасци не врше само трансформацију шећера до етанола и CO<sub>2</sub>; они такође стварају велики број количински мало заступљених, али сензорно веома важних компонената. Ове испарљиве компоненте су естри, виши алкохоли, карбонилна једињења, испарљиве масне киселине и сумпорна једињења која настају у току метаболизма шећера и аминокиселина (табеле 11, 12, 13) Слично томе, у току млечног врења јабучне киселине бактерије не врше само разградњу јабучне киселине, већ учествују у стварању и трансформацији бројних ароматичних састојака (*Swiegers et al.*, 2005).

*Styger et al.* (2011) наводе да у току млечног врења јабучне киселине бактерије млечне киселине могу да утичу на арому и укус вина тако што стварају метаболите и модификују ароматичне састојке пореклом из грожђа и квасаца. Генерално, млечно врење јабучне киселине доприноси воћној и бутерној ноти ароме, а редукује вегетативну, зелену/травнату арому вина. Многе бактерије млечног врења имају каталитичке ензиме способне да ослободе поједине ароматичне компоненте пореклом из грожђа, из њихових природних, неароматичних, гликозидних прекурсора. Неки од ових ензима су β-глюкозидазе, протеазе, естеразе, цитрат лиаза и декарбоксилазе фенолних киселина. Сви ови ензими могу потенцијално да хидролизују прекурсоре ароме. У току млечног

врења јабучне киселине, ове бактерије стварају етил естре: етилацетат, етиллактат, етилхексаноат и етилоктаноат.

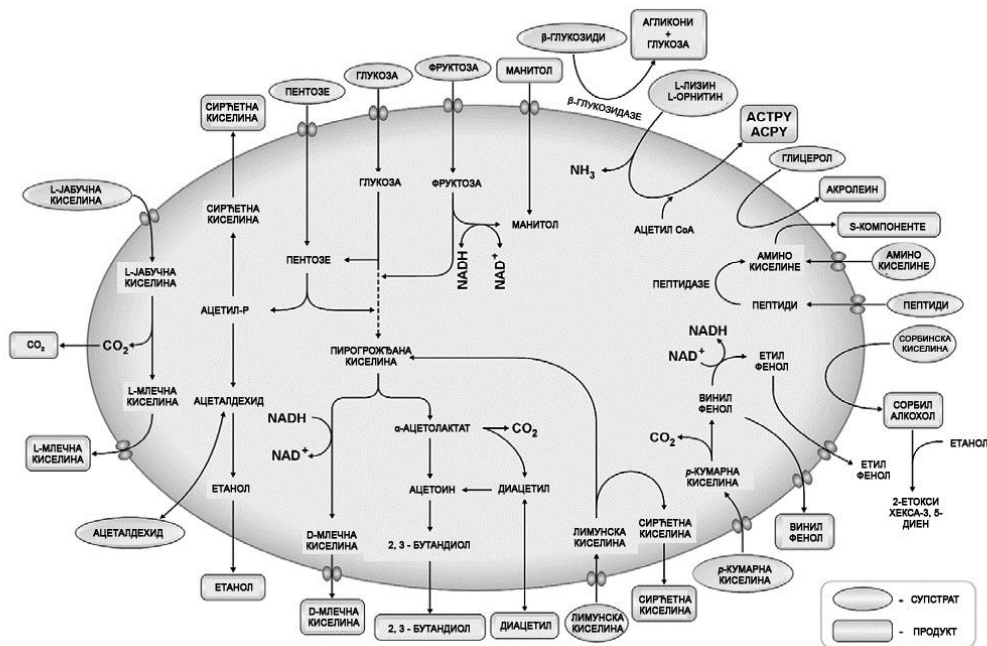
На сликама 29 и 30 приказана је биосинтеза ароматичних компонената у ћелијама квасаца и бактерија млечне киселине.



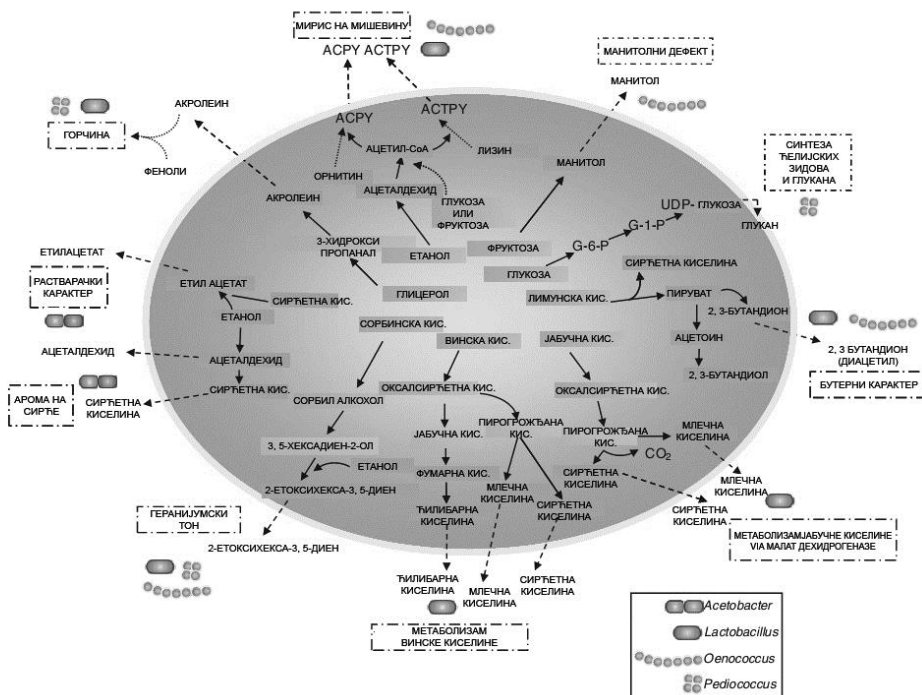
Слика 29. Шематски приказ стварања и синтезе ароматичних компонената из шећера и аминокиселина и метаболизам сумпора код винског квасаца (Swiegers et al., 2005)

Бактерије су део природног микробиолошког екосистема вина и имају важну улогу у производњи вина тако што смањују киселост вина и доприносе ароми и укусу. Са друге стране, оне су узрочници бројних непожељних процеса кварања вина, који смањују квалитет и вредност вина (слика 31). Бактерије млечне киселине, нарочито *Oenococcus oeni* позитивно доприносе сензорним карактеристикама вина, док друге врсте, нарочито оне из родова *Lactobacillus* и *Pediococcus* стварају непожељне испарљиве компоненте и доводе до појаве: мириса на мишевину, горчине, геранијумског мириса, испарљивих киселина, тегљиве структуре и бутерног мириса. Многи секундарни метаболити које стварају бактерије млечне киселине и бактерије сирћетне киселине су испарљиви и потенцијално утичу на сензорне карактеристике вина (Bartowsky, 2009). Претерана аерација током и/или након алкохолног врења резултира растом и

активношћу бактерија сирћетне киселине, порастом садржаја сирћетне киселине и у кисељавањем вина (мирис и укус на сирће).



Слика 30. Шематски приказ биосинтезе и трансформације ароматичних компонента бактеријама млечне киселине (Swiegers et al., 2005)



Слика 31. Преглед бактеријских метаболичких путева који доводе до стварања непожељне ароме и укуса при кварењу вина (Bartowsky, 2009)



*Fischer (2007)* указује да поједини сојеви квасца својим ензимима ( $\beta$ -D-глукозидазе) ослобађају важне састојке, од значаја за сортни карактер ароме, из њихових неиспарљивих прекурсора, гликозидних једињења. Агликонски део гликозида чине терпеноли (линалол, нерол, гераниол,  $\alpha$ -терпинеол, цитронелол) и у појединим случајевима линалол оксид и терпенски диоли и триоли. Агликонски део могу да чине и алкохоли (хексанол, 2-фенилетанол, бензилалкохол), C13-норизопреноиди (дамасценон) и испарљиви феноли (ванилин). Поједини сојеви *Saccharomyces cerevisiae* имају  $\beta$ -D-глукозидазну активност, која је ипак веома ниска. Међутим, не-*Saccharomyces* квасци (*Brettanomyces/Dekkera*, *Candida*, *Debaryomyces*, *Hanseniaspora* и *Pichia*) имају  $\beta$ -D-глукозидазе са одговарајућим карактеристикама које омогућавају ослобађање испарљивих компонената из њихових прекурсора. Слично појединим квасцима бактерије врсте *Oenococcus oeni* и врсте из родова *Lactobacillus* и *Pediococcus* могу да, у ограниченом обиму, у току млечног врења јабучне киселине, ослободе испарљиви агликон из гликозида.

Интересантно је приметити да су естри углавном продукти метаболизма квасца (кроз метаболизам липида и ацетил CoA), али је њихово стварање условљено и сортом грозђа. Поједини естри се синтетизују помоћу квасаца из прекурсора присутних у грозђу. Такав је на пример етилцинамат који има мирис на цимет, сладуњаво-балзамни, сладуњаво-воћни мирис, на шљиве и вишње.

Табела 11. Катаболизам аминокиселина Ehrlich-овим метаболизмом и стварање ароматичних састојака

Ам.кис.	$\alpha$ -кетоиселина	Алдеhide	Виши алкохоли	Испарљиве масне кис.
Leu	$\alpha$ -кетоизокапроат	изовалералдеhid	3-метил-1-бутанол	3-метилбутерна кис.
Ile	$\alpha$ -кето- $\beta$ -метилвалерат	2-метилбутиралдеhid	2-метил-1-бутанол	2-метилбутерна кис.
Val	$\alpha$ -кетоизовалерат	изобутиралдеhid	2-метил-1-пропанол	2-метилпропанска кис.
Phe	фенилпируват	фенилацеталдеhid	2-фенилетанол	фенилсирћетна кис.
Tyr	<i>p</i> -хидрокси-фенилпируват	<i>p</i> -хидрокси-фенилацеталдеhid	<i>p</i> -хидрокси-фенилетанол	<i>p</i> -хидрокси-фенилсирћетна кис.
Trp	индолпируват	индол-3-ацеталдеhid	триптофол	индол-3-сирћетна кис.
Met	$\alpha$ -кетобутират	3-метилтиопропанал	3-метилтиопропанол	3-метилтиопропанска кис.
Asp	оксалацетат			јабучна кис.

(Извор: *Styger et al., 2011*)

*Cantagrel et al. (1995)* указује да, у производњи коњака, услови алкохолног врења шире и чувања вина до дестилације утичу на садржај појединих компонената дестилата, а тиме и на његове сензорне карактеристике. *Поповић*

(2007) је утврдио да чување преврелог кљука шљиве 2 месеца до дестилације доводи до добијања шљивовица са већим садржајем метанола, хексанола, укупних киселина, укупних естара, етилацетата, етилоктаноата и бензалдехида, а са мањим садржајем 2-бутанола, деканске киселине, и етилдодеканоата. Садржај етиллактата је у највећем броју случајева порастао. Шљивовице произведене од касније дестилисаног кљука добиле су ниже оцене при сензорном оцењивању.

Табела 12. Карактеристике мириса компонената насталих од аминокиселина са разгранатим ланцем

Аминокис.	Једињење	Мирис
Leu	изовалералдехид	Воћни, на језграсто воће
Val	изобутиралдехид	Благо на јабуку
Pe	2-метилбутиралдехид	Зелени (хербални), сладни
Val	2-метилпропанска кис.	Сладак, на јабуку
Leu	3-метилбутерна кис.	Ужегао, на сир, труло воће
Pe	2-метилбутерна кис.	Воћни, на восак, на зној
Leu	3-метил-1-бутанол	Алкохолни
Val	2-метил-1-пропанол	Воћни, алкохолни, растварачки
Pe	2-метил-1-бутанол	Марципан (бадем)
Leu	3-метил-1-бутилацетат	Банана, крушка
Phe	2-фенилетилацетат	Ружа, мед, цветни
Leu	етил-3-метилбутаноат	Јабука, воћни
Val	2-метил-1-пропилацетат	Банана
Pe	етил-2-метилбутаноат	Јагода, ананас

(Извор: *Styger et al., 2011*)

Већ смо нагласили да се метанол, иако се одликује алкохолним мирисом сличним етанолу, не сматра мирисном компонентом ракије. Међутим, стварање овог штетног састојка се одвија углавном у току алкохолног врења. Мада на стварање метанола могу да утичу и изазивачи врења (*Никићевић, 1991*), у производњи шљивовице од пресудног значаја за садржај метанола у ракији је моменат дестилације преврелог кљука. *Пауновић (1991/2)* сматра да се алкохолно врење шљива завршава пре потпуне демеоксилације пектина, па уколико се дестилација преврелог кљука врши одмах по завршеном врењу може да се добије ракија са мање метанола. Са друге стране, *Adam (1995)* је утврдио да се при алкохолном врењу кљука крушке Вилијамовке већина метанола створи у току

прва три дана врења, а да у наредне 4 седмице долази само до благог повећања његовог садржаја у кљуку. Истраживања *Никићевића (1991)* показују да шљивовица произведена од кљука шљиве који је чуван 1 месец по завршеном алкохолном врењу до дестилације садржи 15,2%, а од кљука шљиве који је чуван 2 месеца до дестилације 37,5% више метанола од шљивовица произведених дестилацијом кљука одмах по завршеном алкохолном врењу. *Поповић (2007)* је утврдио слично, уз напомену да повећање садржаја метанола у шљивовици, условљено каснијом дестилацијом преврелог кљука, зависи и од сорте шљиве.

### **3. 6. 1. 4. Дестилација као извор ароматичних компонената**

Дестилација је технолошка операција која је специфична за производњу јаких алкохолних пића, па и шљивовице. Добијени дестилати имају другачији садржај и релативне односе појединих компонената него сировина која је стављена на дестилацију. Фактори који, према *Никићевићу и Тешевићу (2010)*, утичу на динамику прелажења појединих примеса у дестилат су: тачка кључања примеса, растворљивост у алкохолно-воденим смешама различитих концентрација, узајамна растворљивост примеса, тип апарата за дестилацију и ректификацију, режим дестилисања и ректификовања, тип и број дефлегматора и вредност коефицијента ректификације ( $K_r$ ).

Међутим, при дестилацији и редестилацији се, поред физичких промена при којима испарљиви састојци прелазе у дестилат по одређеној динамици, могу одиграти и хемијске промене. На основу тога испарљиви састојци се могу поделити у две групе: оне који не трпе хемијске промене, односно чија укупна количина остаје непромењена; и оне који трпе хемијске промене, тако да се њихова укупна количина мења. Интензитет свих хемијских процеса, који се одигравају у апарату за дестилацију, зависи већим делом од састава сировине која се дестилише, од типа апарата за дестилацију, материјала од кога је он израђен, од режима дестилације и др. Сви ови процеси су знатно интензивнији при дестилацији примарних ферментисаних сировина него при редестилацији сирових дестилата.

*Leaute (1990)* наводи да се при дестилацији у шарантском типу уређаја за дестилацију (аламбику) одигравају бројне хемијске реакције, при чему се концентрације појединих испарљивих компонената из сировине која се дестилише смањују или повећавају у зависности од типа реакције у којој учествују. Реакције које се одвијају у току дестилације су оксидација, хидролиза, естерификација, ацетализација, реакције са бакром и стварање фурфурала.

Поред ових хемијских реакција у току дестилације одвијају се и следеће промене од значаја за сензорне карактеристике дестилата. На првом месту долази до настанка енантних естара. То су естри етанола и виших масних киселина који су више присутни у дестилату уколико се дестилација сировине обавља са квасцима, при чему је њихово ослобађање веће уколико се дестилише сировина са нижом рН вредношћу. Такође, долази до промена појединих компонената сировине услед термичког цепања и реаранжирања при чему настају поједини монотерпени (линалол,  $\alpha$ -терпинеол), кетони ( $\alpha$ -јонон и  $\beta$ -јонон) и друга једињења (витиспиран и ТДН). Мајардова реакција (реакције између шећера и аминокиселина) се такође одвија у току дестилације ферментисаних сировина. Ова реакција је главни извор хетероцикличних једињења (фурана, пиридина и пиразина) који су од значаја за поједине дестилате.

### **3. 6. 1. 5. Сазревање дестилата као извор ароматичних компонената**

Дестилат шљиве може да сазрева у судовима од инертног материјала (стаклени, прохромски и сл. судови) и у дрвеним судовима. Најчешће је сазревање дестилата у храстовим судовима, које доводи до екстракције различитих састојака из дрвених дуга и њихових трансформација, као и до бројних интеракција између састојака дестилата и састојака екстрахованих из дуга. Ови процеси значајно мењају сензорне карактеристике дестилата. С обзиром да програмом дисертације нису обухваћене компоненте шљивовице које настају у току сазревања дестилата, надаље се ови процеси неће разматрати.

Табела 13. Утицај грозђа и микроорганизама на неке компоненте вина

Једињење	Утицај сорте грозђа	Извор у грозђу				Утицај квасца	Улога квасаца/бактерија	
		Слободни облик	Гликозидни прекурсори	Цистеински коњугати	Други прекурсори		<i>De novo</i> синтеза	Ослобађање/ модификација
Линалол	Врло јак	X	X			Слаб		
Изоамилацетат	Јак				X	Јак		
Ванилин и слична једињења	Јак		X		X	Слаб		
$\beta$ -дамасценон	Просечан		X		X	Слаб		
2-фенилетанол	Просечан	X				Слаб	X	
2-фенилацеталдехид	Непознат					Јак	X	
Виши алкохоли	Просечан					Јак	X	
Изо-киселине	Просечан					Јак	X	
Етил естри изо-киселина	Просечан					Јак	X	
$\gamma$ -лактони	Просечан					Нејасан	X	
Етил естри масних киселина	Просечан					Јак	X	

(Извор: *Fischer, 2007*)

### 3. 7. Промене квалитета алкохолних пића условљене степеном зрелости сировине

#### 3. 7. 1. Динамика епифитне микрофлоре

Истраживања утицаја степена зрелости сировине на састав епифитне микрофлоре углавном су спровођена у винарству.

*Renouf et al. (2005)* су утврдили да се популација микроорганизама присутних на површини бобица грозђа мења при развоју и зрењу бобица сората Мерло, Каберне совиньон и Каберне франк (табела 14). Најчешће присутни квасац на почетку развоја бобице *Aureobasidium pullulans* није детектован на бобицама при берби зрелог грозђа. Насупрот томе, ферментативни квасци нису детектовани у првим фазама раста грозђа, а детектовани су при берби зрелог грозђа. *Oenococcus oeni* је детектована и на незрелим и на зрелим бобицама. *Gluconobacter oxydans* је детектована углавном на зрелим бобицама. Детекција *Pediococcus parvulus* зависила је од винограда. Аутори наглашавају да је шарак кључни моменат када долази до колонизације квасаца на бобице грозђа, при чему пораст популације прати и промена у уделу појединих врста. Број *Aureobasidium pullulans* значајно опада у фази шарка, и њега замењују ферментативни квасци. Популација микроорганизама достиже свој врхунац када је површина бобице, на којој долази до адхезије микроорганизама, највећа, и када већ неколико седмица нису примењивани агрохемијски третмани.

*Garijo et al. (2011)* су, у току двогодишњих испитивања, пратили промену епифитне микрофлоре на грозђу сорте Темпраниљо у току 28 дана зрења (5 берби на 7 дана, при чему последњи степен зрења одговара уобичајеној зрелости за бербу). Присуство квасаца на грозђу је расло у току зрења у обе године, при чему је у првој години број квасаца био реда величине  $10^5/\text{kg}$  грозђа, а у другој знатно мањи, реда величине  $10^2/\text{kg}$  грозђа, што аутори тумаче разликама у климатским условима у две године (у првој години су забележене знатно ниже температуре, више облачности, док готово да није било падавина). У обе године најзаступљенији квасац у микрофлори, без обзира на степен зрелости грозђа био је *Aureobasidium pullulans* који нема значај у винификацији. У каснијим

стадијумима зрелости јављају се у одређеном, мањем, проценту и *Candida* spp., а у последњем степену зрелости и *Hanseniaspora uvarum*. Квасац који је најодговорнији за винификацију *Saccharomyces cerevisiae* детектован је само у другој години истраживања и то на грожђу у другом и трећем степену зрелости са уделима од 3% и 33%.

Аутори су утврдили да присуство бактерија млечне киселине у току зрења грожђа није показало континуитет, односно утврђено је њихово присуство на грожђу друге и четврте бербе у другој години, али у веома ниским концентрацијама. Изоловане бактерије су припадале врстама *Pediococcus pentosaceus* (нормално се јавља у току прераде грожђа, али није једина одговорна за млечно врење јабучне киселине) и *Oenococcus oeni* (одговорна за млечно врење јабучне киселине).

Табела 14. Идентификоване врсте квасаца и промене у уделу појединих врста током зрења сората Мерло, Каберне совињон и Каберне франк, у различитим виноградима

Степен развоја бобице	Врста квасаца и удео
Почетак развоја бобице	<i>Aureobasidium pullulans</i> 62%
	<i>Cryptococcus</i> sp. 14% <i>Rhodotorula</i> sp. 12% <i>Rhodospiridium</i> 10% <i>Candida</i> sp., <i>Sporobolomyces</i> sp., <i>Hanseniaspora</i> sp., <i>Yarrowia lipolytica</i> 2%
Шарак	<i>Candida</i> sp. 24% <i>Sporobolomyces</i> sp. 18% <i>Cryptococcus</i> sp. 16% <i>Rhodotorula</i> sp. 16% <i>Aureobasidium pullulans</i> 14% <i>Rhodospiridium</i> 10% <i>Metschnikowia</i> sp., <i>Bulleromyces albus</i> , <i>Lipomyces spencermartinsaie</i> , <i>Kluveromyces lactis</i> , <i>Pichia</i> sp. 2%
	<i>Cryptococcus</i> sp. 34% <i>Candida</i> sp. 30% <i>Pichia</i> sp. 16% <i>Rhodotorula</i> sp. 10% <i>Hanseniaspora</i> sp. 8% <i>Debaryomyces hansenii</i> , <i>Sporobolomyces</i> sp., <i>Saccharomyces</i> sp., <i>Lipomyces spencermartinsaie</i> , <i>Kluveromyces lactis</i> , <i>Issatchenkia</i> sp. 2%

(Извор: Renouf et al., 2005)

### 3. 7. 2. Динамика алкохолне ферментације

Утицај степена зрелости сировине на динамику микрофлоре у току алкохолног врења испитиван је готово искључиво у енологији. Нажалост ова истраживања нису спроведена код спонтаних врења, већ само у случајевима када су шира или кљук инокулисани чистим културама селекционисаних квасаца.

*Hierro et al. (2006)* су испитивали утицај зрелости грожђа (незрело, зрело, презрело) сорте Темпраниљо (Tempranillo) на екологију не-*Saccharomyces* квасаца у току алкохолног врења шире инокулисане чистом културом квасаца *Saccharomyces cerevisiae*. Идентификовано је 11 врста не-*Saccharomyces* квасаца из 5 родова, при чему су доминантне врсте (чине око 90% изолата) *Candida stellata*, *Hanseniaspora uvarum* и *Hanseniaspora osmophyla*. Мање су заступљене врсте родова *Candida*, *Issatchenkia*, *Zygoascus* и *Zygosaccharomyces*. Апикулатни квасци *Hanseniaspora uvarum* и *Candida stellata* су доминантне врсте на почетку процеса врења, без обзира на степен зрелости грожђа. Наведене врсте и родове не-*Saccharomyces* квасаца већ после неколико дана врења смењује *Saccharomyces cerevisiae*. Период развоја не-*Saccharomyces* квасаца у ширама у врењу трајао је од 3 дана (при врењу шира од незрелог грожђа) до 7 дана (при врењу шира од презрелог грожђа). Доминација ферментативних квасаца (*Saccharomyces cerevisiae*) у средњој и завршној фази врења је толика да је готово немогуће изоловати неку врсту која припада не-*Saccharomyces* квасцима. Не-*Saccharomyces* квасци могу да допринесу ароми и хемијском саставу вина секундарним метаболитима које стварају. Поједини не-*Saccharomyces* квасци чак стварају екстрацелуларне ензиме који су од значаја за добијање вина карактеристичних особина за регион у којем су произведена.

*Martinez et al. (1989)* су проучавали микрофлору у току ферментације шира од грожђа сорте Педро Ксименез (Pedro Ximenez) које је убрано у три стадијума зрелости (незрело, полузрело и зрело). Шире су инокулисане чистим културама квасаца рода *Saccharomyces* (*S. cerevisiae* A, *S. cerevisiae* B, *S. chevalieri*, *S. capensis*). Инокулисани сојеви *S. cerevisiae* преовлађују током врења, али постоји и значајан раст аутохтоних сојева *S. cerevisiae*, као и нешто мање изражен раст квасаца који не припадају врсти *S. cerevisiae*, али не и раст бактерија и гљива.



Инокулација шира сојевима *S. cerevisiae* доприноси бољој контроли алкохолног врења и дозвољава само делимичан раст аутохтоних квасаца. Дакле, број квасаца из инокулума је значајно већи него број аутохтоних квасаца у току врења. Аутохтони квасци расту уочљиво током првих неколико дана и тиме вероватно у одређеној мери доприносе сензорним карактеристикама вина. *Candida stellata* је изолована код ферментације свих шира, без обзира на зрелост грозђа од којег потичу. Њихов број опада када садржај етанола пређе 6-8% v/v. Ово је квасац који се често јавља у грозђу које је заражено сивом плесни (*Botrytis cinerea*). *Kloeckera apiculata* није детектована у ширама од незрелог грозђа, али је изолована у значајној мери из шира у врењу добијеним од полузрелог и зрелог грозђа, посебно у раним стадијумима врења, при чему њихова концентрација значајно опада када садржај етанола у току врења пређе 10% v/v. Овај квасац се размножава у зром грозђу. Остали испитивани квасци (*Rhodotorula rubra*, *Zygosaccharomyces bailli*, *Candida guilliermondii*) се ређе јављају и то најчешће при врењу шира од зрелог грозђа, уз изузетак *Pichia membranaefaciens* који је детектован у току врења шира од полузрелог грозђа.

Међутим, *Renouf et al. (2005)* сматрају да, без обзира на то што се чисте културе квасаца и бактерија млечне киселине додају ради контроле процеса ферментације, њихово коришћење нема значајнији ефекат на развој аутохтоне микрофлоре.

У погледу трајања алкохолног врења у зависности од степена зрелости сировине постоје опречни резултати. *Callao et al. (1991A)* су утврдили да је алкохолна ферментација бржа и комплетнија (остаје мање редукујућих шећера) у ширама од зрелијег грозђа. *Pineau et al. (2011)* су, међутим, утврдили да са порастом садржаја шећера у шири алкохолно врење може да траје и двоструко дуже. *Moreno et al. (1988)* су нашли да алкохолно врење (на 20 °C) шира добијених од грозђа сорте Педро Ксименез (*Pedro Ximenez*), убраног у различитим степенима зрелости (у току 33 дана - 4 бербе на 11 дана, при чему је у прве две бербе грозђе незрело, трећа берба је она која се уобичајено спроводи на датом подручју, а грозђе из четврте бербе је било презрело), траје 10 дана код прве бербе и по 13 дана код остале три бербе.

### 3. 7. 3. Принос алкохола

Већ је било речи о томе да је у класичној технологији алкохолних пића добијање највећих могућих приноса један од основних постулата производње, што, између осталог, захтева и коришћење сировине са максималним садржајем ферментабилних шећера. Истраживања у којима су коришћене сировине које нису биле у пуној зрелости спроведена су најчешће са циљем добијања пића са израженијим и префињенијим сензорним карактеристикама.

*Quady и Gupton (1973)* су утврдили да садржаји алкохола у винима сората Султанина бела (Томпсон сидлес/Thompson Seedless) и Коломбар (Colombard), намењеним за производњу винског дестилата, расту са степеном зрелости грожђа. Између момента бербе и садржаја алкохола у вину постоји веома значајна позитивна корелациона зависност ( $r = 0,438$ ).

*Krapfenbauer et al. (2007)* су, испитујући утицај степена зрелости плодова кајсије, дуње и крушке (који су класификована као зрели, потпуно зрели и презрели) на принос алкохола, утврдили да принос алкохола расте са степеном зрелости воћа које се прерађује у ракију. Код кајсије, утврђена је значајна вредност коефицијента корелације између степена зрелости и приноса алкохола, која је у зависности од године износила  $r = 0,475$  ( $p=0,05$ ) и  $r = 0,654$  ( $p=0,01$ ).

*Moreno et al. (1988)* су нашли да се вина сорте Педро Ксименез (Pedro Ximenez) врло значајно разликују по садржају етанола уколико се на вреће стави шира добијена од грожђа убраног у различитим степенима зрелости у току 33 дана (4 бербе на 11 дана: у прве две бербе грожђе је било незрело, трећа берба је она која се уобичајено спроводи на датом подручју, а грожђе из четврте бербе било је презрело). Садржаји шећера износили су 191, 241, 300 и 342 g/l. У винима произведеним ферментацијом шире на 20 °C, садржај етанола је растао у винима до треће бербе, да би у вину произведеном од презрелог грожђа био нешто нижи него у вину од предходне бербе. *Garde-Cerdan et al. (2011)* су потврдили да вина добијена од касније убраног грожђа (две бербе на 7 дана) обично садрже нешто већи садржај етанола, али су утврђени и обрнути случајеви.

*Martinez et al. (1989)* су инокулисали шире сорте Педро Ксименез (Pedro Ximenez), од грожђа које је убрано у три стадијума зрелости (незрело, полузрело и

зрело), чистим културама квасаца рода *Saccharomyces* (*S. cerevisiae* A, *S. cerevisiae* B). Садржај шећера је растао у ширама у три стадијима зрења, а тиме и садржај етанола у произведеним винима. Међутим, коефицијент искоришћења шећера се разликовао у зависности од степена зрелости грозђа и износио је при винификацији шира засејаних *S. cerevisiae* A 0,58, 0,51 и 0,52, а при винификацији шира инокулисаних *S. cerevisiae* B 0,54, 0,57 и 0,51.

Поред тога што су утврдили да се прерадом зрелијег грозђа добијају вина са већим садржајем етанола, *Callao et al. (1991A)* су нашли да је у винима од зрелијег грозђа био и нешто већи садржај глицерола, а *Pineau et al. (2011)* да се са зрелошћу грозђа мењају и сензорне карактеристике произведених вина.

#### 3. 7. 4. Метанол

*Пауновић (1998)* наглашава да потенцијални садржај метанола у воћним ракијама зависи делом од садржаја пектина у основној сировини и степена његове естерификације, као и од односа садржаја шећера и пектина у сировини. У току зрења воћа мења се и овај однос. Такође, активност пектинметилестеразе, која хидролизује метоксилне групе пектина и доводи до ослобађања метанола, зависи, између осталог и од степена зрелости воћа и грозђа, и најчешће расте у току зрења.

*Adam (1995)* сматра да је слободни метанол састојак плодова крушке Вилијамовке. Са порастом степена зрелости крушака које се прерађују, садржај метанола у непреврелом кљуку (каши) расте. Непреврели кљук од незрелих плодова садржао је 62 mg/l метанола, од зрелих плодова 326 mg/l метанола, а од презрелих плодова око 370 mg/l метанола. У преврелом кљуку крушке Вилијамовке садржај метанола био је знатно већи – у кљуку од незрелих плодова износио је 575 mg/l (10270 mg/l а.а.) метанола, а у кљуку од зрелих плодова 753 mg/l (13450 mg/l а.а.) метанола. Аутор наглашава да је већ после 3 дана врења у кљуку достигнуто 80% садржаја метанола од садржаја који је утврђен на крају врења кљука. Иако се при преради незрелих плодова крушке Вилијамовке ствара

мање метанола, аутор не препоручује њихову употребу за прераду у ракију пошто је само у потпуно зрелим плодовима развијена карактеристична сортна арома.

*Krapfenbauer et al. (2007)* су утврдили супротно испитујући утицај степена зрелости плодова кајсије, дуње и крушке (који су класификована као зрели, потпуно зрели и презрели) на квалитет дестилата, односно најнижи садржај метанола имали су дестилати произведени од презрелог воћа. Код кајсије, утврђена је значајна вредност коефицијент корелације између степена зрелости и садржаја метанола у дестилату, која је у зависности од године износила  $r = -0,460$  ( $p=0,05$ ) и  $r = -0,728$  ( $p=0,01$ ). Слично су при преради грозђа сорте Шардоне у различитим степеним зрелости (3 бербе у току 11 дана, на 3 и 8 дана) утврдили *Callao et al. (1991A)*. Од шира зрелијег грозђа добијена су вина са мањим садржајем метанола, при чему је садржај метанола у вину добијеном од најзрелијег грозђа био готово дупло мањи од садржаја у винима од грозђа из прве две бербе.

### **3. 7. 5. Ароматичне материје пореклом из сировине**

Овде ћемо размотрити утицај степена зрелости сировине на садржај оних ароматичних компонената алкохолних пића, које првенствено потичу из сировине.

*Canuti et al. (2009)* су нашли да се вина произведена од грозђа различитог степена зрелости сорте Каберне совињон (6 берби у току 70 дана) међусобно разликују по садржају 10 испарљивих компонената које су заједничке и за вина и за грозђе. У винима садржај 2-октанона расте до 4. бербе, а затим, у винима од зрелијег грозђа, није ни детектован. Са зрењем грозђа повећавао се и садржај  $\beta$ -цитронелола, 2-фенилетанола и  $\beta$ -јонона у произведеним винима, док је садржај 1-октанолола опадао. Промена садржаја осталих састојака у вину у зависности од степена зрелости грозђа од кога су произведена није био овако правилан, али је утврђено да је максимални садржај 1-хексанолола имало вино од грозђа из 4. бербе, *E*-3-хексенолола вино из 3. и 6. бербе, *Z*-2-хексенолола вино из 6. бербе, 1-нонанолола вино из 2. и 6. бербе и  $\beta$ -дамасценонa вино из 3. бербе.

Аутори наглашавају да у току производње вина долази до промене концентрација свих 10 компонената у вину у односу на грожђе од којег је вино произведено: 2-октанон (расте 1,6 пута), 1-хексанол (опада 3,5 пута), (*E*)-3-хексен-1-ол (расте 27 пута), (*Z*)-2-хексен-1-ол (опада 3 пута), 1-октанол (расте 52 пута), 1-нонанол (расте 600 пута),  $\beta$ -цитронелол (расте 67 пута),  $\beta$ -дамасценон (расте 280 пута), 2-фенилетанол (опада 1,6 пута) и  $\beta$ -јонон (расте 9 пута).

*Prilinger u Madner (1969)*, испитивањем утицај степена зрелости грожђа (3 бербе у току 30-ак дана) 4 сорте на квалитет вина, нису утврдили правилност промене садржаја хексанола у вину са променом степена зрелости грожђа. Из добијених резултата се уочава да је садржај хексанола ако не највећи, а оно барем веома висок у винима произведеним од најзрелијег грожђа. Према *Rankine-у и Pocsok-у (1969)*, у винима произведеним од грожђа убраног у различитим стадијумима зрелости и у различитим годинама, садржај хексанола је опадао са зрелошћу грожђа у 6 случајева, растао у 1 случају, у 1 случају прво растао па опадао, у 1 случају прво опадао па растао, а у једном случају се није мењао.

*Adam (1995)* је утврдио да садржај укупних терпена у преврелом кљуку крушке Вилијамовке благо опада са порастом степена зрелости крушака које се прерађују. Насупрот томе, у винима сорте Црни бургундац садржај укупних терпенских алкохола расте са степеном зрелости грожђа. Садржај линалола опада у винима од зрелијег грожђа, док садржаји гераниола, нерола и цитронелола расту (*Fang u Qian, 2006*). *Callao et al. (1991C)* су утврдили да, при преради грожђа сорте Шардоне убраног у различитим степеним зрелости (3 бербе у току 11 дана, на 3 и 8 дана), степен зрелости не утиче на појаву статистички значајних разлика у садржајима линалола,  $\alpha$ -терпинеола, нерола и гераниола, а утиче на појаву статистички значајних разлика у садржају цитронелола (највише га је у винима из 3. бербе). Напоменимо, да су највећи садржаји линалола и  $\alpha$ -терпинеола нађени у винима од грожђа из 1. бербе, а нерола и гераниола у винима од грожђа из 3. бербе. Испитивањем вина од немускатних сората грожђа различите зрелости (3 бербе) уочено је да садржај линалола у вину не зависи само степена зрелости већ и од сорте. Код сорте Бели бургундац садржај линалола је опадао у винима произведеним од зрелијег грожђа, док су код Рајнског ризинга, највећи садржај линалола имала вина произведена од грожђа из друге бербе, па затим од грожђа из

треће и прве бербе (*Prilinger u Madner, 1969*). Вина произведена од грожђа сорте Траминац различите зрелости (3 бербе: 22, 23 и 24 °В) се разликују по садржају појединих терпена. Зрелост грожђа није условила појаву значајнијих разлика у садржајима *E*-фуран линалолоксида, *Z*-фуран линалолоксида, линалола,  $\alpha$ -терпинеола и гераниола у винима. Вина произведена од зрелијег грожђа садржала су више цитронелола, 1-диендиола и *E*-геранијумске киселине (*Marais, 1987*).

Садржај укупних као и појединих C13 норизопреноида ( $\beta$ -дамасценона и др.) у винима најчешће благо расте са порастом степена зрелости грожђа од којег су произведена (*Marais et al., 1992; Fang u Qian, 2006*). *Kotseridis et al. (1999)* су утврдили да се садржај  $\beta$ -јонона (типичног мириса на љубичицу, који настаје из  $\beta$ -каротена) мења са зрелошћу, како у самом грожђу, тако и у винима произведеним од грожђа различите зрелости.

### **3. 7. 6. Ароматичне материје које настају у току прераде**

У овом поглављу размотрићемо утицај степена зрелости сировине на промене садржаја ароматичних материја које настају углавном у току примарне прераде, алкохолног врења, чувања превреле сировине до дестилације и у току дестилације.

*Adam (1995)* је утврдио да садржај укупних испарљивих компонената у преврелом кљуку крушке Вилијамовке расте са порастом степена зрелости крушака које се прерађују. Преврели кљук од незрелих плодова садржао је 991 mg/l укупних испарљивих компонената, односно 416 mg/l укупних испарљивих компонената без метанола, а од зрелих плодова 1323 mg/l укупних испарљивих компонената, односно 570 mg/l укупних испарљивих компонената без метанола.

### 3. 7. 6. 1. Виши алкохоли

*Quady u Guymon (1973)* су утврдили да између садржаја виших алкохола у винским дестилатим сората Султанина бела (Томпсон сидлес) и Коломбар и степена зрелости грозђа не постоји значајан корелациони однос ( $r = 0,123$ ).

Према *Adam-у (1995)*, садржај укупних виших алкохола у преврелом кљуку крушке Вилијамовке благо опада са порастом степена зрелости крушака које се прерађују. Преврели кљук од незрелих плодова садржао је 283 mg/l, а од зрелих плодова 270 mg/l укупних виших алкохола.

*Јовић (1991)* наводи да су *Cabrera et al. (1988)*, који су испитивали утицај степена зрелости грозђа на настајање важнијих састојака вина, утврдили да се највећа количина виших алкохола ствара при врењу шире са 19,3% шећера, у односу на шире са 23,6 и 25,3% шећера, и по апсолутним вредностима и у односу на створени етанол.

Најбројнија истраживања утицаја степена зрелости сировине на садржај појединих виших алкохола у алкохолним пићима спроведена су у енологији. У погледу садржаја појединих виших алкохола у винима произведеним од грозђа различите зрелости добијени су контроверзни резултати.

Према *Prilinger-у u Madner-у (1969)* и *Martinez-Gil et al. (2012)* смерови промене садржаја 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, изоамилалкохола (2/3-метил-1-бутанола) и 2-фенилетанола у вину не зависе само од степена зрелости, већ и од сорте, а такође, како су то утврдили *Rankine u Pocock (1969)*, и од године.

*Houtman et al. (1980B)* су утврдили да, ако се на алкохолно врење ставља шира сорте Шенен блан (*Chenin blanc*), добијена од грозђа различитих степена зрелости (18, 20, 22 и 24 °В), вина добијена од зрелијег грозђа садрже мање изобутанола, изоамил алкохола и 2-фенилетанола. При томе вина произведена од грозђа убраног у задња два степена зрелости имају сличан садржај ових виших алкохола. *Moreno et al. (1988)* су утврдили да се вина сорте Педро Ксименез (*Pedro Ximenez*) статистички значајно разликују по садржају 1-хексанола (опада у винима произведеним од зрелијег грозђа), али не и по садржају укупних и појединих виших алкохола (изобутанола, 1-бутанола, изоамилалкохола, 1-пентанола, 1-октанола, 2-фенилетанола) уколико се на врење стави шира добијена

од грозђа убраног у различитим степенима зрелости (4 бербе на 11 дана у току 33 дана, при чему су прве две бербе биле од незрелог грозђа, трећа берба је она која се уобичајено спроводи на датом подручју, а грозђе из четврте бербе је било презрело; садржаји шећера износили су 191, 241, 300 и 342 g/l).

У погледу мање заступљених виших алкохола у вину, *Callao et al. (1991B)* су нашли да је зрелост грозђа сорте Шардоне (3 бербе у току 11 дана, на 3 и 8 дана) утицала на појаву статистички значајних разлика у садржају 1-бутанола (највећи садржај у вину из 3. бербе), 1-пентанола (највећи садржај у вину из 3. бербе), 1-хептанола (највећи садржај у вину из 3. бербе). Мада није било статистички значајних разлика, највећи садржаји *E-3-хексен-1-ола* је утврђен у вину из 1. бербе, 1-октанола из 2. бербе и 2-фенилетанола у вину из 3. бербе.

### 3. 7. 6. 2. Испарљиве киселине

Садржај укупних испарљивих киселина у преврелом кљуку крушке Вилијамовке расте са порастом степена зрелости крушака које се прерађују. Преврели кљук од незрелих плодова садржао је 0,2 g/l, а од зрелих плодова 0,4 mg/l испарљивих киселина (*Adam, 1995*).

*Quady и Guyton (1973)* су утврдили да између садржаја укупних киселина у винима намењеним за дестилацију сората Султанина бела (Томпсон сидлес) и Коломбар и степена зрелости грозђа не постоји значајан корелациони однос ( $r = -0,035$ ). Између момента бербе и садржаја испарљивих киселина у вину постоји веома значајна позитивна корелациона зависност ( $r = 0,444$ ), мада за испитиване сорте није утврђен потпуно исти начин промене у зависности од степена зрелости. Са већом зрелошћу грозђа добијена вина су имала и већу вредност рН ( $r = 0,459$ ). Вина произведена од грозђа обе сорте убраног у најнижем степену зрелости имала су  $rH < 3,0$ , што је веома повољно с обзиром да се вина са нижом рН вредношћу боље чувају до дестилације.

За разлику од вина, исти аутори су утврдили да између садржаја укупних киселина у винским дестилатим сората Султанина бела (Томпсон сидлес) и



Коломбар и степена зрелости грозђа не постоји значајан корелациони однос ( $r = 0,112$ ). Слично је утврђено и за вредност рН ( $r = 0,083$ ).

*Callao et al. (1991A)* су утврдили да су при преради грозђа сорте Шардоне, убраних у различитим степенима зрелости (3 бербе у току 11 дана, на 3 и 8 дана), од шира зрелијег грозђа добијена вина са мањим садржајем испарљивих киселина. Насупрот томе, *Garde-Cerdan et al. (2011)* су утврдили да се од грозђа различитих сората винове лозе, браних у два степена зрелости (први степен – једна седмица пре пуне зрелости, и други степен – пуна зрелост), добијају вина са веома сличним садржајима испарљивих киселина.

Промена садржаја појединих испарљивих киселина у вину са зрелошћу грозђа које је коришћено за његову производњу разликује се од сорте до сорте (*Martinez-Gil et al., 2012*). Највећу правилност у промени садржаја у вину показала је октанска киселина (опада код три сорте, а благо расте код једне сорте). Промена садржаја деканске киселине у винима у зависности од степена зрелости грозђа разликовала се од сорте до сорте.

*Callao et al. (1991C)* нису, међутим, утврдили статистички значајне разлике у садржају изобутерне, бутерне, изовалеријанске, капронске и каприлне киселине у винима произведеним од грозђа различите зрелости.

Према *Houtman et al. (1980B)*, ако се на алкохолно врење ставља шира сорте Шенен блан (*Chenin Blanc*) добијена од грозђа различитих степена зрелости (18, 20, 22 и 24 °В), вина добијена од зрелијег грозђа садрже више сирћетне киселине, пропанске киселине, бутанске киселине и додеканске киселине. Садржаји хексанске, октанске и деканске киселине зависе не само од степена зрелости грозђа, већ и од других операција везаних за третирање шире пре алкохолног врења, па се не могу извући поуздани закључци о њиховом садржају у винима условљених зрелошћу грозђа. Чињеница је да се при истом начину третирања шире садржаји ове три киселине у вину подједнако мењају у зависности од зрелости грозђа од којег је произведена шира.

### 3. 7. 6. 3. Естри

Између садржаја естара у винским дестилатим сората Султанина бела (Томпсон сидлес) и Коломбар и степена зрелости грожђа не постоји значајан корелациони однос ( $r = 0,154$ ) - *Quady u Guymon (1973)*.

Према *Adam-у (1995)*, садржај укупних естара (без карактеристичних естара декадиенске киселине) у преврелом кљуку крушке Вилијамовке расте са порастом степена зрелости крушака које се прерађују. Преврели кљук од незрелих плодова садржао је 83 mg/l, а од зрелих плодова око 143 mg/l укупних естара.

Смер промена садржаја естара у вину не зависи само од степена зрелости, већ и од сорте. Највећу правилност у промени садржаја у вину са зрелошћу грожђа показали су 2-фенилацетат (расте код три сорте, а не мења се код једне сорте) и диетилсукцинат (опада код три сорте, а расте код једне сорте). Садржај осталих испитиваних естара (изоамилацетат, етилхексаноат, етилоктаноат, етилдеcanoат и етилдодеcanoат) у вину може, у зависности од степена зрелости грожђа, да расте, опада или да се не мења, што се разликује од сорте до сорте (*Martinez-Gil et al., 2012*). Готово дијаметрално различите резултате добили су *Prilinger u Madner (1969)* испитивањем утицај степена зрелости грожђа 4 сорте на садржај естара у винима. Садржај 2-фенилацетата био је највећи у винима произведеним од грожђа из друге бербе, изузев код једне сорте, док је садржај диетилсукцината у вину растао са зрелошћу грожђа у већини случајева. Аутори су нашли да садржаји етилхексаноата и хексилацетата у вину опадају са зрелошћу грожђа код свих сората, а да промене садржаја етилоктаноата и етиллактата у вину, у зависности од зрелости грожђа, нису показивале правилност, већ су се разликовале од сорте до сорте.

*Pourpault u Courtin (2010)* су утврдили да се вина сорте Совињон, произведена од грожђа са три локалитета, при чему су на сваком локалитету у току 10 дана обављене по три бербе (на 4 и 6 дана), разликују по садржају појединих естара. Садржај изоамилацетата растао је са степеном зрелости на свим локалитетима. Слично је било и са етилхексаноатом. Није уочена правилност промене садржаја етилоктаноата, етилдеcanoата и фенилетилацетата ни у зависности од степена зрелости грожђа, ни у зависности од локалитета.

Уколико се разматра само утицај зрелости грожђа на садржај одређених естара у винима, опет се, од аутора до аутора, запажају велике разлике у добијеним резултатима.

Уз чињеницу да се садржај естара у винима статистички значајно разликује у зависности од зрелости грожђа (уз веома сличне вредности садржаја укупних киселина и вредности рН), вина произведена од зрелијег грожђа одликовала су се већим садржајима етил естара виших масних киселина (етилхексаноата, етилоктаноата и етилдеканоата), а мањим садржајима ацетатних естара (изоамилацетата и фенилетилацетата) - *Houtman et al. (1980)*. Слично су утврдили и *Houtman et al. (1980B)*, уз констатацију да вина произведена од грожђа убраног у задња два степена зрелости (од 4 испитивана степена зрелости) имају сличан садржај ових естара.

Према *Moreno et al. (1988)*, степен зрелости грожђа (4 бербе) утицао је на то да се вина добијена алкохолном ферментацијом на 20 °C статистички врло значајно разликују (вероватноћа изнад 99%) по садржају хексилацетата, а статистички значајно (вероватноћа 95%) по садржају изоамилацетата, фенилетилацетата, етилоктаноата и укупних ацетата виших алкохола. Нису утврђене статистички значајне разлике у садржајима пропилацетата, изобутилацетата, етилацетата, етилхексаноата, етилоктаноата, укупних етилестара виших масних киселина, етиллактата, хексиллактата, укупних лактата, диетилсукцината и укупних естара без етилацетата. Садржај хексилацетата био је највећи у вину од грожђа из прве бербе, а затим је опадао и био врло сличан у винима из остале три бербе. Садржаји изобутилацетата, изоамилацетата, фенилетилацетата, етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеканоата и диетилсукцината расли су у винима са порастом зрелости грожђа од кога су добијена и то до треће бербе, да би у вину произведеном од презрелог грожђа дошло до наглог пада садржаја ових естара. Промене садржаја осталих испитиваних естара у винима у зависности од степена зрелости грожђа нису показивале овакву правилност.

*Callao et al. (1991A)* су нашли да су при преради грожђа сорте Шардоне различитих степена зрелости (3 бербе у току 11 дана, на 3 и 8 дана) утврђене статистички значајне разлике једино у садржајима Z-3-хексенилацетата (највећи

садржај је у вину из прве бербе) и 2-фенилетилацетата (највећи садржај је у вину из последње бербе). Мада на садржај осталих естара у вину није значајније утицала зрелост грозђа, сличну тенденцију промене (садржај прво опада па затим расте) имали су изоамилацетат, етилхексаноат, Z-3-хексенилацетат, етилхептаноат, етилоктаноат, етилдеcanoат и 2-фенилетилацетат. Садржај етиллактата прво расте па опада, док је садржај хексилацетата веома уједначен у винима од грозђа различите зрелости.

*Fang и Qian (2006)* су утврдили да садржај укупних естара масних киселина кратког ланца (етил-2-метилпропаноат, етилбутаноат, 3-метилбутилацетат, 2-метилбутилацетат, етил-3-метилбутаноат, етилхексаноат, етилоктаноат и етилдеcanoат) у винима сорте Црни бургундац опада са степеном зрелости грозђа. Међутим, за већину ових естара, појединачно, није утврђена очигледна корелација са степеном зрелости. Аутори су утврдили и да се од зрелијег грозђа добијају вина која садрже мање укупних, а најчешће и појединачних, ароматичних естара (етилантранилата, етилцинамата, етилдихидроксицинамата, етилфенилацетата, фенилетилацетата, етил-3-фенилпропионата и метилванилата). Опадајући тренд обе групе естара објашњава зашто вина произведена од грозђа у познијем стадијуму зрелости имају мање изражену воћну арому.

#### **3. 7. 6. 4. Карбонилна једињења (алдехиди и ацетали)**

Малобројна су истраживања која се баве утицајем степена зрелости воћа и грозђа на садржај алдехида и ацетала у алкохолним пићима.

*Quady и Guymon (1973)* су утврдили да између садржаја алдехида у винским дестилатим сората Султанина бела (Томпсон сидлес) и Коломбар и степена зрелости грозђа не постоји значајан корелациони однос ( $r = 0,073$ ).

Садржај укупних карбонилних једињења и ацетала у преврелом кљуку крушке Вилијамовке расте са порастом степена зрелости крушака које се прерађују (*Adam, 1995*).

### 3. 7. 6. 5. Фурфурал

Мада нема радова који се баве утицајем степена зрелости сировине на садржај фурфурала у ракијама од воћа и грожђа, чињеница је да у току зрења воћа и грожђа долази до повећања садржаја растворљивог пектина на рачун смањења протопектина, као и до ослобађања шећера (најчешће пентоза) из различитих полисахарида. При овим процесима, повезаним са омекшавањем плода при зрењу, ослобађају се и супстанце које су прекурсори фурфурала.

### 3. 7. 6. 6. Бензалдехид и HCN

Прегледом литературе је установљено да нема истраживања која се баве утицајем степена зрелости плодова воћа на садржај бензалдехида и HCN у ракијама. Ово је од нарочитог значаја за ракије од коштичавог воћа код којих наведене компоненте имају велики утицај на сензорне карактеристике и здравствену вредност.

### 3. 7. 6. 7. Сензорне карактеристике

Постоје извесне, искуствено добијене препоруке, у погледу избора степена зрелости грожђа за производњу пића типа коњака. Према *Quady и Guymon-у (1973)*, за производњу винског дестилата у Совјетском Савезу сматра се да је најпогодније грожђе у пуној зрелости. Насупрот томе, у Коњаку, од грожђа у пуној зрелости се добија нижи квалитет дестилата, односно не могу се добити висококвалитетни дестилати од вина која садрже више од 10,5% v/v алкохола. Опште је мишљење да се од киселије шире добијају квалитетнија вина: теже се кваре, боље се развија арома, мања је аутолиза ћелија квасаца, имају мање ацеталдехида, мање испарљивих киселина и више ароме. Интересантно је да вина произведена у хладнијим подручјима имају деликатнију и финију арому од вина

произведених од исте сорте у топлијим регионима, при чему се у топлијим регионима најбоља вина добијају од мање зрелог грожђа.

Утицај степена зрелости воћа и грожђа, који се користе као сировина за производњу јаких алкохолних пића, на сензорне карактеристике дестилата изучаван је врло ретко.

Јединствена истраживања из ове области спровели су *Quady и Guymon (1973)* који су утврдили да између момента бербе (три степена зрелости – рани, средњи и позни) сората Султанина бела (Томпсон сидлес) и Коломбар и појединих сензорних карактеристика вина намењених за дестилацију постоји значајан позитиван корелациони однос: за оксидисаност ( $r = 0,619$ ), за тон на презрелост ( $r = 0,733$ ), и бактеријски тон ( $r = 0,791$ ). Значајније негативне корелационе зависности утврђене су између степена зрелости грожђа и воћног ( $r = - 0,601$ ), односно зеленог ( $r = - 0,350$ ) карактера вина. Аутори су утврдили и да вина сорте Султанина бела имају јаче изражен тон на зелено ако су добијена од грожђа из ране бербе, док је код сорте Коломбар овај тон био најизраженији у вину добијеном од грожђа из средњег стадијума зрелости. Тонове ароме вина на квасац и на сумпорводоник нису били у значајнијој корелационој вези са степеном зрелости грожђа.

*Quady и Guymon (1973)* су надаље утврдили да се укупни квалитет винских дестилата налази у негативној корелационој вези са степеном зрелости грожђа ( $r = - 0,382$ ). Укупни квалитет винског дестилата је у значајној негативној корелационој вези са укупним киселинама у шири ( $r = - 0,429$ ), садржајима алдехида ( $r = - 0,495$ ) и естара ( $r = - 0,355$ ) у дестилату, и аромом вина која је означена као оксидованост ( $r = - 0,339$ ) и презрелост ( $r = - 0,459$ ). Истовремено укупни квалитет винског дестилата је једино у позитивној корелационој зависности са воћним карактером вина ( $r = 0,358$ ). На основу вредности корелационих коефицијената, крајњи закључак овог интересантног истраживања је да се бољи вински дестилати добијају од вина са воћним тоном, без оксидованог тона и ароме на презрело. Бољи вински дестилати имају нижи садржај естара и алдехида, а, што је, према овим ауторима, тешко објашњиво, већи садржај укупних киселина.

У винарству постоје веома интересантна истраживања еволуције ароме вина са степеном зрелости грожђа које је коришћено за његову производњу.

Квалитет вина сората Шенен блан (Chenin Blanc) и Коломбар (Colombard) расте са зрелошћу (односно са порастом односа °Балинга/укупне киселине) до одређеног момента, а затим, без обзира на пораст вредности овог односа почиње да опада. Аутор наглашава да квалитет вина може да опадне за 10% ако се оно произведе од само 7 дана касније убраног грожђа. То значи да се оптимална зрелост релативно брзо постиже и пролази (*Du Plessis, 1984*).

Зрелост грожђа сорте Рајнски ризлинг (4 бербе: 16,1, 18,8, 18,7 и 19,7 °В) је значајно утицала на терпенски карактер вина и сортну специфичност у погледу квалитета мириса, а веома значајно на сортну специфичност у погледу интензитета ароме. Зрелост грожђа није значајније утицала на укупни квалитет вина. Најбоље су оцењена вина из друге бербе, а најлошије вина из треће бербе (*Marais u van Wyk, 1986*). Исти аутори су утврдили да су сензорно најбоље оцењена вина произведена од сорте Букеттраубе (Bukettraube) из друге бербе, при чему је берба обављена у три наврата (18,1, 20,4 и 20,0 °В). *Marais (1987)* је утврдио да се вина произведена од сорте Траминац различите зрелости (2 бербе: 22 и 23 °В) разликују по сензорним карактеристикама. Вино од зрелијег грожђа одликовало се израженијим воћним, естарским карактером и укупним квалитетом, док зрелост грожђа није утицала на зачински, терпенски карактер вина.

*Miranda-Lopez et al. (1992)* су олфактометријском техником утврдили појаву разлика у сензорном опису вина сорте Црни бургундац, произведених од грожђа које је било у три степена зрелости (рана, средња и касна берба), при чему је размак између прве и задње бербе износио 18 дана (3 бербе на 5 и 13 дана) у првој години, и 26 дана (3 бербе на 14 и 12 дана) у другој години истраживања. За опис ароме вина су коришћени следећи атрибути: воћни, на суво воће, цветни, вегетативни, хербални, зачински, на земљу, слатки, на бомбоне и карамел, на дрво, на дим, на ванилу, хемијски (на прљаве чарапе, зној, сир, месни, на сумпор, на кисели купус, на изгорелу шибицу, сапунаст, на фузлова уља, оштар). Међутим, само су два атрибута којима се описује арома показивали правилност промене у зависности од степена зрелости грожђа од којег је справљено вино. Мирис на суво воће је био чешће коришћен код вина добијених од грожђа које је

зрелије, и то у обе године истраживања. Мирис на карамел се најчешће користио у описивању вина произведених од грозђа из средње бербе, и то у обе године истраживања.

Типичност вина сорте Совињон потиче, између осталог, и од степена зрелости грозђа при берби. Типична вина имају избалансирану арому „на зелено“ и арому зрелог воћа. Вина од недовољно зрелог грозђа одликују се аромом која се не уклапа у границе које се, у погледу сензорних карактеристика, сматрају типичним. *Pineau et al. (2011)* су применом истог технолошког поступка производње вина од грозђа различитих степена зрелости (3 бербе у 14 дана, у размаку од 8 и 6 дана), утврдили да моменат бербе значајно утиче на највећи број сензорних атрибута вина (изузев на вегетални, зелени карактер ароме и адстрингенцију). Са зрелошћу грозђа, сензорни профили произведених вина се развијају од свежих, киселијих и са израженом аромом на плодове цитруса, према слађим винима код којих доминирају интензивне нијансе на тропско воће и коштичаво воће. Зрењем грозђа се добијају вина која су мање свежа, али су слађа, пунија, мекша, постојаног укуса, као и боље избалансираних киселина и ароме.

*Hunter et al. (2010)* дају приказ стилова вина произведених од сорте Сира/99 Р (Syrah/99 R) у зависности од степена зрелости грозђа (табела 15).

Табела 15. Различити стилови вина произведени од сорте Сира/99Р

Однос °Балинга / укупне киселине	Сензорне карактеристике вина
<2,0	Биљни, адстрингентни, разблажени, јако кисели, слаба арома и боја
<3,0	Биљни и воћни, неизбалансирани, полу-концентровани
<4,0	Воћни и танински, избалансирани, концентрисани
<5,5	Воћни и танински, добро избалансирани, концентрисани, добре структуре, типичне боје и ароме
>5,5	Танински, оштри, неизбалансирани, цемасти, презрели, висок алкохол, слаб у погледу боје и сензорног квалитета

(Извор: *Hunter et al., 2010*)

*Gomez-Miguez et al. (2007)* су утврдили да се садржај појединих компонената ароме белих вина сорте Залема (*Zalema*), произведених од грозђа гајеног на песку и на глини, разликује у зависности од степена зрелости (2 степена зрелости – рана берба и уобичајена берба) грозђа. У табели 16 су приказане промене појединих ароматичних састојака у вину, у зависности од зрелости



грожђа, као и дескриптор мириса и група у коју она по свом мирису спадају. Аутори су анализом варијансе мирисних група у испитиваним винима утврдили да степен зрелости грожђа утиче на појаву разлика (са различитим нивоима значајности) у растварачком и цветном карактеру ароме, без обзира на земљиште на којем је грожђе гајено. Степен зрелости грожђа није значајно утицао на тзв. масни карактер ароме вина произведеног од грожђа пореклом са оба типа земљишта. Степен зрелости грожђа утицао је веома значајно на карактер вина који је означен као слadak, зелени и воћни и које је произведено од грожђа гајеног на глини, док утицај зрелости није био значајан на ове мирисне карактеристике вина произведеног од грожђа са песка.

Табела 16. Промена вредности активности мириса (OAV) испарљивих компонената идентификованих и квантификованих у винима сорте Залема у зависности од степена зрелости

Састојак	Земљиште		Дескриптор мириса	Мирисна група
	Песак	Глина		
<i>Естри</i>				
етилоктаноат	↑	↑	Слатки, цветни, воћни, банана, крушка	2, 3, 6
етилхексаноат	↑	↑	Воћни, јабука, банана, бренди	6
изоамилацетат	↓	↓	Банана, воћни, слатак	3, 6
етилбутират	↑	↑	Воћни	6
фенилетилацетат	↑	↓	Цветни	2
етиллактат	=	↓	Воћни, бутерни	5, 6
етилацетат	↑	=	Ананас, воћни, растварачки	1, 6
изобутилацетат	=	=	Слатки, воћни, јабука, банана	3, 6
етил-3-хидроксibuтират	↓	=	Воћни	6
диетилсукцинат	↑	=	Воћни, диња	6
<i>Киселине</i>				
октанска кис.	↑	↓	Масни, ужегао	5
хексанска кис.	↑	↓	Сир, масни	5
изовалеријанска кис.	↑	↑	Масни, ужегао	5
бутерна кис.	↑	↑	Сир	5
деканска кис.	↓	↑	Масни, ужегао	5
изобутерна кис.	↑	↓	Воћни, сир, слатак	5, 6, 3
<i>Алкохоли</i>				
изоамил алкохол	↑	↓	Растварачки	1
Z-3-хексенол	↑	↓	Зелено	4
2-фенилетанол	↑	↓	Ружа, мед	2, 3
изобутанол	↑	↓	Алкохол, лак	1
1-хексанол	↑	↓	Хербални, трава, дрвенасти, зелени	4
α-терпинеол	↑	↓	Јоргован, цветни, слатак	2, 3
метионол	↑	↓	Кувани купус	5
линалол	↑	↓	Цитрусни, цветни, слатки, грожђе	2, 3, 6
1-бутанол	=	=	Медицински	1
бензилалкохол	↑	↓	Хербални	4
гераниол	↓	↓	Ружа, цветни	2
<i>Лактони</i>				
γ-бутиролактон	↑	↓	Карамел, слатак, бутерни	3, 5
<i>Карбонилна једињења</i>				
ацетоин	=	=	Бутерни, кремасти, цветни	5, 2
фурфурал	↑	↑	Слатак	3

(↑ - садржај расте са зрењем грожђа; ↓ - садржај опада са зрењем; = - садржај се не мења са зрењем; 1 – растварачки, 2 – цветни, 3 – слатак, 4 – зелени, 5 – масни, 6 – воћни)

(Адаптирано из *Gomez-Miguez et al., 2007*)

## 4. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ

### 4. 1. Локалитети и начини гајења шљиве

Истраживања су обављена у току 2 године – 2008. и 2009. године. Плодови шљива су потицали са три локалитета у околини Чачка:

- локалитет Премећа – надморска висина око 440 м, експозиција југоисточна. Воћњак је засађен 1999. године. Испитиване су сорте Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј, калемљене на џенарици. Растојање садње износило је 5 x 4 метра. Узгојни облик је комбинована пирамида. Примењиван је умерени интензитет резидбе. Земљиште у воћњаку је одржавано по систему ледина-малч. У воћњаку су примењиване уобичајене мере заштите и ђубрења. Овај воћњак се гаји на начин који је полуинтензиван и може се сматрати карактеристичним воћњаком у Србији из којег се плодови користе за производњу ракије.
- локалитет Прељина – надморска висина око 400 м, експозиција североисточна. Воћњак је засађен 1981. године. Испитивана је сорта Чачанска родна (у даљем тексту је означена као Чачанска родна 1), калемљена на џенарици. Растојање садње износило је 4 x 2 метра. Узгојни облик је вретенасти жбун. Примењена је интензивна резидба. Земљиште у међуредном простору је одржавано по систему ледина-малч, а у реду је примењивано третирање хербицидима. У воћњаку су примењиване уобичајене мере заштите и ђубрења. Овај воћњак може да се уброји у воћњаке у којима се примењују принципи интензивног гајења шљиве.
- локалитет Рошци – надморска висина око 700 м, експозиција југозападна. Воћњак је засађен 1978. године. Испитивана је сорта Пожегача, изданачка. Растојање садње је 6 x 5 метара. У воћњаку се не спроводи резидба, већ се само, спорадично, врши проређивање и уклањање осушених грана. Земљиште се одржава у стању ледине. У воћњаку су примењиване уобичајене мере заштите и ђубрења. Овај воћњак је карактеристичан екстензивно гајени воћњак, уобичајен за Пожегачу и аутохтоне ракијске сорте.

## 4. 2. Метеоролошки услови

Средње месечне температуре ваздуха и укупне месечне количине падавина за 2008. и 2009. годину добијени су од метеоролошке станице Института за воћарство у Чачку. Вишегодишњи просечни подаци (за период 1965-2010. година) о средњим месечним температурама ваздуха и укупним месечним количинама падавина добијени су од метеоролошке станице Пољопривредне стручне службе – Чачак.

Табела 17. Средње месечне и летње (јун-септембар) температуре ваздуха и укупне и летње количине падавина за Чачак за 2008. и 2009. годину и за дугогодишњи период 1965-2010. године

Месец	Температуре ваздуха (°C)			Количина падавина (mm)		
	2008	2009	1965-2010	2008	2009	1965-2010
Јануар	1,7	0,7	0,3	26,0	50,0	36,6
Фебруар	5,5	2,6	2,3	8,0	32,0	30,7
Март	8,5	8,1	6,8	53,5	42,5	50,2
Април	13,7	14,8	11,5	35,5	12,5	33,3
Мај	19,4	20,2	16,8	36,0	43,0	59,3
Јун	23,3	21,4	20,0	79,0	98,4	86,1
Јул	23,5	24,0	21,5	95,6	41,0	75,5
Август	25,3	24,7	21,2	36,0	35,5	50,0
Септембар	15,9	19,2	16,7	73,0	30,0	42,7
Октобар	14,0	11,6	11,4	30,5	91,5	61,7
Новембар	8,2	8,7	6,0	32,0	72,0	52,9
Децембар	4,9	3,7	1,4	36,0	97,0	56,7
Просек или сума за годину	13,7	13,3	11,3	541,1	645,4	635,7
Просек или сума за лето	22,0	22,3	19,8	283,6	204,9	254,3
Број дана у лето са T>30°C	39	39				

Две године бербе (2008. и 2009. година), у току којих су обављена истраживања, биле су међусобно веома сличне по просечним температурама ваздуха, како у току целе године тако и у току летњих месеци (табела 17). Наведене вредности просечних температура ваздуха биле су више у односу на вишегодишњи просек. Такође, у обе године је у току лета забележен исти број дана (39 дана) са температурама ваздуха вишим од 30 °C. У јуну месецу, таквих дана било је 8 (2008. година), односно 7 (2009. година). Број дана са овако високим температурама износио је, у зависности од године: у јулу 12, односно 13

дана, у августу 13 и 16 дана и у септембру 6, односно 3 дана. Лето 2009. године било је сушније, што се нарочито уочава у јулу и септембру када је количина падавина била готово двоструко мања него у истим месецима лета 2008. године.

#### **4. 3. Степен зрелости и берба плодова за прераду**

На свака 2-3 дана у току фазе шарка, када плодови испитиваних сората шљиве мењају боју из зелене у плаву и црвенкастоплаву, визуелно је контролисана промена боје плодова у одабраним шљивицима.

Моменат у којем је обављена прва берба шљива био је онај у којем плодови излазе из фазе шарка и добијају карактеристичну боју, односно у којем код већине плодова постоји максимално до 10% површине покожице на којој се уочава зелена боја.

Наредне бербе обављене су у интервалима од по 7 дана, све до последње бербе, изузев сорте Чачанска лепотица код које је између последње две бербе протекло 4 дана. По 4 бербе су обављене код сората Чачанска лепотица, Чачанска родна и Пожегача, а 5 берби код сорте Стенлеј. Интервал између прве и последње бербе износио је код Чачанске лепотице 18 дана (7+7+4 дана), код Чачанске родне и Пожегаче 21 дан (7+7+7 дана) и код Стенлеја 28 дана (7+7+7+7 дана). Моменат последње бербе утврђен је на основу лакоће отпадања плодова са стабла. У овом моменту готово сви плодови су врло меки и отпадају са стабала сами или при благом протресању стабала.

С обзиром да се испитиване сорте шљиве сврставају у сорте комбинованих својстава, начин њихове употребе зависи од степена зрелости.

Први степен зрелости у којем су шљиве убране уобичајен је за транспорт на удаљена тржишта и потрошњу у свежем стању. И у осталим степенима зрелости шљиве могу да се конзумирају у свежем стању (изузев плодова Стенлеја у последњем степену зрелости), с тим што су удаљеност тржишта и укус потрошача пресудни фактори у доношењу одлуке о моменту бербе.

Берба шљива у другом степену зрелости се најчешће спроводи када се плодови користе за производњу компота, слатка и за смрзавање, па чак и за производњу сушене шљиве.

Трећи степен зрелости плодова је карактеристичан за бербу плодова намењених за сушење.

Плодови убрани у четвртом степену зрелости, а код сорте Стенлеј и у петом степену зрелости се уобичајено користе за производњу џема, пекмеца и ракије шљивовице.

Шљиве су бране са стабала која су била слична и по величини и по приносу (најчешће 5-8 стабала). При том су обрада цела стабла. Берба, дакле, није вршена пробирно како би се избегао евентуални утицај редукције приноса између берби на карактеристике плода.

Шљиве су бране ручно у дрвене гајбе (око 15 килограма по гајби). Пуњење у гајбе у двоструко тањем слоју спроведено је код варијанте огледа у којем су шљиве, убране у првом степену зрелости, чуване 7 дана на собној температури до прераде.

Берба је обављена између 6 и 9 сати ујутру како би се спречило негативно деловање високих температура на плодове при берби и транспорту.

#### **4. 4. Берба плодова за анализу**

Истовремено са бербом плодова за прераду обављена је, са истих стабала шљиве, и берба плодова за анализе. Плодови су узимани из свих делова крошње одабраних стабала, тако да је добијен просечан узорак плодова за дату бербу одређене сорте на сваком локалитету. По берби је убрано око 120-150 плодова. Из масе убраних плодова је, затим, методом случајног избора, одвојено по 20 плодова за механичку анализу, одређивање садржаја растворљиве суве материје појединачних плодова, одређивање чврстине појединачних плодова и за одређивање физичко-хемијског састава плодова (садржаја растворљиве суве материје, шећера, киселина, вредности рН и пектинских материја). Такође, од укупне количине плодова убраних за анализу издвојено је по око 250 g шљива за

анализу ароматичних материја плодова са коштицом и без коштице. За одређивање садржаја антоцијана и укупних фенола, као и за одређивање антиоксидативног капацитета, који су спроведени само код сорте Стенлеј, одвојено је 30 плодова (3 понављања по 10 плодова).

#### **4. 5. Чување и дозревање плодова шљива**

На чување су стављени плодови шљива сората Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј, убрани у првом степену зрелости, са локалитета Премећа. Чување је трајало 7 дана, у нормалној атмосфери, у просторији чија је температура била 20 °С. Након 7 дана одбачени су трули и плесњиви плодови, а здрави плодови су узети за даље анализе и прерађени у ракију.

Ова варијанта огледа спроведена је у циљу утврђивања утицаја карактеристика плодова неодговарајуће зрелости, који су по берби дозревали, на хемијски састав и сензорне карактеристике ракије. У току чувања, услед дозревања, долази до промена карактеристика плода. Овакав случај се, повремено, јавља, када се шљива, услед немогућности продаје плодова на тржишту свеже шљиве, после више дана чувања, мора прерадити у ракију.

#### **4. 6. Анализа плодова шљива**

Механичка анализа плодова, одређивање садржаја растворљиве суве материје појединачних плодова, одређивање чврстине појединачних плодова и припрема узорака за анализу ароматичних материја плодова извршене су у дану бербе. Изузетак су једино плодови из варијанте огледа у којој је шљива чувана до прераде 7 дана по берби. Плодови свих сората који су намењени за хемијску анализу, као и плодови сорте Стенлеј намењени за одређивање садржаја антоцијана и укупних фенола, као и за одређивање антиоксидативног капацитета, су замрзнути и чувани до момента анализе на температури од -18 °С.

Механичка анализа, физичко-хемијска анализа плодова шљива свих сората, анализа садржаја антоцијана, укупних фенола и антиоксидативног капацитета плодова сорте Стенлеј и припрема плодова за анализу ароматичних материја извршене су у лабораторији Одељења за технологију прераде воћа Института за воћарство у Чачку. Гаснохроматрографска – масено спектрометријска анализа ароматичних материја шљиве обављена је на Хемијском факултету Универзитета у Београду.

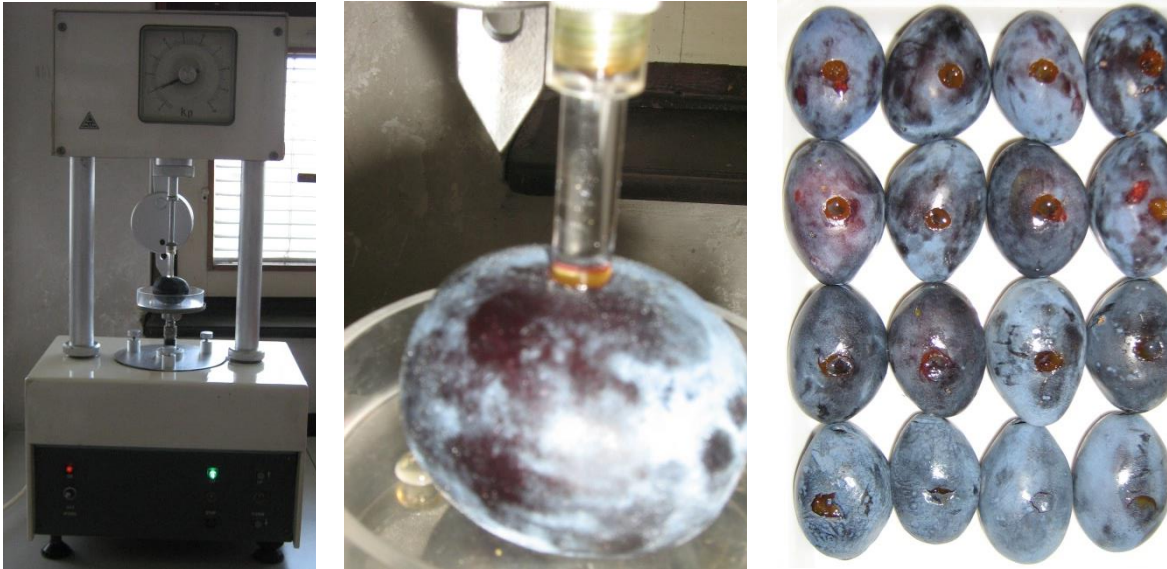
#### **4. 6. 1. Механичка анализа појединачних плодова**

Механичка анализа је обухватала одређивање масе 20 плодова и коштица (g). Коришћена је техничка вага „Tehtnica“ ET-1111 (Железници, Словенија). На основу маса одређени су удели (%) коштице и меса у плодовима шљива.

#### **4. 6. 2. Одређивање чврстине појединачних плодова**

За одређивање чврстине плодова коришћен је стони пенетрометар („LABOR MIM“, Будимпешта, Мађарска), са иглом пречника 8 mm (слика 32). Анализирано је 20 плодова. Чврстина сваког плода одређивана је на 2 места, под углом од 90 степени у односу на сутуру (шав плода). Вредност чврстине појединачног плода одређена је као просек ова два мерења. Просечна чврстина за дату сорту у одређеном степену зрелости је аритметичка средина просечних вредности чврстине 20 плодова. Пошто скала на пенетрометру показује силу у килопондима (кp), добијене вредности су множене фактором 9,80665 како би чврстина плода била изражена у Њутнима (N).





Слика 32. Пенетрометар за одређивање чврстине плода и изглед шљива након одређивања чврстине плода

#### 4. 6. 3. Одређивање садржаја растворљиве суве материје појединачних плодова

Одређивање садржаја растворљиве суве материје обављено је коришћењем ручног рефрактометра (3828 Carl Zeiss, Јена, Немачка). Просечан садржај растворљиве суве материје за дату сорту у одређеном степену зрелости је аритметичка средина садржаја растворљиве суве материје 20 појединачних плодова.

#### 4. 6. 4. Физичко-хемијска анализа плодова

За физичко-хемијску анализу (Трајковић и сар., 1983; Tanner и Brunner, 1987) коришћено је 20 плодова. После млевења у плодовима су одређени садржај растворљиве суве материје (рефрактометријски; коришћен је ручни рефрактометар 3828 Carl Zeiss, Јена, Немачка), садржај директно редукујућих шећера, укупних редукујућих шећера и сахарозе (метод по Luff-Schoorl-у), садржај укупних киселина (неутрализацијом 0,1 М NaOH, уз фенолфталеин) и

вредност рН (потенциометријски). Карбазолним методом одређен је садржај укупних пектинских материја, као и пектинских фракција растворљивих у води (вискоестерификоване пектинске материје, пектининска киселина), растворљивих у амонијумоксалату (нискоестерификоване пектинске материје, пектинска киселина) и растворљивих у алкалијама (протопектин). Израчуната је и вредност односа укупни шећер/укупне киселине, као и односи садржаја појединих пектинских фракција.

#### **4. 6. 5. Одређивање садржаја антоцијана, укупних фенола и антиоксидативног капацитета плодова сорте Стенлеј**

Садржај мономерних антоцијанских пигмената у воденом екстракту одређен је рН-диференцијалним методом. Детаљни опис метода дају *Miletić et al. (2012)*. Мерење је обављено на УВ/ВИС спектрофотометру (PU 8740 UV/VIS, Енглеска) на таласним дужинама 510 и 700 nm. Садржај антоцијана дат је у mg цијанидин-3-глукозида на 100 g масе свежег плода.

Садржај укупних фенола одређен је модификованим колориметријским методом Folin-Ciocalteu (*Miletić et al., 2012*) на 765 nm. Резултати су изражени у mg еквивалената галне киселине на 100 g свеже масе плода.

Антиоксидативни капацитет у шљивама је одређиван помоћу галвиноксил слободног радикала, праћењем опадања апсорбанције галвиноксила у етанолу на 428 nm. Резултати су изражени константом брзине реакције  $k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (*Miletić et al., 2012*).

#### **4. 6. 6. Анализа ароматичних материја плодова шљиве**

За анализе је коришћено око 250 g јестивог дела (покожица и месо) свежих плодова шљива, без обзира да ли је арома анализирана у плодовима са коштицама или без коштица. Шљиве су самлеване у блендеру и пренете у балон од 1 литра, при чему су у варијанти са коштицама додате и коштице које су биле присутне у

плодовим пре млевења. Балон је допуњен дестилованом водом до око 600 ml запремине. Као интерни стандард коришћен је раствор ментола у метиленхлориду (концентрација метанола у метиленхлориду износила је 1,008 mg/ml у 2008. години, односно 1,0148 mg/ml у 2009. години). *Ferrandino et al. (2007)* указују да метод екстракције ароме метиленхлоридом омогућава успешну идентификацију великог броја ароматичних једињења у плодовима воћа, али да ова техника, међутим, није баш одговарајућа за јако испарљива једињења, нарочито за естре.



Слика 33. Апаратура по Ликенс-Никерсону за симултану дестилацију/екстракцију ароматичних материја плодова шљиве

Смеса измлевене шљиве (са или без коштица) и воде је подвргнута симултаној дестилацији/екстракцији испарљивих компонената (слика 33) у апаратури по Ликенс-Никерсону (Lickens-Nickerson), у трајању од 2 сата, водећи рачуна да количина добијеног метиленхлоридног екстракта не буде већа од 2 ml. Добијени екстракти су испитивани методима ГХ и ГХ/МС.

За гаснохроматографску (ГХ) анализу коришћен је гасни хроматограф „HP 5890 II“ опремљен са пламенојонизационим детектором (FID) загрејаним на температуру од 300 °C и инјектором са split/splitless режимом инјектовања загрејаним на температуру од 255 °C. Раздвајање је вршено на капиларној гаснохроматографској колони „HP-5 MS“ димензија 30 m x 0,25 mm и дебљине филма 0,25 µm. Температура колоне је у току анализе повећавана од 50 до 285 °C

(4,3 °C/мин), а елуирање је извођено водоником (H<sub>2</sub>) уз проток од 1 ml/min, мерен на 210 °C.

Гаснохроматографско – масено спектрометријска анализа (ГХ/МС) је изведена коришћењем гасног хроматографа „Agilent 6890“ повезаног са „Agilent 5973 Network mass selective“ детектором (MSD), у позитивном електрон импакт (EI) јонизационом режиму. Раздвајање је вршено на „Agilent 19091S-433 HP-5MS“ капиларној колони, димензија 30 m x 0,25 mm и дебљине филма 0,25 µm. ГХ/МС анализа је извођена под следећим условима: температурни програм од 60 до 285 °C (4,3 °C/мин); носећи гас је хелијум (He) са протоком 1 ml/min, мереним на 210 °C; температура инјектора је 250 °C, а инјектовање је у splitless режиму. Услови МС анализе: температура извора 200 °C; температура интерфејса 250 °C; енергија јонизације 70 eV; опсег снимања маса 40-350 amu (atomic mass units).

Квантификација појединих компонената извршена је помоћу пламено-јонизујућег детектора и на основу површина и интерног стандарда израчунат је релативни удео сваке компоненте. Идентификација компонената извршена је поређењем резултата ГХ/МС анализе са спектрима библиотека NIST и Wiley и Adams.

#### **4. 7. Одређивање потенцијалног приноса шљивовице и потенцијалног садржаја метанола у ракији**

Потенцијални приноси сирове меке шљивовице израчунати су на основу садржаја укупних шећера и удела коштице у шљивама. При израчунавању је коришћена вредност коефицијента искоришћења шећера 0,59, што значи да се од 1 kg шећера може у току алкохолног врења добити 0,59 литара етанола.

Потенцијални садржај метанола у ракији израчунат је по методу коју даје Пауновић (1998), на основу података о садржају укупних шећера и укупних пектинских материја у плодовима испитиваних сората шљиве, који су добијени хемијском анализом, уз претпоставку да је просечан садржај метанола у пектинским материјама 12%.

#### 4. 8. Производња шљивовица препеченица

Како би се утврдио утицај степена зрелости шљива на карактеристике ракија, шљиве су прерађене на неколико начина:

1. шљиве са коштицама + дезинтеграција (муљање) плодова + спонтано алкохолно врење кљука са коштицама + дестилација преврелог кљука одмах по завршеном врењу;
2. шљиве са коштицама + дезинтеграција (пасирање) плодова уз одвајање коштица + спонтано алкохолно врење испасираног кљука без коштица + дестилација преврелог кљука одмах по врењу;
3. шљиве са коштицама + дезинтеграција (пасирање) плодова уз одвајање коштица + инокулација кљука квасцем *Saccharomyces cerevisiae* сој Aroma White + алкохолно врење испасираног кљука без коштица + дестилација преврелог кљука одмах по врењу;
4. шљиве са коштицама + чување плодова 7 дана на 20 °C + дезинтеграција (муљање) плодова + спонтано алкохолно врење кљука са коштицама + дестилација преврелог кљука одмах по врењу.

Варијанта огледа 1 је постављена у циљу утврђивања утицаја степена зрелости свих испитиваних сората шљиве (Чачанска лепотица, Чачанска родна, Стенлеј и Пожегача), са свих локалитета (Премећа, Прељина, Рошци), на састав и сензорне карактеристике шљивове препеченице. Огледи су изведени у обе године истраживања. Овај поступак је најзаступљенији у производњи шљивове препеченице у Србији.

Варијанта огледа 2 је постављена у циљу утврђивања утицаја степена зрелости испасираних плодова три сорте шљиве (Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј), са локалитета Премећа, на састав и квалитет шљивове препеченице. С обзиром да плодови исте сорте шљиве у различитим степенима зрелости имају различите чврстине, кљукови добијени само муљањем плодова се разликују по физичким карактеристикама. Да би се избегле ове разлике, плодови шљива су испасирани, па су тако добијени, без обзира на степен зрелости шљива,

течљиви, испасирани кљукови веома сличних физичких карактеристика. Оглед је изведен у првој години истраживања. Овај поступак се примењује код савремених произвођача шљивове препеченице у Србији који имају машину (пасирку) за пасирање плодова шљиве уз истовремено одвајање коштица.

Варијанта огледа 3 је постављена у истом циљу као и варијанта 2, с том разликом што је у испасиране кљукове, као изазивач врења, додата чиста култура селекционисаног квасца. На овај начин се делимично потиру евентуалне разлике у саставу микрофлоре кљука у врењу, које су последица могућих разлика у епифитној микрофлори плодова шљива условљених степеном зрелости плодова. И у овој варијанти су за огледе коришћени само плодови три сорте шљиве (Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј), са локалитета Премећа. Оглед је изведен у првој години истраживања. Овај поступак производње ракије, који подразумева и коришћење селекционисаних квасаца, је веома ретко заступљен у Србији.

Варијанта огледа 4 је постављена како би се утврдило на који начин промене у карактеристикама плодова шљиве који су после бербе дозрели 7 дана на 20 °C утичу на квалитет ракије. Ова варијанта је примењена за три сорте шљиве (Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј), са локалитета Премећа, у обе године истраживања. За огледе су коришћени само плодови који су убрани у првом степену зрелости, односно плодови који су намењени за транспорт на удаљена тржишта ради коришћења у свежем стању. Ова варијанта представља случај, који се повремено јавља у пракси, да шљиве које су убране у степену зрелости који не одговара за производњу ракије, буду, услед немогућности продаје на тржишту свеже шљиве, после вишедневног транспорта и чувања (веома често и на температурама вишим од 20 °C), прерађене у ракију.

#### **4. 8. 1. Примарна прерада шљива**

Дезинтеграција плодова (муљање) у варијантама 1 и 4 обављена је млином капацитета 1,5 t/h. При проласку кроз млин сваки плод се делимично оштети, при чему не долази до ломљења коштица.

У варијантама огледа 2 и 3 за дезинтеграцију плодова – пасирање, уз истовремено одвајање коштица, коришћена је пасирка капацитета 1,5 t/h, са промером отвора (кружног пресека) на сити од 8 mm. У току пасирања није долазило до лома коштица.

После завршене дезинтеграције плодова (слика 34), као и пре почетка дезинтеграције плодова у свакој наредној берби, млин и пасирка су детаљно опрани водом под притиском.



Слика 34. Кљук од измлевених и испасираних плодова шљива

#### 4. 8. 2. Алкохолна ферментација

Алкохолна ферментација измуљаних, односно испасираних шљива обављена је у пластичним бурадима запремине 30 литара, у три понављања. Бурад су пуњена са по 20 kg кљука. Примењено је отворено врење са подигнутим клобуком (слика 35).

У варијантама 1, 2 и 4 (спонтано врење), изазивач врења била је епифитна микрофлора плодова шљива.

За инокулацију испасираног кљука у варијанти 3 коришћена је чиста култура активног сувог квасца *Saccharomyces cerevisiae* сој Aroma White (произвођач Enartis, Италија). Након извршене рехидратације (према упутству произвођача), квасац је додат у испасирани кљук шљиве у количини од 20 g/100 kg кљука. Овај квасац је, према препорукама произвођача, подесан за извођење

алкохолне ферментације белих вина и то при преради сората које немају изражену примарну арому, као и за прераду грожђа које није достигло пуну зрелост. Квасац доводи до потенцирања тзв. ферментационе ароме и повећава комплексност и перзистенцију ароме. Дистрибутер овог квасца га препоручује и за врење кљука од различитих врста воћа – дуње, шљиве и јабуке.

Температура просторије у којој су се налазили судови са кљуком у врењу била је 20 °С. У току алкохолног врења свакодневно су одређивани садржај растворљиве суве материје у кљуку (рефрактометријски, ручним рефрактометром 3828 Carl Zeiss, Јена, Немачка) и температура кљука (термометром са скалом напуњеном живом). Уколико у току два узастопна дана, на крају врења, није дошло до промене садржаја растворљиве суве материје у кљуку сматрали смо да је алкохолно врење окончано.



Слика 35. Алкохолно врење измуљаних (спонтано врење) и испасираних (спонтано врење и уз додатак чисте културе квасца) плодова шљива

#### 4. 8. 3. Дестилација

Дестилација преврелог кљука код свих варијанти огледа обављена је одмах по завршеном алкохолном врењу.

За дестилацију преврелог кљука шљиве и за редестилацију сирове меке ракије коришћен је лабораторијски дисконтинуални уређај за дестилацију, шарантског типа, израђен од бакра, запремине 25 литара (слика 36). У току дестилације преврелог кљука шљиве није вршено одвајање фракција и добијена мека ракија је садржала 28% v/v етанола. При редестилацији сирове меке ракије



(препек) одвојене су фракција првенца (1% од количине меке ракије стављене на редестилацију) и срца (са садржајем етанола 60% v/v), док фракција патоке није одвајана и бацана је након одвајања средње фракције. Сви делови уређаја за дестилацију, који су у контакту са сировином, алкохолно-водним парама и дестилатом, темељно су опрани водом после сваке дестилације.

Приноси меких ракија, са садржајем етанола 28% v/v, изражени су у литрима/100 kg кљука.

Средње фракције дестилата, добијене при редестилацији сирових меких ракија, коришћене су за даље анализе и сензорну оцену.



Слика 36. Лабораторијски апарат за дестилацију шарантског типа запремине 25 литара

#### **4. 9. Анализа шљивовица**

##### **4. 9. 1. Хемијска анализа шљивовица**

Хемијска анализа ракија извршена је у лабораторији Одељења за технологију прераде воћа Института за воћарство у Чачку. Средње фракције дестилата (са садржајем етанола 60% v/v ) сведене су, пре хемијске анализе, дестилованом водом на 45% v/v.

Коришћењем стандардних метода (*Сл. лист СФРЈ 70/1987*) одређени су садржаји етанола, метанола, бензалдехида, цијановодоничне киселине (HCN), виших алкохола, укупних киселина, естара, укупних алдехида, фурфурала и укупног екстракта. Одређен је и садржај укупних испарљивих компонената (збир садржаја виших алкохола, укупних киселина, естара, укупних алдехида и фурфурала), као и садржај укупних испарљивих компонената без киселина.

#### **4. 9. 2. Гаснохроматографска анализа најзаступљенијих испарљивих компонената у ракијама**

Гаснохроматографска анализа ракија спроведена је у лабораторији Хемијског факултета Универзитета у Београду.

Овим методом одређене су најзаступљеније испарљиве компоненте ракија (метанол, 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол, 1-хексанол, етилацетат и ацеталдехид), не рачунајући етанол. Компоненте су идентификоване поређењем њихових ретенционих времена са ретенционим временима чистих супстанци. За квантитативно одређивање коришћен је интерни стандард 4-метил-1-пентанол (концентрација интерног стандарда у раствору етанола износила је 5 mg/ml).

За гаснохроматографску (ГХ) анализу коришћен је гасни хроматограф „HP 5890 II“ опремљен са пламенојонизационим детектором (FID) и инјектором са split/splitless режимом инјектовања. Коришћена је капиларна гаснохроматографска колона „HP-5 MS“ димензија 30 m x 0,25 mm и дебљине филма 0,52 µm. Температура колоне је у току анализе повећавана од 50 до 285 °C (4,3 °C/мин), а елуирање је извођено водоником (H<sub>2</sub>) уз проток од 1,6 ml/min, уз split однос 60:1. Запремина узорка инјектованог директно у ГХ систем износила је 1 µl. Температуре инјектора и детектора су одржаване на 250 °C.

### 4. 9. 3. Идентификација и одређивање компонената ароме ракије

Сви узорци су припремљени на исти начин, течно-течном екстракцијом, у три понављања за сваки узорак. 50 ml узорка разблажено је са 100 ml дестиловане воде, а затим је додато 20 ml метиленхлорида и 10 g натријумхлорида. У свако понављање додавано је, као стандард, по 200  $\mu$ l раствора метил-1-ундеценоата у метиленхлориду (концентрација 0,997 mg/ml). Пробе су затим 1 сат мешане на магнетним мешалицама у затвореним шлифованим ерленмајерима. Након тога одвојен је органски од воденог слоја. Он је затим осушен помоћу натријумсулфата, а након тога процеђен и упараван до запремине од 2 ml, па пребачен у вијалу од 2,5 ml. Упаравање је вршено на вакуум упаривачу, при чему је водено купатило било напуњено хладном водом.

Чистоћа стандарда потврђена је помоћу GC/FID, и помоћу инфрацрвене спектроскопије (доказано је да не садржи воду, пошто се то помоћу GC/FID не види).

ГХ/МС анализа узорака обављена је убризгавањем по 1  $\mu$ l пробе (split 25:1). Коришћена је колона Agilent 19091N-113: 30 m x 320  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m са поларном течном фазом HP-INNOWax (полиетиленгликол). Као носећи гас коришћен је хелијум; проток гаса 50,4 ml/min. Температура инјектора је износила 220 °C. Почетна температура колоне је износила 40 °C, а затим је расла 3 °C/min до достизања 230 °C. Као детектори су истовремено коришћени FID и MSD.

Идентификација једињења која одговарају одређеним пиковима у ТИС-хроматограму (који се добија помоћу MSD) је урађена поређењем њихових МС спектра са МС спектрима из базе података. На тај начин је утврђена појава одређеног једињења на одређеном ретенционом времену.

На основу ретенционих времена утврђено је који пик у GC/FID хроматограму одговара ком једињењу. Поређењем површина пикова једињења са површином пика стандарда ( $\tau_r=33,08$  min) израчунате су концентрације једињења, према следећој формули:

$$C = 20V_s C_s P / P_s$$

C – концентрација супстанце у узорку изражена у mg/l

C<sub>s</sub> – концентрација стандарда изражена у mg/ml

V<sub>s</sub> – запремина додатог стандарда изражена у ml

P – површина пика узорка

P<sub>s</sub> – површина пика стандарда

20 – фактор за прерачунавање концентрације на 1 литар, пошто запремина пробе износи 50 ml.

Узимајући у обзир садржај етанола у узорцима, садржај појединих ароматичних компонената у ракијама је изражен у mg/l а.а.

#### **4. 9. 4. Сензорно оцењивање квалитета ракија**

За сензорну анализу коришћене су средње фракције дестилата, чији је садржај етанола, предходно, сведен дестилованом водом са 60% v/v на 45% v/v.

У току обе године истраживања, сензорно оцењивање квалитета обавила је четворочлана експертска комисија, модификованим методом по Буксбауму. Оцењивани су параметри квалитета шљивовице: боја (0-2 бода), бистрина (0-1 бод), мирис (0-7 бодова) и укус (0-10 бодова). Узорак шљивовице могао је да добије највише 20 бодова. У оквиру добијених оцена, ракије су сврстане у различите квалитетне групе. Узорци који су оцењени оценама од 14,01 до 16,00 добили су бронзану медаљу, оценама од 16,01 до 18,00 сребрну медаљу, оценама од 18,01 до 18,49 златну медаљу и оценама од 18,50 до 20,00 велику златну медаљу.

#### 4. 10. Статистичка анализа

За обраду и одговарајућу интерпретацију добијених експерименталних података, различитим методима статистичке анализе, коришћен је програм Statistica 7 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA).

За поједине параметре квалитета плодова шљива и произведених ракија шљивовица израчунати су индекси динамике. Индексима динамике се прати промена појединих састојака кроз време. Код временских серија до индекса динамике долазимо тако што за базу узимамо вредност одређеног параметра у датом моменту и са њим упоређујемо вредности тог параметра у свим другим моментима (*Хаџивуковић, 1989*). Тако се добијају индекси са сталном базом. Базна вредност се изражава са 100%. Вредности које су мање од 100% показују да се садржај поједине компоненте смањује у времену у односу на базну вредност, и обрнуто. Базни индекси имају сталну базну вредност у односу на коју се пореде све остале вредности у узастопним временским интервалима. Базни индекси показују развој неке појаве кроз време. У нашим експериментима ми смо за базну вредност (100%) узели вредности одређених параметара у плодовима шљива убраних у последњем степену зрелости, који је уобичајен при преради шљива у ракију. И код ракија, базна вредност одређеног параметра (100%) је она коју тај параметар има у ракији произведеној од најзрелијих шљива. Израчунавањем индекса динамике могу се упоредити промене појединих параметара квалитета плодова различитих сората шљиве при зрењу и промене параметара квалитета сортних шљивовица добијених од плодова различите зрелости.

Подаци добијени испитивањем механичког састава плода, чврстине појединачних плодова, садржаја растворљиве суве материје у појединачним плодовима, садржаја ароматичних компонената у произведеним ракијама (одређених ГХ/МС анализом) и подаци добијени сензорном анализом шљивовица, подвргнути су једнофакторијалној анализи варијансе (АНОВА). Поређење средњих вредности изведено је Данетовим (Dunnet) тестом, при чему су као контролна варијанта, у односу на коју се пореде остале, коришћене вредности параметара квалитета најзрелијих шљива, односно параметри квалитета шљивовица произведених од најзрелијих шљива. У огледима са шљивом која је

дозрела 7 дана по берби, без обзира да ли су испитивани плодови или ракија, поређење средњих вредности појединих параметара квалитета, у зависности од третмана, обављено је Данкановим (Duncan) тестом. Ознаке \*, \*\*, \*\*\* у табелама у којима је приказана анализа варијансе појединих параметара указују да степен зрелости утиче на појаву значајних и веома значајних разлика у вредностима појединих параметара квалитета шљива и шљивовица, са вероватноћом  $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$  и  $p < 0,001$ . Исто значење је и у табелама у којима су апсолутне средње вредности појединих параметара квалитета шљива и шљивовица поређене Данетовим тестом. Ознака „НЗ“ указује да степен зрелости не утиче на појаву статистички значајних разлика. Постојање значајних разлике између средњих вредности појединих параметара квалитета шљива и шљивовица, које је утврђено Данкановим тестом за ниво вероватноће  $p < 0,05$ , означено је различитим малим словима „а“ и „б“.

За све параметре квалитета плодова шљива и произведених ракија шљивовица израчунати су, такође, и коефицијенти корелације ( $r$ ). При том су у однос стављени поједини параметар квалитета и моменат бербе шљива, мерен у данима од момента прве бербе, односно степена зрелости.

Код механичког састава плода, чврстине појединачних плодова, садржаја растворљиве суве материје у појединачним плодовима, садржаја ароматичних компонената у произведеним ракијама (одређених ГХ/МС анализом) и података добијених сензорном анализом шљивовица, постојање значајне корелационе везе (са вероватноћом  $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$  и  $p < 0,001$ ) између датог параметра и степена зрелости плода, које потврђују и вредности коефицијената корелације, означен је ознакама \*, \*\*, \*\*\*.

При израчунавању коефицијената корелације између степена зрелости (момента бербе) плодова и појединих параметара квалитета плодова шљива и шљивовица, добијених физичко-хемијским анализама плодова, анализама ароме плодова, хемијским анализама шљивовица и гаснохроматографским анализама најзаступљенијих испарљивих састојака шљивовице, сматрали смо да вредност  $r < 0,50$ , без обзира да ли је његова вредност позитивна или негативна, указује на слабу зависност посматраних појава (Хаџивуковић, 1989). Вредности  $r$  између 0,50 и 0,75, без обзира да ли је њихова вредност позитивна или негативна, указују на

средњу зависност између посматраних појава, вредности између 0,75 и 0,90 на јаку зависност посматраних појава, и вредности између 0,90 и 1,00 на врло чврсту везу између степена зрелости и одређеног параметра квалитета. У свим случајевима када су вредности коефицијената корелације биле веће од 0,5 ( $r > 0,5$ ) оне су означене болдирано.

## 5. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ДИСКУСИЈА

### 5. 1. Утицај степена зрелости шљива на карактеристике плодова

#### 5. 1. 1. Моменат бербе шљива

Испитиване сорте шљиве су сорте комбинованих својстава. Њихови плодови убрани у различитим моментима имају различиту употребну вредност. Најраније убрани плодови се, уобичајено, користе за транспорт на удаљена тржишта ради потрошње у свежем стању, а најкасније убрани плодови за производњу ракије. Плодови убрани у моментима који се налазе између ових крајњих момената бербе, могу се користити и за потрошњу у свежем стању и за различите начине прераде (производња компота, слатког, смрзавање, сушење и сл.). Моменти бербе плодова испитиваних сората шљиве у различитим степенима зрелости, у току 2008. и 2009. године, приказани су у табели 18.

Табела 18. Моменти бербе плодова шљиве различитих степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	20. VII	27. VII	3. VIII	7. VIII	-
	2009	23. VII	30. VII	6. VIII	10. VIII	-
Чачанска родна	2008	10. VIII	17. VIII	24. VIII	31. VIII	-
	2009	13. VIII	20. VIII	27. VIII	3. IX	-
Чачанска родна I	2008	19. VIII	26. VIII	2. IX	9. IX	-
	2009	17. VIII	24. VIII	31. VIII	7. IX	-
Стенлеј	2008	14. VIII	21. VIII	28. VIII	4. IX	11. IX
	2009	18. VIII	25. VIII	1. IX	8. IX	15. IX
Пожегача	2008	23. VIII	30. VIII	6. IX	13. IX	-
	2009	26. VIII	2. IX	9. IX	16. IX	-

Време зрења је сортна карактеристика. На истом локалитету – Премећа, плодови различитих сората шљива су постизале исти степен зрелости у различитим моментима. Прво је сазрела Чачанска лепотица, затим Чачанска родна, па Стенлеј.

*Поповић (2007)* је утврдио да на истом локалитету плодови сорте Чачанска родна достижу степен зрелости који је уобичајен за производњу ракије, истовремено или 7 дана раније у односу на Стенлеј, у зависности од године. Пожегача је сазрела знатно касније. *Огашановић (1985)* је на основу боје,



чврстине и органолептичких својстава плодова утврдио да плодови различитих сората шљиве, на истом локалитету, достижу степен зрелости у којем имају оптимална својства за потрошњу у свежем стању, по следећем редоследу: Чачанска лепотица, Стенлеј, Пожегача, Чачанска родна.

Време зрења зависи и од локалитета. Чачанска родна 1 са локалитета Прељина достигла је исти степен зрелости 9 дана касније у 2008. години, односно 4 дана касније у 2009. години, у поређењу са плодовима исте сорте са локалитета Премећа.

*Поповић (2007), Поповић и сар. (2012) и Поповић et al. (2013)* су на основу својих истраживања утврдили да локалитет често нема никакав утицај на време зрења плодова шљива исте сорте, али и да може да услови појаву већих или мањих разлика у моменту постизања оптималног степена зрелости плодова различитих сората шљиве за производњу ракије, уколико се локалитети значајније разликују по надморској висини и експозицији.

Климатски услови у години бербе утичу, такође, на зрење плодова. С обзиром на сличне климатске услове у обе године истраживања, моменти бербе плодова појединих сората, у истом степену зрелости, минимално су се разликовали у зависности од године, на истом локалитету. Ове разлике су износиле 2 дана за сорту Чачанска родна 1 (локалитет Прељина), 3 дана за Чачанску лепотицу, Чачанску родну и Пожегачу, и 4 дана са сорту Стенлеј.

*Станчевић (1988)* је, на основу 38-годишњих истраживања времена бербе плодова сорте Пожегача на истом локалитету, утврдио да шљиве достижу стадијум шарка (почетак бербе) у периоду од 6. VIII до 30. VIII, у зависности од године (просек 19. VIII). Пуну зрелост плодови су достигали од 22. VIII до 23. IX (просек 11. IX).

Временски интервал у току којег се шљиве могу брати за различите видове коришћења (потрошња у свежем стању и разни начини прераде) износи 18 дана за сорту Чачанска лепотица, по 21 дан за сорте Чачанску родну (без обзира на локалитет) и Пожегачу, и 28 дана за сорту Стенлеј. Интервали у којима су најраније и најкасније убрани плодови у нашим истраживањима, без обзира на годину и локалитет, протезали су се од 20. VII до 10. VIII за Чачанску лепотицу, од 10. VIII до 9. IX за Чачанску родну, од 14. VIII до 15. IX за Стенлеј, и од 23.

VIII до 16. IX за Пожегачу. Уколико би се плодови испитиваних сората шљиве, без обзира на степен зрелости, користили за производњу шљивовице, кампања прераде шљива у ракију би трајала око 2 месеца, од 20. VII (прва берба Чачанске лепотице) до 16. IX (последња берба плодова сорте Пожегача).

Прегледом литературе смо утврдили да се моменти бербе плодова различитих сората шљиве, које смо и ми испитивали, налазе у веома широким временским интервалима. Ово је условљено локалитетом, годином бербе, а веома често и наменом плодова. Наиме, за потребе помолошких истраживања, шљиве се обично беру у степену зрелости у којем плодови имају одговарајуће карактеристике од значаја за транспорт и потрошњу у свежем стању, док се у технолошким радовима плодови за прераду, нарочито за производњу ракије и сушене шљиве, беру у познијим стадијумима зрелости.

У радовима аутора који су изучавали помолошке особине ових сората, као и утицај појединих агро- и помотехничких мера на карактеристике плодова, може се утврдити да се време бербе плодова сорте Чачанска лепотица протеже од 17. VII (*Глишић и сар., 2011*) до 19. VIII (*Огашановић, 1985*). Према овим ауторима, вишегодишњи просек за моменат бербе Чачанске лепотице кретао се од 22. VII до 6. VIII. Са друге стране, у радовима аутора који су испитивали погодност коришћења плодова Чачанске лепотице за прераду, првенствено у ракију, моменат бербе плодова кретао се од 8. VIII (*Поповић и сар., 2006*) до 17. VIII (*Поповић и сар., 2012*).

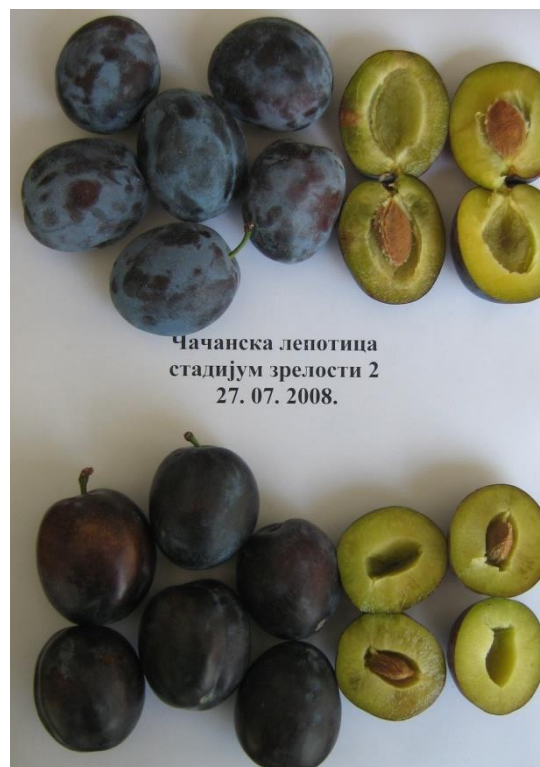
Моменти бербе плодова сорте Чачанска родна, кретали су се, у помолошким радовима, од 15. VIII, при чему је степен зрелости одређен окуларним запажањем (*Ненадовић-Мратинић и сар., 2007*), до 14. IX (вишегодишњи просек 5. IX), при чему су плодови брани у моменту када достижу оптимална својства за коришћење у свежем стању (*Огашановић, 1985*). У радовима аутора који су испитивали погодност коришћења плодова Чачанске родне за прераду, првенствено у ракију, моменат бербе плодова кретао се од 28. VIII (*Поповић, 2007*) до 14. IX (*Поповић и сар., 2012*).

Моменат бербе плодова сорте Стенлеј у помолошкој литератури кретао се од 20. VIII (*Ненадовић-Мратинић и сар., 2007*) до 6. IX, вишегодишњи просек 27. VIII, (*Огашановић, 1985*). Оптималан степен зрелости за прераду у сушену шљиву

плодови сорте Стенлеј су постигли најраније, према *Гавриловићу и Пауновићу (1969)*, 16. VIII (вишегодишњи просек 2. IX), док је оптималан степен зрелости за прераду у ракију најкасније постигнут 21. IX (*Поповић и сар., 2012*).

У помолошкој литератури, најраније забележени моменат бербе плодова сорте Пожегача, у којем плодови постижу оптималних својстава за потрошњу у свежем стању (*Огашиновић, 1985*), био је 27. VIII (вишегодишњи просек 3. IX), а најкаснији, у којем се постиже пуна зрелост плодова (*Станчевић, 1988*), 23. IX (вишегодишњи просек 11. IX). *Поповић (2007)* је утврдио да је оптимални степен зрелости плодова сорте Пожегача за прераду у ракију био постигнут, у зависности од године, 11. IX, односно 25. IX.

На сликама од 37 до 46 приказани су плодови испитиваних сората шљиве у различитим стадијумима зрелости.



Слика 37. Плодови сорте Чачанска лепотица различитих степена зрелости у 2008.

Г.



Слика 38. Плодови сорте Чачанска лепотица различитих степена зрелости у 2009.

Г.



Слика 39. Плодови сорте Чачанска родна различитих степена зрелости у 2008.  
год.



Слика 40. Плодови сорте Чачанска родна различитих степена зрелости у 2009. год.

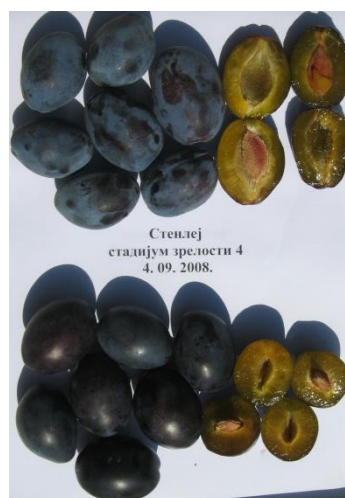
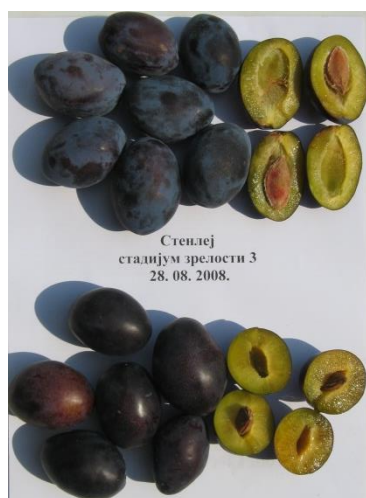
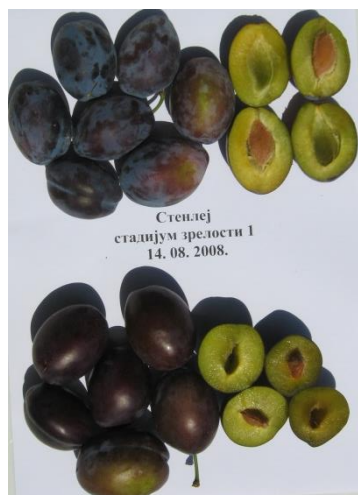


Слика 41. Плодови сорте Чачанска родна 1 различитих степена зрелости у 2008. год.





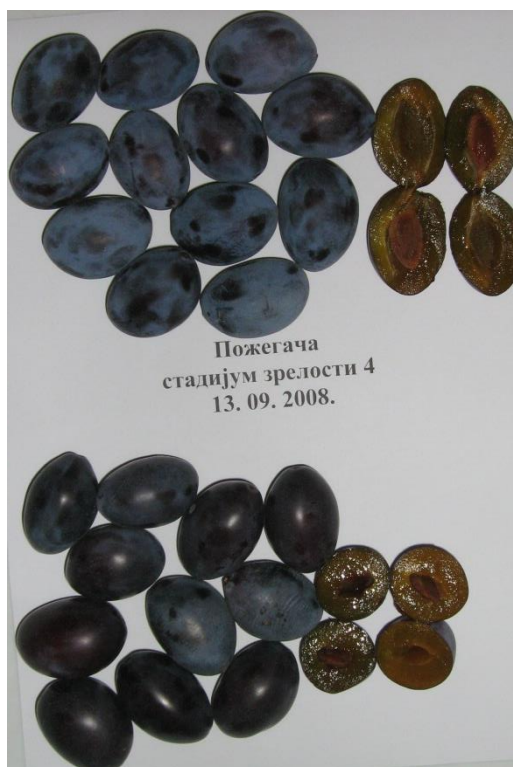
Слика 42. Плодови сорте Чачанска родна 1 различитих степена зрелости у 2009. год.



Слика 43. Плодови сорте Стењеј различитих степена зрелости у 2008. год.



Слика 44. Плодови сорте Стењеј различитих степена зрелости у 2009. год.



Слика 45. Плодови сорте Пожегача различитих степена зрелости у 2008. год.



Слика 46. Плодови сорте Пожегача различитих степена зрелости у 2009. год.

### 5.1.2. Анализа појединачних плодова шљива

У овом поглављу приказани су резултати испитивања чврстине појединачних плодова пенетрометром, механичког састава плода једноставним мерењем масе појединих делова плода, и садржаја растворљиве суве материје појединачних плодова ручним рефрактометром. Ово су деструктивни методи анализе, који захтевају да се плодови уберу са стабла, и након којих плодови не могу више да се користе за даље анализе. Уколико се, међутим, узму у обзир коришћени уређаји, уложени рад и време за спровођење, ови методи се могу сматрати једноставним, брзим и јефтиним.

Анализа параметара квалитета појединачних плодова спроведена је у циљу утврђивања погодности ових аналитичких метода за одређивање степена зрелости шљиве.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) ових параметара квалитета плода у зависности од степена зрелости приказани су у табели 19, а коефицијенти корелације између појединих параметара квалитета и момента бербе шљива у табели 20.

Табела 19. АНОВА за параметре квалитета појединачних плодова шљиве у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	АНОВА				
		Чврстина плода (N)	Маса плода (g)	Маса коштице (g)	Удео коштице (%)	PCM (%)
Чачанска лепотица	2008	***	*	НЗ	**	***
	2009	***	***	*	***	***
Чачанска родна	2008	***	НЗ	*	НЗ	***
	2009	***	***	**	**	***
Чачанска родна 1	2008	***	НЗ	НЗ	НЗ	***
	2009	***	***	НЗ	**	***
Стенлеј	2008	***	НЗ	НЗ	НЗ	***
	2009	***	***	***	НЗ	***
Пожегача	2008	***	НЗ	НЗ	НЗ	***
	2009	***	***	*	НЗ	***

Табела 20. Коефицијенти корелације за параметре квалитета појединачних плодова шљиве у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коефицијенти корелације (r)				
		Чврстина плода	Маса плода	Маса коштице	Удео коштице	PCM
Чачанска лепотица	2008	- 0,7746***	0,6576**	- 0,3473НЗ	- 0,7823***	0,5801***
	2009	- 0,8131***	0,7909***	- 0,5365*	- 0,8006***	0,7984***
Чачанска родна	2008	- 0,3470**	0,1208НЗ	- 0,6778**	- 0,2058НЗ	0,6148***
	2009	- 0,7975***	- 0,3921НЗ	- 0,4885*	- 0,0589НЗ	0,6462***
Чачанска родна I	2008	- 0,5688***	0,3382НЗ	0,5537*	0,0046НЗ	0,4155***
	2009	- 0,5891***	0,4025НЗ	- 0,1072НЗ	- 0,5374*	0,7733***
Стенлеј	2008	- 0,8071***	0,5252*	0,1718НЗ	- 0,5021*	0,8140***
	2009	- 0,7631***	- 0,1896НЗ	- 0,0049НЗ	0,2639НЗ	0,8276***
Пожегача	2008	- 0,7116***	0,2703НЗ	0,4220НЗ	0,0612НЗ	0,5074***
	2009	- 0,6829***	- 0,1586НЗ	- 0,2959НЗ	- 0,2234НЗ	0,4546***

#### 5.1.2.1. Чврстина појединачних плодова

Чврстина плодова шљива представља важан показатељ квалитета, који је од значаја за одређивање њихове употребне вредности. Раније убрани плодови су чвршћи и користе се за транспорт на удаљенија тржишта ради коришћења у свежем стању, али и за производњу компота, слатког и других производа код којих су очување изгледа и конзистенције плода пресудни за квалитет. Са друге стране, у производњи пекмеза, џема и ракије, неопходно је да плодови буду што мекши. Ово је од нарочитог значаја у традиционалној производњи шљивовице у којој се у судове за алкохолно врење стављају цели плодови шљива, без предходне припреме. У овом случају само довољно меки плодови могу да под сопственим теретом лако отпусте сок и тако постану погодна средина за активност квасаца. Уколико су плодови чврсти, неопходно их је дезинтегрисати (муљање, пасирање) и на тај начин их учинити погодним за спровођење алкохолног врења. У супротном би плодови веома тешко отпуштали сок и алкохолно врење би било отежано.

На основу анализе варијансе (приказане у табели 19) може се установити да се код свих испитиваних сората, у обе године истраживања, чврстина плодова веома значајно мења ( $p < 0,001$ ) са зрењем плодова.

Из табеле 20 произилази да чврстина плодова опада при зрењу, односно да између чврстине плодова и степена зрелости постоји веома значајна негативна

корелациона зависност. При том су се вредности коефицијената корелације кретале од  $-0,3470$  ( $p < 0,01$ ) при зрењу сорте Чачанска родна са локалитета Премећа у току 2008. године до  $-0,8131$  ( $p < 0,001$ ) при зрењу сорте Чачанска лепотица у 2009. години.

У табели 21 приказана су вредности чврстине плодова испитиваних сората шљиве у различитим стадијумима зрелости, изражене у њутнима (N).

Табела 21. Чврстина плодова шљиве (N) у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	36,24***	20,37*	14,07	14,73	-
	2009	47,00***	28,64***	19,78	15,52	-
Чачанска родна	2008	27,63***	24,25*	26,77**	18,56	-
	2009	34,84***	26,33***	20,57*	15,49	-
Чачанска родна 1	2008	23,68***	25,13***	17,50	15,49	-
	2009	30,77***	27,41***	25,67*	21,28	-
Стенлеј	2008	44,74***	34,30***	24,98***	13,83	14,98
	2009	44,13***	39,37***	25,55***	23,07***	9,44
Пожегача	2008	24,81***	17,14**	15,57	13,31	-
	2009	28,07***	23,49***	22,53***	15,49	-

Уколико се узму у обзир чињеница, коју наводе *Guerra u Casquero (2008)*, да плодови шљива намењени за свежу потрошњу морају да се беру са минималном чврстином плода од 26 N, како би се спречила оштећења плода при транспорту и евентуалном дозревању, онда овај услов задовољава већина плодова убраних у првом степену зрелости (односно плодови у 8 од укупно 10 испитиваних комбинација сората, година и локалитета), половина плодова убраних у другом степену зрелости зрелости (односно плодови у 5 од укупно 10 испитиваних комбинација сората, година и локалитета). Од плодова убраних у трећем степену зрелости, овај услов испуњавају само плодови сорте Чачанска родна локалитет Премећа, берба 2008. године.

Интересантно је приметити да је брзина омекшавања плодова, исказана преко опадања чврстине плодова (изражена у N/дану) износила, у зависности од године, 1,02 и 1,49 N/дану за сорту Чачанску лепотицу, 0,43 и 0,92 N/дану за сорту Чачанска родна са локалитета Премећа, 0,39 и 0,45 N/дану за сорту Чачанска родна 1 са локалитета Прелјина, 1,06 и 1,24 N/дану за сорту Стенлеј, и 0,55 и 0,60 N/дану за сорту Пожегача. Морамо, међутим, констатовати да опадање



чврстине плодова није текло равномерно између различитих узастопних берби, што се веома лепо уочава и на основу индекса динамике чврстине плода (табела А1, Прилог А). *Plich (2006)* је утврдио да у току последње три недеље дозревања на стаблу плодова сорте Чачанска најбоља брзина омекшавања износи 1,4 до 1,5 N/дану.

Чврстина плодова из последње бербе, који се уобичајено користе за производњу шљивовице, кретала се од 9,44 N (сорта Стенлеј, берба 2009) до 21,28 N (сорта Чачанска родна 1, берба 2009).

Поређењем чврстине плодова из последње бербе са чврстинама плодова из прве и друге бербе, а код Стенлеја и треће бербе, Данетовим тестом, утврђено је постојање значајних и врло значајних разлика (табела 21).

Данетовим тестом је утврђено да у 5 комбинација од укупно 10 испитиваних комбинација сората, година и локалитета не постоји значајна разлика између чврстине плодова убраних у последње две бербе. Ово значи да се, на основу чврстине, и плодови у трећем, односно код Стенлеја у четвртом, степену зрелости, могу понекад користити за производњу ракије. Слично се може закључити и на основу индекса динамике чврстине плода (табела А1, Прилог А), уз напомену да разлике између чврстине плода, у случајевима у којима и Данетовим тестом није утврђена појава значајних разлика, износе само од 4,48 до 27,45%, у односу на базну вредност чврстине која износи 100%.

#### **5.1.2.2. Механичка анализа појединачних плодова**

Маса плодова шљива је важна карактеристика плодова шљива који су намењени за потрошњу у свежем стању, за производњу компота, смрзнутих шљива и сушених шљива, односно свих оних производа у којима је изглед плодова битна карактеристика квалитета. Маса плодова не представља карактеристику која је од значаја за производњу шљивовице. Много важнија карактеристика плодова шљива намењених за производњу шљивовице је маса коштице, односно удео коштице у плоду. Уколико се шљиве прерађују са коштицама, оне заузимају део запремине судова за алкохолно врење и део

запремине уређаја за дестилацију. Присуство коштице у току прераде утиче на формирање карактеристичног мириса и укуса ракије, првенствено услед ослобођеног бензалдехида и HCN.

Анализом варијансе (табела 19) утврђено је да се масе плодова сорте Чачанска лепотица у 2008. години статистички значајно ( $p < 0,05$ ), а у 2009. години статистички врло значајно ( $p < 0,001$ ) разликују у зависности од степена зрелости плодова. Код осталих испитиваних сората степен зрелости плодова у 2008. години није условио појаву статистички значајних разлика у маси плода, док је у 2009. години утицао на појаву статистички врло значајних разлика.

На основу података из табеле 20 може се закључити да маса плодова значајније расте при зрењу плодова сорте Чачанска лепотица у обе године истраживања и код сорте Стенлеј у првој години истраживања, односно да између масе плодова и степена зрелости у овим случајевима постоји позитивна корелациона зависност. Вредности коефицијената корелације кретале од 0,6576 ( $p < 0,01$ ) и 0,7909 ( $p < 0,001$ ) за сорту Чачанска лепотица и 0,5252 ( $p < 0,05$ ) за сорту Стенлеј.

У табели 22 приказана су масе плодова испитиваних сората шљиве у различитим стадијумима зрелости.

На основу спроведеног Данетовог теста, у оквиру којег су поређене средње вредности масе појединачних плодова из последњег степена зрелости са средњим вредностима масе појединачних плодова убраних у предходним степенима зрелости, може се уочити различито понашање испитиваних сората при зрењу. Код Чачанске лепотице, у обе године, постоји значајна разлика у маси плода само између последњег и првог степена зрелости. Ово значи плод расте само између прве и друге бербе, а да између задње три бербе нема статистички значајнијих разлика.

Табела 22. Маса плодова шљиве (g) у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	36,23*	38,89	39,01	41,25	-
	2009	41,81**	43,76	45,90	45,05	-
Чачанска родна	2008	22,21	20,17	23,95	22,57	-
	2009	27,30*	28,15**	28,82***	24,95	-
Чачанска родна I	2008	31,07	31,92	34,23	36,56	-
	2009	30,22**	34,16*	34,37*	32,40	-
Стенлеј	2008	31,43	32,31	33,81	41,17	39,02
	2009	39,39	36,83	34,68	39,17	36,69
Пожегача	2008	17,73	17,88	20,12	18,81	-
	2009	19,17	16,87*	17,34	18,48	-

Данетовим тестом је утврђено да се масе плодова Чачанске родне (из 2009. године, са оба локалитета) из последње бербе значајно и врло значајно разликују од масе плодова из прве три бербе. При том је маса плода у последњој берби мања него у предходним бербама. Овакво, наизглед контрадикторно, понашање, може се објаснити чињеницом да код сорте Чачанска родна, у појединим годинама, долази при крају зрења до масовног опадања плодова. При том прво опадају крупнији плодови, који су, услед неравномерног зрења плодова на истом стаблу, често и зрелији. У том случају на стаблу остају само ситнији плодови. Иако на крају зрења шљива ове сорте долази и до појаве смежуравања појединих плодова, ова појава ипак није толико масовна да би могла да услови смањење масе плода. *Menz и Vriesekoop (2010)* су утврдили да и код плода маслине, при крају зрења плода на стаблу, може да дође до благог опадања масе узоркованих плодова, што аутори приписују чињеници да крупнији, зрелији плодови раније опадају, док на стаблу остају, и даље, ситнији плодови који још нису сазрели у потпуности. Ово је могућ узрок и благог повећања удела коштице у плоду, али и мањег садржаја појединих шећера у плодовима узоркованих са стабала у последњим данима зрења на стаблу.

Индекси динамике масе плода шљива (табела А2, Прилог А) указују да у току зрења нема значајнијих промена у масама плодова, с обзиром да разлике у маси плода износе само од 0,38 до 19,45%, у односу на базну вредност масе која износи 100%.

Анализом варијансе масе коштица (табела 19) нису утврђене правилности промене овог параметра са зрелошћу, за дате сорте, године бербе и локалитете. У

5 комбинација, од 10 испитиваних, степен зрелости утицао је значајно или врло значајно на масу коштице, док у 5 случајева није утврђена значајнија зависност масе коштице од степена зрелости плода.

Само је у 3 случаја утврђена значајна негативна корелациона зависност масе коштице и степена зрелости, а у 1 случају позитивна корелациона зависност масе коштице и степена зрелости (табела 20).

Табела 23. Маса коштице (g) у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	1,52	1,58	1,49	1,46	-
	2009	1,62	1,55	1,49	1,55	-
Чачанска родна	2008	1,22*	1,15	1,13	1,09	-
	2009	1,28**	1,21	1,28**	1,15	-
Чачанска родна 1	2008	1,34	1,30	1,49	1,54	-
	2009	1,31	1,34	1,36	1,29	-
Стенлеј	2008	1,90	1,82	1,87	1,98	1,90
	2009	1,90	1,78	1,72	1,98**	1,80
Пожегача	2008	0,76	0,75	0,78	0,83	-
	2009	0,83	0,75	0,76	0,78	-

Поређењем масе коштица из плодова убраних у последњем степену зрелости (табела 23) са масама коштица плодова из предходних берби (Данетов тест) нису уочене значајније разлике код сората Чачанска лепотица, Чачанска родна 1 локалитет Прељина и сорте Пожегача. Разлика у маси коштице између плодова из последње и претпоследње бербе сората Чачанска родна и Стенлеј у 2009. години може се објаснити опадањем крупнијих плодова између последње две бербе, тако да на стаблима остају ситнији плодови који имају и мању масу коштице. И објашњење појаве значајнијих разлика у маси коштица између последњег и првог степена зрелости код сорте Чачанска родна локалитет Премећа у обе године истраживања могло би да се потражи у различитим масама плода.

Из табеле А3 (Прилог А) у којој су приказани индекси динамике масе коштица може се уочити да се масе коштица раније убраних плодова разликују од 0 до максимално 15,58% од масе коштица плодова убраних у последњем степену зрелости.

Анализом варијансе удела коштица у плоду (табела 19) значајније промене овог параметра са зрелашћу утврђене су код сорте Чачанска лепотица у обе

године истраживања, као и код сорте Чачанска родна са оба локалитета, али само у 2009. години. Корелационом анализом (табеле 20) утврђено је да постоји значајна негативна корелациона зависност у 4 случаја. Са зрењем плодова, дошло је до значајнијег смањења удела коштице у плоду код сорте Чачанска лепотица у 2008. ( $r = -0,7823$ ) и 2009. години ( $r = -0,8006$ ), као и код сорте Чачанска родна 1, локалитет Прељина из 2009. године ( $r = -0,5374$ ) и сорте Стенлеј из 2008. године ( $r = -0,5021$ ). У 6 случајева ни анализом варијансе нити корелационом анализом није утврђена појава статистички значајних разлика у уделу коштице у плоду узрокованих зрењем плодова.

Табела 24. Удео коштице у плоду (%) у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	4,19**	4,06**	3,81	3,53	-
	2009	3,86***	3,54	3,23*	3,43	-
Чачанска родна	2008	5,51	5,90	4,95	5,14	-
	2009	4,71	4,29**	4,44	4,62	-
Чачанска родна 1	2008	4,31	4,14	4,47	4,28	-
	2009	4,34**	3,92	3,96	3,98	-
Стенлеј	2008	6,06	5,87	5,72	4,88	4,90
	2009	4,84	4,84	4,97	5,07	4,91
Пожегача	2008	4,26	4,21	3,90*	4,42	-
	2009	4,34	4,43	4,36	4,25	-

Из табеле 24 види се да се удео коштице у плодовима из неке од ранијих берби значајно разликује од удела коштице у плодовима из последње бербе само у 7 случајева. У 4 случаја је значајно и врло значајно мањи удео коштице у најзрелијим плодовима (у поређењу са плодовима Чачанске лепотице степена зрелости 1 у обе године и степена зрелости 2 у другој години, и у поређењу са сортом Чачанска родна 1 степена зрелости 1 у другој години). Ова разлика се може тумачити повећањем масе плода при зрењу, при чему се маса коштице значајније не мења. У остала 3 случаја разлике се могу тумачити једино великом варијабилношћу коју имају плодови шљива са истог стабла убрани у одређеном степену зрелости.

На основу индекса динамике удела коштице у плоду (табела А4, Прилог А) следи да се удео коштице, изражен у % у односу на базну вредност од 100% који имају најзрелији плодови, разликује од 0,50 до 23,67%.

Добијени резултати механичке анализе плодова упућују на закључак да промене масе плода, масе коштице и удела коштице са зрелошћу могу понекад да буде веома значајне, а у одређеним случајевима готово незнатне. С обзиром да је и у прегледу литературе уочено да по овом питању постоје веома опречна мишљења различитих истраживача, која су последица испитивања различитог броја берби и различитих временских интервала између појединих берби, сматрамо да ови параметри квалитета плода не могу са сигурношћу да се користе као показатељи зрелости плодова.

Поред степена зрелости, на масу плода, коштице и удео коштице у плоду утичу сорта, подлога, услови и технологија гајења. Велики утицај на ове параметре квалитета плодова шљива има интензитет резидбе (*Опарница и Јовановић, 2000*).

### **5.1.2.3. Садржај растворљиве суве материје појединачних плодова**

Садржај растворљиве суве материје је значајан параметар квалитета плода шљиве. Велики број аутора користи овај параметар као показатељ зрелости шљива, мада постоје и аутори који гаје извесне резерве у погледу његове прихватљивости за ову намену, о чему је било речи у поглављу Преглед литературе.

На основу анализе варијансе (приказане у табели 19) утврђено је да се код свих испитиваних сората, у обе године истраживања, садржај растворљиве суве материје у плодовима веома значајно мења ( $p < 0,001$ ) са зрењем плодова.

Из табеле 20 се уочава да садржај растворљиве суве материје у плодовима расте при зрењу, односно да између садржаја растворљиве суве материје и степена зрелости плодова постоји веома значајна позитивна корелациона зависност. Вредности коефицијената корелације кретали су се од 0,4155 ( $p < 0,001$ ) при зрењу сорте Чачанска родна 1 са локалитета Прељина у току 2008. године до 0,8276 ( $p < 0,001$ ) при зрењу сорте Стенлеј у 2009. години.

У табели 25 приказана су садржаји растворљиве суве материје у плодовима испитиваних сората шљиве у различитим стадијумима зрелости.

Табела 25. Садржај растворљиве суве материје у плоду шљиве (%) у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	12,05***	12,03***	13,62**	16,11	-
	2009	11,84***	14,20***	15,13***	17,93	-
Чачанска родна	2008	12,88***	13,62***	15,03	18,91	-
	2009	13,72***	16,74***	16,48***	20,75	-
Чачанска родна 1	2008	19,64***	22,65	22,17	24,48	-
	2009	14,86***	19,96***	22,08	23,29	-
Стенлеј	2008	12,21***	15,46***	17,41***	19,53***	23,21
	2009	13,05***	16,57***	18,24***	22,03	21,89
Пожегача	2008	17,59**	17,94**	19,61	20,81	-
	2009	17,14***	18,41	21,28*	19,72	-

Ближа разматрања садржаја растворљиве суве материје, као важног параметра квалитета плодова шљива који је од значаја за начин њиховог коришћења, даћемо у поглављу Физичко-хемијске анализе плодова шљива. Овде ћемо размотрити само начин промене садржаја растворљиве суве материје у појединачним плодовима у току зрења.

У току зрења садржај растворљиве суве материје углавном расте, изузев код сорте Стенлеј у 2009. години и сорте Пожегача у истој години, код којих је примећено опадање садржаја растворљиве суве материје у последњој седмици зрења. Слично је, при испитивању оптималног момента бербе сората Црвена ранка и Пожегача за прераду у ракију, утврдио *Мајсторовић (1958)*.

Интересантно је приметити да се брзине промене садржаја растворљиве суве материје у плодовима, посматрано за цео период зрења у којем долази до њеног пораста, крећу од 1,07 %/седмици (код сорте Пожегача у 2008. години) до 2,99%/седмици (код сорте Стенлеј у 2009. години). Међутим, између појединих узастопних момената бербе није уочена значајнија промена садржаја растворљиве суве материје (на пример између прве и друге бербе Чачанске лепотице у 2008. години, између друге и треће бербе код Чачанске родне у 2009. години и код Чачанске родне 1 у 2008. години), тако да се чинило да је дошло до престанка њеног раста, да би, затим, између наредних берби дошло до великог скока њеног садржаја у плодовима.

На основу Данетовог теста види се да нема статистички значајних разлика у садржајима растворљиве суве материје у плодовима из последње и претпоследње бербе код Чачанске родне из 2008. године, Чачанске родне 1 из обе године истраживања, Стенлеја из 2009. године и Пожегаче из 2008. године. Ово указује да плодови неких сората при зрењу, у појединим годинама, достижу потребан степен зрелости за прераду у ракију, одређен на основу садржаја растворљиве суве материје, прилично рано. Код сорте Чачанска родна 1 из 2008. године и сорте Пожегача из 2009. године, овај степен зрелости је постигнут још раније – у другој берби. На основу израчунатих индекса динамике садржаја растворљиве суве материје (табела А5, Прилог А), види се да се у случајевима у којима нема статистички значајних разлика између садржаја растворљиве суве материје у плодовима из последње бербе и предходних берби, ове разлике крећу од 0,64% до 20,52%.

За анализу наведених параметара квалитета појединачних плодова коришћено је по 20 плодова шљиве који чине репрезентативни узорак за дату бербу. С обзиром да плодови шљива неравномерно сазревају на стаблу, увек постоји могућност да узорак не буде репрезентативан. Стога, *Usenik et al. (2008)* наглашавају да услед великих варирања масе плодова, резултати могу да буду неправилно тумачени уколико се узме мање од 10 плодова са стабла. Такође, *Coombe (1987)* је утврдио да поред тога што у бобицама грожђа долази до промена садржаја појединих шећера, киселина, фенолних и минералних материја у току зрења, и унутар самих бобица постоји разлика у садржају ових компонената. Између појединих делова бобице уочене су, у највећем броју случајева без обзира на степен зрелости, разлике у садржају глукозе, фруктозе, сахарозе, фенола, винске и јабучне киселине, неорганских једињења и калијума. Нпр. садржај глукозе је увек био већи у појединим слојевима унутрашњости бобице него у покожици, при чему и међу тим слојевима могу да постоје значајне разлике. Код јабучне киселине је такође уочљиво постојање разлика у садржају у зависности од дела плода. Код бобица у зрењу садржај јабучне киселине био је већи у појединим унутрашњим деловима бобице него у покожици, док је у презрелим бобицама утврђено супротно. Све ово указује на разлоге због којих се могу јавити разлике у садржају растворљиве суве материје када се она одређује



само цеђењем сока из појединих делова полутки плода шљиве и садржаја добијених из целих самлевених плодова шљиве.

У нашим експериментима смо се определили за бербу целих стабала, с обзиром да смо желели да бербу у одређеном моменту, без обзира на степен зрелости, посматрамо као коначну бербу шљива за прераду у ракију. Међутим, *Милетић и сар. (2011)* су утврдили да се на истом стаблу шљиве налазе плодови неједнаке крупноће. Код Чачанске лепотице масе плодова са једног стабла се крећу у распону од 11,7 до 45,0 g (просек 29,5 g, при чему је удео екстра класе 86,7%), код Чачанске родне овај распон иде од 11,1 до 58,6 g (просек 32,1 g, при чему је удео екстра класе 93,3%), а код Стенлеја од 12,2 до 62,2 g (при чему је удео екстра класе 87,2%). *Ненадовић-Мратинић и сар. (2007)* су утврдили да је коефицијент варијације при одређивању масе плодова сорте Чачанска лепотица намењене за потрошњу у свежем стању CV 19,7%, а код сорте Стенлеј CV 12,2%, што значи да је сорта Стенлеј имала веома уједначену масу плода, док је код Чачанске лепотице маса појединачних плодова нешто више варијала.

Ова разматрања наводе нас на закључак да се плодови који се разликују по маси разликују и по другим карактеристикама. Као илустрацију ове варијабилности приказаћемо опсеге у којима се крећу коефицијенти варијације (CV) појединих параметара квалитета плодова које смо добили у нашим експериментима.

Коефицијенти варијације (CV) чврстине плодова крећу се у оквиру исте бербе, независно од степена зрелости и године, од 21,46 до 42,49% код Чачанске лепотице, од 15,37 до 31,79% код Чачанске родне и од 12,31 до 30,83% код Чачанске родне 1 локалитет Прељина, од 17,62 до 71,48% код сорте Стенлеј, и од 15,41 до 28,90% код сорте Пожегача. Одавде се види да чврстина плодова, у оквиру једне бербе, може највише да варира код сорте Стенлеј.

Коефицијенти варијације (CV) за растворљиву суву материју крећу се у оквиру исте бербе, независно од степена зрелости и године, од 6,58 до 18,05% код Чачанске лепотице, од 6,66 до 19,69% код Чачанске родне и од 10,77 до 17,75% код Чачанске родне 1 локалитет Прељина, од 8,44 до 19,66% код сорте Стенлеј, и од 7,46 до 13,03% код сорте Пожегача.

Мање вредности коефицијената варијације за растворљиву суву материју у односу на вредности коефицијената варијације за чврстину плода, показују да је у оквиру узорка од 20 плодова много мање варирање садржаја растворљиве суве материје у појединим плодовима од варирања њихове чврстине.

### 5. 1. 3. Физичко-хемијска анализа плодова шљива

Резултати анализе садржаја растворљиве суве материје, шећера, киселина, вредности рН и односа шећер/киселине у плодовима шљива приказани су, по сортама, у табелама 26, 27, 28, 29 и 30.

Табела 26. Хемијски састав плодова шљива сорте Чачанска лепотица обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
РСМ (%)	2008	11,50	11,00	13,20	15,10
	2009	11,90	13,00	15,00	15,70
Укупни шећер (%)	2008	8,70	8,20	10,70	11,95
	2009	8,70	9,70	12,45	13,45
Инвертни шећер (%)	2008	6,60	6,43	6,85	7,35
	2009	6,73	7,48	8,73	9,23
Сахароза (%)	2008	2,00	1,68	3,66	4,37
	2009	1,87	2,11	3,49	4,01
Укупне киселине (%)	2008	1,13	1,02	0,88	0,84
	2009	1,20	1,06	0,92	0,88
рН	2008	3,22	3,36	3,52	3,61
	2009	3,08	3,22	3,46	3,51
Однос шећер / киселине	2008	7,70	8,04	12,16	14,23
	2009	7,25	9,15	13,53	15,28

Табела 27. Хемијски састав плодова шљива сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
РСМ (%)	2008	12,10	13,00	15,10	17,00
	2009	13,00	16,00	15,90	18,90
Укупни шећер (%)	2008	8,20	9,95	10,70	9,45
	2009	9,70	13,95	13,45	13,70
Инвертни шећер (%)	2008	5,43	6,10	7,10	6,60
	2009	6,85	8,73	8,60	8,48
Сахароза (%)	2008	2,66	3,66	3,42	2,71
	2009	2,71	4,94	4,61	5,22
Укупне киселине (%)	2008	0,98	0,91	0,86	0,75
	2009	1,20	1,05	0,90	0,74
рН	2008	3,31	3,48	3,60	3,74
	2009	3,21	3,36	3,52	3,64
Однос шећер / киселине	2008	8,37	10,93	12,44	12,60
	2009	8,08	13,29	14,94	18,51

Табела 28. Хемијски састав плодова шљива сорте Чачанска родна 1 (локалитет Прељина) обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
PCM (%)	2008	19,10	21,00	21,00	23,00
	2009	14,10	18,90	20,80	21,90
Укупни шећер (%)	2008	13,95	14,70	14,45	17,95
	2009	10,20	13,70	14,45	15,45
Инвертни шећер (%)	2008	8,70	8,23	8,48	10,02
	2009	7,10	9,10	9,65	9,10
Сахароза (%)	2008	4,99	6,15	5,67	7,53
	2009	2,95	3,42	4,56	6,03
Укупне киселине (%)	2008	0,94	0,80	0,77	0,62
	2009	1,13	0,95	0,67	0,63
pH	2008	3,52	3,76	3,85	4,10
	2009	3,28	3,48	3,79	3,93
Однос шећер / киселине	2008	14,84	18,38	18,77	28,95
	2009	9,03	14,42	21,57	24,52

Табела 29. Хемијски састав плодова шљива сорте Стенлеј обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
PCM (%)	2008	13,10	15,10	16,50	18,40	21,10
	2009	13,00	16,00	17,90	21,70	19,90
Укупни шећер (%)	2008	8,70	10,70	13,20	13,95	15,20
	2009	9,70	12,45	13,95	14,70	14,45
Инвертни шећер (%)	2008	6,48	6,60	7,35	7,98	8,10
	2009	6,98	8,10	8,35	9,10	8,60
Сахароза (%)	2008	2,00	3,90	5,56	5,67	6,74
	2009	2,59	4,13	5,32	5,32	5,56
Укупне киселине (%)	2008	0,78	0,70	0,65	0,56	0,52
	2009	0,75	0,62	0,56	0,54	0,51
pH	2008	3,44	3,36	3,80	3,85	4,03
	2009	3,30	3,49	3,73	3,83	4,01
Однос шећер / кисел.	2008	11,15	15,29	20,31	24,91	29,23
	2009	12,93	20,08	24,91	27,22	28,33

Табела 30. Хемијски састав плодова шљива сорте Пожегача обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
PCM (%)	2008	16,50	16,90	18,90	19,60
	2009	16,40	17,50	19,90	18,70
Укупни шећер (%)	2008	11,20	11,95	13,20	13,95
	2009	12,45	13,20	13,95	14,70
Инвертни шећер (%)	2008	7,27	7,60	7,60	7,75
	2009	7,35	8,60	9,10	9,23
Сахароза (%)	2008	3,73	4,13	5,32	5,89
	2009	4,85	4,37	4,61	5,20
Укупне киселине (%)	2008	0,92	0,78	0,62	0,54
	2009	0,91	0,91	0,81	0,78
pH	2008	3,47	3,55	3,74	3,94
	2009	3,56	3,65	3,79	3,91
Однос шећер / киселине	2008	12,17	15,32	21,29	25,83
	2009	13,68	14,51	17,22	18,85

### 5. 1. 3. 1. Садржај растворљиве суве материје

Садржај растворљиве суве материје, уз нека мања одступања о којима је било речи и при одређивању садржаја растворљиве суве материје у појединачним плодовима, расте у току зрења плодова свих испитиваних сората (табеле 26, 27, 28, 29 и 30). Између садржаја растворљиве суве материје и момента бербе (који је изражен бројем дана од прве бербе) постоји значајна позитивна корелациона зависност (табела Б8, Прилог Б). Она је код сорте Чачанска лепотица берба 2008. и код сорте Пожегача берба 2009. окарактерисана као јака (кофицијенти корелације су били између 0,75 и 0,90), а код свих осталих сората и година бербе као врло јака (кофицијенти корелације су били између 0,90 и 1,00).

На основу индекса динамике садржаја растворљиве суве материје (табела Б1, Прилог Б) види се да садржај растворљиве суве материје у плодовима првог степена зрелости износи од 62,09% (Стенлеј, берба 2008) до 87,70% (Пожегача, берба 2009) од вредности у последњем стадијуму зрелости. У другом степену зрелости овај интервал се креће од 71,56% (Стенлеј, берба 2008) до 93,58% (Пожегача, берба 2009), у трећем степену зрелости од 78,20% (Стенлеј, берба 2008) до 106,42% (Пожегача, берба 2009) у поређењу са садржајем растворљиве суве материје у плодовима шљива из последње бербе. Код Стенлеја, код кога је

берба спроведена 5 пута, садржај растворљиве суве материје у плоду у четвртој берби, у зависности од године, био је 87,20%, односно 114,21% вредности нађене у последњој, петој берби. Кроз овако исказане вредности садржаја растворљиве суве материје (у релативним бројевима, преко индекса динамике) могу се лакше упоредити степени зрелости плодова различитих сората, у различитим годинама и на различитим локалитетима. Тек на основу овога постаје јасније шта заправо значи да „плодове треба брати са степеном зрелости од, на пример, 80%“, што се често наглашава када се говори о технолошкој зрелости плодова шљива за одређене намене, уколико се садржај раствориве суве материје користи као показатељ зрелости.

Моменат бербе плодова зависи од намене плодова. У радовима аутора који се баве помолошким истраживањима, плодови се најчешће беру када постигну одговарајуће карактеристике за потрошњу у свежем стању. У радовима у којима се испитује погодност плодова шљиве за прераду, они се беру када постигну одговарајућу технолошку зрелост. У помолошкој литератури садржаји растворљиве суве материје, у условима Србије, налазе се унутар интервала: код Чачанске лепотице 12,30-17,50%, код Чачанске родне 13,92-22,10%, код Стенлеја 11,20-18,20% и код Пожегаче 15,2-21,5% (*Пауновић и сар., 1972; Огашановић, 1985; Милетић и Петровић, 1996; Опарница и Јовановић, 2000; Милетић и сар., 2001; Глишић и сар., 2011*). У радовима у којима су плодови шљива испитивани као сировина за прераду, првенствено у сушену шљиву, пекмез и ракију, садржаји растворљиве суве материје су се налазили унутар интервала: код Чачанске лепотице 14,00-17,70%, код Чачанске родне 17,00-24,50%, код Стенлеја 17,65-22,33% и код Пожегаче 16,50-23,10% (*Никићевић, 2000; Величковић и сар., 2004; Митровић и сар., 2006; Поповић и сар., 2008А; Поповић и сар., 2012*). Веома слично је утврђено, за ове сорте, и у радовима аутора из других шљиварских земаља Европе, али те резултате, услед преобимности, нећемо приказати.

Имајући у виду резултате наведених аутора, произилази да су, на основу садржаја растворљиве суве материје, за производњу ракије погодни плодови из следећих берби: код Чачанске лепотице – берба 4 из 2008. године и берба 3 и 4 из 2009. године, код Чачанске родне – берба 4 из обе године, код Чачанске родне 1 – све бербе из 2008. године и бербе 2, 3 и 4 из 2009. године, код сорте Стенлеј –

бербе 4 и 5 из 2008. године и бербе 3, 4 и 5 из 2009. године, и код сорте Пожегача све бербе из 2008. године и бербе 3 и 4 из 2009. године.

### **5. 1. 3. 2. Садржај укупних шећера, инвертних шећера и сахарозе**

Садржај шећера спада у најважније технолошке карактеристике плодова шљива намењених за производњу шљивовице. Од његовог садржаја зависе економичност прераде, односно приноси ракије. Плодови шљива садрже ферментабилне шећере глукозу, фруктозу и сахарозу у односу 2:1:1,6 (*Огашановић, 1985*), при чему постоје варирања овог односа у зависности од сорте. Остали шећери (арабиноза, ксилоза и сл.) су присутни у слободном облику у занемарљивим количинама и ослобађају се, већином, при разградњи различитих полисахарида плода. У плодовима шљива се налази и неферментабилни шећерни алкохол сорбитол, чија количина може да варира значајно у зависности од сорте и године.

Садржај укупних шећера, уз нека мања одступања, расте у току зрења плодова свих испитиваних сората (табеле 26, 27, 28, 29 и 30). Између садржаја укупних шећера и момента бербе (који је изражен бројем дана од прве бербе) постоји значајна позитивна корелациона зависност (табела Б8, Прилог Б). Код сорте Чачанска родна бербе 2008. и 2009. постоји средња зависност посматраних појава (коефицијенти корелације су између 0,50 и 0,75). Код сорте Чачанска лепотица берба 2008. и Чачанска родна 1 берба 2008., ова зависност је окарактерисана као јака (коефицијенти корелације су били између 0,75 и 0,90). Код свих осталих сората и година бербе корелациона зависност између садржаја укупних шећера у плоду и момента бербе била је врло јака (коефицијенти корелације су били између 0,90 и 1,00).

На основу индекса динамике садржаја укупних шећера (табела Б2, Прилог Б) види се да садржај укупних шећера у плодовима првог степена зрелости износи од 57,24% (Стенлеј, берба 2008) до 86,77% (Чачанска родна, берба 2008) од вредности у последњем стадијуму зрелости. У другом степену зрелости овај интервал се креће од 68,62% (Чачанска лепотица, берба 2008) до 105,29%

(Чачанска родна, берба 2008), а у трећем степену зрелости од 80,50% (Чачанска родна 1 локалитет Прељина, берба 2008) до 113,23% (Чачанска родна, берба 2008) у поређењу са садржајем укупних шећера у плодовима шљива из последње бербе. Код Стенлеја, код кога је берба спроведена 5 пута, садржај укупних шећера у плоду у четвртој берби био је 91,78%, односно 101,73% вредности нађене у последњој, петој берби. На основу ових података може да се закључи да су плодови сорте Чачанска родна са локалитета Премећа, у обе године истраживања, врло брзо, већ у другој берби, достигли оптималну технолошку зрелост за прераду у ракију. И плодови већине осталих сората, из претпоследње бербе, могу се, на основу садржаја укупних шећера који се разликује максимално до 10% од садржаја шећера у последњој берби, искористити за прераду у ракију.

Као што смо већ предходно напоменули, у помолошким радовима, који се баве испитивањима наведених сората шљиве, берба плодова је обављана нешто раније. У помолошкој литератури садржаји укупних шећера, у условима Србије, налазе се унутар интервала: код Чачанске лепотице 9,40-11,90%, код Чачанске родне 10,20-14,40%, код Стенлеја 7,92-12,60% и код Пожегаче 10,30-13,13% (*Огашановић, 1985; Опарница и Јовановић, 2000; Милетић и сар., 2001; Ненадовић-Мратинић и сар., 2007; Милетић и сар., 2007; Милатовић и сар., 2011*). У радовима у којима су плодови шљива испитивани као сировина за прераду, првенствено у сушену шљиву, пекмез и ракију, садржаји укупних шећера су се налазили унутар интервала: код Чачанске лепотице 10,16-11,95%, код Чачанске родне 10,70-17,05%, код Стенлеја 11,76-16,04% и код Пожегаче 10,00-13,36% (*Никићевић, 2000; Величковић и сар., 2004; Митровић и сар., 2006; Поповић и сар., 2006; Поповић, 2007; Поповић и сар., 2008А; Поповић и сар., 2012*). Веома слично је утврђено, за ове сорте, и у радовима аутора из других шљиварских земаља Европе. Најочигледније разлике у садржају укупних шећера у плодовима у ове две групе радова су код сорте Стенлеј. Плодови ове сорте у ранијим стадијумима зрелости су хрскави и имају освежавајући, пријатан укус. Како зрење одмиче, плодови Стенлеја знатно омекшавају, што их чини погодним за прераду у ракију, пекмез и сл., али не и за потрошњу у свежем стању, јер су плодови сувише меки, укус им је веома слadak и нехармоничан, односно неприхватљиви су за већину потрошача.



Динамика директно редукујућих шећера се, у највећем броју случајева, подудара са динамиком укупних шећера (табела Б3, Прилог Б). Са зрењем садржај инвертних шећера расте. На основу вредности коефицијената корелације (табела Б8, Прилог Б) у 2 случаја је установљена средња позитивна ( $r$  између 0,50 и 0,75) зависност, у 4 случаја јака ( $r$  између 0,75 и 0,90) и у 4 случаја врло јака ( $r$  између 0,90 и 1,00) позитивна корелациона зависност садржаја инвертних шећера у плоду и момента бербе.

Садржај сахарозе је, у већини случајева, прилично правилно растао са степеном зрелости плодова, што се види и из високих, позитивних вредности коефицијената корелације (табела Б8, Прилог Б), који су се кретали од 0,82 до 0,98. У случају Пожегаче, бербе 2009., иако је код плодова из последње бербе утврђен највећи садржај сахарозе, њен пораст у току зрења није текао правилно као код осталих сората, што се види и из релативно ниске вредности коефицијента корелације (0,47). Код Чачанске родне берба 2008. није утврђена правилност промене садржаја сахарозе са зрењем плодова. Највећи садржај сахарозе код ове сорте у 2008. години утврђен је у плодовима убраним у другој берби. Ово се може приписати и великој варијабилности плодова ове сорте, односно чињеници да су у узорку који смо анализирали били и нешто зрелији плодови.

У малобројним помолошким радовима, у којима су дати резултати испитивања садржаја сахарозе у плодовима шљива, у условима Србије, њен садржај се кретао унутар следећих интервала: код Чачанске лепотице 2,08-3,90%, код Чачанске родне 4,16-4,71%, код Стенлеја 3,92-4,32% и код Пожегаче 3,20-4,54% (*Пауновић и сар., 1972; Огашановић, 1985*). С обзиром да се плодови за прераду у суву шљиву, пекмез и ракију уобичајено беру касније него за коришћење у свежем стању и прераду у компот, слатко, смрзнуту шљиву и сл., њихови плодови би требало да садрже и више сахарозе. Радови у којима је испитивана погодност ових сората за прераду у ракију, пекмез и сушену шљиву потврђују да је садржај сахарозе у плодовима убраним у познијим стадијумима зрелости висок. Он се кретао у следећим интервалима: код Чачанске лепотице 3,77-5,32%, код Чачанске родне 4,48-7,57%, код Стенлеја 5,01-7,42% и код Пожегаче 3,70-5,41% (*Митровић и сар., 2006; Поповић, 2007; Поповић и сар., 2008А; Поповић и сар., 2012*).

### 5. 1. 3. 3. Садржај укупних киселина и вредност рН

Киселине присутне у плоду шљиве су од великог значаја за формирање сензорних карактеристика свежих шљива и производа од шљива, изузимајући шљивовицу. Оне су неиспарљиве и не прелазе у дестилат током дестилације. Јабучна киселина, која је доминантна киселина у плоду шљиве, има значај за формирање сензорних карактеристика шљивовице тако што представља прекурсор етиллактата, испарљивог естра који је важан састојак ракије и који настаје у току алкохолног врења и чувања преврелог кљука до дестилације, првенствено активношћу бактерија млечне киселине, али и појединих квасаца. Садржај киселина у плоду утиче и на вредност рН плода. У производњи шљивовице, вредност рН кљука пре стављања на алкохолно врење је важан технолошки чинилац који утиче на чистоћу врења и на формирање појединих компонената од значаја за арому и здравствену вредност ракије.

Садржај укупних киселина опада у току зрења плодова свих испитиваних сората (табеле 26, 27, 28, 29 и 30). Између садржаја укупних киселина и момента бербе (који је изражен бројем дана од прве бербе) утврђена је врло јака негативна корелациона веза (табела Б8, Прилог Б), на шта указују и веома високе вредности коефицијената корелације, које су се кретале од -0,93 до -0,99. Мада се динамика киселина у плодовима исте сорте са истог локалитета, у већини случајева, разликовала од године до године (табела Б5, Прилог Б), што је највероватније условљено разликама у климатским факторима, садржаји киселина у најзрелијим плодовима једне сорте у различитим годинама су били, изузев у случају Пожегаче, готово идентични. Све ово указује да садржај киселина у плоду, на једном локалитету, може да буде веома користан индикатор зрелости, нарочито за бербу плодова намењених за производњу ракије.

У помолошкој литератури садржаји укупних киселина, у условима Србије, налазе се унутар интервала: код Чачанске лепотице 0,61-1,30%, код Чачанске родне 0,54-1,22%, код Стенлеја 0,55-1,60% и код Пожегаче 0,59-1,13% (*Огашановић, 1985; Опарница и Јовановић, 2000; Милетић и сар., 2001; Милатовић и сар., 2011*). У радовима у којима су плодови шљива испитивани као сировина за прераду, првенствено у сушену шљиву, пекмез и ракију, садржаји

укупних киселина су се налазили унутар интервала: код Чачанске лепотице 1,00-1,74%, код Чачанске родне 0,45-1,04%, код Стенлеја 0,47-0,87% и код Пожегаче 0,45-0,78% (Никићевић, 1992; Величковић и сар., 2004; Митровић и сар., 2006; Поповић, 2007; Поповић и сар., 2008А; Поповић и сар., 2012).

Вредност рН плода представља веома добар индикатор зрелости плодова. Између степена зрелости и вредности рН постоји веома јака, позитивна корелациона зависност, што потврђују високе вредности коефицијената корелације (табела Б8, Прилог Б) које се крећу од 0,93 до 0,99. На основу индекса динамике (табела Б6, Прилог Б) види се да његова вредност прилично уједначено расте у току зрења плодова, без обзира на сорту. У односу на последњу бербу (базна вредност, изражена као 100%) вредност рН је, без обзира на сорту, годину и локалитет; износила: између 82,29 и 91,05% у плодовима прве бербе, између 83,37 и 93,35% у плодовима друге бербе, између 93,02 и 98,58% у плодовима из треће бербе, и код Стенлеја око 95% у плодовима из четврте бербе.

Апсолутне вредности рН плода, без обзира на сорту, локалитет и годину, кретале су се од 3,08 (Чачанска лепотица, прва берба 2009. године) до 4,10 (Чачанска родна 1, четврта берба 2008. године).

Вредност рН је ретко одређиван параметар квалитета у помолошким испитивањима сората шљиве. Овај параметар се чешће приказује у технолошким радовима, нарочито у оним у којима се разматра производња шљивовице, с обзиром на важност коју рН вредност сировине има за правилно спровођење технолошког поступка производње и квалитет ракије. У овим радовима вредност рН се кретала унутар интервала: код Чачанске лепотице 3,15-3,45, код Чачанске родне 2,95-3,90, код Стенлеја 3,56-4,11 и код Пожегаче 3,60-3,86 (Никићевић, 2000; Митровић и сар., 2006; Поповић и сар., 2006; Поповић, 2007; Поповић и сар., 2008А; Митровић и сар., 2009; Поповић и сар., 2012).

#### **5. 1. 3. 4. Однос шећер/киселине**

Однос шећер/киселине је веома важан показатељ сензорног квалитета шљиве. Плодови са већом вредношћу овог односа имају слађи укус. У

производњи шљивовице овај параметар квалитета шљиве нема директан значај као што га има у оцени квалитета плодова за конзумирање у свежем стању или за оцену квалитета шљиве као сировине за производњу сушене шљиве. Посредно, уколико се прихвати да су слађи плодови зрелији, пораст вредности овог односа при зрењу шљива указује, традиционално, на већу погодност шљива за прераду у ракију.

Бројни аутори, који су цитирани у поглављу Преглед литературе, сматрају да је однос шећер/киселине, заједно са вредношћу односа растворљива сува материја/киселине, веома поуздан индикатор зрелости плодова шљива. Његова вредност боље указује на степен зрелости плодова него садржаји шећера и садржаји киселина, приказани појединачно.

Вредности односа шећер/киселине расту у току зрења плодова свих испитиваних сората (табеле 26, 27, 28, 29 и 30). Високе вредности коефицијената корелације, које су се кретале од 0,91 до 0,99 (табела Б8, Прилог Б), показују да између момента бербе и вредности односа шећер/киселине постоји веома јака корелациона зависност.

На основу индекса динамике односа шећер/киселине (табела Б7, Прилог Б) види се да вредност овог односа у плодовима првог степена зрелости износи од 36,83% (Чачанска родна 1, берба 2009) до 72,57% (Пожегача, берба 2009) од вредности у последњем стадијуму зрелости. У другом степену зрелости овај интервал се креће од 52,31% (Стенлеј, берба 2008) до 86,75% (Чачанска родна, берба 2008), а у трећем степену зрелости од 64,84% (Чачанска родна 1 локалитет Прељина, берба 2008) до 98,73% (Чачанска родна, берба 2008) у поређењу са вредношћу овог односа у плодовима шљива из последње бербе. Код Стенлеја, код кога је берба спроведена 5 пута, однос шећер/киселине у плодовима из четврте бербе био је 85,22%, односно 96,08% вредности утврђене у плодовима из последње, пете бербе. Између појединих узастопних берби постоје, код појединих испитиваних сората, веома различити интензитети промене вредности овог параметра. Уколико се посматра брзина његове промене за цео испитивани период, од прве до последње бербе, она износи за сорту Чачанска лепотица 2,17 и 2,67 седмично, у зависности од године. Код Чачанске родне локалитет Премећа брзина пораста овог параметра износи 1,41 и 0,76 седмично, а код сорте Чачанска

родна 1, локалитет Прелјина 4,70 и 5,16 седмично. Код сорте Стенлеј раст вредности односа шећер/киселине износи 4,52 и 3,85 седмично, а код сорте Пожегача 4,55 и 1,72 седмично.

Вредности овог параметра, без обзира на степен зрелости, локалитет и годину кретали су се за поједине сорте у интервалима: 7,25-15,28 (Чачанска лепотица), 8,08-28,95 (Чачанска родна), 11,15-29,23 (Стенлеј) и 12,17-25,83 (Пожегача). Поред сорте и степена зрелости, на вредност овог параметра јако је утицао и локалитет (у случају сорте Чачанска родна).

У радовима у којима су приказане помолошке карактеристике наведених сората, у условима Србије, вредности односа шећер/киселине налазе се унутар интервала: код Чачанске лепотице 7,0-19,5, код Чачанске родне 8,36-23,76, код Стенлеја 6,1-22,38 и код Пожегаче 9,11-21,07 (*Огашановић, 1985; Опарница и Јовановић, 2000; Милетић и сар., 2001; Милетић и сар., 2007; Милатовић и сар., 2011*). У радовима у којима су плодови шљива испитивани као сировина за прераду, првенствено у сушену шљиву, пекмез и ракију, вредности односа шећер/киселине су се налазиле унутар интервала: код Чачанске лепотице 6,15-11,17, код Чачанске родне 10,29-37,04, код Стенлеја 13,52-32,98 и код Пожегаче 13,08-34,42 (*Никићевић, 1992; Величковић и сар., 2004; Митровић и сар., 2006; Поповић, 2007; Поповић и сар., 2008А; Поповић и сар., 2012*). Веома слично је утврђено, за ове сорте, и у радовима аутора из других шљиварских земаља Европе.

### **5. 1. 3. 5. Садржај пектинских материја у плодовима шљива**

Пектинске материје су од значаја за чврстину плодова шљива. Чврстина плодова је важна карактеристика плодова намењених за потрошњу у свежем стању и за прераду у производе у којима је важно очувати изглед плода (компот, слатко и сл.). Чврстина плодова шљива је важна и при преради шљива у ракију, с обзиром да се у традиционалној преради шљива на алкохолно врење могу ставити, без претходне дезинтеграције, само потпуно меки плодови. У супротном,

да би алкохолно врење брзо почело и одвијало се правилно, неопходно је спровести дезинтегрисање плодова шљива.

Пектинске материје су, такође, прекурсори токсичног метанола. Деловањем пектинметилестеразе, најчешће пореклом из плода шљиве, метанол се, у току алкохолног врења и чувања кљука до дестилације, издваја из пектинских материја и, у току дестилације, прелази у дестилат.

Пентозе присутне у пектинским материјама су прекурсори фурфурала који је уобичајен састојак шљивовице.

Резултати анализе укупних пектинских материја и њихових фракција у плодовима шљива, у зависности од степена зрелости, приказани су, по сортама, у табелама 31, 32, 33, 34 и 35 и изражени су у mg анхидрогалактуронске киселине (AGA)/100 g плода.

Табела 31. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Чачанска лепотица у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Укупне пектинске материје	2008	482,50	440,75	462,25	474,50
	2009	558,00	493,75	613,50	652,00
Пектининска киселина	2008	125,50	133,50	167,00	167,00
	2009	140,75	116,25	165,50	253,25
Пектинска киселина	2008	17,75	16,75	15,50	26,50
	2009	29,50	24,50	27,75	20,75
Протопектин	2008	339,25	290,50	279,75	281,00
	2009	387,75	353,00	420,25	378,00
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,37	0,46	0,60	0,59
	2009	0,36	0,33	0,39	0,67
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,42	1,52	1,65	1,69
	2009	1,43	1,40	1,46	1,72

Табела 32. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Укупне пектинске материје	2008	483,30	592,25	557,00	409,31
	2009	400,00	401,75	489,50	426,25
Пектининска киселина	2008	134,25	200,75	176,75	196,84
	2009	116,75	120,75	143,00	155,50
Пектинска киселина	2008	31,05	27,00	27,50	39,47
	2009	17,00	9,25	14,50	23,75
Протопектин	2008	318,00	364,50	352,75	173,00
	2009	266,25	271,75	332,00	247,00
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,42	0,55	0,50	1,14
	2009	0,44	0,44	0,43	0,63
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,52	1,62	1,58	2,37
	2009	1,50	1,48	1,47	1,73

Табела 33. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Укупне пектинске материје	2008	599,50	582,75	499,25	556,25
	2009	492,75	496,05	535,50	569,00
Пектининска киселина	2008	266,25	236,25	181,50	208,00
	2009	157,00	161,75	195,50	227,00
Пектинска киселина	2008	15,00	8,75	8,50	13,00
	2009	19,00	21,05	33,00	36,75
Протопектин	2008	318,25	337,75	309,25	335,25
	2009	316,75	313,25	307,00	305,25
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,84	0,70	0,59	0,62
	2009	0,50	0,52	0,64	0,74
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,88	1,73	1,61	1,66
	2009	1,55	1,58	1,74	1,86

Табела 34. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Стенлеј у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Укупне пектинске материје	2008	647,25	530,25	602,75	644,00	665,50
	2009	649,25	740,00	696,25	748,75	711,5
Пектининска киселина	2008	159,25	167,75	207,00	308,50	278,25
	2009	188,25	216,00	273,50	377,00	370,50
Пектинска киселина	2008	25,75	22,00	21,25	57,75	32,75
	2009	20,25	13,50	32,25	22,25	22,00
Протопектин	2008	462,25	340,50	374,50	277,75	354,50
	2009	440,75	510,50	390,50	349,50	319,00
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,34	0,49	0,55	1,11	0,78
	2009	0,43	0,42	0,70	1,08	1,16
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,40	1,56	1,61	2,32	1,88
	2009	1,47	1,45	1,78	2,14	2,23

Табела 35. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Пожегача у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Укупне пектинске материје	2008	533,37	571,25	538,75	583,50
	2009	769,00	745,00	730,75	706,75
Пектининска киселина	2008	146,62	195,75	211,00	209,75
	2009	196,75	192,75	240,50	245,25
Пектинска киселина	2008	37,25	34,75	33,75	37,00
	2009	35,25	34,00	35,75	37,25
Протопектин	2008	349,50	340,75	294,00	336,75
	2009	537,00	518,25	454,50	424,25
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,42	0,57	0,72	0,62
	2009	0,37	0,37	0,53	0,58
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,53	1,68	1,83	1,73
	2009	1,43	1,44	1,61	1,67

На основу резултата анализе може да се уочи да у току зрења, у зависности од сорте и године, долази до веома различитих промена садржаја укупних пектина. У 5 од 10 испитиваних комбинација сорта/година постоји значајна позитивна корелациона зависност (табела В7, Прилог В) између укупних пектинских материја и момента бербе плодова (при чему се вредности коефицијената корелације кретали од 0,51 до 0,96), у два случаја значајна негативна корелациона зависност (вредности коефицијената корелације су износили -0,63 код Чачанске родне 1 берба 2008., и -0,99 код Пожегаче, берба



2009. године). У три случаја није утврђена значајнија корелациона веза између садржаја укупних пектина и степена зрелости плодова.

Ови резултати само потврђују бројне контроверзе које постоје у погледу промене садржаја укупних пектинских материја са зрењем воћа, о чему је више речи било у прегледу литературе.

Добијене вредности садржаја укупних пектинских материја у плодовима шљива кретале су се у опсегу који за дате сорте, у условима Србије, даје тек неколицина истраживача. *Огашановић (1985)* је утврдио да у плодовима шљива, које су обране у моменту у којем су најпогодније за коришћење у свежем стању, садржај укупних пектинских материја варира, у зависности од године, од 0,396 до 0,533% код Чачанске лепотице, од 0,560 до 0,695% код Чачанске родне, од 0,656 до 0,750% код Стенлеја и од 0,703 до 0,725% код Пожегаче. *Вереш (1981)* је утврдио да је садржај укупних пектина у плодовима Пожегаче убране 15 дана пре пуне зрелости 569,50 mg AGA/100 g плода, а у потпуно зрелим шљивама 536,90 mg AGA/100 g плода. *Поповић (2007)* је у плодовима шљива убраним у пуној зрелости, који су коришћени за производњу ракије, нашао да се садржај укупних пектинских материја кретао, у зависности од године, између 573,00 и 683,25 mg AGA/100 g плода код Чачанске родне, између 502,25 и 685,17 mg AGA/100 g плода код Стенлеја и између 609,50 и 714,25 mg AGA/100 g плода код Пожегаче.

За разлику од садржаја укупних пектинских материја, промена садржаја пектининске киселине при зрењу плодова показивала је много више правилности. У већини испитиваних комбинација (сорта, година, а у случају Чачанске родне и локалитет) садржај пектининске киселине је растао са зрењем плодова. На то указују и вредности коефицијената корелације (табела В7, Прилог В) који су се кретали од 0,69 (Чачанска родна, берба 2008) до 0,97 (Чачанска родна, берба 2009). Само је у једном случају, код Чачанске родне 1 са локалитета Прељина, берба 2008. године, дошло до опадања садржаја пектининске киселине при зрењу (коефицијент корелације је износио -0,81). И у прегледу литературе је указано да највећи број истраживача сматра да са зрењем плодова долази до повећања количине у води растворљиве фракције пектинских материја (пектининска киселина), мада постоје и резултати који указују на супротно (*Вереш, 1981*).

Промена садржаја пектинске киселине при зрењу (фракција растворљива у оксалату, која је најмање заступљена од свих пектинских фракција) текла је на различите начине. У 6 случајева од 10 испитиваних комбинација сорте и године, утврђено је да њен садржај при зрењу расте, и у тим случајевима је утврђена средња позитивна корелациона зависност (кофицијенти корелације су се кретали од 0,52 до 0,74). У једном случају (Чачанска лепотица, берба 2009) је утврђена средња негативна корелациона зависност (-0,72). У осталим случајевима није утврђена правилност промене овог састојка плода шљиве са зрелошћу. *Вереш (1981)* је утврдио да у току 15 дана зрења плодова шљива сорте Пожегача долази до опадања садржаја пектинске киселине.

У 6 случајева од 10 испитиваних комбинација сорта/година смо утврдили да зрење доводи до значајнијег смањења садржаја протопектина у плодовима шљива. Коефицијенти корелације садржаја протопектина и момента бербе шљива кретали су се у овим случајевима између -0,51 (Чачанска родна 1, берба 2009) и -0,98 (Пожегача, берба 2009). У осталим случајевима није утврђена правилност промене овог састојка са зрелошћу. У прегледу литературе је наглашено да се количина ове нерастворљиве фракције пектина најчешће смањује са зрелошћу, али да постоје и другачији случајеви (*Вереш, 1981*).

За разлику од апсолутних вредности садржаја укупних пектинских материја и појединих пектинских фракција, поједини односи њихових садржаја много боље илуструју промене које се догађају при зрењу плодова.

Однос пектининска киселина/протопектин у највећем броју случајева значајно расте са зрењем плодова, и највећа вредност овог односа је, најчешће, у најзрелијим плодовима. Овај однос веома добро осликава пораст растворљиве и опадање нерастворљиве фракције пектина при зрењу. При том, у зависности од сорте и године, вредност овог односа може да буде и мања и већа од 1, што је утврђено и у предходним истраживањима (*Поповић, 2007*). На веома сличан начин се у току зрења плодова мења и вредност односа укупни пектин/протопектин. Из табеле В7 (Прилог В) види се да вредности коефицијената корелације, који описују промену вредности ових односа са зрењем, варирају између 0,74 и 0,98 (за однос пектининска киселина/протопектин), односно између 0,71 и 0,99 (за однос укупни пектин/протопектин).

Опадање вредности односа пектининска киселина/протопектин и односа укупни пектин/протопектин са зрењем уочен је једино код Чачанске родне 1 локалитет Прељина, берба 2008. Слично је за сорту Пожегачу утврдио *Вереш (1981)*.

У току зрења плодова шљива долази до промене удела пектининске киселине, пектинске киселине и протопектина у укупним пектинским материјама (табела 36). У највећем броју случајева најзрелији плодови су имали највећи удео пектининске и пектинске киселине, а најмањи удео протопектина у укупним пектинским материјама плода. У појединим годинама утврђен је већи удео пектининске киселине од удела протопектина у укупним пектинским материјама, док у појединим годинама важи обрнуто, што потврђују и наши претходни радови (*Поповић, 2007*).

Према *Поповићу (2007)*, удели пектининске киселине у укупним пектинским материјама у плодовима шљива намењеним за производњу ракије износили су, у зависности од године и локалитета, између 27,59 и 53,06% код Чачанске родне, између 40,82 и 57,65% код Стенлеја и између 41,13 и 44,71% код Пожегаче. Удели протопектина у укупним пектинским материјама кретали су се од 44,20 до 68,67% код Чачанске родне, од 40,50 до 55,75% код Стенлеја и од 46,35 до 53,90% код Пожегаче.

Табела 36. Удели пектининске киселине, пектинске киселине и протопектина у укупним пектинским материјама (%)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео у укупним пектинским материјама (%)		
			Пектининска киселина	Пектинска киселина	Протопектин
Чачанска лепотица	2008	I	26,01	3,68	70,31
		II	30,29	3,80	65,91
		III	36,13	3,35	60,52
		IV	35,19	5,58	59,23
	2009	I	25,22	5,29	69,49
		II	23,54	4,96	71,50
		III	26,98	4,52	68,50
		IV	38,84	3,18	57,98
Чачанска родна	2008	I	27,78	6,42	65,80
		II	33,90	4,56	61,54
		III	31,73	4,94	63,33
		IV	48,09	9,64	42,27
	2009	I	29,19	4,25	66,56
		II	30,06	2,30	67,64
		III	29,21	2,96	67,83
		IV	36,48	5,57	57,95
Чачанска родна 1	2008	I	44,41	2,50	53,09
		II	40,54	1,50	57,96
		III	36,35	1,70	61,94
		IV	37,39	2,34	60,27
	2009	I	31,86	3,86	64,28
		II	32,61	4,24	63,15
		III	36,51	6,16	57,33
		IV	39,89	6,46	53,65
Стенлеј	2008	I	24,60	3,98	71,42
		II	31,64	4,15	64,21
		III	34,34	3,53	62,13
		IV	47,90	8,97	43,13
		V	41,81	4,92	53,27
	2009	I	28,99	3,12	67,89
		II	29,19	1,82	68,99
		III	39,28	4,63	56,09
		IV	50,35	2,97	46,68
		V	52,07	3,09	44,84
Пожегача	2008	I	27,49	6,98	65,53
		II	34,27	6,08	59,65
		III	39,16	6,26	54,58
		IV	35,95	6,34	57,71
	2009	I	25,59	4,58	69,83
		II	25,87	4,56	69,57
		III	32,91	4,89	62,20
		IV	34,70	5,27	60,03

### 5. 1. 3. 6. Садржаји антоцијана, укупних фенола и антиоксидативни капацитет плодова сорте Стенлеј

Програмом дисертације није обухваћено одређивање садржаја антоцијана и укупних фенола, као ни одређивање антиоксидативне активности плодова шљива, с обзиром да они немају значај у производњи шљивовице. Плодови испитиваних сората шљиве користе се, међутим, и директно за исхрану или се прерађују различитим методима конзервисања. Здравствена вредност плодова шљива повезана је са садржајем појединих секундарних метаболита (антоцијана, фенола), односно са антиоксидативним капацитетом. Не улазећи дубље у разматрања значаја ових компонената и антиоксидативног капацитета, у овом поглављу ћемо, само ради илустрације, дати резултате испитивања промена ових параметара квалитета, у току зрења плодова шљива сорте Стенлеј (табела 37).

Табела 37. Садржај антоцијана, укупних фенола и антиоксидативна активност плодова шљива сорте Стенлеј у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Антоцијани (mg/100 g)	2008	5,01	14,43	18,92	34,17	23,06
	2009	10,78	30,74	41,70	43,99	54,72
Укупни феноли (mg/100 g)	2008	72,42	78,76	99,10	113,54	96,22
	2009	171,97	166,92	150,93	211,07	162,63
Антиоксидативни капацитет $k (\times 10) s^{-1}$	2008	2,39	1,70	2,20	1,95	2,94
	2009	1,39	1,71	2,08	1,02	1,67

У обе године истраживања уочљив је пораст садржаја антоцијана у плодовима у току зрења. То је и разумљиво, с обзиром да се у току зрења јако интензивира боја плода, односно зелене површине покожице плода лагано ишчезавају, односно боја прелази из црвенкасте у плаву и тамно плаву. Да између момента бербе и садржаја антоцијана у плоду постоји значајна позитивна корелациона зависност потврђују и високе вредности коефицијената корелације које су износиле 0,82 у 2008. години и 0,95 у 2009. години (табела Г2, Прилог Г). Највећи садржај антоцијана имали су плодови из бербе 5 у 2009. години (54,72 mg/100 g). У 2008. години, садржај антоцијана је растао до 4. бербе, да би затим опао са презревањем. *Огашановић (1985)* је утврдио да плодови сорте Стенлеј, садрже, у зависности од године, између 51,46 и 88,52 mg/100 g антоцијана. Исти

аутор је утврдио да сорта Чачанска родна садржи између 15,93 и 36,23 mg/100 g, сорта Пожегача између 51,42 и 77,89 mg/100 g, а сорта Чачанска лепотица између 194,53 и 197,48 mg/100 g антоцијана.

Садржај укупних фенола у плодовима сорте Стенлеј расте у 2008. години са зрењем до 4. бербе, када постиже највећи садржај (113,54 mg/100 g), да би затим опао при презревању. И у 2009. години највећи садржај укупних фенола нађен је у плодовима из 4. бербе (211,07 mg/100 g), при чему се промене са зрењем нису одигравале правилно као у 2008. години. Одавде се види да плодови који су у стадијуму пуне зрелости, па чак улазе полако и у стадијум презрелости, садрже највише укупних фенола. *Kristl et al. (2011)* указују да плодови шљива најпогоднији за јело садрже и највише фенолних једињења.

Антиоксидативни капацитет не прати, међутим, садржај укупних фенола, нити садржај укупних антоцијана. Највећи оксидативни капацитет имали су плодови из 5. бербе у 2008. години, односно из 3. бербе у 2009. години. Очигледно је да је динамика антиоксидативног капацитета у тесној вези са динамиком одређених фенолних и других компонената које показују антиоксидативну активност, што захтева много детаљнија истраживања која превазилазе обим ове дисертације.

*Höhn et al. (2005)* су нашли да се код сорте шљиве Чачанска лепотица, плодови обрани у интервалу од 4 дана статистички значајно разликују по садржају укупних фенола: 110,8 mg/100 g (7. VIII) и 99,8 mg/100 g (11. VIII).

*Usenik et al. (2008)* су утврдили да код четири сорте европске шљиве (Јојо, Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор), које су после појаве боје бране 5-6 пута, у интервалима од 6 до 8 дана, у току 25-33 дана зрења, при чему се последњи датум бербе подударао са опадањем плодова, није утврђен утицај зрења на садржај појединих фенолних једињења у плодовима. Од детектованих фенолних компонената плодова најзаступљеније су биле неохлорогенска киселина и хлорогенска (спада у хидроксициметне киселине) киселина, а мање заступљене *p*-кумароилхина киселина (спада такође у хидроксициметне киселине) и рутин (спада у флавоноле). Дозревање је, међутим, условило статистички значајно повећање концентрације укупних антоцијана. *Usenik et al. (2009)* су показали да највећи садржај појединих антоцијана (цијанидин-3-ксилозида,

цијанидин-3-глукозида, цијанидин-3-рутинозида, пеонидин-3-рутинозида и пеонидин-3-глукозида) имају плодови сората Чачанска најбоља, Чачанска родна и Валор из последње или претпоследње бербе (у том случају долази до благог смањења њиховог садржај у плодовима из последње бербе), при чему се садржаји појединих антоцијана разликују и у зависности од сорте (Чачанска родна нпр. садржи пеонидин-3-глукозид само у траговима). Код плодова сорте Јојо највећи садржај наведених антоцијана нађен је у плодовима из друге бербе, изузев у случају пеонидин-3-рутинозида ког највише садрже плодови из последње бербе.

#### 5. 1. 4. Ароматичне материје плодова шљива

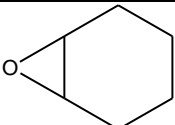
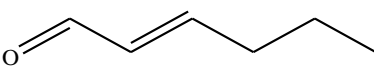
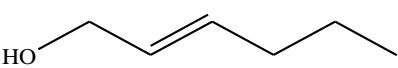
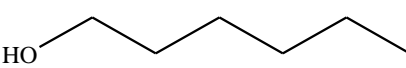
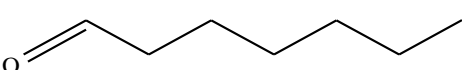
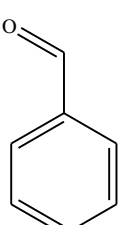
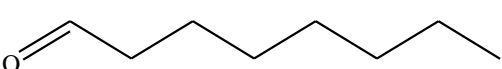
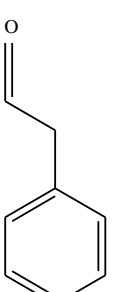
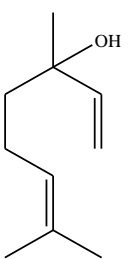
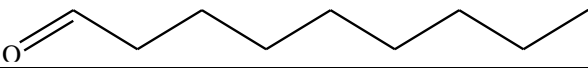
Методом гасне хроматографије/масене спектрометрије утврђено је да цели плодови шљива садрже следеће ароматичне састојке: хексанал, циклохексан оксид, 2*E*-хексенал, 2*E*-хексенол, хексанол, хептанал, 2-хептенал, бензалдехид, линалол оксид, октанал, силвестрен, бензен ацеталдехид, линалол, нонанал,  $\alpha$ -терпинеол, деканал,  $\alpha$ -јонен, 2*E*-деценал, дамасценон и још 6 неидентификованих једињења. Међутим, при квантификацији методом гасне хроматографије уз FID нису нађене следеће компоненте: хексанал, хептенал, линалол оксид, силвестрен,  $\alpha$ -јонен, 2*E*-деценал и још 6 неидентификованих једињења, односно у целим плодовима шљива квантитативно је одређено само 13 компонената (2 алкохола, 7 алдехида, 1 кетон, 2 терпенска алкохола и 1 угљоводоник) које су приказане у табели 38.

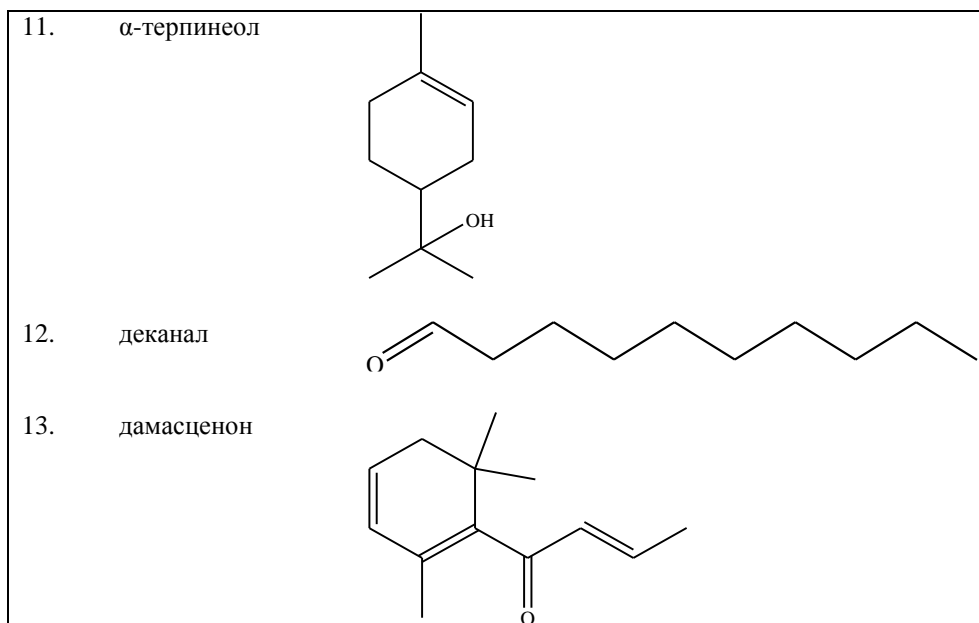
*Никићевих (2000)* је у целим плодовима шљива сорте Пожегача утврдио присуство 18 испарљивих једињења; 3 нису идентификована, а од компонената које су идентификоване следеће су нађене и у нашим узорцима: хексанол, бензалдехид, октанал, нонанал, 2-деценал. Исти аутор је у покожици плода пљиве Пожегаче идентификовао 43 испарљива једињења (3 виша алкохола, 10 алдехида, 3 органске киселине, 4 монотерпена, 1 кетон, 11 угљоводоника, 9 естара, 1 ацетал и 1 лактон) од којих су следећа била присутна и у нашим узорцима: хексанал, 2*E*-хексенал, хексанол, хептанал, 2-хептенал, октанал, линалолоксид, нонанал и 2-деценал.

У једном свеобухватном прегледу до сада идентификованих ароматичних компонената плодова шљива различитих врста, *Gomez-Plaza u Ledbetter (2010)* указују да плодови врсте *Prunus domestica*, при чему аутори не наводе сорте, садрже 5 кетона, 14 алкохола, 11 алдехида, 49 естара, 2 лактона и 9 угљоводоника. *Christensen et al. (2007)* наглашавају да су кључне ароматичне компоненте плодова шљива који пропадају врсти *Prunus domestica*: из групе естара – етилнонаноат и метилцинамат; из групе алдехида – (*Z*)-3-хексенал, (*E,E*)-2,4-декадиенал, бензалдехид; из групе лактона –  $\delta$ -окталактон,  $\gamma$ -декалактон,  $\delta$ -декалактон; и из групе терпеноида – линалол.



Табела 38. Ароматичне материје идентификоване у плодовима шљива

Редни број	Једињење	Формула
1.	циклохексан оксид	
2.	<i>E</i> -2-хексенал	
3.	<i>E</i> -2-хексенол	
4.	хексанол	
5.	хептанал	
6.	бензалдехид	
7.	октанал	
8.	бензенацеталдехид	
9.	линалол	
10.	нонанал	



*Gomez-Plaza u Ledbetter (2010)* наглашавају да су алдехиди и алкохоли са 6C атома (хексанал, 2-хексенал, хексанол, 2-хексенол и 3-хексенол) присутни у шљивама вероватно услед активности липооксигеназе, чију активност иницијализује разарање ткива плода при млевењу, што се најчешће догађа при припреми плодова за одређивање ароматичних материја. Уколико се ароматичне материје одређују head space методом, не долази до разарања плодова, па ова једињења нису нађена. Аутори наводе да је нонанал значајан карактеристичан састојак воскова покожице и да се одликује кремастим, ароматичним, дрвенастим мирисом. Шљиве садрже и одређене количине линалола, али мање од кајсија. При добијању сушене шљиве, према овим истраживачима, долази до губљења C6 једињења, али у сушеним плодовима остају непромењени нонанал и фенилацеталдехид. Такође, при сушењу се ствара и етилцинамат.

*Hermann (1991)* наводи да су најзаступљенији мирисни састојци у плодовима 4 испитиване сорте шљиве били: хексанол (учешће од 22,5 до 47,0% у укупним ароматичним материјама, у зависности од сорте), нонанал (учешће од 12,7 до 21,2%), линалол (учешће од 0,47 до 9,73%). Остали састојци који припадају групи естара и виших алкохола заступљени су у знатно мањим количинама. Исти аутор наводи да испарљиве материје из плодова воћа представљају сложену смешу у чији састав улазе једињења из готово свих хемијских класа. Њихова концентрација у плодовима је релативно мала (укупна

концентрација свих компонената износи 10-100 mg/kg, а концентрација појединих компонената 10 и 10<sup>-5</sup> mg/kg.

Садржаји идентификованих ароматичних компонената у плодовима (са или без коштица – СК или БК) испитиваних сората, у зависности од степена зрелости шљива, приказани су у табелама 39, 40, 41, 42 и 43.

Табела 39. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Чачанска лепотица обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости							
		I		II		III		IV	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
циклохексан оксид	2008	-	-	-	-	127,23	нд	437,18	386,62
	2009	223,44	164,68	232,41	187,18	166,39	122,95	156,77	124,67
2E-хексенал	2008	-	-	-	-	5335,86	5345,20	9039,71	7472,00
	2009	6300,76	5357,67	5147,71	5253,69	4035,94	4383,42	3711,64	3894,73
2E-хексенол	2008	-	-	-	-	61,62	63,85	нд	130,41
	2009	214,63	301,41	106,91	70,45	62,97	91,84	79,71	62,45
хексанол	2008	-	-	-	-	209,90	272,24	284,99	506,44
	2009	360,64	461,31	182,47	164,15	162,33	252,49	292,11	192,94
хептанал	2008	-	-	-	-	91,70	106,82	120,99	220,70
	2009	152,30	163,95	145,36	123,08	118,61	142,45	131,36	132,74
бензалдехид	2008	-	-	-	-	81,36	нд	48,69	нд
	2009	74,95	13,38	256,01	17,62	110,91	28,28	19,89	18,81
октанал	2008	-	-	-	-	48,14	58,75	184,41	102,15
	2009	56,64	53,86	46,06	39,91	33,51	52,49	67,09	61,82
бензенацет-алдехид	2008	-	-	-	-	нд	нд	нд	нд
	2009	18,04	221,68	нд	17,76	нд	нд	19,49	нд
линалол	2008	-	-	-	-	нд	нд	нд	нд
	2009	35,06	51,22	50,55	53,76	49,77	26,05	44,55	55,13
нонанал	2008	-	-	-	-	976,63	1735,50	1306,42	3398,02
	2009	1267,00	1595,20	1631,55	1376,09	1431,31	1374,66	1700,16	1610,15
$\alpha$ -терпинеол	2008	-	-	-	-	104,47	68,46	нд	91,61
	2009	39,01	31,98	39,01	29,95	32,47	48,84	25,91	30,77
деканал	2008	-	-	-	-	нд	66,32	нд	368,67
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	-	-	-	-	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ С6 једињења	2008	-	-	-	-	5734,61	5681,29	9761,88	8495,47
	2009	7099,47	6285,05	5669,49	5675,48	4427,63	4850,69	4240,22	4274,80
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	-	-	-	-	7036,91	7717,14	11422,38	12676,62
	2009	8742,47	8416,31	7838,04	7333,64	6204,21	6523,46	6248,66	6184,22

Табела 40. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости							
		I		II		III		IV	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
циклохексан	2008	159,12	98,25	121,54	107,88	227,52	156,94	225,25	135,30
оксид	2009	139,50	195,98	135,79	170,66	136,01	203,62	106,29	149,92
2E-хексенал	2008	7318,81	6102,31	4936,88	5200,75	9080,58	8706,46	6611,30	5113,83
	2009	6419,99	7438,94	5520,37	7155,86	5807,44	6873,47	5438,83	5610,63
2E-хексенол	2008	нд	нд	нд	107,07	нд	нд	93,06	нд
	2009	нд	94,31	156,77	131,64	108,52	130,43	151,50	93,30
хексанол	2008	204,98	260,56	264,11	301,95	390,22	337,89	617,25	410,82
	2009	195,69	289,70	442,98	397,75	400,35	419,16	534,27	396,87
хептанал	2008	43,30	42,96	58,87	77,85	92,04	85,95	57,33	47,94
	2009	43,48	49,55	75,25	85,89	88,89	88,11	85,20	81,19
бензалдехид	2008	нд	нд	нд	нд	159,03	нд	65,01	нд
	2009	31,41	нд	119,24	нд	43,51	нд	243,40	нд
октанал	2008	нд	нд	46,57	51,52	86,52	54,98	43,07	39,01
	2009	62,10	53,79	72,01	60,59	58,02	61,74	60,61	54,07
бензенацет-алдехид	2008	33,58	39,60	34,29	46,16	159,93	46,16	нд	33,09
	2009	85,85	129,82	157,87	153,69	83,13	122,28	135,43	134,80
линалол	2008	нд	нд	нд	117,41	нд	78,94	нд	76,59
	2009	140,50	20,29	127,64	74,56	87,86	126,80	79,08	74,48
нонанал	2008	352,74	407,16	774,31	1142,39	1076,67	1050,02	640,32	651,14
	2009	356,69	462,57	1002,39	949,43	1056,78	1066,90	909,83	1070,16
$\alpha$ -терпинеол	2008	56,02	81,58	нд	44,78	68,01	55,09	85,09	88,08
	2009	61,58	55,92	44,73	35,53	106,11	28,83	84,15	71,36
деканал	2008	нд	нд	нд	65,59	нд	16,37	нд	46,14
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ С6 једињења	2008	7682,90	6461,11	5322,53	5717,64	9698,31	9201,29	7546,83	5659,95
	2009	6755,18	8018,92	6255,91	7855,91	6452,31	7626,67	6230,89	6250,72
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	8168,54	7032,41	6236,57	7263,34	11340,53	10588,8	8437,68	6641,93
	2009	7536,79	8790,85	7855,17	9215,61	7976,62	9121,24	7828,60	7736,78

Плодови испитиваних сората шљиве садржали су између 4427,55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицама 2008, степен зрелости 2) и 23914,02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицама 2008, степен зрелости 3) укупних ароматичних материја. Од појединачних компонената, најмање је нађено бензалдехида (13,19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  у плодовима Стенлеја са коштицама 2009, степен зрелости 4), а највише 2E-хексенала (19444,44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  у плодовима Стенлеја са коштицама, степен зрелости 3), што су концентрације које се налазе у опсегу који даје *Hermann (1991)*.

Табела 41. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости							
		I		II		III		IV	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
циклохексан	2008	222,51	-	нд	204,15	195,28	187,55	195,31	144,35
оксид	2009	172,12	311,95	228,39	221,03	115,93	147,61	114,76	135,67
2E-хексенал	2008	8353,88	-	5325,72	9004,66	6350,86	7865,04	6042,38	6006,70
	2009	7827,46	8462,40	7444,86	7368,17	4940,45	5083,80	4754,87	5209,10
2E-хексенол	2008	134,02	-	нд	нд	92,18	126,01	164,01	125,45
	2009	181,83	78,62	157,19	187,54	93,08	71,70	112,43	133,77
хексанол	2008	499,05	-	483,98	374,95	395,48	613,10	818,52	887,09
	2009	535,12	302,06	465,69	503,60	326,55	243,11	376,60	414,98
хептанал	2008	115,41	-	75,89	106,86	83,92	126,32	111,49	107,82
	2009	107,40	80,99	95,49	105,15	94,44	113,32	103,30	104,87
бензалдехид	2008	нд	-	26,25	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	152,39	нд	17,34	нд	43,58	нд
октанал	2008	63,71	-	57,46	68,27	57,26	69,20	53,72	55,62
	2009	51,25	49,20	55,55	59,54	56,49	51,91	39,76	50,29
бензенацет-алдехид	2008	59,20	-	105,78	70,43	32,92	47,87	104,95	85,09
	2009	45,34	165,65	172,39	265,91	90,08	221,91	44,52	99,61
линалол	2008	нд	-	65,45	нд	25,66	34,68	51,50	65,94
	2009	25,86	нд	65,45	93,08	нд	53,08	22,42	41,84
нонанал	2008	959,01	-	944,77	1298,26	1107,34	1580,14	1244,52	1600,29
	2009	841,30	641,30	1150,92	1286,43	1009,60	1242,79	1113,95	1186,87
$\alpha$ -терпинеол	2008	49,72	-	49,99	34,44	65,71	41,17	62,08	40,36
	2009	43,36	65,90	39,37	39,26	35,46	41,40	46,09	35,69
деканал	2008	нд	-	нд	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	нд	-	нд	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ С6 једињења	2008	9209,46	-	5809,70	9583,76	7033,79	8791,69	7220,22	7163,60
	2009	8716,54	9155,03	8296,13	8280,34	5476,01	5546,23	5358,66	5893,52
$\Sigma$ ароматичне Материје	2008	10456,51	-	7135,29	11162,03	8406,61	10691,07	8848,48	9118,72
	2009	9831,05	10338,0	10027,7	10129,7	6779,41	7270,63	6772,29	7412,69

Без обзира на то да ли је издвајање ароматичних компонената методом по Ликенс-Никерсону обављано из плодова са коштицама или из плодова без коштица, садржаји појединих ароматичних компонената били су у највећем броју случајева веома слични. Појава евентуалних већих разлика у плодовима исте сорте, са или без коштица, унутар истог момента бербе, може да се тумачи малим бројем плодова који су коришћени за издвајање ароме, што повећава вероватноћу грешке, с обзиром да се у оквиру истог момента бербе јављају плодови неједначене зрелости.

Табела 42. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Стенлеј обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Год.	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
циклохексан оксид	2008	126,67	118,89	36,95	204,10	617,77	310,73	131,10	122,24	130,07	114,31
	2009	175,37	164,35	129,11	184,30	121,85	148,89	89,99	139,54	151,05	71,48
2E-хексенал	2008	5348,65	5404,93	3222,98	6699,94	19444,44	12723,23	4102,14	4140,78	4116,15	3181,47
	2009	6665,57	7243,11	5423,05	6051,13	5377,67	5147,96	4191,61	5125,48	7255,14	2872,89
2E-хексенол	2008	нд	нд	нд	нд	нд	нд	39,29	52,12	нд	77,09
	2009	179,67	182,11	217,38	150,41	142,84	154,63	80,17	84,29	106,99	58,18
хексанол	2008	319,69	374,45	330,71	612,51	1551,12	916,80	468,55	460,71	449,51	1163,71
	2009	457,56	482,42	613,48	475,44	555,49	575,66	415,06	327,57	827,99	436,64
хептанал	2008	нд	68,19	нд	56,83	187,30	141,32	55,74	75,36	69,15	145,42
	2009	97,75	103,64	120,32	108,60	88,23	123,81	110,30	123,65	55,46	163,84
бензалдехид	2008	нд	38,72	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	32,41	нд	16,85	нд	13,19	нд	62,68	32,33
октанал	2008	57,57	83,34	нд	67,72	346,84	160,45	72,40	74,98	нд	нд
	2009	49,74	49,56	54,81	54,87	35,47	56,19	48,95	45,50	94,44	53,91
бензенацет-алдехид	2008	нд	нд	нд	117,84	нд	302,42	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
линалол	2008	нд	431,72	218,76	нд	212,02	нд	нд	нд	нд	209,75
	2009	нд	22,54	нд	26,67	нд	нд	нд	29,42	41,52	42,08
нонанал	2008	277,49	406,05	327,60	510,05	1554,53	1248,46	554,71	697,76	631,18	1081,59
	2009	454,19	373,31	872,79	776,79	631,75	737,65	693,38	936,73	2017,23	1063,42
$\alpha$ -терпинеол	2008	49,75	нд	36,34	44,29	нд	нд	99,63	75,84	65,92	102,46
	2009	70,61	47,13	73,39	48,09	36,44	37,76	30,33	35,56	296,12	154,08
деканал	2008	нд	нд	254,20	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ С6 јединиња	2008	5795,00	5898,28	3590,64	7516,55	21613,33	13950,76	4741,07	4775,85	4695,725	4536,59
	2009	7478,18	8072,00	6383,03	6861,29	6197,84	6027,13	4776,83	5676,89	8341,17	3439,19
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	6179,81	6926,30	4427,55	8313,27	23914,02	15803,40	5523,57	5699,80	5468,97	6075,80
	2009	8150,46	8668,18	7536,73	7876,30	7006,60	6982,53	5672,99	6847,74	10908,61	4948,86

Табела 43. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Пожегача обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости							
		I		II		III		IV	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
циклохексан	2008	215,24	203,00	150,48	145,27	177,82	184,89	144,23	147,98
оксид	2009	205,46	170,89	197,41	186,28	172,89	163,61	133,43	109,32
2E-хексенал	2008	7629,23	8029,46	6051,84	6047,49	5865,33	7217,14	4578,60	5448,24
	2009	8431,71	8326,94	8800,59	9558,40	6720,43	7326,28	5209,84	5407,12
2E-хексенол	2008	205,71	179,67	142,40	112,69	142,43	133,45	170,37	119,86
	2009	332,77	540,00	355,29	199,59	154,41	217,87	126,82	130,11
хексанол	2008	259,40	нд	214,20	165,92	196,68	231,26	232,62	200,35
	2009	354,74	381,64	343,88	214,56	268,73	266,53	299,92	236,55
хептанал	2008	117,29	155,32	111,16	115,22	133,37	134,45	113,52	146,82
	2009	122,60	168,94	188,49	189,12	129,12	191,84	181,84	176,18
бензалдехид	2008	48,65	нд	55,82	нд	59,13	нд	77,50	нд
	2009	нд	нд	128,17	нд	нд	нд	нд	нд
октанал	2008	77,57	203,11	80,75	99,31	86,36	92,89	76,86	72,45
	2009	68,06	115,83	71,52	88,66	81,43	72,88	67,09	68,44
бензенацет-алдехид	2008	84,48	нд	55,15	46,21	65,37	нд	нд	52,25
	2009	нд	106,38	65,72	82,24	54,72	57,66	нд	41,43
линалол	2008	89,32	нд	100,71	108,29	78,66	82,82	57,61	53,56
	2009	91,07	166,11	110,36	155,89	87,88	119,02	63,44	86,04
нонанал	2008	1765,05	1340,76	1403,15	1716,99	2296,14	2239,47	1801,90	1936,56
	2009	1042,65	1904,68	1514,36	2522,96	1457,05	1687,04	1563,44	1786,41
$\alpha$ -терпинеол	2008	98,81	147,10	103,15	118,77	65,01	69,05	72,06	50,26
	2009	85,93	183,66	109,83	141,66	78,16	101,82	165,61	160,52
деканал	2008	нд	нд	нд	36,93	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	нд	нд	нд	37,05	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ С6 једињења	2008	8309,59	8412,13	6558,92	6471,37	6382,25	7766,73	5125,82	5916,43
	2009	9324,69	9419,47	9697,17	10158,84	7316,45	7974,30	5770,00	5883,10
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	10590,76	10258,42	8468,81	8750,15	9166,29	10385,44	7325,26	8228,32
	2009	10735,00	12065,08	11885,06	13339,37	9204,81	10204,05	7811,42	8202,13

Ово једино није био случај код бензалдехида, с обзиром да је у највећем броју случајева већи садржај овог састојка нађен у ароматичном комплексу плодова који су за анализу припремани са коштицама.

На основу добијених резултата може да се закључи да садржај укупних ароматичних материја јако варира у плодовима исте сорте, у зависности од степена зрелости шљива и године бербе. Садржај укупних ароматичних материја кретао се у плодовима сорте Чачанска лепотица од  $6184,22 \mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве без

коштица, берба 2009, степен зрелости 4) до 12676,62  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве без коштица, берба 2008, степен зрелости 4). Код плодова сорте Чачанска родна, локалитет Премећа, границе интервала у којем су се кретали садржаји укупних ароматичних материја у плодовима биле су 6236,57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве са коштицама, берба 2008, степен зрелости 2) и 11340,53  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве са коштицама, берба 2008, степен зрелости 3), а код плодова сорте Чачанска родна, локалитет Прељина 6772,29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве са коштицама, берба 2009, степен зрелости 4) и 11162,03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве без коштица, берба 2008, степен зрелости 2). У плодовима сорте Стенлеј је нађено да садржај укупних ароматичних материја варира између 4427,55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве са коштицама, берба 2008, степен зрелости 2) и 23914,02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве са коштицама, берба 2008, степен зрелости 3). Код Пожегаче садржај укупних ароматичних материја у плодовима варира између 7325,26  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве са коштицама, берба 2008, степен зрелости 4) и 13339,37  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (шљиве без коштица, берба 2009, степен зрелости 2).

Садржај укупних ароматичних материја, у зависности од степена зрелости плодова без обзира на годину, кретао се унутар следећих интервала: за степен зрелости 1 од 6179,81  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицом 2008) до 12065,08  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Пожегача без коштица 2009); за степен зрелости 2 од 4427,55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицама 2008) до 13339,37  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Пожегача без коштица 2009); за степен зрелости 3 од 6204,21  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Чачанска лепотица са коштицама 2009) до 23914,02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицама 2008); за степен зрелости 4 од 5523,57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицама 2008) до 12676,62  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Чачанска лепотица са коштицама 2008). Садржај укупних ароматичних компонената у плодовима сорте Стенлеј степена зрелости 5 кретао се између 4948 и 10908,61  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Из техничких разлога није обављена анализа ароматичних материја плодова сорте Чачанска лепотица, бербе 2008, убраних у степеним зрелости 1 и 2. Зато у случају зрења Чачанске лепотице у току 2008. године, није могла да се спроведе корелациона анализа ради утврђивања међузависности садржаја појединих ароматичних компонената шљива и момента бербе плодова.



Најзаступљеније ароматичне компоненте у укупним ароматичним материјама плодова била су С6 једињења (табеле 44 и 45). Њихов удео у укупним ароматичним компонентама кретао се од 67,86% (плодови са коштицама Чачанске лепотице 2009, степен зрелости 4) до 94,05% (плодови са коштицама Чачанске родне 2008, степен зрелости 1). Значајну заступљеност имао је и карактеристични састојак шљива нонанал, чији се удео кретао од 4,31% (плодови без коштица сорте Стенлеј 2009, степен зрелости 1) до 27,21% (плодови са коштицама Чачанске лепотице 2009, степен зрелости 4). Остали састојци били су далеко мање заступљени у укупним ароматичним материјама плодова шљива, што не значи да и они, с обзиром на веома различите прагове сензорне детекције, значајно не доприносе ароми плодова шљива.

Промене садржаја појединих мирисних материја шљива при зрењу плодова, изражене преко коефицијената корелације (Табеле Д14 и Д15, Прилог Д) којима се описује веза између садржаја одређене компоненте и момента бербе плодова (почевши од првог дана бербе), кретале су се у различитим смеровима.

### ***С6 једињења***

При идентификацији компонената која је извршена поређењем резултата ГХ/МС анализе са спектрима библиотека NIST и Wiley и Adams, утврђено је да је једињење  $C_6H_{10}O$  ( $M = 98$ ; RI 837) заправо циклохексан оксид. При зрењу већине испитиваних сората шљива дошло је до значајног смањења садржаја циклохексан оксида у плодовима, мада је у случају Чачанске родне, берба 2008. утврђено супротно. С обзиром да не постоје литературни подаци о присуству овог једињења у ароматском комплексу шљива и плодова других врста воћака, мишљења смо да је ово једињење вероватно једно од једињења из групе С6 алдехида или алкохола, али за то, с обзиром на недостатак одговарајућих спектра у коришћеним библиотекама, нисмо нашли одговарајући доказ. Стога, ово једињење нећемо надаље разматрати.

Између укупног садржаја С6 једињења и момента бербе шљива постоји, у највећем броју случајева, значајна негативна корелациона веза, при чему се вредност коефицијената корелације кретала између -0,73 и -0,96 (при анализи плодова са коштицама), односно између -0,70 и -0,99 (при анализи плодова без

коштица). Смањење укупног садржаја С6 једињења са зрењем шљива повезано је у највећој мери са смањењем садржаја количински најзаступљенијег једињења из ове групе – 2*E*-хексенала који се карактерише израженим зеленчивим, травнатим мирисом и има изузетно низак праг сензорне детекције (17 µg/kg). У нашим експериментима смо пратили промене садржаја овог састојка при зрењу плодова у 9 случајева (сорта/година). У 6 случајева зрења (при анализи плодова са коштицама) је утврђена значајна негативна корелациона повезаност између садржаја 2*E*-хексенала и момента бербе плодова (кофицијенти корелације су се кретали између -0,59 и -0,98), а у остала 3 случаја (зрење Чачанске родне 2008 и Стенлеја 2008 и 2009) није утврђена значајнија корелациона веза (кофицијенти корелације били су мањи од 0,50). Слично томе, у 7 случајева зрења (при анализи плодова без коштица) је утврђена значајна негативна корелациона веза између садржаја 2*E*-хексенала и момента бербе плодова (кофицијенти корелације су се кретали од -0,73 и -0,99), а у остала 2 случаја (зрење Чачанске родне 2008 и Стенлеја 2008) није утврђена значајнија корелациона веза (кофицијенти корелације били су мањи од 0,50). Генерално се може закључити да садржај 2*E*-хексенала опада са зрењем плодова шљива.

Ензимском редукцијом 2*E*-хексенала настаје 2*E*-хексенол који има значајно већи праг сензорне детекције (400 µg/kg). Његов садржај у плодовима испитиваних сората шљиве био је вишеструко нижи од садржаја 2*E*-хексенала. При анализи плодова са коштицама у 4 случаја (Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 1 2009, Стенлеј 2009 и Пожегача 2009) је утврђена значајна негативна корелациона веза између садржаја 2*E*-хексенолола у плоду и момента бербе (кофицијенти корелације су износили -0,85, -0,87, -0,81 и -0,89), у 2 случаја (Чачанска родна 2008 и 2009) значајна позитивна корелациона веза (кофицијенти корелације 0,77 и 0,72), док у случају зрења Чачанске родне 1 2008, Стенлеја 2008 и Пожегаче 2008 није утврђена значајнија корелациона међузависност садржаја 2*E*-хексенолола и момента бербе шљива (кофицијенти корелације 0,33, 0,35 и -0,46). И при анализи плодова без коштица утврђено је веома слично: у 4 случаја постојала је значајна негативна међузависност, у 2 случаја значајна позитивна међузависност, и у 3 није постојала значајнија корелациона међузависност између садржаја 2*E*-хексенолола у плодовима и њихове зрелости.

Iyer et al. (2012) су утврдили да при зрењу грожђа сорте Конкорд (Concord) који припада врсти *Vitis labruscana* коефицијенти корелације *E*-2-хексенала (одговоран за зељасти укус) износе: -0,21 (са садржајем растворљиве суве материје),

-0,51\* (са односом растворљива сува материја/киселине), -0,56\* (са вредношћу рН) и 0,45\* (са укупним киселинама), при чему вредности означене \* представљају значајну корелацију. Ензимском редукцијом *E*-2-хексенала настаје *E*-2-хексенол. Коефицијенти корелације за *E*-2-хексенол су: -0,12 (са садржајем растворљиве суве материје), -0,04 (са односом растворљива сува материја/киселине), -0,04 (са вредношћу рН) и 0,01 (са укупним киселинама).

После 2*E*-хексенала, најзаступљеније С6 једињење у ароматичном комплексу плодова шљива био је хексанол, чији је праг сензорне детекције веома висок (2500 µg/kg). За разлику од њега, хексанал има знатно нижи праг сензорне детекције (4,5 µg/kg), али и поред тога што је идентификован ГХ/МС методом, он није квантитативно одређен с обзиром да одабрани ГФ/ФИД метод није најпогоднији за његову квантификацију.

У нашим експериментима смо пратили промене садржаја хексанола при зрењу плодова у 9 случајева (комбинација сорта/година). При анализи плодова са коштицама, у 4 случаја (Чачанска родна 2008 и 2009, Чачанска родна 1 2008, Стенлеј 2009) је утврђена значајна позитивна корелациона веза између садржаја хексанола у плоду и момента бербе (коефицијенти корелације су износили 0,96, 0,88, 0,61 и 0,53), у 2 случаја (Чачанска родна 1 2009 и Пожегача 2009) значајна негативна корелациона веза (коефицијенти корелације -0,86 и -0,78), док у случају зрења Чачанске лепотице 2009, Стенлеја 2008 и Пожегаче 2008 није утврђена значајнија корелациона међузависност садржаја хексанола и момента бербе шљива (коефицијенти корелације -0,31, 0,12 и -0,47). И при анализи плодова без коштица утврђено је веома слично: у 5 случаја постојала је значајна позитивна међузависност, у 2 случаја значајна негативна међузависност, и у 2 случаја није постојала значајнија корелациона међузависност између садржаја хексанола у плодовима и њихове зрелости. Дакле, при зрењу најчешће долази до раста садржаја хексанола у плодовима, а много ређе до опадања његовог садржаја са

зрењем плодова. Постоје и случајеви када није уочена правилност промене садржаја хексанола са зрењем плодова.

Ови, донекле контроверзни, резултати, у погледу промене садржаја појединих С6 једињења у плодовима са зрелошћу, добијени су и у истраживањима других аутора који су испитивали грожђе и друге врсте воћа, о чему је више речи било у прегледу литературе. Из ових студија се види да се начин промене појединих састојака плода из групе С6 једињења у току зрења мења у зависности од врсте и сорте воћа, динамике бербе, начина бербе, године бербе, начина припреме плодова за анализу и сл.

На основу добијених резултата може се закључити да опадање садржаја укупних С6 једињења, односно опадање садржаја најзаступљеније компоненте из ове групе (2Е-хексенала) са зрењем плодова може да послужи као прилично добар индикатор степена зрелости у којем се налазе плодови шљива.

Анализом удела појединих компонената у укупним ароматичним материјама (табела 44) уочава се да је, без обзира на сорту, годину и локалитет, удео С6 једињења у укупним ароматичним материјама: 74,68-94,05% у плодовима степена зрелости 1, 72,33-90,42% у плодовима степена зрелости 2, 69,63-90,38% у плодовима степена зрелости 3, 67,02-89,44% у плодовима степена зрелости 4 и 69,49-76,46% у плодовима степена зрелости 5 (код Стенлеја).

#### ***Алифатични алдехиди (хептанал, октанал, нонанал, деканал)***

Хептанал, октанал, нонанал и деканал припадају класи алдехида и значајно доприносе сензорним карактеристикама плодова шљиве. Ови алифатични алдехиди имају пријатан мирис на цитрусе (*Никићевић, 2000; Ferrandino et al., 2012*). У узорцима шљива у којима је извршена квантификација ових једињења, удео хептанала у укупним ароматичним материјама кретао се од 0,51 до 3,31%, удео октанала од 0,51 до 1,98% и удео нонанала од 4,31 до 27,21%.

Промена садржаја хептанала са зрелошћу шљива праћена је у 9 случајева. Резултати анализа показују да је тешко извести сигурне закључке у погледу динамике хептанала при зрењу шљива. Наиме, при анализи плодова са коштицама само је у 3 случаја уочена значајна корелациона веза између садржаја овог алдехида и момента бербе шљива, и то у 2 случаја негативна корелациона веза

(Чачанска лепотица 2009,  $r = -0,77$ , и Стенлеј 2009,  $r = -0,60$ ), а у 1 случају позитивна корелациона међузависност (Чачанска родна 2009,  $r = 0,87$ ). При анализи плодова без коштица у 1 случају је нађена значајна негативна корелациона веза (Чачанска лепотица 2009,  $r = -0,55$ ), а у 4 случаја је утврђена значајна позитивна корелациона зависност између садржаја хептанала и зрелости шљива (Чачанска родна 2009,  $r = 0,70$ ; Чачанска родна 1 2009,  $r = 0,74$  и Стенлеј 2008 и 2009,  $r = 0,64$  и  $r = 0,91$ ). При зрењу осталих испитиваних сората шљива није утврђена статистички значајна корелациона међузависност садржаја хептанала и степена зрелости шљива.

И у случају октанала не могу се донети сигурни закључци о промени овог ароматичног састојка плодова шљива при зрењу. Од 9 анализираних случајева зрења плодова са коштицама, само у 2 случаја постоји значајнија позитивна корелациона веза између садржаја октанала у плоду и момента бербе (Чачанска родна 2008,  $r = 0,62$ , и Стенлеј 2009,  $r = 0,59$ ), а у 2 случаја значајнија негативна корелациона веза (Чачанска родна 1, 2008 и 2009,  $r = -0,94$  и  $r = -0,56$ ). У осталих 5 случајева зрења није утврђена правилност промене садржаја октанала при зрењу плодова. Слично је утврђено и при анализи плодова без коштица, односно промене садржаја октанала са зрењем разликовале су се од случаја до случаја; од 9 анализираних случајева зрења у 2 случаја (Чачанска лепотица 2009 и Чачанска родна 2008) је утврђена значајна позитивна корелациона веза, у 4 случаја (Чачанска родна 1 2008 и 2009, Пожегача 2008 и 2009) значајна негативна корелациона веза између садржаја октанала у плодовима и момента бербе. У остала 3 случаја није утврђена правилност промене садржаја октанала при зрењу плодова. *Ferrandino et al. (2012)* је утврдио да не постоји правилност промене октанала при зрењу грожђа сорте Небиоло.

Највећа правилност промене садржаја неког од анализираних алифатичних алдехида при зрењу шљива утврђена је код нонанала. Садржај нонанала најчешће расте при зрењу плодова, што потврђује и значајна позитивна корелациона зависност садржаја овог састојка и момента бербе, при чему је при анализи зрења плодова са коштицама у 7 од 9 случајева коефицијент корелације био већи од 0,50 (односно кретао се од 0,50 до 0,93), а при анализи зрења плодова без коштица у 6 од 9 случајева је коефицијент корелације био већи од 0,50 (односно кретао се од

0,67 до 0,93). *Dirninger et al. (1989)* су утврдили, такође, да при зрењу плодова шљива из групе мирабела расте садржај нонанала у плодовима.

С обзиром да је деканал квантификован само у појединачним узорцима (Чачанска лепотица без коштица 2008, степен зрелости 3 и 4; Чачанска родна без коштица 2008, степени зрелости 2, 3 и 4; Стенлеј са коштицама 2008, степен зрелости 2; Пожегача без коштица 2008, степен зрелости 2) није било могуће пратити његову динамику у току дозревања плодова на стаблу. *Dirninger et al. (1989)* су утврдили да при зрењу плодова шљива из групе мирабела опада садржај деканала у плодовима.

Анализом удела појединих компонената у укупним ароматичним материјама (табела 44) уочава се да је, без обзира на сорту, годину и локалитет, удео хептанала у укупним ароматичним материјама: 0,53-1,95% у плодовима степена зрелости 1, 0,68-1,85% у плодовима степена зрелости 2, 0,78-2,18% у плодовима степена зрелости 3, 0,68-2,33% у плодовима степена зрелости 4 и 0,51-3,31% у плодовима степена зрелости 5 (код Стенлеја).

Удео октанала у укупним ароматичним материјама (табела 44): 0,48-1,98% у плодовима степена зрелости 1, 0,54-1,13% у плодовима степена зрелости 2, 0,51-1,45% у плодовима степена зрелости 3, 0,51-1,61% у плодовима степена зрелости 4 и 0,87-1,09% у плодовима степена зрелости 5 (код Стенлеја).

Удео нонанала у укупним ароматичним материјама (табела 44): 4,31-18,92% у плодовима степена зрелости 1, 6,14-20,82% у плодовима степена зрелости 2, 6,46-25,05% у плодовима степена зрелости 3, 7,59-27,21% у плодовима степена зрелости 4 и 11,54-21,49% у плодовима степена зрелости 5 (код Стенлеја).

### ***Ароматични алдехиди (бензалдехид и бензенацеталдехид)***

Концентрација бензалдехида, који се одликује карактеристичним мирисом на бадем, значајније је расла са зрењем плодова шљива са коштицама, само у 4 случаја (Чачанска родна 2008 и 2009, Стенлеј 2009 и Пожегача 2008). У осталим случајевима није утврђена правилност промене садржаја овог састојка са зрењем шљива. Такође, у многим узорцима није квантитативно ни одређен бензалдехид. Ово је нарочито случај при анализи ароматичних материја у оквиру које је издвајање ароме методом Ликенс-Никерсона вршено из плодова од којих су

предходно одвојене коштице. У прегледу литературе је наведено да при зрењу плодова већине коштичавих врста воћака долази до пораста садржаја бензалдехида у плодовима.

Нагласимо, такође, да је садржај бензалдехида у свим анализираним плодовима, у којима је утврђено његово присуство, био прилично низак и кретао се између 13,19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Стенлеј са коштицама 2009, степен зрелости 4) и 243,40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Чачанска родна са коштицама 2009, степен зрелости 4). С обзиром да се при издвајању ароме методом по Ликенс-Никерсону, самлевени плодови шљиве (са или без коштица) подвргавају високим температурама долази, највероватније, до деактивирања специфичних ензима који ослобађају бензалдехид из прекурсора присутних у плодовима – амигдалина и пруназина. Коришћењем знатно погоднијих услова за ензимску хидролизу цијаногених гликозида, *Поповић (2007)* је утврдио да је садржај бензалдехида у плодовима шљива са коштицама био знатно већи и да се кретао у интервалу 33,73-115,50  $\text{mg}/\text{kg}$  плода, у зависности од сорте, године и локалитета.

Редукцијом бензенацеталдехида (односно 2-фенилацеталдехида) настаје 2-фенилетанол који има карактеристичан мирис на ружу. Интересантно је приметити да је у готово свим анализираним плодовима различитих степена зрелости сорте Чачанска родна нађен бензенацеталдехид, што код осталих испитиваних сората није био случај. *Поповић (2007)* је утврдио да се ракије произведене од сорте Чачанска родна карактеришу вишим садржајем 2-фенилетанола од ракија произведених од њених родитељских сората Стенлеја и Пожегаче. Међутим, у погледу промене садржаја бензенацеталдехида са зрењем плодова шљива не може се донети неки општи закључак.

Из табеле 45 види се да се удео бензалдехида у укупним ароматичним материјама кретао у границама: од 0,23% (Стенлеј 2009, берба 4) до 3,27% (Чачанска лепотица 2009, берба 2) у плодовима са коштицама, односно у плодовима без коштица од 0,16 % (Чачанска лепотица 2009, берба 1) до 0,65% (Стенлеј 2009, берба 5).

Удео бензенацеталдехида у укупним ароматичним материјама кретао у границама: од 0,21% (Чачанска лепотица 2009, берба 1) до 2,01% (Чачанска родна 2009, берба 2) у плодовима са коштицама, односно у плодовима без коштица од

0,24% (Чачанска лепотица 2009, берба 2) до 3,05% (Чачанска родна 1 2009, берба 3).

### ***Терпенски алкохоли (линалол и $\alpha$ -терпинеол)***

Линалол се одликује флорално воћном нотом ароме, а  $\alpha$ -терпинеол цветном нотом ароме.

На основу добијених резултата није утврђена правилност промене садржаја линалола са зрењем плодова испитиваних сората шљиве. На пример, при анализи плодова са коштицама, од 9 анализираних случајева (сорта/година) зрења, у 3 случаја је утврђена значајна позитивна корелациона зависност, у 3 случаја значајна негативна корелациона зависност, а у 2 случаја није утврђена значајна корелациона веза између садржаја линалола у плодовима и момента бербе шљива. При анализи плодова без коштица, од 9 анализираних случајева зрења, у 3 случаја је утврђена значајна позитивна корелациона зависност, у 1 случају значајна негативна корелациона зависност, а у 5 случајева није утврђена значајна корелациона веза између садржаја линалола у плодовима и момента бербе шљива.

Код  $\alpha$ -терпинеола, такође се јављају контроверзе у погледу промене његовог садржаја са зрењем плодова испитиваних сората шљиве. Иако у највећем броју случајева постоји значајан раст садржаја  $\alpha$ -терпинеола са зрењем шљива, постоје, али у знатно мањем обиму, и обрнути случајеви. Такође, било је случајева у којима се није могла утврдити правилност промене његовог садржаја.

*Dirninger et al. (1989)* су нашли да при зрењу мирабела садржај  $\alpha$ -терпинеола расте при зрењу плодова, а да садржај линалола прво расте, да би затим при презревању опао.

Анализом удела појединих компонената у укупним ароматичним материјама (табела 45) уочава се да је, без обзира на сорту, годину и локалитет, удео линалола у укупним ароматичним материјама: 0,23-6,23% у плодовима степена зрелости 1, 0,34-4,94% у плодовима степена зрелости 2, 0,31-1,39% у плодовима степена зрелости 3, 0,33-1,15% у плодовима степена зрелости 4 и 0,38-3,45% у плодовима степена зрелости 5 (код Стенлеја).

Удео  $\alpha$ -терпинеола у укупним ароматичним материјама (табела 45): 0,38-1,52% у плодовима степена зрелости 1, 0,31-1,36% у плодовима степена зрелости



2, 0,32-1,48% у плодовима степена зрелости 3, 0,41-2,12% у плодовима степена зрелости 4 и 1,20-3,11% у плодовима степена зрелости 5 (код Стенлеја).

### *Дамасценон*

Дамасценон, који се одликује мирисом на екзотично воће, је квантификован само у плодовима Пожегаче без коштица, берба 2008, степен зрелости 2, у количини од 37,05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Табела 44. Удели С6 једињења и алдехида у ук. ароматичним материјама (%)

Сорта	Год.	Степен зрелости	Удео у укупним ароматичним материјама (%)								
			С6 једињења		хептанал		октанал		нонанал		
			СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	
Чачанска лепотица	2008	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		II	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		III	81,49	73,62	1,30	1,38	0,68	0,76	13,88	22,49	
		IV	85,46	67,02	1,06	1,74	1,61	0,81	11,44	26,81	
	2009	I	81,21	74,68	1,74	1,95	0,65	0,64	14,49	18,92	
		II	72,33	77,39	1,85	1,68	0,59	0,54	20,82	18,76	
		III	71,36	74,36	1,91	2,18	0,54	0,80	23,07	21,07	
		IV	67,86	69,12	2,10	2,15	1,07	1,00	27,21	26,04	
Чачанска родна	2008	I	94,05	91,88	0,53	0,61	-	-	4,32	5,79	
		II	85,34	78,72	0,94	1,07	0,75	0,71	12,42	15,73	
		III	85,52	86,90	0,81	0,81	0,76	0,52	9,49	9,92	
		IV	89,44	85,22	0,68	0,72	0,51	0,59	7,59	9,80	
	2009	I	89,63	91,22	0,58	0,56	0,82	0,61	4,73	5,26	
		II	79,64	85,25	0,96	0,93	0,92	0,66	12,76	10,30	
		III	80,89	83,61	1,11	0,97	0,73	0,68	13,25	11,70	
		IV	79,59	80,79	1,09	1,05	0,77	0,70	11,62	13,83	
Чачанска родна 1	2008	I	88,07	-	1,10	-	0,61	-	9,17	-	
		II	81,42	85,86	1,06	0,96	0,81	0,61	13,24	11,63	
		III	83,67	82,23	1,00	1,18	0,68	0,65	13,17	14,78	
		IV	81,60	78,56	1,26	1,18	0,61	0,61	14,06	17,55	
	2009	I	88,66	88,56	1,09	0,78	0,52	0,48	8,56	6,20	
		II	82,73	81,74	0,95	1,04	0,55	0,59	11,48	12,70	
		III	80,77	76,28	1,39	1,56	0,83	0,71	14,89	17,09	
		IV	79,13	79,51	1,53	1,41	0,59	0,68	16,45	16,01	
Стенлеј	2008	I	93,77	85,16	-	0,98	0,93	1,20	4,49	5,86	
		II	81,10	90,42	-	0,68	-	0,81	7,40	6,14	
		III	90,38	88,28	0,78	0,89	1,45	1,02	6,46	7,90	
		IV	85,83	83,79	1,01	1,32	1,31	1,32	10,04	12,24	
		V	85,86	74,67	1,26	2,39	-	-	11,54	17,80	
	2009	I	91,75	93,12	1,20	1,20	0,61	0,57	5,57	4,31	
		II	84,69	87,11	1,60	1,38	0,73	0,70	11,58	9,86	
		III	88,46	86,32	1,26	1,77	0,51	0,80	9,02	10,56	
		IV	84,20	82,90	1,94	1,81	0,86	0,66	12,22	13,68	
		V	76,46	69,49	0,51	3,31	0,87	1,09	18,49	21,49	
Пожегача	2008	I	78,46	82,00	1,11	1,51	0,73	1,98	16,67	13,07	
		II	77,45	73,96	1,31	1,32	0,95	1,13	16,57	19,62	
		III	69,63	74,79	1,46	1,29	0,94	0,89	25,05	21,56	
		IV	69,97	71,90	1,55	1,78	1,05	0,88	24,60	23,54	
	2009	I	86,86	78,07	1,14	1,40	0,63	0,96	9,71	15,79	
		II	81,59	76,16	1,59	1,42	0,60	0,67	12,74	18,91	
		III	79,49	78,14	1,40	1,88	0,88	0,71	15,83	16,53	
		IV	73,87	71,73	2,33	2,15	0,86	0,83	20,01	21,78	

Табела 45. Удели аромат. алдехида и терпена у ук. ароматичним материјама (%)

Сорта	Год.	Степен зрелости	Удео у укупним ароматичним материјама (%)								
			бензалдехид		бензенацет-алдехид		линалол		терпинелол		
			СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	
Чачанска лепотица	2008	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		II	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		III	1,16	-	-	-	-	-	1,48	0,89	
		IV	0,43	-	-	-	-	-	-	0,72	
	2009	I	0,86	0,16	0,21	2,63	0,40	0,61	0,45	0,38	
		II	3,27	0,24	-	0,24	0,64	0,73	0,50	0,41	
		III	1,79	0,43	-	-	0,80	0,40	0,52	0,75	
		IV	0,32	0,30	0,31	-	0,71	0,89	0,41	0,50	
Чачанска родна	2008	I	-	-	0,41	0,56	-	-	0,69	1,16	
		II	-	-	0,55	0,64	-	1,62	-	0,62	
		III	1,40	-	1,41	0,44	-	0,75	0,60	0,52	
		IV	0,77	-	-	0,50	-	1,15	1,01	1,33	
	2009	I	0,42	-	1,14	1,48	1,86	0,23	0,82	0,64	
		II	1,52	-	2,01	1,67	1,62	0,81	0,57	0,39	
		III	0,55	-	1,04	1,34	1,10	1,39	1,33	0,32	
		IV	3,11	-	1,73	1,74	1,01	0,96	1,07	0,92	
Чачанска родна I	2008	I	-	-	0,57	-	-	-	0,48	-	
		II	0,37	-	1,48	0,63	0,92	-	0,70	0,31	
		III	-	-	0,39	0,45	0,31	0,32	0,78	0,39	
		IV	-	-	1,19	0,93	0,58	0,72	0,70	0,44	
	2009	I	-	-	0,46	1,60	0,26	-	0,44	0,64	
		II	1,52	-	1,72	2,63	0,65	0,92	0,39	0,39	
		III	0,26	-	1,33	3,05	-	0,73	0,52	0,57	
		IV	0,64	-	0,66	1,34	0,33	0,56	0,68	0,48	
Стенлеј	2008	I	-	0,56	-	-	-	6,23	0,81	-	
		II	-	-	-	1,42	4,94	-	0,82	0,53	
		III	-	-	-	1,91	0,89	-	-	-	
		IV	-	-	-	-	-	-	1,80	1,33	
		V	-	-	-	-	-	3,45	1,20	1,69	
	2009	I	-	-	-	-	-	0,26	0,87	0,54	
		II	0,43	-	-	-	-	0,34	0,97	0,61	
		III	0,24	-	-	-	-	-	0,52	0,54	
		IV	0,23	-	-	-	-	0,43	0,53	0,52	
		V	0,57	0,65	-	-	0,38	0,85	2,71	3,11	
Пожегача	2008	I	0,46	-	0,80	-	0,84	-	0,93	1,43	
		II	0,66	-	0,65	0,53	1,19	1,24	1,22	1,36	
		III	0,65	-	0,71	-	0,86	0,80	0,71	0,66	
		IV	1,06	-	-	0,64	0,79	0,65	0,98	0,61	
	2009	I	-	-	-	0,88	0,85	1,38	0,80	1,52	
		II	1,08	-	0,55	0,62	0,93	1,17	0,92	1,06	
		III	-	-	0,59	0,57	0,95	1,17	0,85	1,00	
		IV	-	-	-	0,51	0,81	1,05	2,12	1,96	

### 5. 1. 5. Потенцијални принос шљивовице

Како би производња шљивовице била економична неопходно је да шљиве имају висок садржај ферментабилних шећера и мали удео коштице у плоду. На основу садржаја укупних шећера (табеле 26, 27, 28, 29, 30) и удела коштица (табела 24) у плодовима, као и на основу податка да од 1 kg ферментабилних шећера у току алкохолног врења, теоријски, настане 0,59 литара апсолутног алкохола, рачунски смо одредили потенцијалне приносе који се могу добити прерадом плодова испитиваних сората, убраних у различитим степенима зрелости. Резултати за све сорте, локалитете и моменте бербе, у обе године истраживања, приказани су у табели 46 и изражени су у литрима сирове меке ракије шљивовице (са садржајем етанола 28% v/v) која се може добити дестилацијом 100 kg преврелог кљука шљиве са коштицама. С обзиром да су у ракију прерађене једино шљиве без коштица сората Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј, из 2008. године са локалитета Премећа, само су за њих израчунати потенцијални приноси.

На основу података из табеле 46 може да се закључи да потенцијални приноси шљивовице, у највећем броју случајева, расту са зрењем плодова, односно са порастом садржаја укупних шећера у плоду. Ово потврђује и значајна позитивна корелациона веза између потенцијалних приноса и момента бербе плодова (изражених бројем дана од прве бербе). Вредности коефицијената корелације (табела Ћ1, Прилог Ћ) који су се износили 0,57 (Чачанска родна, берба 2008) и 0,73 (Чачанска родна, берба 2009) указују на средњу зависност, а вредности 0,83 (Чачанска родна 1, берба 2008) и 0,88 (Чачанска лепотица, берба 2008) на јаку зависност потенцијалних приноса од момента бербе плодова. У свим осталим случајевима између потенцијалних приноса и степена зрелости шљива утврђена је врло јака корелациона зависност (вредности коефицијената корелације биле су веће од 0,90). Готово идентичне вредности коефицијената корелације добијене су у случајевима прераде шљива без коштица (табела Ћ2, Прилог Ћ), као и у случајевима прераде исте сировине са коштицама.

На основу индекса динамике (табела Ћ2, Прилог Ћ) види се да би се прерадом плодова шљива убраних у првом степену зрелости добило само од

56,53% (Стенлеј, берба 2008) до 86,45% (Чачанска родна, берба 2008) од приноса који би се добили прерадом шљива убраних на крају кампање бербе. Уколико би се у ракију прерађивале шљиве убране у другом степену зрелости, добило би се, потенцијално, од 68,26% (Чачанска лепотица, берба 2008) до 104,45% (Чачанска родна, берба 2008) од приноса који би се добили од шљива убраних у последњој берби. Генерално, од 32 случаја бербе плодова пре пуне зрелости (бербе 1, 2, 3 код свих сората, а код Стенлеја и берба 4) у 28 случајева би се добили мањи приноси, а само у 4 случаја приноси који су нешто већи од приноса који се потенцијално могу добити прерадом шљива из последње бербе. Губици у приносима шљивовице који могу да настану прерадом недовољно зрелих шљива могу да се крећу од чак 43,47% (код сорте Стенлеј, степен зрелости 1, берба 2008) до само 1,63% (код сорте Чачанска родна, степен зрелости 3, берба 2009).

На основу ових резултата постаје много јасније зашто се у производњи шљивовице, као један од најважнијих показатеља технолошке зрелости шљива, разматра садржај укупних шећера, с обзиром да од њега, између осталих фактора, највише зависи принос ракије.

Табела 46. Потенцијални приноси (литри/100kg) меких ракија шљивовица (28% v/v) у зависности од момента бербе (СК – са коштицама; БК – без коштица)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео коштице у плоду (%)	Садржај шећера у плоду (%)	Потенцијални принос (L 28% v/v/100kg)	
					СК	БК
Чачанска лепотица	2008	I	4,19	8,70	17,56	18,33
		II	4,06	8,20	16,58	17,28
		III	3,81	10,70	21,69	22,55
		IV	3,53	11,95	24,29	25,18
	2009	I	3,86	8,70	17,62	-
		II	3,54	9,70	19,72	-
		III	3,23	12,45	25,39	-
		IV	3,43	13,45	27,37	-
Чачанска родна	2008	I	5,51	8,20	16,33	17,28
		II	5,90	9,95	19,73	20,97
		III	4,95	10,70	21,43	22,55
		IV	5,14	9,45	18,89	19,91
	2009	I	4,71	9,70	19,48	-
		II	4,29	13,95	28,13	-
		III	4,44	13,45	27,08	-
		IV	4,62	13,70	27,53	-
Чачанска родна I	2008	I	4,31	13,95	28,13	-
		II	4,14	14,70	29,69	-
		III	4,47	14,45	29,09	-
		IV	4,28	17,95	36,20	-
	2009	I	4,34	10,20	20,56	-
		II	3,92	13,70	27,74	-
		III	3,96	14,45	29,24	-
		IV	3,98	15,45	31,26	-
Стенлеј	2008	I	6,06	8,70	17,22	18,33
		II	5,87	10,70	21,22	22,55
		III	5,72	13,20	26,22	27,81
		IV	4,88	13,95	27,96	29,39
		V	4,9	15,20	30,46	32,03
	2009	I	4,84	9,70	19,45	-
		II	4,84	12,45	24,96	-
		III	4,97	13,95	27,93	-
		IV	5,07	14,70	29,40	-
		V	4,91	14,45	28,95	-
Пожегача	2008	I	4,26	11,20	22,59	-
		II	4,21	11,95	24,12	-
		III	3,9	13,20	26,73	-
		IV	4,42	13,95	28,10	-
	2009	I	4,34	12,45	25,10	-
		II	4,43	13,20	26,58	-
		III	4,36	13,95	28,11	-
		IV	4,25	14,70	29,66	-

### 5. 1. 6. Потенцијални садржај метанола у шљивовици

Потенцијални садржај метанола у шљивовици указује, са здравственог аспекта, на погодност шљиве, као сировине, за производњу ракије. Здравствена вредност шљивовице зависи, између осталог, и од садржаја метанола. Према правилницима Србије и ЕУ, максимална дозвољена количина метанола у шљивовицама је 12 g/l а.а. Ова количина је блиска количини од 11,59 g/l а.а., која се, по *Пауновићу (1998)*, добија рачунски, уз претпоставку да је просечан садржај шећера у шљиви 11,5%, просечан садржај пектина 0,65% (однос шећер/пектин 17,7) и да је просечан садржај метанола у пектинским материјама 12%. Минимални садржај метанола, који је раније сматран индикатором аутентичности ракије, данас се више не одређује, с обзиром да се коришћењем одговарајуће сировине и технолошког поступка производње могу произвести шљивовице са веома ниским садржајем метанола уз очување карактеристичних сензорних карактеристика (*Никићевић, 1992; Поповић et al., 2013*).

Утицај степена зрелости шљива на вредност односа шећера и пектина и на потенцијални садржај метанола у ракији приказан је у табели 47.

Однос шећер/пектин расте, у највећем броју случајева, са степеном зрелости шљива. *Пауновић (1998)* наглашава да већа вредност односа садржаја шећера и пектина у плодовима значи да се од таквих шљива може произвести шљивовица са потенцијално мањим садржајем метанола.

Вредност односа шећер/пектин кретао се у плодовима испитиваних сората шљиве од 13,38 (сорта Стенлеј, степен зрелости 1, берба 2008) до 34,88 (Чачанска родна, степен зрелости 2, берба 2009), а потенцијални садржај метанола у шљивовицама од 15,20 g/l а.а. до 5,83 g/l а.а. Потенцијално, садржај метанола већи од законски дозвољеног имале би шљивовице које би биле добијене прерадом плодова у 6 случајева: плодова из бербе 1 (Чачанска лепотица 2009, Стенлеј 2008, Стенлеј 2009 и Пожегача 2009) и плодова из бербе 2 (Чачанска родна 2008, Стенлеј 2009).

Табела 47. Однос шећера и пектина и потенцијални садржај метанола у шљивовицама у зависности од момента бербе

Сорта	Година	Степен зрелости	Садржај шећера у плоду (%)	Садржај укупних пектина у плоду (%)	Однос шећер/пектин	Потенцијални садржај метанола у ракији (g/L a.a.)
Чачанска лепотица	2008	I	8,70	0,48	18,13	11,22
		II	8,20	0,44	18,64	10,91
		III	10,70	0,46	23,26	8,74
		IV	11,95	0,47	25,43	8,00
	2009	I	8,70	0,56	15,54	13,09
		II	9,70	0,49	19,80	10,27
		III	12,45	0,61	20,41	9,97
		IV	13,45	0,65	20,69	9,83
Чачанска родна	2008	I	8,20	0,48	17,08	11,91
		II	9,95	0,59	16,86	12,06
		III	10,70	0,56	19,11	10,64
		IV	9,45	0,41	23,05	8,82
	2009	I	9,70	0,40	24,25	8,39
		II	13,95	0,40	34,88	5,83
		III	13,45	0,49	27,45	7,41
		IV	13,70	0,43	31,86	6,38
Чачанска родна 1	2008	I	13,95	0,60	23,25	8,75
		II	14,70	0,58	25,34	8,02
		III	14,45	0,50	28,90	7,04
		IV	17,95	0,56	32,06	6,35
	2009	I	10,20	0,49	20,82	9,77
		II	13,70	0,50	27,40	7,42
		III	14,45	0,54	26,76	7,60
		IV	15,45	0,57	27,11	7,50
Стенлеј	2008	I	8,70	0,65	13,38	15,20
		II	10,70	0,53	20,19	10,07
		III	13,20	0,60	22,00	9,24
		IV	13,95	0,64	21,80	9,33
		V	15,20	0,67	22,69	8,97
	2009	I	9,70	0,65	14,92	13,63
		II	12,45	0,74	16,82	12,09
		III	13,95	0,70	19,93	10,21
		IV	14,70	0,73	20,14	10,10
		V	14,45	0,71	20,35	9,99
Пожегача	2008	I	11,20	0,53	21,13	9,62
		II	11,95	0,57	20,96	9,70
		III	13,20	0,54	24,44	8,32
		IV	13,95	0,58	24,05	8,46
	2009	I	12,45	0,77	16,17	12,58
		II	13,20	0,75	17,60	11,56
		III	13,95	0,73	19,11	10,64
		IV	14,70	0,71	20,70	9,82

Поповић (2007) је утврдио да се однос шећера и пектина у плодовима шљива, који се налазе у стадијуму технолошке зрелости за производњу ракије,



кретао од 16,23 (Пожегача) до 26,40 (Чачанска родна), а потенцијални садржаји метанола у шљивовицама од 12,54 до 7,70 g/l а.а.

У табели Е1 (Прилог Е) приказана је динамика потенцијалних садржаја метанола при зрењу шљива и коефицијенти корелације између потенцијалних садржаја метанола у ракијама и момента бербе шљива. Негативне вредности коефицијената корелације, које су се кретале од -0,51 (Чачанска родна, берба 2009) до -0,99 (Чачанска родна 1, берба 2008 и Пожегача, берба 2009), указују да између степена зрелости шљива и потенцијалног садржаја метанола у ракији постоји значајна негативна корелациона зависност.

## 5. 2. Утицај степена зрелости шљива на карактеристике шљивовица произведених од плодова шљива са коштицама

### 5. 2. 1. Динамика алкохолног врења

У току алкохолног врења одређивани су, свакодневно, у сваком кљуку, садржај растворљиве суве материје и температура. Садржај растворљиве суве материје је опадао из дана у дан, при чему је крај алкохолног врења одређен тако што у току два узастопна дана није долазило до промене њеног садржаја у кљуку. Температура просторије у којој су били судови са кљуком у врењу, износила је 20 °С, а температура кљук је варирала максимално до 2 °С, односно алкохолно врење је обављено у опсегу температура 18-22 °С. Уколико се алкохолно врење шире води у овом опсегу температура, добијају се, како то наводе *Cantagrel et al. (1995)*, вински дестилати за производњу коњака са најповољнијим хемијским саставом и сензорним карактеристикама.

У табели 48 приказани су само почетни и завршни садржаји растворљиве суве материје у кљуку у врењу, као и трајање алкохолног врења у данима.

Садржаји растворљиве суве материје у преврелом кљуку су се кретали, у зависности од степена зрелости шљива које су стављене на алкохолно врење, без обзира на годину, у интервалима: 6,3-8,3% (код Чачанске лепотице), 6,9-10,1% (код Чачанске родне), 8,8-15,8% (код Чачанске родне 1), 6,9-12,5% (код Стенлеја) и 10,0-13,0 (код Пожегаче). Алкохолно врење је трајало, у зависности од степена зрелости шљива, без обзира на годину: од 7 до 9 дана (код Чачанске лепотице), од 6 до 11 дана (код Чачанске родне), од 10 до 14 дана (код Чачанске родне 1), од 7 до 12 дана (код Стенлеја) и од 11 до 20 дана (код Пожегаче), при чему је утврђено најдуже трајање врења код шљива убраних, најчешће, у једном од два последња степена зрелости.

*Поповић (2007)* је утврдио да су садржаји растворљиве суве материје у преврелом кљуку износили између 7,7 и 12,7% код Чачанске родне, око 9% код Стенлеја и око 10,5% код Пожегаче. Трајање врења износило је 8-11 дана код Чачанске родне, 9-11 дана код Стенлеја и 11 дана код Пожегаче.

Табела 48. Садржај растворљиве суве материје (%) у кљуку на почетку и на крају алкохолног врења и трајање алкохолног врења (дани)

Сорта	Година	Степен зрелости	Почетна растворљива сува материја (%)	Завршна растворљива сува материја (%)	Трајање алкохолног врења (дани)
Чачанска лепотица	2008	I	11,5	6,8	7
		II	11,0	6,3	8
		III	13,2	6,4	8
		IV	15,1	7,0	7
	2009	I	11,7	6,9	8
		II	13,3	7,5	8
		III	14,8	8,2	8
		IV	16,0	8,3	9
Чачанска родна	2008	I	12,1	6,9	6
		II	13,0	7,5	6
		III	15,1	8,5	8
		IV	17,0	10,0	10
	2009	I	13,0	8,0	8
		II	16,0	9,6	11
		III	15,9	9,9	11
		IV	18,9	10,1	10
Чачанска родна 1	2008	I	19,1	10,4	10
		II	21,0	13,0	10
		III	21,0	14,3	12
		IV	23,0	15,8	11
	2009	I	14,1	8,8	12
		II	18,9	11,4	12
		III	20,8	13,7	14
		IV	21,9	14,3	14
Стенлеј	2008	I	13,1	6,9	8
		II	15,1	8,0	7
		III	16,5	9,4	10
		IV	18,4	9,5	9
		V	21,1	12,5	12
	2009	I	13,0	7,3	8
		II	16,0	8,9	10
		III	17,9	10,2	9
		IV	21,7	11,7	12
		V	19,9	11,2	11
Пожегача	2008	I	16,5	10,0	15
		II	16,9	10,7	14
		III	18,9	12,0	11
		IV	19,6	12,3	18
	2009	I	16,4	10,2	16
		II	17,5	10,7	17
		III	19,9	13,3	20
		IV	18,7	13,0	16

## 5. 2. 2. Приноси шљивовица

Количина сирове меке ракије добијена дестилацијом 20 kg преврелог кљука помножена је са 5 како би стварни приноси били изражени у литрима сирове меке ракије шљивовице (са садржајем етанола 28% v/v) на 100 kg кљука (табела 49).

Табела 49. Стварни приноси (литри/100kg) меких ракија шљивовица (28% v/v) у зависности од момента бербе

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	2008	11,84	13,64	17,12	18,25	-
лепотица	2009	11,72	17,06	19,69	21,38	-
Чачанска	2008	12,66	14,95	18,10	19,78	-
родна	2009	15,98	22,14	23,34	25,19	-
Чачанска	2008	22,02	23,07	24,42	28,82	-
родна 1	2009	18,68	22,87	22,91	26,89	-
Стенлеј	2008	13,41	16,71	19,18	22,33	24,09
	2009	17,18	21,00	24,30	28,73	28,98
Пожегача	2008	17,72	21,70	24,13	25,48	-
	2009	18,72	21,69	25,61	25,33	-

У претходним поглављима смо утврдили да, иако при зрењу шљива постоји тренд пораста садржаја растворљиве суве материје и укупних шећера у плодовима, као и тренд пораста потенцијалних приноса ракије, може доћи и до појаве извесних, мањих одступања. Ова одступања, међутим, нису утврђена код стварних приноса ракије. Стварни приноси ракије су расли са степеном зрелости шљива које су прерађиване. То потврђују и изузетно високе вредности коефицијената корелације (између 0,93 и 0,99) између стварних приноса и момента бербе шљива (табела Ж1, Прилог Ж). Из табеле 50 се види да између стварних и потенцијалних приноса ракије постоји значајна позитивна корелациона веза (кофицијенти корелације се крећу од 0,63 код Чачанске родне берба 2008 до 0,99 код Стенлеја берба 2008).

На основу индекса динамике стварних приноса (табела Ж1, Прилог Ж) види се да је при преради шљива убраних у првом степену зрелости добијено само од 54,82% (Чачанска лепотица, берба 2009) до 76,41% (Чачанска родна 1, берба 2008) приноса који се добијају прерадом најзрелијих шљива. Прерадом шљива

убраних у другом степену зрелости добијено је од 69,36% (Стенлеј, берба 2008) до 87,89% (Чачанска родна, берба 2009), а прерадом шљива у трећем степену зрелости од 79,62% (Стенлеј, берба 2008) до 101,11% (Пожегача, берба 2009) приноса који се добијају прерадом најзрелијих шљива. Прерадом плодова сорте Стенлеј убраних у четвртном степену зрелости добија се 92,69, односно 99,14%, у зависности од године, приноса који се добијају прерадом шљива из последње бербе. Дакле, прерадом шљива које нису достигле степен зрелости у којем се уобичајено беру за производњу ракије, могу да се добију приноси који су мањи и до 45,18%, што чини производњу неекономичном.

*Поповић (2007)* и *Поповић и сар. (2006, 2008)* су утврдили да се прерадом шљива са коштицама, уз обавезну дестилацију преврелог кљука одмах по окончаном врењу, могу добити приноси ракија који се крећу између 12,50 и 21,58 l/100 kg кљука (код Чачанске лепотице), између 18,90 и 27,05 l/100 kg кљука (код Чачанске родне), између 15,50 и 18,30 l/100 kg кљука (код Стенлеја) и између 18,83 и 22,75 l/100 kg кљука (код Пожегаче).

Из табеле 50 се уочава да односи стварних и потенцијалних приноса варирају од 66,50 до 104,72%. *Поповић (2007)* и *Поповић и сар. (2008)* су нашли да се овај однос може кретати од 51,72 до 103,96% при преради шљива са коштицама, уколико се дестилација преврелог кљука обави одмах по врењу. Овако велика одступања правих приноса од потенцијалних су, највероватније, последица различитих чврстина плодова, који су, без обзира на дезинтеграцију, присутни у кљуку у облику великих чврстих комада који не представљају најпогоднију средину за развој ферментативних квасаца. Такође, при спонтаним алкохолним врењима, јављају се разлике у саставу епифитне микрофлоре, које могу да буду узроковане како сортом шљиве (*Рашић, 1954*), тако и степеном зрелости плодова. Ово условљава и разлике у вредностима коефицијената искоришћења шећера, које су се кретале од 0,39, достигале теоријску вредност 0,59, па је, чак, и прелазиле (0,62 - у случају најзрелијих плодова Чачанске родне из 2008. године). *Поповић (2007)* и *Поповић и сар. (2008)* су утврдили да се при преради шљива са коштицама, вредност коефицијента искоришћења шећера може кретати од 0,30 до 0,61.

Табела 50. Односи стварних приноса и потенцијалних приноса и стварни коефицијенти искоришћења шећера

Сорта	Година	Степен зрелости	Коефицијенти корелације стварних и потенцијалних приноса	Однос стварни принос / потенцијални принос (%)	Коефицијенти искоришћења шећера
Чачанска лепотица	2008	I	0,93	67,41	0,40
		II		82,28	0,49
		III		78,94	0,47
		IV		75,13	0,44
	2009	I	0,94	66,50	0,39
		II		86,53	0,51
III		77,56		0,46	
Чачанска родна	2008	IV	0,63	78,12	0,46
		I		77,54	0,46
		II		75,77	0,45
		III		84,46	0,50
	2009	IV	0,93	104,72	0,62
		I		82,05	0,48
II		78,70		0,46	
Чачанска родна 1	2008	III	0,96	86,18	0,51
		IV		91,49	0,54
		I		78,29	0,46
		II		77,69	0,46
	2009	III	0,94	83,95	0,50
		IV		79,60	0,47
I		90,86		0,54	
Стенлеј	2008	II	0,99	82,46	0,49
		III		78,34	0,46
		IV		86,02	0,51
		V		77,87	0,46
		II		78,74	0,46
	2009	III	0,95	73,14	0,43
IV		79,86		0,47	
V		79,10		0,47	
Пожегача	2008	I	0,97	88,33	0,52
		II		84,12	0,50
		III		86,99	0,51
		IV		97,71	0,58
	2009	V	0,93	100,09	0,59
		I		78,43	0,46
II		89,97		0,53	
2009	III	0,93	90,27	0,53	
	IV		90,69	0,54	
	I		74,60	0,44	
	II		81,60	0,48	
2009	III	0,93	91,10	0,54	
	IV		85,41	0,50	

### 5. 2. 3. Хемијска анализа шљивовица

Према нашем важећем „Правилнику о категоријама, квалитету и декларисању ракије и других алкохолних пића“ из 2010. године, ракија од шљиве треба да садржи минимално 37,5% v/v етанола, максимално 12 g/l а.а. метанола, максимално 50 mg/l а.а. HCN, максимално 100 mg/l а.а. бензалдехида и минимално 2000 mg/l а.а. испарљивих састојака (збирна количина испарљивих састојака осим етанола, метанола и укупних киселина). Актуелни Правилник ЕУ из 2008. године прописује да шљивовица мора да садржи минимално 37,5% v/v етанола, максимално 12 g/l а.а. метанола, максимално 70 mg/l а.а. HCN и минимално 2000 mg/l а.а. испарљивих састојака (збирна количина испарљивих састојака укључујући и испарљиве киселине, осим етанола и метанола). Правилник ЕУ не предвиђа одређивање садржаја бензалдехида у ракијама од коштичавог воћа.

Хемијски састав шљивовица добијених прерадом шљива различитих степена зрелости са коштицама, приказан је у табелама 51, 52, 53, 54 и 55. Утврђено је да све шљивовице, без обзира на степен зрелости плодова од којих су произведене, одговарају захтевима законске регулативе наше земље и ЕУ.

#### 5. 2. 3. 1. Етанол

За потребе хемијске и сензорне анализе свих произведених шљивовица, коришћена је само средња фракција дестилата добијена при редестилацији сирове меке ракије шљивовице. Садржај етанола у средњој фракцији сведен је, пре анализа, дестилованом водом са 60% v/v на око 45% v/v, односно кретао се у анализираним шљивовицама између 44,65 и 45,30% v/v.

Табела 51. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Етанол (% v/v)	2008	45,00	45,10	44,90	44,75
	2009	44,65	44,85	45,10	44,95
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,34	4,86	4,44	4,30
	2009	5,36	5,44	5,15	6,18
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	15,00	10,10	17,10	17,20
	2009	7,58	11,26	12,96	14,16
HCN (mg/L a.a.)	2008	2,40	1,92	2,41	2,90
	2009	1,21	1,45	1,92	1,44
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3086,61	2748,07	2136,54	2015,38
	2009	2417,31	1876,92	1650,00	1369,23
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	130,67	172,95	179,06	134,08
	2009	411,20	278,26	271,40	261,62
Естри (mg/L a.a.)	2008	2162,84	2037,07	925,08	731,53
	2009	1651,60	1608,92	1053,66	1123,74
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	35,72	53,58	35,72	53,58
	2009	66,87	74,05	53,86	94,70
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	8,97	3,60	6,61	8,31
	2009	3,71	6,65	6,07	10,67
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	5422,81	5015,27	3283,01	2942,88
	2009	4550,69	3844,80	3034,99	2859,96
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	5292,14	4842,32	3103,95	2808,80
	2009	4139,49	3566,54	2763,59	2598,34
Укупни екстракт (g/L)	2008	0,014	0,008	0,008	0,016
	2009	0,015	0,012	0,010	0,012

### 5. 2. 3. 2. Метанол

Садржај метанола у добијеним шљивовицама кретао се од 4,30 (Чачанска лепотица берба 2008, степен зрелости 4) до 8,63 g/l a.a. (Стенлеј берба 2008, степен зрелости 1), што је знатно ниже од законски дозвољеног максималног садржаја (12 g/l a.a.). Релативно ниски садржаји метанола у ракијама последица су дестилације свих преврелих кљукова одмах по завршеном алкохолном врењу. У таквим случајевима, добијене шљивовице садрже мање метанола од шљивовица које су произведене од кљука на чију дестилацију се чека дуже или краће време, што су у својим радовима утврдили и *Никићевић (1992)* и *Поповић (2007)*.



Табела 52. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Етанол (% v/v)	2008	44,95	44,75	44,85	44,80
	2009	45,05	44,95	44,85	45,05
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,97	7,10	5,57	6,76
	2009	8,50	6,65	6,31	6,39
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	17,80	23,60	20,90	23,10
	2009	20,12	25,91	23,76	21,64
HCN (mg/L a.a.)	2008	3,17	2,90	2,65	2,90
	2009	5,86	5,77	5,64	4,99
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	2838,46	2013,46	2040,38	1890,38
	2009	2666,35	1586,54	1601,92	1402,89
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	149,50	313,74	248,83	305,36
	2009	398,23	371,08	192,64	387,57
Естри (mg/L a.a.)	2008	1041,51	1179,89	686,73	1359,29
	2009	1343,93	1296,02	1251,82	652,43
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	53,58	66,98	40,19	71,44
	2009	87,52	84,37	108,61	86,62
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	8,97	14,04	8,39	10,52
	2009	13,26	14,04	21,73	14,23
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	4092,02	3588,11	3024,52	3636,99
	2009	4509,29	3352,05	3176,72	2543,74
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	3942,52	3274,37	2775,69	3331,63
	2009	4111,06	2980,97	2984,08	2156,17
Укупни екстракт (g/L)	2008	0,022	0,030	0,040	0,048
	2009	0,012	0,011	0,011	0,013

Разматрањем потенцијалних садржаја метанола, израчунатих на основу садржаја шећера и пектина у плодовима, утврђено је да се потенцијални садржај метанола у ракијама смањује уколико се прерађују зрелије шљиве, што је потврђено и високим негативним вредностима коефицијената корелације који су се кретали од

-0,51 до -0,99. Овакав тренд смањења стварних садржаја метанола у произведеним шљивовицама (табеле 51, 52, 53, 54 и 55), у зависности од степена зрелости шљива које се прерађују, утврђен је само у 5 од 10 случајева комбинације сорта/година (табела 311, Прилог 3): при зрењу Чачанске лепотице, берба 2008 (коефицијент корелације -0,94), Чачанске родне, берба 2009 (коефицијент корелације -0,83), Чачанске родне 1 са локалитета Прељина, бербе 2008 и 2009 (коефицијенти корелације -0,50 и -0,65) и Пожегаче, берба 2008 (коефицијент корелације -0,91).

Табела 53. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Етанол (% v/v)	2008	44,90	44,90	44,85	44,75
	2009	45,10	45,30	45,00	45,10
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,89	6,38	7,34	5,62
	2009	5,36	5,57	5,15	5,17
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	20,30	21,80	34,90	27,90
	2009	14,86	17,25	21,80	21,59
HCN (mg/L a.a.)	2008	2,17	3,85	3,27	1,93
	2009	5,66	5,76	6,34	7,19
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	1800,00	1489,42	1323,08	1509,62
	2009	1651,92	1251,92	1178,85	1109,61
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	363,47	513,14	711,71	681,12
	2009	298,00	370,86	693,33	673,17
Естри (mg/L a.a.)	2008	1532,65	635,01	1173,33	762,99
	2009	1127,80	742,08	1216,36	975,61
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	62,51	35,72	53,58	49,12
	2009	86,17	51,61	60,59	74,50
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	18,60	24,86	43,00	38,24
	2009	4,72	4,91	8,43	5,18
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	3777,23	2698,15	3304,70	3041,09
	2009	3168,61	2421,38	3157,56	2838,07
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	3413,76	2185,01	2592,99	2359,97
	2009	2870,61	2050,52	2464,23	2164,90
Укупни екстракт (g/L)	2008	0,014	0,027	0,018	0,022
	2009	0,012	0,007	0,013	0,013

У овим случајевима, садржаји метанола у ракијама, у зависности од зрелости шљива (табела 31, Прилог 3), су износили: за степен зрелости 1 од 103,68% (Чачанска родна 1, берба 2009) до 147,44% (Чачанска лепотица, берба 2008), за степен зрелости 2 од 104,07% (Чачанска родна, берба 2009) до 113,52% (Чачанска родна 1, берба 2008) и за степен зрелости 3 од 98,75% (Чачанска родна, берба 2009) до 130,60% (Чачанска родна 1, берба 2008) од садржаја метанола у шљивовицама произведеним од плодова шљива из последње бербе.

У два случаја, међутим, прерада зрелијих плодова условила је значајније повећање стварних садржаја метанола у шљивовицама: код Чачанске лепотице, берба 2009 (коэффициент корелације 0,53) и код Пожегаче, берба 2009 (коэффициент корелације 0,85). Шљивовице ове две сорте из 2009. године, произведене од шљива степена зрелости 4, садржале су, дакле, више метанола него шљивовице произведене од мање зрелих плодова шљива (степен зрелости 1, 2 и 3).

Табела 54. Хемијски састав шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Етанол (% v/v)	2008	44,80	44,85	45,05	44,80	44,80
	2009	45,15	44,90	44,85	44,95	45,00
Метанол (g/L a.a.)	2008	8,63	5,70	4,72	6,89	6,76
	2009	5,83	5,23	4,78	6,65	6,10
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	20,20	21,60	27,40	29,40	30,50
	2009	22,27	22,98	23,04	27,64	26,91
HCN (mg/L a.a.)	2008	1,93	1,93	1,92	0,97	2,41
	2009	7,66	6,02	5,45	6,11	5,33
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	2376,92	2034,61	1880,77	1765,38	1280,77
	2009	2596,15	1813,46	1655,77	1760,67	1640,38
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	187,50	195,32	327,64	275,89	621,43
	2009	255,15	323,39	481,61	373,75	410,67
Естри (mg/L a.a.)	2008	895,71	839,78	1011,85	1394,64	1198,21
	2009	1224,01	1207,31	859,40	1186,38	946,49
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	49,12	33,49	49,12	46,88	40,19
	2009	149,00	59,02	81,68	115,79	84,82
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	13,11	11,91	12,68	25,21	30,08
	2009	8,04	11,87	8,78	20,80	19,57
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	3522,36	3115,11	3282,06	3508,00	3170,68
	2009	4232,35	3415,05	3087,24	3457,39	3101,93
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	3334,86	2919,79	2954,42	3232,11	2549,25
	2009	3977,20	3091,66	2605,63	3083,64	2691,26
Укупни екстракт (g/L)	2008	0,026	0,018	0,016	0,020	0,022
	2009	0,006	0,015	0,012	0,013	0,016

Код сорте Стенлеј (у обе године) и код сорте Чачанска родна (берба 2008) није утврђена правилност промене стварног садржаја метанола у шљивовицама у зависности од зрелости шљива које се користе за њихову производњу.

Ови резултати указују да на стварни садржај метанола у ракијама не утиче само промена вредности односа шећер/пектин у току зрења, већ, највероватније, и промена удела појединих фракција пектина у укупним пектинским материјама и њихови стварни степени естерификације метанолом, који се разликују од теоријског степена естерификације метанолом који износи 12%. Такође, максимална активност ензима пектинметилестеразе се постиже у различитим моментим зрења плодова, у зависности од врсте и сорте воћа, што је разматрано у одељку прегледа литературе који се односи на динамику пектинских материја и на динамику активности пектолитичких ензима при зрењу. Додатна експериментална потврда добијених резултата превазилази обим ове дисертације.

Табела 55. Хемијски састав шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Етанол (% v/v)	2008	44,85	45,00	45,10	44,90
	2009	45,00	45,20	45,00	45,00
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,94	6,97	6,67	6,18
	2009	5,20	5,70	5,60	7,68
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	14,00	21,80	21,60	18,90
	2009	16,02	16,90	20,78	19,82
HСN (mg/L a.a.)	2008	2,44	3,84	5,75	3,85
	2009	4,42	5,50	7,11	8,07
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	1609,61	1421,15	1390,38	1151,92
	2009	1638,46	1507,69	1417,31	1294,23
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	414,72	362,67	242,13	318,04
	2009	626,67	597,35	426,67	378,67
Естри (mg/L a.a.)	2008	2240,71	1591,82	846,83	1462,09
	2009	1814,76	1654,87	2123,73	1775,64
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	111,63	89,30	44,65	53,58
	2009	87,52	59,24	121,62	129,70
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	7,62	24,86	27,76	16,20
	2009	2,05	5,34	11,48	14,62
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	4384,29	3489,80	2551,75	3001,83
	2009	4169,46	3824,49	4100,81	3592,86
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	3969,57	3127,13	2309,62	2683,79
	2009	3542,79	3227,14	3674,14	3214,19
Укупни екстракт (g/L)	2008	0,044	0,039	0,021	0,032
	2009	0,009	0,013	0,009	0,011

Треба имати у виду да при зрењу плодова расте вредност рН. Овај фактор, највероватније, може да утиче на повећање активности пектинметилестеразе у плодовима, с обзиром да је, према *Duvetter et al. (2009)*, за активност пектинметилестеразе из шљива оптимална вредност рН 7,5.

Не треба занемарити ни чињеницу да на садржај метанола у шљивовицама може да утиче и састав микрофлоре која учествује у алкохолној ферментацији кљука од измуљаних шљива са коштицама, што је утврдио и *Пауновић (1991/2)*.

На крају, можемо рећи да добијени резултати нису разрешили контроверзе које постоје у погледу промене садржаја метанола у воћним ракијама са зрелошћу плодова који се користе као сировина за њихову производњу. *Adam (1995)* је, на пример, утврдио да садржај метанола расте у ракијама произведеним од зрелијих плодова воћа, док су *Krapfenbauer et al. (2007)* утврдили супротно.

### 5. 2. 3. 3. Бензалдеhid

Најнижи садржаји бензалдехида, без обзира на годину, нађени су у сортним ракијама произведеним од шљива убраних у степену зрелости 1, док су највећи садржаји бензалдехида нађени у шљивовицама произведеним од плодова шљива убраних у каснијим степенима зрелости. Опсег варирања садржаја бензалдехида у сортним ракијама износио је: 7,58-17,20 mg/l а.а. (Чачанска лепотица), 17,80-25,91 mg/l а.а. (Чачанска родна, локалитет Премећа), 14,86-34,90 mg/l а.а. (Чачанска родна 1, локалитет Прељина), 20,20-30,50 mg/l а.а. (Стенлеј) и 14,00-21,80 mg/l а.а. (Пожегача). Садржаји бензалдехида били су значајно нижи од законски дозвољеног максималног садржаја (100 mg/l а.а.) у Србији, што је последица дестилације свих преврелих кљукова одмах по завршеном алкохолном врењу. У супротном, ако се дестилација преврелог кљука шљива са коштицама не обави на време, добијене шљивовице би могле да садрже знатно више бензалдехида, чак и преко 100 mg/l а.а., што може да услови појаву јаче или слабије израженог мириса и укуса ракије „на коштицу“, што су утврдили *Пауновић и Никићевић (1988)* и *Поповић (2007)*.

Изузев у случају Чачанске родне, берба 2009, код које није утврђена значајнија корелациона веза између садржаја бензалдехида у ракијама и степена зрелости шљива за њихову производњу, у свим осталим случајевима установљено је постојање значајне позитивне корелационе везе (табела 311, Прилог 3), при чему су се вредности коефицијената корелације кретале од 0,51 (при зрењу Чачанске лепотице, берба 2008) до 0,98 (при зрењу Чачанске лепотице, берба 2009).

На основу индекса динамике садржаја бензалдехида у ракији (табела 32, Прилог 3), види се да садржај бензалдехида у ракијама добијеним прерадом плодова убраних у степену зрелости 1 износи од 53,53% (Чачанска лепотица, 2009) до 92,98% (Чачанска родна, 2009) од садржаја који су нађени у ракијама од најзрелијих плодова. Овај распон садржаја бензалдехида у ракијама, у односу на садржај у ракијама од плодова из последње бербе се кретао, за шљиве убране у степену зрелости 2 од 58,72% (Чачанска лепотица, 2008) до 119,73% (Чачанска родна, 2009), за шљиве убране у степену зрелости 3 од 85,62% (Стенлеј, 2009) до

125,09% (Чачанска родна 1, берба 2008) и, код сорте Стенлеј за ракије од плодова степена зрелости 4, у зависности од године, 96,39% односно 102,71%.

На пораст садржаја бензалдехида у шљивовицама произведеним од зрелијих шљива утиче више различитих чинилаца. У прегледу литературе је указано на то да садржај цијаногених гликозида у коштицама плодова коштичавих врста воћака, који су прекурсори бензалдехида и HCN, обично расте са зрењем. Слично важи и за активност ензима који учествују у разградњи ових гликозида. При зрењу, такође, долази до дезинтеграције појединих делова плода, при чему долазе у контакт цијаногени гликозиди и ензими који учествују у њиховој разградњи, а који су се у недовољно зрелим плодовима налазили у различитим деловима плода.

За разлику од значајне позитивне корелационе везе између садржаја бензалдехида у ракијама и зрелости плодова, која је утврђена у већини случајева при зрењу испитиваних сората, у предходним поглављима, у којима је разматрана промена ароме плодова са зрелошћу, утврђено је, међутим, да само у 4 случаја зрења плодова са коштицама постоји значајнија позитивна корелациона веза између садржаја бензалдехида у плодовима и степена зрелости плода (код Чачанске родне, бербе 2008 и 2009, код Стенлеја, берба 2009 и код Пожегаче, берба 2008). Ова разлика произилази, највероватније, из чињенице да у току алкохолног врења има довољно времена да ензими и њихови супстрати (цијаногени гликозиди) дођу у контакт, што при одређивању ароматичних компонената у плодовима није био случај.

Такође, при зрењу долази до пораста вредности рН плодова, што је од значаја за садржај бензалдехида, с обзиром да је *Љекочевих (1992)* утврдио да је активност  $\beta$ -глюкозидазе већа на рН 4,0 него на рН 3,0.

#### **5. 2. 3. 4. Цијановодонична киселина (HCN)**

Према *Никићевићу и Пауновићу (2013)*, материјал од којег је израђен уређај за дестилацију има значајан утицај на садржај HCN у ракији. При дестилацији у уређајима израђеним од инертних материјала (стакло, нерђајући челик)

нумеричка вредност односа бензалдеhid/HCN у добијеним дестилатима је блиска вредности 3,93, која се добија на основу учешћа ових једињења у молекулима цијаногених гликозида (амигдалина и пруназина). При дестилацији у бакарним уређајима, значајна количина HCN се везује за бакарне делове и ствара неиспарљиве цијаниде бакра, док бензалдеhid прелази у дестилат без неких већих промена, па се и однос њихових садржаја значајно разликује од теоријске вредности 3,93. С обзиром да су дестилације преврелих кљукова и редестилације сирових меких шљивовица, у оквиру ове дисертације, обављене на бакарном уређају за дестилацију, чије су површине након сваке дестилације добро опране, вероватно је дошло до значајног везивања HCN за бакарне делове уређаја за дестилацију. Стога су и садржаји HCN у добијеним ракијама били значајно нижи од законски дозвољених садржаја у Србији и ЕУ (50, односно 70 mg/l а.а.) и кретали су се између 0,97 (Стенлеј, берба 2008, степен зрелости 4) и 8,07 mg/l а.а. (Пожегача, берба 2009, степен зрелости 4).

Динамика садржаја HCN у зависности од зрелости шљива пратила је, делимично и услед горе наведених разлога, динамику садржаја бензалдехида при зрењу само у 5 случајева, односно само је у следећих 5 случајева зрења дошло до пораста садржаја HCN у шљивовицама произведеним од зрелијих шљива (табела 311, Прилог 3): код Чачанске лепотице, бербе 2008. и 2009. (коэффициенти корелације 0,58 и 0,60), код Чачанске родне 1, берба 2009 (коэффициент корелације 0,95) и код Пожегаче, бербе 2008. и 2009. (коэффициенти корелације 0,58 и 0,99). У осталим случајевима или није било значајније корелационе везе између садржаја HCN у ракији и зрелости шљива (при зрењу Чачанске родне 1, берба 2008 и при зрењу Стенлеја, берба 2008), или је постојала негативна корелациона веза, односно шљивовице од зрелијих шљива су садржале мање HCN (при зрењу Чачанске родне, бербе 2008 и 2009; при зрењу Стенлеја, берба 2009). Ово последње, може да се објасни чињеницом да дуже време дестилације преврелог кљука са коштицама може да услови мањи садржај HCN у ракијама. Наиме, кљук од зрелијих плодова садржи више етанола, па његова дестилација, при истом интензитету загревања, траје дуже него дестилација кљука од мање зрелих шљива, што омогућава да сировина буде у дужем контакту са бакарним површинама, услед чега долази до повећаног везивања HCN за бакар.

### 5. 2. 3. 5. Виши алкохоли

Међу свим састојцима шљивовице који су одређивани класичним методима физичко-хемијских анализа (табеле 51, 52, 53, 54 и 55), највећу правилност промене садржаја у шљивовицама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу, показивали су виши алкохоли. Између садржаја укупних виших алкохола, одређених колориметријским методом, уз коришћење *p*-диметиламинобензалдехида као специфичног реактива за изазивање бојене реакције, и степена зрелости шљива утврђена је значајна негативна корелациона веза. Односно, са зрењем шљива, које су коришћене као сировина, смањивао се садржај виших алкохола у ракијама. Ово је потврђено високим негативним вредностима коефицијената корелације (табела 311, Прилог 3), које су кретале између -0,68 (Чачанска родна 1, берба 2008) и -0,99 (који се јављао чак у три случаја зрења: код Чачанске лепотице, бербе 2008 и 2009, и код Пожегаче, берба 2009).

Из табеле 34 (Прилог 3) види се да садржаји виших алкохола у шљивовицама произведеним од плодова убраних у степену зрелости 1 износе између 119,24% (Чачанска родна 1, 2008) и 190,06% (Чачанска родна, 2009) од садржаја у ракијама произведеним од плодова убраних на крају кампање. Од плодова убраних у степену зрелости 2 произведене су шљивовице које су садржале од 98,66% (Чачанска родна 1, 2008) до 158,86% (Стенлеј, 2008) виших алкохола нађених у шљивовицама од најзрелијих плодова, а од плодова убраних у степену зрелости 3 од 87,64% (Чачанска родна 1, 2008) до 146,85% (Стенлеј, 2008) виших алкохола нађених у шљивовицама од најзрелијих плодова. Плодови Стенлеја, убрани у стадијуму зрелости 4, у зависности од године, садржали су 137,84% и 107,33% виших алкохола од садржаја који су имале шљивовице од плодова из последњег стадијума зрелости.

Из радова *Поповића (2007)*, *Поповића и сар. (2006, 2008А, 2012)* и *Роровић et al. (2013)* уочава се да се садржај виших алкохола у шљивовицама, произведеним од технолошки зрелих измуљаних шљива са коштицама на исти начин на који је то урађено и у овој дисертацији, кретао између 1575 и 2304 mg/l а.а. (Чачанска лепотица), између 902 и 1666 mg/l а.а. (Чачанска родна), између 915



и 1337 mg/l а.а. (Стенлеј), и између 1406 и 1443 mg/l а.а. (Пожегача). Од 42 шљивовице произведене од измуљаних шљива са коштицама у оквиру ове дисертације, у 24 ракије је садржај виших алкохола излазио из оквира које дају наведени аутори, и то: у 9 случајева при преради шљива степена зрелости 1, у 5 случајева при преради шљива степена зрелости 2, у 3 случаја при преради шљива степена зрелости 3, у 6 случајева при преради шљива степена зрелости 4, и у 1 случају при преради шљива степена зрелости 5.

Виши алкохоли имају велики значај за формирање сензорних карактеристика шљивовице, па ћемо их, стога, детаљније размотрити у оквиру гаснохроматографске анализе и анализе ароматичних материја произведених ракија.

#### **5. 2. 3. 6. Укупне киселине**

Садржај укупних киселина у произведеним шљивовицама био је релативно низак (табеле 51, 52, 53, 54 и 55), што је последица дестилације преврелог кљука одмах по завршеном алкохолном врењу, и кретао се у границама од 130,67 (Чачанска лепотица, берба 2008, степен зрелости 1) до 711,71 mg/l а.а. (Чачанска родна 1, берба 2008, степен зрелости 3). Према *Никићевићу (1992)* и *Поповићу (2007)*, чекање са дестилацијом преврелог кљука често доводи до кварења кљука, нарочито ако је површина кљука изложена ваздушном кисеонику, при чему се добијају шљивовице са садржајима киселина који могу да буду вишеструко већи од горе наведених садржаја.

Зрење шљива утицало је на различите начине на садржај киселина у добијеним шљивовицама (табела 311, Прилог 3). У 5 случајева зрења (Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2008 и 2009, Стенлеј 2008 и 2009) уочена је значајна позитивна корелациона зависност између момента бербе шљива и садржаја укупних киселина у ракијама. Међутим, у 3 случаја зрења (Чачанска лепотица 2008, Пожегача 2008 и 2009) утврђена је значајна негативна корелациона зависност између момента бербе шљива и садржаја укупних киселина у ракијама.

У 2 случаја није утврђена правилност промене садржаја киселина у шљивовицама са зрелошћу шљива.

С обзиром да су киселине из плода шљиве неиспарљиве и не прелазе у дестилат, ови контрадикторни резултати, у највећој мери могу да буду приписани разликама у епифитној микрофлори шљива, условљених како степеном зрелости шљива, тако и сортом (*Рашић, 1954*) шљива. Различити представници микрофлоре (елипсоидни квасци, апикулатни квасци, бактерије млечне киселине и бактерије сирћетне киселине) стварају различите количине испарљивих киселина (доминантна је сирћетна киселина) током прераде и алкохолног врења шљива. Интересантно је да садржај киселина у шљивовицама расте са зрелошћу шљива код сората Чачанска родна и Стенлеј, што је, можда, у вези са појавом и метаболитичком активношћу бактерија млечне киселине у епифитној микрофлори плодова шљива ових сората у познијим стадијумима зрелости, када рН вредност плодова постаје значајно већа од рН 3,0 која се сматра граничном вредношћу за активност ових бактерија. Код сората Чачанска лепотица и Пожегача, смањење садржаја киселина у шљивовицама са зрелошћу плодова највероватније је у вези са активношћу бактерија сирћетне киселине и апикулатних квасаца. Највероватније је да код зрелијих плодова елипсоидни квасци, услед лакшег отпуштања сока код зрелијих плодова, брже односе превагу над овим бактеријама и вршкастим квасцима и постају доминантни микроорганизми кљука у врењу условљавајући, при том, стварање мањих количина сирћетне киселине. За потврду оваквих констатација било би неопходно спровести микробиолошке анализе што превазилази оквире ове дисертације.

### **5. 2. 3. 7. Естри**

Садржај естара у произведеним шљивовицама, које су добијене дестилацијом преврелих кљукова одмах по окончаном врењу (табеле 51, 52, 53, 54 и 55), кретао се у границама од 635,01 (Чачанска родна 1, берба 2008, степен зрелости 2) до 2240,71 mg/l а.а. (Пожегача, берба 2008, степен зрелости 1). *Поповић (2007)* је утврдио да се садржај естара у ракијама произведеним на исти

начин од технолошки зрелих плодова различитих сората шљиве кретао од 618,74 до 2672,59 mg/l а.а. Према *Никићевићу (1992)* и *Поповићу (2007)*, каснија дестилација преврелог кљука, нарочито ако је површина кљука изложена ваздушном кисеонику, доводи до његовог кварења, при чему се добијају шљивовице са знатно већим садржајима естара од горе наведених садржаја.

У 6 случајева (зрење Чачанске лепотице бербе 2008 и 2009, Чачанске родне берба 2009, Чачанске родне 1 берба 2008, Стенлеја берба 2009 и Пожегаче берба 2008) долазило је до значајног смањења садржаја естара у шљивовицама произведеним од зрелијих шљива. Коефицијенти корелације (табела 311, Прилог 3) у овим случајевима кретали су се од -0,54 до -0,95. У 3 случаја није утврђена значајнија промена садржаја естара у ракијама у зависности од степена зрелости шљива које се прерађују.

С обзиром да је прерада плодова шљива свих степена зрелости спроведена на исти начин, на појаву разлика у садржају естара у ракијама највећи утицај су, слично као код киселина, највероватније имале разлике у микрофлори, условљене сортом и степеном зрелости. Чињеница да је у највећем броју случајева са зрењем плодова дошло до смањења садржаја естара у ракијама, вероватно има везе са чињеницом да код зрелијих плодова елипсоидни квасци, услед лакшег отпуштања сока код зрелијих плодова, брже односе превагу над бактеријама сирћетне киселине и вршкастим квасцима и постају доминантни микроорганизми кљука у врењу условљавајући, при том, стварање мањих количина етилацетата који је, према *Поповићу (2007)*, најзаступљенији естар у укупним естрима шљивовице.

#### **5. 2. 3. 8. Укупни алдехиди**

Садржај укупних алдехида у произведеним шљивовицама (табеле 51, 52, 53, 54 и 55), које су добијене дестилацијом преврелих кљукова одмах по окончаном врењу, кретао се у границама од 33,49 (Стенлеј, берба 2008, степен зрелости 2) до 149,00 mg/l а.а. (Стенлеј, берба 2009, степен зрелости 1). *Поповић (2007)* је утврдио да се садржај укупних алдехида у ракијама произведеним на

исти начин од технолошки зрелих плодова различитих сората шљиве кретао од 44,62 до 272,16 mg/l а.а.

У највећем броју случајева нису уочене значајније корелационе везе између степена зрелости шљива и садржаја укупних алдехида у шљивовицама (табела 311, Прилог 3).

На садржај алдехида у ракијама, поред сировине, услова и изазивача алкохолног врења, јако утиче и дестилација. Динамика преласка алдехида у дестилат је довољно проучена, што омогућава њихово правовремено одвајање при дестилацији. Међутим, алдехиди су јако подложни и неконтролисаним хемијским променама у току дестилације (*Никићевић и Тешевић, 2010*). Чини нам се да би, стога, разматрање разлика у садржају укупних алдехида, у зависности од степена зрелости шљива, било много боље спровести пре дестилације, у кљуку. То, међутим, превазилази оквире ове дисертације.

### 5. 2. 3. 9. Фурфурал

Садржај фурфурала у произведеним шљивовицама (табеле 51, 52, 53, 54 и 55) кретао се у границама од 2,05 (Пожегача, берба 2009, степен зрелости 1) до 43,00 mg/l а.а. (Чачанска родна 1, берба 2008, степен зрелости 3). *Поповић (2007)* и *Popović et al. (2013)* су утврдили да се садржај фурфурала у ракијама произведеним на исти начин од технолошки зрелих плодова различитих сората шљиве кретао од 4,25 до 74,16 mg/l а.а.

У већини случајева (комбинација сорта/година) највећи садржаји фурфурала су нађени у шљивовицама које су произведене од шљива убраних у последњем и претпоследњем степену зрелости. У 5 случајева је утврђена и значајна позитивна корелациона веза између момента бербе шљива и садржаја фурфурала у шљивовицама (табела 311, Прилог 3): Чачанска лепотица, берба 2009 (коефицијент корелације  $r = 0,86$ ), Чачанска родна 1, берба 2008 ( $r = 0,88$ ), Стенлеј, бербе 2008 и 2009 ( $r = 0,88$ ;  $r = 0,84$ ) и Пожегача, берба 2009 ( $r = 0,99$ ).

С обзиром да фурфурал настаје термичком деградацијом пентоза у току дестилације преврелог кљука, при интерпретацији добијених резултата треба

узети у обзир два момента. Прво треба нагласити да кљук од зрелијих шљива садржи више етанола, па његова дестилација, при истом интензитету загревања, траје дуже него дестилација кљука од шљива убраних у ранијим стадијумима зрелости. При том, дуже загревање може да доведе до повећаног стварања фурфурала. Са друге стране, у току зрења плодова долази до ослобађања различитих пентоза из макромолекула полисахарида плодова воћа, о чему је било речи у прегледу литературе. Већи садржај слободних пентоза у зрелијим плодовима највероватније утиче на повећано стварање фурфурала.

### **5. 2. 3. 10. Укупне испарљиве компоненте**

Садржај укупних испарљивих компонената, било да оне обухватају и киселине (према Правилнику ЕУ) или не обухватају киселине (према нашем Правилнику), био је већи од законског минимума који износи 2000 mg/l а.а. Садржаји укупних испарљивих компонената (укључујући и киселине) у шљивовицама кретали су се унутар интервала од 2421,38 (Чачанска родна 1, берба 2009, степен зрелости 2) до 5422,81 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2008, степен зрелости 1), а садржаји укупних испарљивих компонената без киселина унутар интервала од 2050,52 mg/l а.а. (Чачанска родна 1, берба 2009, степен зрелости 2) до 5292,14 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2008, степен зрелости 1).

С обзиром да количински најзаступљенији испарљиви састојци шљивовица - виши алкохоли, показују у свим случајевима опадајући тренд са зрењем шљива, а да слично важи и за друге по реду најзаступљеније компоненте шљивовица – естре, логично је и да садржај укупних испарљивих компонената (са и без киселина) у ракијама буде у негативној корелационој вези са моментом бербе шљива, израженим бројем дана од бербе плодова у првом степену зрелости. То је заиста и утврђено (табела 311, Прилог 3), при чему је значајна негативна корелациона веза између зрелости шљива и укупних испарљивих компонената у ракијама постојала у 7 случајева (вредност коефицијената корелације кретала се између -0,57 и -0,99), а између зрелости шљива и укупних испарљивих

компонената без киселина у 9 случајева (вредност коефицијената корелације кретала се између -0,60 и -0,99).

#### **5. 2. 3. 11. Укупни екстракт**

Према новој законској регулативи, овај параметар квалитета шљивовица се више не одређује. С обзиром да су анализиране безбојне шљивовице садржаји укупног екстракта били су ниски и кретали су се од 0,008 до 0,048 g/l.

#### 5. 2. 4. Гаснохроматографска анализа шљивовица

Гаснохроматографском анализом произведених шљивовица, обухваћене су, квантитативно, најзаступљеније компоненте ракија: метанол, 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол (односно збир 2-метил-1-бутанола и 3-метил-1-бутанола), 1-хексанол, етилацетат и ацеталдехид (табеле 56, 57, 58, 59 и 60). Изузев метанола, који се одликује алкохолним мирисом, веома сличним мирису етанола, остали састојци имају значајан утицај на сензорне карактеристике ракија.

Табела 56. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,61	4,54	5,34	4,64
	2009	5,05	4,91	4,60	5,41
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	1010,40	669,92	1274,26	920,41
	2009	653,64	1105,68	1581,39	1535,79
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	900,29	902,15	606,54	476,58
	2009	834,75	721,12	643,44	547,04
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	14,50	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1830,71	1337,94	1540,73	1369,33
	2009	1507,10	1475,14	1343,69	1185,01
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	16,42	15,24	47,92	41,57
	2009	37,62	29,30	33,21	37,62
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3772,32	2925,24	3469,45	2807,89
	2009	3033,11	3331,23	3601,74	3305,46
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	3755,90	2910,00	3421,53	2766,33
	2009	2995,49	3301,94	3568,53	3267,84
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	2761,92	2255,32	2195,19	1887,48
	2009	2379,47	2225,56	2020,34	1769,67
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	1851,69	1569,96	730,70	428,37
	2009	1097,64	1039,36	479,34	561,94
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	63,35	86,47	70,19	нд
	2009	нд	67,23	51,26	74,25
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	5687,36	4581,67	4270,34	3236,27
	2009	4130,75	4437,83	4132,34	3941,64

Табела 57. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Метанол (g/L a.a.)	2008	5,83	6,37	5,04	6,75
	2009	6,93	5,97	5,38	5,53
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	2065,10	1778,81	2371,86	1529,48
	2009	2183,03	2398,99	2515,96	2307,11
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	847,37	554,30	514,04	542,06
	2009	920,90	443,37	455,30	328,96
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	15,16	16,36	27,95
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1541,41	1117,35	1425,21	1065,19
	2009	1249,26	940,95	978,34	913,70
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	45,17	47,56	116,22	140,76
	2009	49,02	269,72	77,15	79,38
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	4499,06	3498,02	4427,34	3277,48
	2009	4402,21	4068,20	4043,11	3657,10
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	4453,89	3450,46	4311,11	3136,72
	2009	4353,19	3798,47	3965,96	3577,72
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	2433,96	1719,21	2055,48	1748,01
	2009	2219,17	1669,20	1527,16	1349,99
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	787,58	913,49	307,27	876,00
	2009	860,63	519,68	663,98	174,11
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	нд	60,68	65,84	нд
	2009	нд	58,17	73,46	58,41
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	5286,64	4472,18	4800,45	4153,48
	2009	5262,83	4646,05	4780,56	3889,63

#### 5. 2. 4. 1. Метанол

Садржај метанола у узорцима шљивовица приказан је у табелама 56, 57, 58, 59 и 60.

Промене садржаја метанола у шљивовицама у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу, детаљно су разматране у поглављу о хемијском саставу добијених ракија. Зато га овде га нећемо додатно разматрати. Напоменимо само да је динамика садржаја метанола, одређених методом гасне хроматографије, била слична као и динамика садржаја одређена колориметријски. Наиме, и овде је утврђено постојање разлика у погледу промене садржаја метанола у ракији у зависности од зрелости шљива. У три случаја је утврђена негативна корелациона међузависност зрелости плодова и садржаја метанола у ракији (при зрењу Чачанске лепотице берба 2008, Чачанске родне



берба 2009 и Чачанске родне 1 берба 2009), у једном случају позитивна веза између ових појава (при зрењу Пожегаче берба 2009). У, чак, 6 случајева утврђено да не постоји правилност промене садржаја метанола у ракијама у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу, односно вредности коефицијената корелације (било позитивне, било негативне) су у овим случајевима биле мање од 0,50 (Табела И18, Прилог И).

Табела 58. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прелјина) произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Метанол (g/L a.a.)	2008	5,94	5,61	6,36	5,60
	2009	3,59	3,81	3,46	2,17
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	563,64	489,22	356,82	457,25
	2009	1803,02	1505,34	992,63	908,77
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	582,73	391,04	340,99	431,92
	2009	465,68	320,31	339,19	283,75
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1081,25	1117,49	949,94	1167,95
	2009	1040,83	816,55	795,10	765,39
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	68,02	57,87	88,72	69,73
	2009	45,19	37,25	65,22	74,87
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	2295,65	2055,63	1736,47	2162,85
	2009	3354,72	2679,45	2192,14	2032,78
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	2227,62	1997,75	1647,75	2057,12
	2009	3309,53	2642,20	2126,92	1957,91
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	1732,00	1566,41	1379,65	1669,61
	2009	1551,70	1174,11	1199,51	1124,01
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	1124,02	463,85	842,22	509,30
	2009	650,54	315,26	707,74	515,02
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	нд	60,88	нд	84,51
	2009	нд	нд	нд	58,13
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	3419,67	2580,36	2578,68	2720,66
	2009	4005,26	2994,71	2899,88	2605,92

#### 5. 2. 4. 2. Виши алкохоли

Виши алкохоли су, уз естре, најзаступљенији ароматични састојци шљивовица. Поједини виши алкохоли имају специфичну арому па, стога, у зависности од њиховог садржаја и међусобних односа, различито утичу на сензорне карактеристике шљивовице.

Табела 59. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Метанол (g/L a.a.)	2008	8,29	4,76	4,33	6,96	6,75
	2009	5,10	4,88	3,83	6,41	5,73
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	1150,87	848,18	666,29	612,96	385,62
	2009	1160,64	1129,25	745,92	1764,91	1258,93
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	694,44	564,59	498,52	483,06	365,85
	2009	674,08	545,32	418,77	445,23	397,95
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	18,21	14,74	16,76	18,59	нд
	2009	нд	нд	16,23	27,12	33,95
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1432,42	1119,41	1177,93	1098,13	886,78
	2009	1637,25	1244,03	1015,23	1141,27	1061,52
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	239,01	181,43	218,98	472,00	200,67
	2009	269,91	267,43	96,16	109,64	97,78
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3534,94	2728,35	2578,48	2684,72	1838,92
	2009	3741,88	3186,02	2292,31	3488,16	2850,14
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	3295,94	2546,93	2359,49	2212,73	1638,25
	2009	3471,97	2918,60	2196,15	3378,52	2752,35
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	2384,08	1880,17	1912,19	2071,77	1453,30
	2009	2581,24	2056,77	1546,39	1723,25	1591,21
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	317,82	269,48	428,31	480,70	580,70
	2009	357,14	423,50	343,72	491,70	366,07
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	61,10	106,94
	2009	74,85	69,08	64,44	68,07	67,76
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	3852,77	2997,84	3006,79	3226,52	2526,56
	2009	4173,87	3678,60	2700,46	4047,93	3283,96

Сматра се да дестилати најчешће садрже између 1000 и 6000 mg/l а.а. виших алкохола. Уколико су присутни у количини до 4000 mg/l а.а. они доприносе ароматичном комплексу, а у већим концентрацијама, услед продорне ароме, маскирају финоћу пића (*Никићевић и Пауновић, 2013*).

Пет произведених шљивовица садржало је више од 4000 mg/l а.а. укупних виших алкохола. Све оне су произведене од сорте Чачанска родна, локалитет Премећа, берба 2008 (од шљива степена зрелости 1 и 3) и берба 2009 (од шљива степена зрелости 1, 2 и 3), и садржале су између 4043,11 и 4499,06 mg/l а.а. укупних виших алкохола. Садржај виших алкохола који је био приближан вредности 4000 mg/l а.а. имале су и ракије од Чачанске лепотице берба 2008, степен зрелости 1 (3772,32 mg/l а.а.) и Стенлеја берба 2009, степен зрелости 1 (3741,88 mg/l а.а.).

Табела 60. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Метанол (g/L a.a.)	2008	5,29	5,53	5,74	5,21
	2009	3,05	3,79	3,83	4,31
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	1872,18	1815,54	2113,46	1486,73
	2009	1672,95	1823,23	1724,03	1659,71
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	419,22	456,27	406,41	309,60
	2009	392,66	341,72	353,20	288,87
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	нд
	2009	23,09	17,39	16,85	34,41
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	857,81	743,04	918,26	791,00
	2009	781,22	793,71	745,88	676,98
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	374,52	76,41	40,74	59,84
	2009	194,09	83,72	314,91	386,57
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3523,73	3091,27	3478,86	2647,17
	2009	3064,02	3059,76	3154,86	3046,53
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	3149,21	3014,85	3438,12	2587,33
	2009	2869,93	2976,05	2839,95	2659,96
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	1651,55	1275,72	1365,41	1160,44
	2009	1391,06	1236,54	1430,84	1386,82
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	1321,99	1059,90	628,48	902,94
	2009	1196,86	1146,39	1183,30	793,09
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	77,76	67,47	94,81	88,32
	2009	97,74	79,07	72,66	74,05
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	4923,47	4218,64	4202,16	3638,44
	2009	4358,62	4285,22	4410,83	3913,67

*Scholten* и *Kacprowski* (1995) сматрају да повишени садржаји 1-пропанола и 2-бутанола доприносе појави несвојственог, страног мириса воћних ракија, укључујући и шљивовице, а да повећан садржај изоамилалкохола утиче на појаву тзв. паточног тона. Аутори су утврдили да већина воћних ракија и шљивовица које су анализирали садржи мање од 1000 mg/l a.a. 1-пропанола, а да шљивовице са нечистим, нетипичним мирисом садрже преко 3620 mg/l a.a. овог вишег алкохола. Гранична концентрација, преко које долази до испољавања негативних сензорних карактеристика, износила је за 2-бутанол 2280 mg/l a.a., а за изоамилалкохол 5620 mg/l a.a.

Садржаји 1-пропанола и изоамилалкохола (збир 2- и 3-метил-1-бутанола) у свим узорцима шљивовица (табеле 56, 57, 58, 59 и 60) били су знатно нижи од садржаја које *Scholten* и *Kacprowski* (1995) сматрају граничним за испољавање негативног утицаја ових виших алкохола на арому ракије. У произведеним ракијама није утврђено присуство 2-бутанола.

Интересантно је приметити да у највећем броју случајева постоји опадајући тренд садржаја укупних виших алкохола у ракијама са зрелошћу шљива. У 6 случајева утврђена је значајна негативна корелациона међузависност садржаја укупних виших алкохола и степена зрелости шљива, при чему су се вредности коефицијената корелације кретале између -0,56 и -0,97 (табела И18, Прилог И). На основу индекса динамике садржаја укупних виших алкохола у ракијама (табела И7, Прилог И) види се да су у овим случајевима ракије од шљива убраних у степену зрелости 1 садржале од 120,37 до 192,23% од садржаја које су имале ракије произведене од најзрелијих плодова шљива. За степен зрелости 2, овај опсег се кретао између 104,18 и 148,37%, а за степен зрелости 3 између 107,84 и 140,22% од садржаја у ракијама од плодова из последње бербе. Шљивовице сорте Стенлеј, произведене од плодова убраних у стадијуму зрелости 4 садржале су, у зависности од године, 122,39 и 145,99% од садржаја виших алкохола у шљивовицама произведеним од шљива у стадијуму зрелости 5.

Колориметријским методом не може се одредити садржај укупних виших алкохола у ракијама укључујући и пропанол, због изостанка бојене реакције између 1-пропанола и *p*-диметиламинобензалдехида. Стога је било интересантно утврдити да ли и збир виших алкохола, одређених гасном хроматографијом, умањен за садржај 1-пропанола прати исту динамику која је утврђена применом званичног, колориметријског метода. Колориметријским методом је утврђено да у свих 10 случајева постоји значајна негативна корелациона веза између степена зрелости шљива и садржаја укупних виших алкохола у ракијама, при чему су се вредности коефицијената корелације кретали од -0,68 до -0,99. Гаснохроматографским методом је утврђено да у већини случајева, такође, постоји негативна међузависност степена зрелости шљива и садржаја укупних виших алкохола (без 1-пропанола) у ракијама, при чему је у 8 од 10 случајева утврђена значајна негативна корелациона веза, а вредност коефицијената корелације се кретала између -0,67 и -0,95.

Мада су поједини виши алкохоли присутни и у шљивама, највећа количина виших алкохола се ствара метаболичком активношћу квасаца у току алкохолног врења (Јовић, 1991; Никићевић и Пауновић, 2013). Сви виши алкохоли који су одређивани методом гасне хроматографије, изузев 1-хексанола, настају у току

алкохолног врења из шећера или Ehrlich-овим механизмом из аминокиселина које су њихови директни прекурсори. Према *Јовићу (1991)*, 1-хексанол нема директне или потенцијалне предходнике у одређеним аминокиселинама. Квасци га не стварају, односно он је пореклом из сировине – шљиве. Зато је интересно утврдити каква је динамика садржаја укупних виших алкохола (изузимајући хексанол) у шљивовицама у зависности од зрелости шљива. Из табеле И18 (Прилог И) види се да се у већини случајева садржај укупних виших алкохола (без хексанола) у шљивовицама смањује са зрењем шљива које се користе као сировина за њихову производњу, при чему је смањивање њиховог садржаја у 6 случајева било статистички значајно (коефицијенти корелације су се кретали од -0,62 до -0,97). Слично су, при испитивању степена зрелости грождја на садржај укупних виших алкохола у вину, утврдили *Cabrera et al. (1988)* које цитира *Јовић (1991)*.

Степен зрелости шљива може да утиче на концентрације азота и шећера у врилој средини, на аерацију и присуство суспендованих честица у врилој средини и на састав микрофлоре, што су фактори, по *Никићевићу и Пауновићу (2013)*, од значаја за садржај виших алкохола у шљивовици. Температура врења и начин дестилације, који такође могу да утичу на садржај виших алкохола у ракији, били су исти у свим варијантама огледа. Утицај овако великог броја фактора на садржај виших алкохола у ракијама доводи до појаве великих варирања у правцима промене појединих виших алкохола у ракијама у зависности од степена зрелости шљива.

Садржај 1-пропанола у ракијама значајно је опадао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу у 3 случаја (при зрењу Чачанске родне 1 берба 2008 и 2009 и Стенлеја берба 2008), у 1 случају је значајно растао (Чачанска лепотица 2009). У осталим случајевима нису утврђене правилности промене садржаја 1-пропанола у ракијама са зрењем шљива.

Најправилнија промена садржаја неког вишег алкохола у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива које се прерађују, утврђена је код 2-метил-1-пропанола. У свих 10 случајева утврђено је значајно опадање садржаја овог вишег алкохола у ракијама при преради зрелијих шљива, што потврђују и високе вредности коефицијената корелације које су се кретале од -0,62 (Чачанска родна 1

берба 2008) до -0,99 (Чачанска лепотица берба 2009). На основу индекса динамике (табела ИЗ, Прилог И) утврђено је да, у односу на садржај 2-метил-1-пропанола у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива, шљивовице произведене од шљива степена зрелости 1 садрже од 134,92 до 279,94%, од шљива степена зрелости 2 од 90,54 до 189,30%, од шљива степена зрелости 3 од 94,83 до 138,41%, и од плодова степена зрелости 4 сорте Стенлеј, у зависности од године бербе, 132,03 и 111,88% овог вишег алкохола.

1-бутанол није детектован у свим узорцима. Промена садржаја 1-бутанола у ракијама са зрелошћу шљива праћена је само у 3 случаја (Чачанска родна 2009, Стенлеј 2009 и Пожегача 2009), односно само у случајевима када су све произведене сортне ракије, без обзира на зрелост шљива које се прерађују, садржале овај виши алкохол. Коефицијенти корелације у ова 3 случаја имали су позитивне вредности 0,96, 0,97 и 0,53, што указује да се прерадом зрелијих шљива добијају ракије са више 1-бутанола.

Изузев Чачанске родне 1 берба 2008 и Пожегаче берба 2008 за које није утврђена правилност промене садржаја изоамил алкохола у ракијама са зрелошћу шљива, у осталих 8 случајева утврђено је значајно опадање садржаја 2/3-метил-1-бутанола у ракијама при преради зрелијих шљива, при чему су се вредности коефицијената корелације кретале између -0,62 (Чачанска родна 2008) и -0,94 (Чачанска лепотица 2009).

У погледу промене садржаја 1-хексанола у ракијама са зрелошћу шљива које се прерађују, није утврђено постојање исте закономерности у свим случајевима. У 4 случаја (Чачанска лепотица 2008, Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2009 и Пожегача 2009) утврђено је да садржај хексанола у ракијама расте при преради касније убраних шљива. Насупрот томе, у 2 случаја (Стенлеј 2009 и Пожегача 2008) дошло је до значајног опадања садржаја 1-хексанола у ракијама при преради зрелијих шљива. У 4 случаја (Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2009, Чачанска родна 1 2008 и Стенлеј 2008) није утврђена правилност промене садржаја 1-хексанола у ракији у зависности од степена зрелости шљива, па су и апсолутне вредности коефицијената корелације биле мање од 0,50. Овакве, контрадикторне, резултате добили су у производњи вина од грожђа различите зрелости *Prilinger u Madner (1969)* и *Rankine u Pocock (1969)*.

У шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (плодови степена зрелости 4, односно 5 код Стенлеја), без обзира на сорту, годину и локалитет, садржај 1-пропанола се кретао од 385,62 (Стенлеј 2008) до 2307,11 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009), садржај 2-метил-1-пропанола од 283,75 (Чачанска родна 1 2009) до 547,04 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009), садржај 1-бутанола од 27,95 (Чачанска родна 2009) до 34,41 mg/l а.а. (Пожегача 2009), садржај 2/3-метил-1-бутанола од 676,98 mg/l а.а. (Пожегача 2009) до 1369,33 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008) и садржај 1-хексанола од 37,62 (Чачанска лепотица 2009) до 386,57 mg/l а.а. (Пожегача 2009). Поповић (2007) је утврдио да су шљивовице произведене од технолошки зрелих шљива са коштицама, на исти начин као и у оквиру ове дисертације и анализирани, такође, директним инјектирањем узорка у гасни хроматограф, без предходне припреме, садржале више алкохола у следећим интервалима: 223-841 mg/l а.а. 1-пропанола, 215-402 mg/l а.а. 2-метил-1-пропанола, 14-109 mg/l а.а. 1-бутанола, 597-1219 mg/l а.а. 2/3-метил-1-бутанола и 10,05-28,64 mg/l а.а. 1-хексанола.

Поред утицаја апсолутних садржаја појединих виших алкохола на сензорне карактеристике шљивовице, још је значајније, с обзиром на различит карактер њихових мириса, утврдити удео сваког вишег алкохола у укупним вишим алкохолима. Удели појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима приказани су у табели 61. Заступљеност појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима, зависи не само од степена зрелости већ и од сорте.

Табела 61. Удели појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима (%)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео у укупним вишим алкохолима (%)				
			1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Х
Чачанска лепотица	2008	I	26,78	23,87	0,38	48,53	0,44
		II	22,90	30,84	0,00	45,74	0,52
		III	36,73	17,48	0,00	44,41	1,38
		IV	32,78	16,97	0,00	48,77	1,48
	2009	I	21,55	27,52	0,00	49,69	1,24
		II	33,19	21,65	0,00	44,28	0,88
		III	43,91	17,86	0,00	37,31	0,92
		IV	46,46	16,55	0,00	35,85	1,14
Чачанска родна	2008	I	45,90	18,83	0,00	34,26	1,01
		II	50,85	15,85	0,00	31,94	1,36
		III	53,57	11,61	0,00	32,19	2,63
		IV	46,67	16,54	0,00	32,50	4,29
	2009	I	49,59	20,92	0,00	28,38	1,11
		II	58,97	10,90	0,37	23,13	6,63
		III	62,23	11,26	0,40	24,20	1,91
		IV	63,09	9,00	0,76	24,98	2,17
Чачанска родна 1	2008	I	24,55	25,38	0,00	47,10	2,96
		II	23,80	19,02	0,00	54,36	2,82
		III	20,55	19,64	0,00	54,71	5,11
		IV	21,50	20,31	0,00	54,91	3,28
	2009	I	53,75	13,88	0,00	31,03	1,34
		II	56,18	11,95	0,00	30,47	1,40
		III	45,28	15,47	0,00	36,27	2,98
		IV	44,71	13,96	0,00	37,65	3,68
Стенлеј	2008	I	32,56	19,65	0,52	40,52	6,76
		II	31,09	20,69	0,54	41,03	6,65
		III	25,84	19,33	0,65	45,68	8,49
		IV	22,83	17,99	0,69	40,90	17,58
		V	20,97	19,89	0,00	48,22	10,91
	2009	I	31,02	18,01	0,00	43,75	7,22
		II	35,44	17,12	0,00	39,05	8,39
		III	32,54	18,27	0,71	44,29	4,19
		IV	50,60	12,76	0,78	32,72	3,14
		V	44,17	13,96	1,19	37,24	3,44
Пожегача	2008	I	53,13	11,90	0,00	24,34	10,63
		II	58,73	14,76	0,00	24,04	2,47
		III	60,75	11,68	0,00	26,40	1,17
		IV	56,16	11,70	0,00	29,88	2,26
	2009	I	54,60	12,82	0,75	25,50	6,33
		II	59,59	11,17	0,57	25,94	2,74
		III	54,65	11,20	0,53	23,64	9,98
		IV	54,48	9,48	1,13	22,22	12,69

(ИА=2/3-метил-1-бутанол; ИБ=2-метил-1-пропанол; 1-П=1-пропанол; 1-Б=1-бутанол)

Независно од године и степена зрелости, удео 1-пропанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 21,55-46,46% (Чачанска лепотица), 45,90-63,09% (Чачанска родна), 20,55-56,18% (Чачанска родна 1),



20,97-50,60% (Стенлеј) и 53,13-60,75% (Пожегача). *Поповић (2007)* је утврдио да се удео 1-пропанола у укупним вишим алкохолима код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 15,78 (Чачанска родна) до 40,23% (Пожегача).

Удео 2-метил-1-пропанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 16,55-30,84% (Чачанска лепотица), 9,00-20,92% (Чачанска родна), 11,95-25,38% (Чачанска родна 1), 12,76-20,69% (Стенлеј) и 9,48-14,76% (Пожегача). *Поповић (2007)* је утврдио да се удео 2-метил-1-пропанола у укупним вишим алкохолима код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 14,91 (Чачанска родна) до 20,51% (Стенлеј).

Удео 2/3-метил-1-бутанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 35,85-49,69% (Чачанска лепотица), 23,13-34,26% (Чачанска родна), 30,47-54,91% (Чачанска родна 1), 32,72-48,22% (Стенлеј) и 22,22-29,88% (Пожегача).

Удео 1-хексанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 0,44-1,48% (Чачанска лепотица), 1,01-6,63% (Чачанска родна), 1,34-5,11% (Чачанска родна 1), 3,14-17,58% (Стенлеј) и 1,17-12,69% (Пожегача). *Поповић (2007)* је утврдио да се удео 1-хексанола у укупним вишим алкохолима код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 0,41 (Чачанска родна) до 2,06% (Стенлеј).

Према *Јовићу (1991)*, односи појединих виших алкохола у производњи вина могу да послуже за карактеризацију неких технолошких услова у производњи вина, а такође и као помоћни критеријум за процену квалитета природности вина. *Поповић (2007)* је утврдио да се односи појединих виших алкохола у шљивовицама разликују од сорте до сорте, али и да различити начини прераде исте сорте шљиве условљавају разлике у вредностима односа појединих виших алкохола.

Табела 62. Односи појединих виших алкохола

Сорта	Година	Степен зрелости	Односи појединих виших алкохола				
			ИА/ИБ	ИБ/1-П	ИА/1-П	ИБ/ИА	1-Б/ИА
Чачанска лепотица	2008	I	2,03	0,89	1,81	0,49	0,008
		II	1,48	1,35	2,00	0,67	0,00
		III	2,54	0,48	1,21	0,39	0,00
		IV	2,87	0,52	1,49	0,35	0,00
	2009	I	1,81	1,28	2,31	0,55	0,00
		II	2,05	0,65	1,33	0,49	0,00
		III	2,09	0,41	0,85	0,48	0,00
		IV	2,17	0,36	0,77	0,46	0,00
Чачанска родна	2008	I	1,82	0,41	0,75	0,55	0,00
		II	2,02	0,31	0,63	0,50	0,00
		III	2,77	0,22	0,60	0,36	0,00
		IV	1,97	0,35	0,70	0,51	0,00
	2009	I	1,36	0,42	0,57	0,74	0,00
		II	2,12	0,18	0,39	0,47	0,016
		III	2,15	0,18	0,39	0,47	0,017
		IV	2,78	0,14	0,40	0,36	0,030
Чачанска родна 1	2008	I	1,86	1,03	1,92	0,54	0,00
		II	2,86	0,80	2,28	0,35	0,00
		III	2,79	0,96	2,66	0,36	0,00
		IV	2,70	0,94	2,55	0,37	0,00
	2009	I	2,24	0,26	0,58	0,45	0,00
		II	2,55	0,21	0,54	0,39	0,00
		III	2,34	0,34	0,80	0,43	0,00
		IV	2,70	0,31	0,84	0,37	0,00
Стенлеј	2008	I	2,06	0,60	1,24	0,48	0,013
		II	1,98	0,67	1,32	0,50	0,013
		III	2,36	0,75	1,77	0,42	0,014
		IV	2,27	0,79	1,79	0,44	0,017
		V	2,42	0,95	2,30	0,41	0,00
	2009	I	2,43	0,58	1,41	0,41	0,00
		II	2,28	0,48	1,10	0,44	0,00
		III	2,42	0,56	1,36	0,41	0,016
		IV	2,56	0,25	0,65	0,39	0,024
		V	2,67	0,32	0,84	0,37	0,032
Пожегача	2008	I	2,05	0,22	0,46	0,49	0,00
		II	1,63	0,25	0,41	0,61	0,00
		III	2,26	0,19	0,43	0,44	0,00
		IV	2,55	0,21	0,53	0,39	0,00
	2009	I	1,99	0,23	0,47	0,50	0,030
		II	2,32	0,19	0,44	0,43	0,022
		III	2,11	0,20	0,43	0,47	0,022
		IV	2,34	0,17	0,41	0,43	0,051

(ИА=2/3-метил-1-бутанол; ИБ=2-метил-1-пропанол; 1-П=1-пропанол; 1-Б=1-бутанол)

Односи појединих виших алкохола у добијеним ракијама дати су у табели 62. С обзиром да је у највећем броју случајева утврђена веома правилна промена садржаја 2-метил-1-пропанола (ИБ) и 2/3-метил-1-бутанола (ИА) у ракијама, у

зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, и вредности њихових односа (ИА/ИБ и ИБ/ИА) су се, у највећем броју случајева, правилно мењале са зрењем шљива које су коришћене као сировина за ракију. Вредност односа ИА/ИБ расте, а вредност ИБ/ИА опада са зрењем шљива, при чему је у већини случајева утврђена статистички значајна међузависност ових појава (табела И19, Прилог И), односно апсолутне вредности коефицијената корелације су биле веће од 0,50. Односи у којима као један од виших алкохола фигурира 1-пропанол (ИБ/1-П и ИА/1-П), нису се мењали на овако правилан начин са зрењем, јер се и садржај 1-пропанола у ракијама веома различито мењао са зрењем шљива које су коришћене за прераду, о чему је већ било речи.

Независно од године и степена зрелости, однос ИА/ИБ кретао се у следећим интервалима: 1,48-2,87 (Чачанска лепотица), 1,36-2,78 (Чачанска родна), 1,86-2,86 (Чачанска родна 1), 1,98-2,67 (Стенлеј) и 1,63-2,55 (Пожегача). *Поповић (2007)* је утврдио да се однос ИА/ИБ код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 1,84 (Пожегача) до 4,07 (Чачанска родна).

Однос ИБ/ИА кретао се, независно од године и степена зрелости, у интервалима: 0,35-0,67 (Чачанска лепотица), 0,36-0,74 (Чачанска родна), 0,35-0,54 (Чачанска родна 1), 0,37-0,50 (Стенлеј) и 0,39-0,61 (Пожегача). Према *Поповићу (2007)*, овај однос се код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 0,24 (Чачанска родна) до 0,54 (Пожегача).

Независно од године и степена зрелости, однос ИБ/1-П кретао се у следећим интервалима: 0,36-1,35 (Чачанска лепотица), 0,14-0,42 (Чачанска родна), 0,21-1,03 (Чачанска родна 1), 0,25-0,95 (Стенлеј) и 0,17-0,25 (Пожегача). *Поповић (2007)* је утврдио да се однос ИБ/1-П код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 0,39 (Чачанска родна, локалитет Бресница) до 0,99 (Чачанска родна, локалитет Прељина).

Однос ИА/1-П кретао се, независно од године и степена зрелости, у интервалима: 0,77-2,31 (Чачанска лепотица), 0,39-0,75 (Чачанска родна), 0,54-2,66 (Чачанска родна 1), 0,65-2,30 (Стенлеј) и 0,41-0,53 (Пожегача). Према *Поповићу (2007)*, овај однос се код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 0,85 (Пожегача) до 4,02 (Чачанска родна).

### 5. 2. 4. 3. Етилацетат

Утицај садржаја етилацетата на квалитет шљивовице огледа се првенствено у његовој заступљености у укупним естрима и у његовим карактеристичним сензорним својствима.

*Поповић (2007)* је утврдио да се удео етилацетата у укупним естрима (одређеним хемијским методима), у шљивовицама произведеним на исти начин као и у овој дисертацији од технолошки зрелих шљива са коштицама, кретао између 46,22% (Чачанска родна, локалитет Прељина) и 86,54% (Чачанска родна, локалитет Бресница).

На основу анализе произведених шљивовица, независно од године и степена зрелости, утврђено је да се удео етилацетата у укупним естрима (одређеним хемијски) кретао (табела 63): 45,49-85,61% (Чачанска лепотица), 26,69-77,42% (Чачанска родна), 42,48-73,34% (Чачанска родна 1), 29,18-48,46% (Стенлеј) и 44,67-74,22% (Пожегача).

Етилацетат у мањим концентрацијама доприноси свежини и воћном тону ароме ракије, док у већим концентрацијама има продоран, растварачки мирис (на „охо“ лепак). *Scholten и Kasprowski (1995)* су утврдили да се у воћним ракијама његове непожељне сензорне карактеристике испољавају при концентрацијама већим од 2180 mg/l а.а. и да ова вредност може да послужи као индикатор бактеријског кварења кљука.

Према *Поповићу (2007)*, концентрације веће од 2180 mg/l а.а. се најчешће јављају у шљивовицама у чијој производњи дестилација кљука није обављена на време. С обзиром да је дестилација преврелих кљукова шљива са коштицама обављена одмах по завршеном врењу, све добијене шљивовице садржале су мање од 2180 mg/l а.а. етилацетата. Садржај етилацетата, независно од године и степена зрелости, кретао се у интервалима (табеле 56, 57, 58, 59 и 60): 428,37-1851,69 mg/l а.а. (Чачанска лепотица), 174,11-913,49 mg/l а.а. (Чачанска родна), 315,26-1124,02 mg/l а.а. (Чачанска родна 1), 269,48-580,70 mg/l а.а. (Стенлеј), 628,48-1321,99 mg/l а.а. (Пожегача).

Табела 63. Удео (%) етилацетата (ГХ ФИД) у укупним естрима (хемијски)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео етилацетата (%)
Чачанска лепотица	2008	I	85,61
		II	77,10
		III	78,99
		IV	58,56
	2009	I	66,46
		II	64,60
		III	45,49
		IV	50,01
Чачанска родна	2008	I	75,62
		II	77,42
		III	44,74
		IV	64,45
	2009	I	64,04
		II	40,06
		III	53,04
		IV	26,69
Чачанска родна 1	2008	I	73,34
		II	73,05
		III	71,78
		IV	66,75
	2009	I	57,68
		II	42,48
		III	58,19
		IV	52,79
Стенлеј	2008	I	35,48
		II	32,09
		III	42,33
		IV	34,47
		V	48,46
	2009	I	29,18
		II	35,08
		III	40,00
		IV	41,45
		V	38,68
Пожегача	2008	I	59,00
		II	66,58
		III	74,22
		IV	61,76
	2009	I	65,95
		II	69,27
		III	55,72
		IV	44,67

Пошто је етилацетат најзаступљенији естар у укупним естрима, правци промене садржаја етилацетата у ракијама са зрелошћу шљива, које су коришћене као сировина за њихову производњу, били су слични као и правци промене садржаја укупних естара (одређених хемијским методом). У 6 случајева (Чачанска лепотица 2008 и 2009, Чачанска родна 2009, Чачанска родна 1 2008, Пожегача 2008 и 2009) дошло је до значајнијег смањења садржаја етилацетата у ракијама произведеним од зрелијих шљива, на шта указују и вредности коефицијената корелације који описују међузависност садржаја етилацетата и момента бербе шљива, а који су се кретали између -0,61 и -0,98. У тим случајевима, најмање етилацетата су, обично, имале ракије од плодова убраних у 4. степену зрелости или 3. степену зрелости. Насупрот томе, у случају зрења шљива сорте Стенлеј берба 2008 утврђена је значајна позитивна корелациона веза ( $r = 0,93$ ) између садржаја етилацетата у ракијама и момента бербе шљива, односно само је у овом случају шљивовица произведена од најзрелијих шљива садржала највећу количину овог естра. У три случаја нису утврђене правилности промене садржаја етилацетата у ракијама са степеном зрелости шљива које се прерађују.

*Rapp и Versini (1996)* указују да између садржаја слободних аминокиселина у шири и садржаја етилацетата у вину постоји позитивна корелација са значајношћу већом од 95%. Како програмом дисертације није предвиђено одређивање садржаја аминокиселина у плодовима шљива различитих степена зрелости, није било могуће утврдити ову међузависност.

Чини нам се, међутим, да би се појава разлика у садржају етилацетата у ракијама, произведеним од шљива различитих степена зрелости, пре могла приписати променама у епифитној микрофлори плодова шљива при зрењу, него променама у садржају неког састојка плодова. Највероватније да су у саставу микрофлоре раније убраних шљива присутнији и активнији тзв. „дивљи квасци“ који припадају родовима *Kloeckera*, *Candida*, *Hansenula* и *Metschnikowia* који, по *Bendi* кога наводи *Поповић (2007)*, стварају и до 10 пута више етилацетата од квасаца рода *Saccharomyces*. Чини се да тек код зрелијих шљива, услед лакшег отпуштања сока из плодова, долази до стварања повољнијих услова за развој елипсоидних квасаца који брже успоставе доминацију у кљуку који превире, што за последицу има стварање мањих количина етилацетата.

Такође, у саставу епифитне микрофлоре шљива могу да се нађу и бактерије сирћетне киселине (*Рашић, 1954*) које, као један од продуката сопственог метаболизма, стварају етилацетат. Могуће је да и за њих постоје повољнији услови за развој при преради шљива мањег степена зрелости. Кљук добијен од чвршћих, мање зрелих шљива, без обзира на муљање, није довољно компактан па постоје велике површине кљука које су у контакту са ваздушним кисеоником. Ово се нарочито јавља у првим данима врења, пре него што дође до отпуштања сока. Површине плодова изложене ваздуху представљају идеалну средину за развој ових бактерија, што доводи до повећаног стварања етилацетата. Ради потврде ових констатација било би неопходно спровести детаљну микробиолошку анализу плодова шљива и кљукова у врењу, што превазилази оквире овог рада.

#### **5. 2. 4. 4. Ацеталдехид**

Ацеталдехид није детектован у свим произведеним шљивовицама. Динамика ацеталдехида може да се прати само у три случаја зрења, односно само у случајевима када је он детектован у свим шљивовицама једне сорте, у истој години бербе: при зрењу сорте Стенлеј берба 2009 и при зрењу сорте Пожегача бербе 2008 и 2009. У два случаја (Стенлеј 2009 и Пожегача 2009) утврђена је негативна корелациона зависност, а у једном случају (Пожегача 2008) позитивна корелациона зависност између садржаја ацеталдехида у ракијама и момента бербе плодова (табела И18, Прилог И). На основу овога не може да се утврди правилност промене садржаја овог састојка у ракијама у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу.

Садржај ацеталдехида у шљивовицама, у којима је детектовано његово присуство, независно од године и степена зрелости, кретао се у опсегу (табеле 56, 57, 58, 59 и 60): 51,26-86,47 mg/l а.а. (Чачанска лепотица), 58,17-73,46 mg/l а.а. (Чачанска родна), 58,13-84,51 mg/l а.а. (Чачанска родна 1), 61,10-106,94 mg/l а.а. (Стенлеј), 67,47-97,74 mg/l а.а. (Пожегача). Према *Поповићу (2007)*, садржај ацеталдехида се код шљивовица произведених на исти начин од технолошки

зрелих шљива са коштицама кретао од 75 (Чачанска родна) до 171 mg/l а.а. (Пожегача).

*Nikänen u Nikänen (1991)* указују да ацеталдехид чини око 90% од укупног садржаја алдехида у јаким алкохолним пићима. Он се одликује оштрим мирисом, који може неповољно да утиче на квалитет шљивовице. У разблаженим растворима има пријатну воћну арому. По овим ауторима, садржај ацеталдехида у шљивовици износи 68 mg/l а.а. *Scholten u Kasproski (1995)* наводе да повишен садржај ацеталдехида у ракији значајно утиче на појаву оштрог мириса и укуса („на првенац“), при чему аутори не дају граничну концентрацију изнад које долази до испољавања непожељних сензорних карактеристика ацеталдехида.

#### **5. 2. 4. 5. Укупне испарљиве компоненте**

Садржај укупних испарљивих компонената, одређених методом гасне хроматографије, представља збир садржаја свих испитиваних виших алкохола, етилацетата и ацеталдехида, не рачунајући метанол.

Слично као и код одређивања садржаја укупних испарљивих материја официјелним методима, и овде је садржај укупних испарљивих компонената у добијеним шљивовицама био већи од 2000 mg/l а.а. што је минимални садржај по законској регулативи наше земље и ЕУ. Садржаји укупних испарљивих компонената (табеле 56, 57, 58, 59 и 60) кретали су се у интервалу од 2526,56 (Стенлеј, берба 2008, степен зрелости 5) до 5687,36 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2008, степен зрелости 1).

Садржај укупних испарљивих компонената у шљивовицама је, најчешће, опадао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу. Изузев у случају зрења Чачанске лепотице 2009 и Стенлеја 2009, у осталим случајевима је утврђена статистички значајна негативна корелациона веза између садржаја укупних испарљивих компонената у ракијама и момента бербе шљива (Табела И18, Прилог И), при чему су се вредности коефицијената корелације кретале од -0,67 (Чачанска родна 1, берба 2008) и -0,97 (Чачанска лепотица, берба 2008).



Индекси динамике (табела И12, Прилог И) садржаја укупних испарљивих компонената показују да шљивовице произведене од шљива степена зрелости 1 садрже између 104,80 и 175,74% садржаја укупних испарљивих компонената нађених у шљивовицама произведеним од шљива убраних у последњем стадијуму зрелости. Код шљива степена зрелости 2 овај интервал је од 94,84 до 141,57%, код шљива степена зрелости 3 од 82,23 до 131,95% , и код Стенлеја степена зрелости 4 127,70 и 123,26%, у зависности од године. Односно, шљивовице од најзрелијих шљива најчешће садрже мање укупних испарљивих компонената, него шљивовице произведене од шљива убраних у ранијим стадијумима зрелости.

### 5. 2. 5. Ароматичне материје шљивовица

У произведеним шљивовицама идентификовано је и квантитативно одређено укупно 39 ароматичних компонената, међу којима 12 алкохола (садржаји 2-метил-1-бутанола и 3-метил-1-бутанола дати су збирно), 12 естара, 6 алдехида, 4 ацетала и 5 киселина.

*Filajdić и Đuković (1973)* су у шљивовицама произведеним на традиционалан начин од шљиве Пожегаче идентификовали и квантитативно одредили 36 ароматичних компонената, од којих 9 алкохола (не рачунајући метанол), 7 естара, 1 алдехид и 19 киселина. Аутори су идентификовали далеко већи број компонената из ових класа, али су поједина од њих била под истим пиком тако да је било немогуће обавити њихову квантификацију. Такође, већина карбонилних једињења (17 алдехида и кетона), изузев ацеталдехида, је само квалитативно одређена.

*Нукићевих (2000)* је у шљивовицама сорте Пожегача, произведеним на различите начине, укључујући и традиционалан начин који подразумева прераду измуљаних шљива са коштицама, идентификовао и квантитативно одредио 23 ароматичне компоненте, међу којима 7 алкохола, 9 естара, 1 алдехид, 1 ацетал, 1 киселину и 4 једињења из других класа.

*Тељевић et al. (2005)* су, методима гасне хроматографије и комбинацијом гасне хроматографије/масене спектрометрије, у 4 старе шљивовице детектовали и идентификовали 99 компонената: 46 естара, 7 угљоводоника (алкана и алкена), 3 алдехида, 9 алкохола, 1 лактон, 1 кетон, 8 ацетала, 14 терпена, 8 киселина и 2 фенола. Етил естри C8-C18 киселина били су доминантни у свим узорцима.

*Велишек et al. (1982)* су у једној чехословачкој шљивовици идентификовали 107 испарљивих компонената: 7 угљоводоника, 47 естара, 1 лактон, 9 карбонилних једињења, 7 ацетала, 31 алкохол и 5 фенола. Аутори су након фракционисања концентрисаног екстракта ароме ракије колонском хроматографијом на силика гелу, при чему је добијено 5 фракција које су надаље анализирани органолептички и ГХ/МС, утврдили да једна од фракција има изражен мирис на шљиву. Методом ГХ одређен је садржај компонената, присутних у овој фракцији, који највише утичу на специфичан мирис шљивовице:

5 алдехида (хексанал, хептанал, октанал, нонанал, бензалдехид), 2 кетона (2-ундеканон, дамасценон) и 6 естара (бензилацетат, етилфенилацетат, фенилетилацетат, етил 3-фенилпропаноат, метилцинамат, етилцинамат одређен збирно као *Z*- и *E*-изомер).

*Bindler u Laugel (1985)* сматрају да је за карактеризацију појединих воћних ракија и ракија од грозђа значајно одредити садржаје 26 компонената: 10 алкохола (хексанола, хептанола, октанола, нонанола, бензил алкохола, 2-фенилетанола, линалола,  $\alpha$ -терпинеола, цитронелола, нерола), 15 естара (етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеканоата, етилмиристата, етилпалмитата, етилстеарата, етилхептаноата, етилнонаноата, етилбензоата, етиллактата, етилцинамата, диетилсукцината, метилхексаноата, метилоктаноата, метилдеканоата) и 1 алдехида (бензалдехида).

*Никићевић и Пауновић (2013)* наводе да мириси различитих компонената, присутних у ракијама, могу да варирају од веома непријатних до изузетно пријатних, што зависи не само од класе у које одређено једињење спада, већ и од његове концентрације у ракији. Треба нагласити и то да различите мирисне материје шљивовице имају различите прагове сензорне детекције, па је могуће да компоненте које имају низак праг сензорне детекције могу значајно да утичу на арому пића чак и када су присутне у малим концентрацијама (*Nikänen u Nikänen, 1991*).

За разлику од ГХ/ФИД метода за одређивање квантитативно најзаступљенијих компонената шљивовице (поглавље 4. 2. 4.), при којем се узорци уносе директно у апарат, без предходне припреме, анализа ароматичних материја захтева предходну припрему узорка, односно екстракцију ароме. У току поступака припреме долази до делимичног губитка појединих компонената, тако да су концентрације 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, 1-бутанола, 2/3-метил-1-бутанола, 1-хексанола, етилацетата и ацеталдехида знатно ниже од оних добијених директним убризгавањем узорка ракија при ГХ/ФИД анализи. И поред тога, анализа ароматичних материја у великој мери доприноси расветљавању утицаја степена зрелости шљива на арому шљивовица, с обзиром да је припрема свих узорка ракије за анализу обављена на исти начин.

### 5. 2. 5. 1. Алкохоли

Поред виших алкохола који су квантификовани ГХ/ФИД анализом (1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол, 1-хексанол), анализом ароматичних материја произведених шљивовица идентификовани су и квантификовани и следећи алкохоли: 1-пентанол, Z-3-хексенол, 1-хептанол, 1-октанол, 1-нонанол, 2-фенилетанол и бензилалкохол (табела 64). Промене садржаја појединих алкохола у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 67, 68, 69, 70 и 71.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја алкохола у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 65.

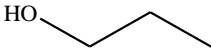
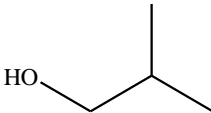
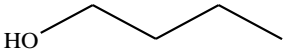
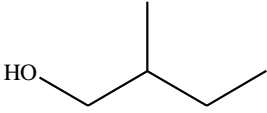
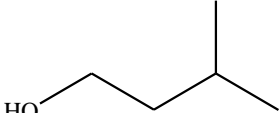
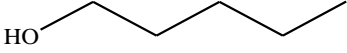
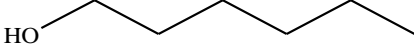
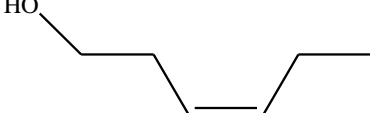
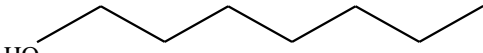
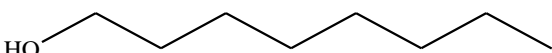
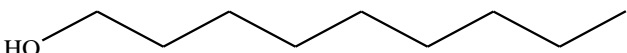
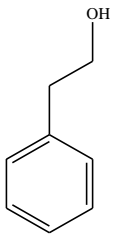
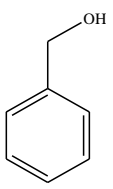
На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих алкохола у произведеним ракијама.

У свих 10 испитиваних случајева зрења (5 сората у току 2 године), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржајима следећих 5 алкохола у произведеним сортним шљивовицама: 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, 1-бутанола, 1-пентанола и бензил алкохола.

У погледу концентрације следећих 5 алкохола (2/3-метил-1-бутанола, 1-хексанола, Z-3-хексанола, 1-октанола и 1-нонанола) утврђено је да у 9 од 10 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву значајних разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама. Исто је утврђено и за садржај укупних алкохола, односно само се у случају Чачанске родне 1, берба 2008 прерада плодова различите зрелости није значајније одразила на садржај укупних алкохола у произведеним ракијама.

Садржаји 1-хептанола и 2-фенилетанола у ракијама су се значајно мењали са зрелошћу шљива у 8 од 10 испитиваних случајева зрења.

Табела 64. Алкохоли идентификовани у ракијама шљивовицама

Редни број	Једињење	Формула једињења
1.	1-пропанол	
2.	2-метил-1-пропанол	
3.	1-бутанол	
4.	2-метил-1-бутанол	
5.	3-метил-1-бутанол	
6.	1-пентанол	
7.	1-хексанол	
8.	Z-3-хексенол	
9.	1-хептанол	
10.	1-октанол	
11.	1-нонанол	
12.	2-фенилетанол	
13.	бензил алкохол	

Табела 65. АНОВА за садржаје алкохола у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Пентанол	1-Х	З-3-хексенол	1-Хептанол	1-Октанол	1-Нонанол	2-ФЕ	Бензил алкохол	Укупни алкохоли
Чачанска лепотица	2008	**	***	***	**	***	***	***	НЗ	*	**	***	***	***
	2009	***	***	***	***	***	***	***	***	*	***	***	***	***
Чачанска родна	2008	*	**	**	**	***	***	***	***	**	***	***	***	**
	2009	*	***	***	*	***	***	***	***	***	***	НЗ	***	**
Чачанска родна 1	2008	***	***	**	НЗ	*	НЗ	**	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	***	НЗ
	2009	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Стенлеј	2008	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	**	***	***
	2009	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Пожегача	2008	***	***	***	**	***	***	НЗ	***	***	***	***	***	**
	2009	**	**	***	*	***	***	***	***	***	***	**	***	**

(1-П = 1-пропанол; 2-М-1-П = 2-метил-1-пропанол; 1-Б = 1-бутанол; 2/3-М-1-Б = 2/3-метил-1-бутанол; 1-Х = 1-хексанол)

Табела 66. Коefицијенти корелације за садржаје алкохоле у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коefицијенти корелације (r)												
		1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Пентанол	1-Х	З-3-хексенол	1-Хептанол	1-Октанол	1-Нонанол	2-ФЕ.	Бензил алкохол	Укупни алкохоли
Чачанска лепотица	2008	- 0,6063*	- 0,9040***	- 0,7784**	- 0,8920***	- 0,5706НЗ	0,5138НЗ	0,8162**	- 0,1646НЗ	- 0,2480НЗ	- 0,5768*	- 0,9362***	0,4710НЗ	- 0,9241***
	2009	0,7240**	- 0,9470***	- 0,9339***	- 0,9210***	- 0,7881**	0,0260НЗ	0,6096*	- 0,8716***	- 0,4751НЗ	- 0,6995*	- 0,8173**	0,1697НЗ	- 0,9067***
Чачанска родна	2008	0,5398НЗ	0,0677НЗ	0,3187НЗ	0,4917НЗ	0,7229**	0,2172НЗ	0,6759*	0,2186НЗ	0,3953НЗ	0,0971НЗ	0,4546НЗ	0,9088***	0,4494НЗ
	2009	0,0785НЗ	- 0,8513***	0,8244***	- 0,8126**	- 0,1594НЗ	- 0,2822НЗ	- 0,2790НЗ	- 0,2492НЗ	- 0,2824НЗ	- 0,6017*	- 0,4887НЗ	- 0,1735НЗ	- 0,8529***
Чачанска родна 1	2008	- 0,1992НЗ	- 0,4725НЗ	0,7521**	0,0970НЗ	- 0,7636**	- 0,3238НЗ	- 0,3712НЗ	- 0,4715НЗ	- 0,4556НЗ	- 0,4515НЗ	- 0,4850НЗ	- 0,7847**	- 0,1009НЗ
	2009	- 0,9703***	- 0,4013НЗ	0,9158***	- 0,0620НЗ	0,7706**	0,7616**	0,8907***	0,7456**	0,7340**	0,7380**	0,6167*	0,7935**	- 0,1576НЗ
Стенлеј	2008	- 0,7897***	- 0,6320*	0,0884НЗ	- 0,4422	- 0,3589НЗ	- 0,1646НЗ	0,3947НЗ	- 0,0932НЗ	- 0,8163***	0,3609НЗ	0,3934НЗ	- 0,4724НЗ	- 0,5144*
	2009	0,3130НЗ	- 0,7881***	0,9646***	- 0,6944**	- 0,4054НЗ	- 0,5211*	- 0,6865**	- 0,6613**	- 0,6636**	- 0,3753НЗ	- 0,7419**	- 0,4679НЗ	- 0,6270*
Пожегача	2008	0,1554НЗ	- 0,4083НЗ	0,8868***	- 0,1790НЗ	- 0,8940***	- 0,8432***	- 0,2354НЗ	- 0,8203**	- 0,8463***	- 0,9800***	- 0,9359***	- 0,7899**	- 0,2629НЗ
	2009	- 0,4673НЗ	- 0,8233**	0,4478НЗ	- 0,6137НЗ	- 0,8999***	- 0,8284***	- 0,7874**	- 0,8275**	- 0,8601***	- 0,8321***	- 0,6198*	- 0,9158***	- 0,7415**

(1-П = 1-пропанол; 2-М-1-П = 2-метил-1-пропанол; 1-Б = 1-бутанол; 2/3-М-1-Б = 2/3-метил-1-бутанол; 1-Х = 1-хексанол)

Табела 67. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	58,97**	37,60	45,03	40,85
	2009	59,44**	71,86	101,87**	80,88
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	188,36***	186,69***	83,17	80,72
	2009	263,89***	172,37**	152,88*	114,28
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	3,05***	1,78	1,68	1,81
	2009	2,38***	1,60**	1,18	1,21
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	846,66***	632,84	515,11	538,49
	2009	1027,17***	789,86*	732,50	614,55
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	0,89**	0,48*	0,43*	0,64
	2009	0,81***	0,42	0,51	0,37
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	4,89*	2,65***	6,60	6,00
	2009	10,15**	6,50*	12,28***	8,04
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	0,68***	0,29***	1,62	1,77
	2009	1,20**	0,81***	2,32***	1,64
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	0,65	0,61	0,68	0,59
	2009	0,91***	0,68	0,63	0,63
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	1,11	0,84	0,94	1,01
	2009	1,05*	0,87	1,03*	0,77
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	4,11**	2,84	3,39	3,02
	2009	3,82**	2,59	2,70	2,74
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	11,33***	7,83*	5,60	5,63
	2009	15,57***	10,21	9,47	9,83
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	1,71***	0,48***	1,60***	2,51
	2009	0,88**	0,62	1,46***	0,68
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	1122,42***	874,93*	665,85	683,03
	2009	1387,27***	1058,40*	1018,82	835,61

Уколико се посматра утицај степена зрелости шљива на садржај појединих алкохола у сортним шљивовицама, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих 12 алкохола и укупних алкохола код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2009, Стенлеј 2008, Стенлеј 2009 и Пожегача 2009.

Случајеви у којима степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 алкохола у произведеним шљивовицама били су следећи: Чачанска лепотица 2008 (садржај 1-хептанола у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива), Чачанска родна 2009 (садржај 2-фенилетанола у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу) и

Пожегача 2008 (садржај Z-3-хексенола у ракији се није значајно мењао са зрелошћу прерађених шљива).

Табела 68. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	104,90*	144,94	131,19	141,37
	2009	123,47	158,28*	135,20	134,68
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	151,69	167,32	100,69***	180,51
	2009	195,09***	105,60	93,64	80,42
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	2,25*	2,30*	1,52***	3,09
	2009	0,86***	3,42	3,06	4,37
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	601,57**	777,98	624,96*	802,67
	2009	605,10**	504,79	469,21	441,13
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	1,23***	1,65*	1,37**	2,04
	2009	0,59**	4,67***	0,98	1,03
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	7,92**	7,75**	4,10***	10,69
	2009	6,63	18,30***	5,81	6,38
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	1,57***	1,68***	1,21***	3,76
	2009	1,26	3,53***	1,10	1,22
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	1,06**	1,20	0,75***	1,36
	2009	0,60	1,72***	0,62	0,60
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	0,94*	1,48	1,12	1,34
	2009	0,71	2,01***	0,62	0,68
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	3,75*	5,57	2,99***	4,91
	2009	3,15***	5,09***	1,91	1,81
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	12,55***	21,52	15,16*	19,77
	2009	19,99	21,78	20,21	16,15
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	6,07***	9,98***	9,97***	16,28
	2009	4,38*	37,19***	6,39	7,64
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	895,49*	1143,35	895,03*	1187,81
	2009	961,82**	866,37	738,75	696,10

Прерада плодова различите зрелости сорте Чачанска родна 1, берба 2008, није условила појаву статистички значајних разлика у садржајима чак 6 алкохола (2/3-метил-1-бутанола, 1-хексанола, 1-хептанола, 1-октанола, 1-нонанола, 2-фенилетанола) и укупних виших алкохола у произведеним сортним шљивовицама, односно степен зрелости шљива није утицао на садржаје ових алкохола у ракији.



Табела 69. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	25,90	26,96	19,65**	26,45
	2009	102,11***	85,17***	77,36**	61,26
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	105,47*	77,18	68,55*	87,62
	2009	96,53***	64,50	91,69***	70,94
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1,44**	1,93	2,09	2,06
	2009	0,94***	0,95***	1,59	1,68
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	482,46	492,76	439,08	513,14
	2009	492,06	364,27**	468,04	448,00
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	0,99*	1,00*	0,82	0,76
	2009	1,22***	1,02***	3,58***	2,88
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	3,61	3,86	3,92	3,20
	2009	3,74***	3,46***	9,49***	7,57
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	0,57	0,80***	0,69**	0,46
	2009	0,67***	0,69***	1,93	1,91
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	0,78	0,70	0,62	0,68
	2009	0,89***	0,62***	1,46	1,39
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	0,69	0,72	0,63	0,63
	2009	1,07***	0,81***	1,39	1,47
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	4,65	4,26	4,86*	3,62
	2009	4,15**	3,91**	5,19	4,97
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	19,87	17,85	20,03	15,63
	2009	15,61*	13,85***	20,79*	18,31
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	3,86***	4,73***	2,94*	1,75
	2009	9,62***	7,28***	22,63*	20,14
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	650,31	632,74	563,87	655,99
	2009	728,61*	546,53*	705,14	640,53

Данетов тест показује да ли између садржаја појединог састојка у ракији произведеној од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја истог састојка у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, Чачанску родну и Пожегачу, односно степена зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Највећи број статистички значајних разлика у садржају појединих и укупних алкохола (12 алкохола и њихов збир у 2 године—укупно 26), у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђен је код ракија произведених од шљива степена зрелости 1. То је утврђено у 24 од 26 случајева (код Чачанске лепотице), у 19 од 26 случајева (код Чачанске родне), у 16 од 26 случајева (код

Чачанске родне 1), у 21 од 26 случајева (код Стенлеја) и у 20 од 26 случајева (код Пожегаче).

Табела 70. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	87,59***	51,00**	35,24	52,17**	28,13
	2009	70,44	56,20	46,01*	114,10***	68,25
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	180,11***	123,24*	99,49	148,51***	93,67
	2009	145,18***	95,61	91,15	96,49	75,02
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	4,73**	3,23	3,41	5,73***	3,78
	2009	1,68***	1,72***	3,41***	4,63***	6,23
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	800,58***	555,68	553,73	761,33***	501,79
	2009	761,88***	471,38	479,40	520,86	427,12
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	2,36***	1,61	1,46	2,10**	1,67
	2009	1,78***	0,72***	0,95	0,86**	1,16
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	18,56***	12,50	13,76	19,02***	13,65
	2009	18,26***	6,56*	9,45	8,00	9,81
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	3,27	2,36**	2,72*	3,72	3,31
	2009	1,79***	0,99	1,45**	0,72	0,96
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	1,10	0,68*	0,67*	0,94	0,92
	2009	0,97***	0,50	0,60	0,50	0,55
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	1,85***	1,39	1,17	1,18	1,13
	2009	1,39***	0,62	0,72	0,70	0,64
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	3,47	3,04	3,10	4,65***	3,45
	2009	3,45**	1,69	3,52***	2,09	2,20
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	12,07	9,77**	13,56	13,18	12,42
	2009	18,71***	11,52	11,32	11,65	10,14
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	10,47***	8,77**	10,02***	11,06***	6,55
	2009	15,33***	4,70*	7,10	8,08	7,57
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	1126,17***	773,25	738,33	1023,59***	670,48
	2009	1040,87***	652,20	655,07	768,68	609,65

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних виших алкохола у односу на контролу у 13 од 26 случајева (код Чачанске лепотице), у 13 од 26 случајева (код Чачанске родне), у 15 од 26 случајева (код Чачанске родне 1), у 10 од 26 случајева (код Стенлеја) и у 21 од 26 случајева (код Пожегаче).

Табела 71. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	81,96	97,67	120,63***	82,08
	2009	102,44	125,45**	107,19	85,87
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	71,71*	94,26***	81,89***	59,83
	2009	85,58**	82,23**	76,81*	57,08
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1,41***	3,34**	3,37*	4,02
	2009	5,16**	4,22***	3,69***	7,31
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	365,75	360,58	404,17**	336,16
	2009	382,31	418,19*	354,01	321,13
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	1,58***	1,03*	0,99*	0,82
	2009	4,57***	4,58***	1,16	0,97
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	7,39***	7,83***	6,10	5,50
	2009	18,64***	17,11***	6,51*	9,38
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	0,74	0,76	0,60	0,73
	2009	1,80***	2,02***	0,67*	0,88
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	0,90***	0,68*	0,75***	0,60
	2009	1,44***	1,57***	0,65	0,71
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	1,98***	1,01*	1,13**	0,79
	2009	2,16***	2,35***	1,06	0,97
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	5,15***	3,79***	2,86**	2,05
	2009	6,38***	6,68***	3,52	3,68
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	20,03***	18,22**	15,89	14,53
	2009	22,83**	16,12	20,07*	15,36
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	9,18***	3,15	2,72	2,90
	2009	26,82***	25,94***	4,58	2,79
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	567,78	592,33*	641,09**	510,01
	2009	660,12*	706,46**	579,92	506,12

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних виших алкохола у ракијама у односу на контролу у 8 од 26 случајева (код Чачанске лепотице), у 11 од 26 случајева (код Чачанске родне), у 11 од 26 случајева (код Чачанске родне 1), у 7 од 26 случајева (код Стенлеја) и у 14 од 26 случајева (код Пожегаче).

И на крају, при преради шљива степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних виших алкохола у односу на контролу у 12 од 26 случајева (код Стенлеја).

На основу Данетовог теста се види да, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено беру за ракију, код сорте Пожегача долази до највећих разлика у садржају појединих алкохола и укупних алкохола у ракијама у односу на контролу.

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене садржаја алкохола у ракијама, изазване зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер промена садржаја појединих и укупних алкохола у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих алкохола и момента бербе шљива су приказани у табели 66.

Разматрањем 10 случајева зрења плодова (зрење плодова 5 сората у току 2 године), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја алкохола у ракијама у 7 случајева (код 1-бутанола), у 6 случајева (код 2-метил-1-пропанола, 1-пентанола, Z-3-хексенола, 1-нонанола, 2-фенилетанола и укупних алкохола), у 5 случајева (код 1-хептанола, 1-октанола и бензилалкохола) и у само 4 случаја (код 1-пропанола, 2/3-метил-1-бутанола и 1-хексанола).

Најправилније промене садржаја одређене компоненте у ракијама са зрелошћу шљива су утврђене за садржаје 2-метил-1-пропанола, 2/3-метил-1-бутанола и укупних виших алкохола. Овде је у свим случајевима у којима је постојала статистички значајна корелациона веза, дошло до опадања садржаја ових компонената у ракијама са порастом степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу.

Поред тога, тамо где је постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до опадања, него до пораста, садржаја следећих алкохола у ракијама: 1-пропанола, 1-пентанола, 1-хексанола, 1-хептанола, 1-октанола, 1-нонанола, 2-фенилетанола и бензил алкохола.

Насупрот томе, тамо где је такође постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста, него до опадања, садржаја следећих алкохола у ракијама: 1-бутанола и Z-3-хексенола.

Посматрано по сортама, годинама бербе и алкохолима који су успитивани (12 алкохола и њихов збир изражен као укупни алкохоли), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 10 алкохола (код Чачанске лепотице 2009, Чачанске родне 1 2009, Пожегаче 2009), 9 алкохола (Стенлеј 2009), 8 алкохола (Чачанска лепотица 2008, Пожегача 2008), 5 алкохола (Чачанска родна 2009), 4 алкохола (Стенлеј 2008) и само 3 алкохола (Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2008).

Овако велике разлике, а често и противречни резултати, последица су бројних фактора који могу да утичу на садржај појединих алкохола у ракијама. Наиме, на садржај алкохола који потичу углавном из шљива (1-хексанол, Z-3-хексенол, 1-хептанол, 1-октанол, 1-нонанол и бензил алкохол) утиче сама основна сировина, односно њихов садржај се мења при зрењу, као што се мења и активност ензима који доприносе њиховом настанку из одговарајућих прекурсора. На садржај алкохола који првенствено настају радом појединих представника микрофлоре, најчешће квасаца, при алкохолном врењу (1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол, 1-пентанол, 2-фенилетанол), утицај има како сировина, односно њен састав који одређује еколошке услове за развој и метаболизам појединих микроорганизама, тако и промена у саставу микрофлоре која се јавља приликом зрења шљива. О овоме је било више речи у предходним поглављима.

Интересантно је утврдити и границе у којима су се кретали апсолутни садржаји појединих алкохола у произведеним ракијама.

Садржај 1-пропанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 19,65 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 3) до 158,28 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 2). Садржаји 1-пропанола у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 26,45 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008) до 141,37 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2008).

Садржај 2-метил-1-пропанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 64,50 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009, степен зрелости 2) до 263,89 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009, л степен зрелости

1). Садржаји 2-метил-1-пропанола у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 57,08 mg/l а.а. (Пожегача, берба 2009) до 180,51 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2008). Према *Filajdiću и Đukoviću (1973)*, шљивовице произведене од сорте Пожегача на традиционалан начин садржале су 7,3-248,0 mg/l (просек 135,7 mg/l) ракије од 40% v/v овог вишег алкохола. У ракијама произведеним од шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај овог вишег алкохола кретао се, према *Никићевићу (2000)*, од 166,2 до 809,4 mg/l, у зависности од године производње.

Садржај 1-бутанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,86 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 1) до 7,31 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 4). Садржаји 1-бутанола у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 1,21 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2009) до 7,31 mg/l а.а. (Пожегача, берба 2009). С обзиром на овако ниске садржаје овог вишег алкохола у ракијама постаје јасније због чега он није ни детектован у појединим узорцима при директној гаснохроматографској анализи. Према *Никићевићу (2000)*, у ракијама произведеним од технолошки зрелих шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај овог вишег алкохола кретао се од 61,4 до 296,4 mg/l, у зависности од године производње.

Садржај 2/3-метил-1-бутанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 321,13 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 4) до 1027,17 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009, степен зрелости 1). Садржаји 2/3-метил-1-бутанола у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 321,13 mg/l а.а. (Пожегача, берба 2009) до 802,67 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2008). Према *Filajdiću и Đukoviću (1973)*, шљивовице произведене од сорте Пожегача на традиционалан начин садржале су 40,2-154,2 mg/l (просек 98,5 mg/l) ракије од 40% v/v 2-метил-1-бутанола, односно 98,3-474,9 mg/l (просек 280,1 mg/l) ракије од 40% v/v 3-метил-1-бутанола. У ракијама произведеним од технолошки зрелих шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај овог вишег алкохола кретао се, према *Никићевићу (2000)*, од 107,6 до 722,8 mg/l, у зависности од године производње.

Садржај 1-пентанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,37 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009, степен зрелости 4) до 4,67 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 2). Садржаји 1-пентанола у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 0,37 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009) до 2,88 mg/l а.а. (Чачанска родна 1, берба 2009).

Садржај 1-хексанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 2,65 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 2) до 19,02 mg/l а.а. (Стенлеј 2008, степен зрелости 4). Концентрација 1-хексанола у ракијама од шљива из последње бербе кретала се између 3,20 (Чачанска родна 1 2008) и 13,65 mg/l а.а. (Стенлеј 2008). *Filajdić u Đuković (1973)* су нашли да шљивовице произведене од сорте Пожегача на традиционалан начин садрже 0,3-10,3 mg/l (просек 5,6 mg/l) ракије од 40% v/v. *Поповић (2007)* је утврдио да шљивовице од плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији, садрже од 10,05 до 28,64 mg/l а.а. *Bindler u Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај 1-хексанола у њима кретао од 22,0 до 48,3 mg/l а.а. (просек 32,6 mg/l а.а.).

Садржај Z-3-хексенола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,29 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 2) до 3,76 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008, степен зрелости 4). Шљивовице произведене од најзрелијих шљива садржале су од 0,46 (Чачанска родна 1 2008) до 3,76 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008) овог C6 алкохола.

Садржај 1-хептанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,50 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 2 и 4) до 1,72 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 2). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,55 (Стенлеј 2009) до 1,39 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009). *Filajdić u Đuković (1973)* су нашли да шљивовице произведене од сорте Пожегача на традиционалан начин садрже 0-26,6 mg/l (просек 1,6 mg/l) ракије од 40% v/v овог алкохола. *Bindler u Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај 1-хептанола у њима кретао од 1,7 до 4,8 mg/l а.а. (просек 2,7 mg/l а.а. ).

Садржај 1-октанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,62 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 3 и Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 2,35 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 2). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,63 (Чачанска родна 1 2008) до 1,47 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009). *Bindler u Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај 1-октанола у њима кретао од 1,4 до 2,9 mg/l а.а. (просек 2,0 mg/l а.а.).

Садржај 1-нонанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 1,69 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 6,68 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 2). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 1,81 (Чачанска родна 2009) до 4,97 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009). У ракијама произведеним од технолошки зрелих шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај 1-нонанола кретао се, према *Никићевићу (2000)*, од 0 до 2,6 mg/l, у зависности од године производње. *Bindler u Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај 1-нонанола у њима кретао од 6,9 до 21,8 mg/l а.а. (просек 13,5 mg/l а.а.), при чему аутори не наводе којим су технолошким поступком производње добијене анализиране ракије.

Садржај 2-фенилетанола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 5,60 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 3) до 22,83 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 1). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 5,63 (Чачанска лепотица 2008) до 19,77 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008). У ракијама произведеним од технолошки зрелих шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај 2-фенилетанола кретао се, према *Никићевићу (2000)*, од 0 до 8,0 mg/l, у зависности од године производње. *Bindler u Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај 2-фенилетанола у њима кретао од 6,8 до 28,0 mg/l а.а. (просек 8,3 mg/l а.а.), при чему аутори не наводе којим су технолошким поступком производње добијене анализиране ракије. *Поповић (2007)* је у шљивовицама произведеним од шљива са коштицама, које су биле у технолошкој зрелости за производњу ракије, нашао да садржај овог вишег алкохола варира од 7,74 до 24,21 mg/l а.а., у зависности од сорте.



Садржај бензил алкохола у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,48 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 2) до 37,19 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 2). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,68 (Чачанска лепотица 2009) до 20,14 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009). У ракијама произведеним од технолошки зрелих шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај бензил алкохола кретао се, према *Никићевићу (2000)*, од 0,7 до 10,4 mg/l, у зависности од године производње. *Bindler и Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај бензил алкохола у њима кретао од 29,0 до 125,0 mg/l а.а. (просек 64,9 mg/l а.а.), при чему аутори не наводе којим су технолошким поступком производње добијене анализиране ракије.

### 5. 2. 5. 2. Естри

Поред етилацетата, који је према *Поповићу (2007)* заступљен у укупним естрима шљивовица са више од 50%, и који је квантификован ГХ/ФИД, анализом ароматичних материја произведених шљивовица идентификовани су и квантификовани и следећи естри: етилпропаноат, етилхексаноат, етилоктаноат, етилдеcanoат, етиллактат, етилбензоат, етилцинамат, метилацетат, пропилацетат, изоамилацетат и фенилетилацетат (табела 72). Промене садржаја појединих естара у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 75, 76, 77, 78 и 79.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја естара у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 73.

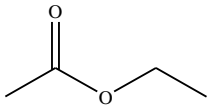
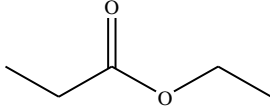
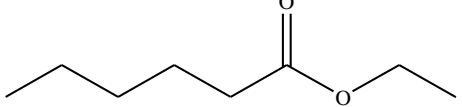
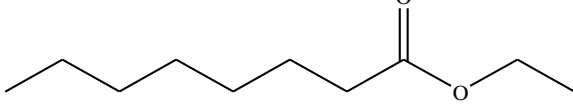
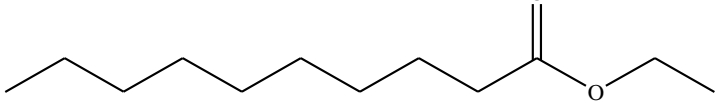
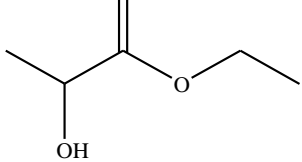
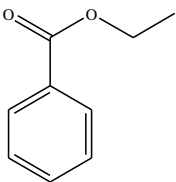
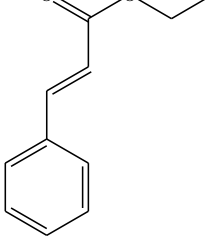
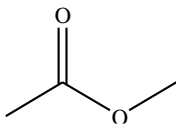
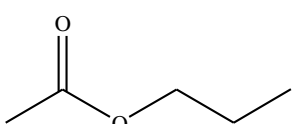
На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих естара у произведеним ракијама.

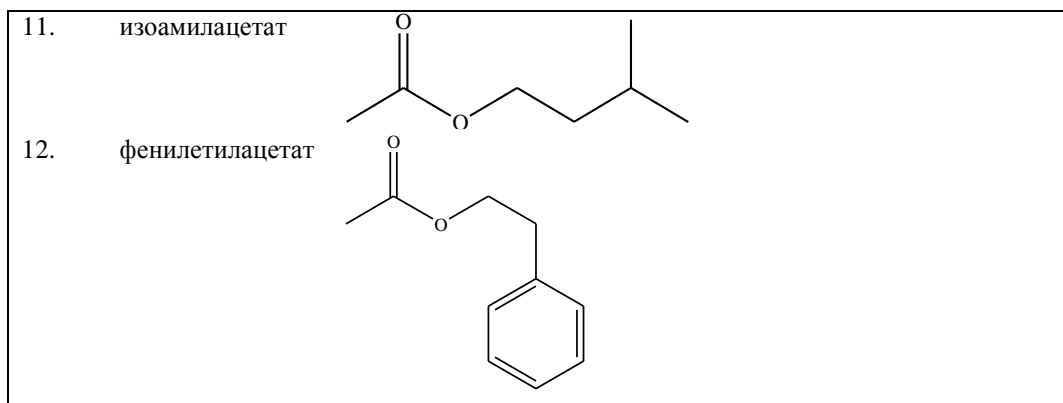
Код свих испитиваних сората (5 сората у току 2 године, односно укупно 10 испитиваних случајева зрења), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржајима следећих 6 естара у произведеним сортним шљивовицама: етилацетата, етилпропаноата, етилдеcanoата, етиллактата, етилбензоата и фенилетилацетата.

У погледу концентрације следећих 5 естара (етилхексаноата, етилоктаноата, метилацетата, пропилацетата и изоамилацетата) утврђено је да у 9 од 10 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама. Исто је утврђено и за садржај укупних естара, односно само се у случају Пожегаче, берба 2009 прерада плодова различите зрелости није значајније одразила на садржај укупних естара у произведеним ракијама.

Садржај етилцинамата у ракијама се значајно мењао са зрелошћу шљива у 7 од 10 испитиваних случајева зрења.

Табела 72. Естри идентификовани у ракијама шљивовицама

Редни број	Једињење	Формула једињења
1.	етилацетат	
2.	етилпропаноат	
3.	етилхексаноат	
4.	етилоктаноат	
5.	етилдеcanoат	
6.	етиллактат	
7.	етилбензоат	
8.	етилцинамат	
9.	метилацетат	
10.	пропилацетат	



Уколико се посматра промена садржаја свих испитиваних естара у шљивовицама произведеним од једне сорте у одређеној години бербе, али од плодова различите зрелости, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих 12 естара и укупних естара код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2009, Стенлеј 2009 и Пожегача 2008.

Случајеви у којима степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 естра у произведеним шљивовицама утврђени су у производњи следећих сортних ракија: Чачанска лепотица 2008 (садржај етилцинамата у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива), Чачанска родна 2009 (садржај метилацетата у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу), Чачанска родна 1 2008 (садржај етилоктаноата у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су прерађиване) и Стенлеј 2008 (садржај етилцинамата у ракији се није значајно мењао са зрелошћу прерађених шљива).

Табела 73. АНОВА за садржаје естара у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Етил-ацетат	Етил-пропаноат	Етил-хексаноат	Етил-октаноат	Етил-деcanoат	Етил-лактат	Етил-бензоат	Етил-цинамат	Метил-ацетат	Пропил-ацетат	Изоамил-ацетат.	Фенилетил-ацетат	Укупни естри
Чачанска лепотица	2008	***	***	***	***	***	***	***	НЗ	***	***	***	***	***
	2009	***	***	***	***	***	**	***	НЗ	***	НЗ	НЗ	***	***
Чачанска родна	2008	***	***	**	***	***	***	***	***	***	***	**	**	***
	2009	*	**	***	***	**	***	***	**	НЗ	*	***	***	*
Чачанска родна 1	2008	***	*	*	НЗ	**	***	**	***	**	***	***	***	***
	2009	***	***	**	***	**	***	***	***	***	***	***	***	***
Стенлеј	2008	***	***	***	***	***	***	***	НЗ	***	***	***	***	***
	2009	***	**	**	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Пожегача	2008	***	***	***	***	**	***	***	*	**	***	***	***	***
	2009	**	***	НЗ	**	***	***	***	***	***	***	*	**	НЗ

Табела 74. Коefицијенти корелације за садржаје естара у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коefицијенти корелације (r)												
		Етил-ацетат	Етил-пропаноат	Етил-хексаноат	Етил-октаноат	Етил-деcanoат	Етил-лактат	Етил-бензоат	Етил-цинамат	Метил-ацетат	Пропил-ацетат	Изоамил-ацетат.	Фенилетил-ацетат	Укупни естри
Чачанска лепотица	2008	-0,9672***	-0,8133**	0,8832***	0,8574***	0,8184**	0,9583***	-0,6954*	-0,2169НЗ	-0,9708***	-0,9215***	0,6993*	-0,0803НЗ	-0,9630***
	2009	-0,9677***	-0,8992***	0,9213***	0,9658***	0,8973***	0,2009НЗ	0,9857***	-0,5441НЗ	0,7701**	-0,2783НЗ	-0,4420НЗ	-0,9575***	-0,9650***
Чачанска родна	2008	0,2047НЗ	-0,2208НЗ	0,7884**	0,7624**	0,6312*	0,9472***	0,7385**	-0,2717НЗ	0,3869НЗ	0,3144НЗ	0,8235***	-0,0465НЗ	0,3097НЗ
	2009	-0,7341**	-0,8702***	0,5636НЗ	0,3648НЗ	0,1157НЗ	-0,1480НЗ	-0,0890НЗ	-0,7138**	-0,7389**	-0,7848**	-0,7141**	-0,7952**	-0,7999**
Чачанска родна 1	2008	-0,6012*	-0,3512НЗ	0,0589НЗ	0,3141НЗ	-0,1762НЗ	0,1937НЗ	-0,3598НЗ	-0,7745**	0,8777***	-0,4048НЗ	-0,7585**	-0,9204***	-0,5896*
	2009	0,2199НЗ	-0,5449НЗ	0,3286НЗ	-0,1092НЗ	-0,2007НЗ	0,8592***	0,8962***	-0,9468***	0,1841НЗ	-0,4843НЗ	-0,7662**	-0,8559***	0,2661НЗ
Стенлеј	2008	0,8156***	-0,6197*	0,2688НЗ	0,5309*	-0,0733НЗ	0,3225НЗ	-0,1649НЗ	-0,6886**	0,8692***	0,3458НЗ	-0,1151НЗ	-0,8119***	0,6371*
	2009	0,2815НЗ	-0,2703НЗ	-0,0325НЗ	0,1656НЗ	0,0639НЗ	-0,8953***	-0,4247НЗ	-0,6557**	0,7752***	0,4045НЗ	-0,5535*	-0,7820***	-0,3033НЗ
Пожегача	2008	-0,7637**	-0,9385***	0,4898НЗ	0,5375НЗ	0,2609НЗ	-0,8107**	-0,7201**	-0,3304НЗ	-0,5150НЗ	0,1875НЗ	-0,0461НЗ	-0,4897НЗ	-0,8203**
	2009	-0,5307НЗ	-0,7769**	-0,1010НЗ	0,3944НЗ	0,2383НЗ	0,7754**	-0,8736***	-0,9636***	0,2053НЗ	-0,7459**	-0,7291**	-0,8137**	-0,1357НЗ

Табела 75. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
етилацетат (mg/L a.a.)	2008	632,99***	528,73***	198,94	130,91
	2009	583,36***	430,94***	230,49	220,14
етилпропаноат (mg/L a.a.)	2008	2,76***	1,10	1,43*	0,87
	2009	1,73***	1,28	1,10	1,06
етилхексаноат (mg/L a.a.)	2008	0,96***	0,91***	2,68	2,98
	2009	0,49***	1,41***	1,75	1,73
етилоктаноат (mg/L a.a.)	2008	2,10***	1,35***	4,62*	5,51
	2009	0,99***	2,16***	3,20	3,18
етилдеканоат (mg/L a.a.)	2008	1,35***	1,00***	2,45	2,48
	2009	0,64***	0,98*	1,34	1,20
етиллактат (mg/L a.a.)	2008	2,11***	3,18***	6,89	7,25
	2009	7,03	6,05**	6,11**	7,68
етилбензоат (mg/L a.a.)	2008	2,96***	1,18	1,38	1,50
	2009	0,49***	0,86***	1,18	1,29
етилцинамат (mg/L a.a.)	2008	2,24	2,82	2,19	2,20
	2009	1,36	1,28	1,05	1,12
метилацетат (mg/L a.a.)	2008	2,49***	1,44***	0,90	0,71
	2009	1,03***	1,24***	1,23***	2,30
пропилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,62***	0,76*	0,54	0,39
	2009	0,72	0,84	0,69	0,70
изоамилацетат (mg/L a.a.)	2008	4,74***	12,82	9,99**	12,27
	2009	10,44	12,02	8,81	9,46
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	2008	0,85*	7,22***	1,73	1,84
	2009	6,84***	5,34***	2,23	2,09
Σ естри (mg/L a.a.)	2008	657,17***	562,49***	233,74	168,91
	2009	615,13***	464,40***	259,18	251,94
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	2008	24,17***	33,77	34,80	38,00
	2009	31,77	33,45	28,69	31,81
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L a.a.)	2008	22,07**	30,59	27,91	30,75
	2009	24,73	27,41	22,58	24,13

Прерада плодова различите зрелости сорте Пожегача, берба 2009, није условила појаву статистички значајних разлика у садржајима етилхексаноата и укупних естара, а прерада плодова различите зрелости сорте Чачанска лепотица, берба 2009, није условила појаву статистички значајних разлика у садржајима етилцинамата, пропилацетата и изоамилацетата у произведеним сортним шљивовицама, односно степен зрелости шљива није утицао на садржај ових естара у ракији.

Табела 76. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
етилацетат (mg/L a.a.)	2008	225,31***	586,82	128,92***	494,36
	2009	301,71*	210,57	226,38	150,88
етилпропаноат (mg/L a.a.)	2008	1,20	1,88**	1,01	1,27
	2009	1,25***	0,85	0,82	0,56
етилхексаноат (mg/L a.a.)	2008	1,05**	1,73	2,28	2,18
	2009	0,47**	0,93	0,92	0,80
етилоктаноат (mg/L a.a.)	2008	1,37***	3,09	2,41**	3,48
	2009	0,96**	1,58*	1,23	1,33
етилдеканоат (mg/L a.a.)	2008	0,69***	1,56	1,03***	1,60
	2009	0,43	0,61*	0,46	0,50
етиллактат (mg/L a.a.)	2008	7,00***	16,78***	30,91***	64,44
	2009	11,57**	81,00***	20,35	19,46
етилбензоат (mg/L a.a.)	2008	1,05***	2,20**	1,40***	3,06
	2009	0,67**	7,28***	1,50	1,90
етилцинамат (mg/L a.a.)	2008	1,15	3,06***	1,27	1,07
	2009	1,33*	1,45**	0,99	1,02
метилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,01***	3,15	0,49***	3,47
	2009	1,23*	1,07	1,00	0,66
пропилацетат (mg/L a.a.)	2008	0,77***	1,63	0,61***	1,54
	2009	0,99*	0,85	0,81	0,56
изоамилацетат (mg/L a.a.)	2008	4,70**	4,93**	5,44*	7,06
	2009	4,13***	1,74	2,40	1,63
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	2008	2,77	2,55	1,69***	2,98
	2009	10,68***	2,06	2,02	1,50
Σ естри (mg/L a.a.)	2008	248,08***	629,38	177,46***	586,50
	2009	335,42*	309,98*	258,88	180,78
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	2008	22,78***	42,56***	48,53***	92,14
	2009	33,72	99,41***	32,50	29,90
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L a.a.)	2008	15,78***	25,78	17,62**	27,70
	2009	22,15***	18,41***	12,15	10,44

Данетов тест показује да ли између садржаја одређеног естра у ракији произведеној од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја истог естра у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, Чачанску родну и Пожегачу, односно степена зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Табела 77. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
етилацетат (mg/L a.a.)	2008	358,77***	148,45	271,02***	159,51
	2009	241,03*	107,88***	324,89***	219,61
етилпропаноат (mg/L a.a.)	2008	0,61	0,49	0,22	0,52
	2009	0,49***	0,34	0,49***	0,29
етилхексаноат (mg/L a.a.)	2008	0,79	0,88	0,63*	0,89
	2009	0,75	0,53**	0,62**	0,86
етилоктаноат (mg/L a.a.)	2008	1,63	1,75	1,47*	1,93
	2009	1,70	1,58	1,34***	1,72
етилдеканоат (mg/L a.a.)	2008	0,82	0,96	0,59**	0,86
	2009	0,68	0,73	0,49**	0,70
етиллактат (mg/L a.a.)	2008	17,79	13,89	24,33**	16,67
	2009	11,22***	7,69***	18,58***	23,36
етилбензоат (mg/L a.a.)	2008	0,77*	0,66	0,91**	0,52
	2009	1,24***	1,19***	4,04	4,17
етилцинамат (mg/L a.a.)	2008	0,83***	нд	нд	нд
	2009	1,12***	1,06***	0,86*	0,73
метилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,43**	1,80*	2,63	2,67
	2009	0,82	0,54	1,34**	0,73
пропилацетат (mg/L a.a.)	2008	0,52*	0,23*	0,30	0,36
	2009	0,87***	0,35*	0,67***	0,47
изоамилацетат (mg/L a.a.)	2008	5,44***	2,09	1,50	2,04
	2009	2,93***	1,24	1,26	1,24
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	2008	4,13***	2,32***	0,97	0,98
	2009	3,50***	1,50*	1,20	1,05
Σ естри (mg/L a.a.)	2008	393,54***	173,52	304,57**	186,95
	2009	266,35	124,62***	355,77***	254,93
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	2008	34,75*	25,07	33,55	27,44
	2009	25,31***	16,74***	30,88*	35,33
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L a.a.)	2008	16,97***	11,18	9,22	10,77
	2009	14,09*	9,04**	12,30	11,96

Највећи број статистички значајних разлика у садржају појединих (12 естара) и укупних естара (13 компонената у 2 године, односно укупно 26), у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђен је код ракија произведених од шљива степена зрелости 1. То је утврђено у 21 од 26 случајева (код Чачанске лепотице), у 22 од 26 случајева (код Чачанске родне), у 16 од 26 случајева (код Чачанске родне 1), у 20 од 26 случајева (код Стенлеја) и у 16 од 26 случајева (код Пожегаче).



Табела 78. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
етилацетат (mg/L a.a.)	2008	144,08***	96,70***	141,24***	253,03	251,37
	2009	122,58	110,36	126,31	192,58***	113,22
етилпропаноат (mg/L a.a.)	2008	0,86***	0,92***	0,42	0,84***	0,33
	2009	0,65*	0,36	0,38	0,64*	0,36
етилхексаноат (mg/L a.a.)	2008	1,16	1,05	1,05	1,90***	1,07
	2009	1,25	0,69	0,81	1,34*	0,90
етилоктаноат (mg/L a.a.)	2008	1,70**	1,75*	1,56***	3,19***	2,10
	2009	2,86*	1,00***	2,31	3,03**	2,27
етилдеcanoат (mg/L a.a.)	2008	1,28*	0,83	0,71*	1,27*	1,00
	2009	1,23***	0,39***	0,97	1,17**	0,91
етиллактат (mg/L a.a.)	2008	79,27	52,31	59,65	204,58***	68,02
	2009	66,53***	61,34***	23,76	25,40	19,50
етилбензоат (mg/L a.a.)	2008	4,87***	4,21*	4,29*	6,13***	3,36
	2009	6,39***	1,94**	4,06	3,25	3,49
етилцинамат (mg/L a.a.)	2008	1,42*	1,41	1,22	1,24	1,04
	2009	0,66***	0,77***	0,77***	0,71***	нд
метиалацетат (mg/L a.a.)	2008	0,64***	0,56***	0,63***	3,16	3,32
	2009	0,38***	0,47***	0,74***	2,47***	1,60
пропилацетат (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	0,28***	0,48***	нд
	2009	0,31	0,32	0,25*	0,56***	0,35
изоамилацетат (mg/L a.a.)	2008	2,84*	4,03***	2,79*	4,79***	2,04
	2009	2,83***	2,50***	1,78	2,82***	1,63
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,04***	1,31***	1,09***	1,46**	1,97
	2009	3,24***	0,84	0,67	0,57	0,44
Σ естри (mg/L a.a.)	2008	239,17***	165,10***	214,92***	482,06***	335,62
	2009	208,91**	180,96	162,80	234,51***	144,65
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	2008	95,08	68,39	73,68	229,03***	84,25
	2009	86,34***	70,60***	36,50	41,94	31,43
Σ естри – ЕтАц – ЕтЛак (mg/L a.a.)	2008	15,81	16,08	14,03	24,45***	16,23
	2009	19,80***	9,26	12,73	16,54**	11,92

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних естара у односу на контролу у 18 од 26 случајева (код Чачанске лепотице), у 11 од 26 случајева (код Чачанске родне), у 11 од 26 случајева (код Чачанске родне 1), у 15 од 26 случајева (код Стенлеја) и у 19 од 26 случајева (код Пожегаче).

Табела 79. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
етилацетат (mg/L a.a.)	2008	384,65***	329,05***	174,64***	255,30
	2009	388,24*	447,23**	415,88*	300,75
етилпропаноат (mg/L a.a.)	2008	1,31***	0,98**	0,81	0,68
	2009	1,21***	1,09***	1,17***	0,60
етилхексаноат (mg/L a.a.)	2008	1,22	1,02***	1,80***	1,39
	2009	0,95	0,93	0,75	0,96
етилоктаноат (mg/L a.a.)	2008	1,86*	1,24***	2,44	2,19
	2009	1,70	1,33**	1,34**	2,14
етилдеканоат (mg/L a.a.)	2008	0,98	0,76*	1,09	0,98
	2009	0,89	0,44***	0,57***	1,02
етиллактат (mg/L a.a.)	2008	102,10***	20,44*	8,43	13,23
	2009	51,27***	19,47***	90,92	112,61
етилбензоат (mg/L a.a.)	2008	2,12**	1,82	1,41	1,67
	2009	5,32***	5,76***	1,86	1,60
етилцинамат (mg/L a.a.)	2008	1,82	1,74	1,37*	1,73
	2009	2,56***	2,35***	1,70**	1,22
метилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,73*	1,08	1,03	1,27
	2009	0,98	1,49**	1,82***	1,08
пропилацетат (mg/L a.a.)	2008	0,26***	1,44***	0,70	0,74
	2009	1,43***	1,60***	1,41***	0,78
изоамилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,57	1,68**	2,15***	1,37
	2009	1,30	1,29	1,09	1,05
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	2008	1,18***	0,91**	1,33***	0,65
	2009	1,24**	0,99	0,72	0,80
Σ естри (mg/L a.a.)	2008	500,79***	362,17***	197,21***	281,20
	2009	457,09	483,99	519,24	424,60
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	2008	116,14***	33,12*	22,57	25,90
	2009	68,85***	36,76***	103,36	123,85
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L a.a.)	2008	14,03	12,68	14,14*	12,67
	2009	17,59***	17,28**	12,44	11,24

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних естара у ракијама у односу на контролу у 5 од 26 случајева (код Чачанске лепотице), у 10 од 26 случајева (код Чачанске родне), у 17 од 26 случајева (код Чачанске родне 1), у 12 од 26 случајева (код Стенлеја) и у 13 од 26 случајева (код Пожегаче).

И на крају, при преради шљива степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних естара у односу на контролу у 20 од 26 случајева (код Стенлеја).

На основу Данетовог теста се види да, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено

беру за ракију, код сората Стенлеј и Пожегача долази до највећих разлика у садржају појединих естара и укупних естара у ракијама у односу на контролу.

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене садржаја естара у ракијама, проузроковане зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер промена садржаја појединих и укупних естара у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих естара и момента бербе шљива су приказани у табели 74.

Разматрањем 10 случајева зрења плодова (зрење плодова 5 сората у току 2 године), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја естара у ракијама у 7 случајева (код изоамилацетата и фенилетилацетата), у 6 случајева (код етилацетата, етилпропаноата, етиллактата, етилбензоата, етилцинамата, метилацетата и укупних естара), у 4 случаја (код етилоктаноата) и у 3 случаја (код етилхексаноата, етидеканата и пропилацетата).

Најправилније промене садржаја одређене компоненте у ракијама са зрелошћу шљива су утврђене за садржаје 7 естара. У свим случајевима у којима је постојала статистички значајна корелациона веза, дошло до опадања садржаја 4 естра (етилпропаноата, етилцинамата, пропилацетата и фенилетилацетата) у ракијама са порастом степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу. Насупрот томе, у случајевима у којима је такође постојала статистички значајна корелациона веза, увек је долазило до повећања садржаја 3 естра (етилхексаноата, етилоктаноата и етидеканата).

Поред тога, тамо где је постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до опадања, него до пораста, садржаја следећих естара у ракијама: етилацетата, изоамилацетата и укупних естара.

Насупрот томе, тамо где је такође постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста, него до опадања, садржаја следећих естара у ракијама: етиллактата и метилацетата.

Са зрелашћу шљива које су прерађиване у ракију, у три случаја је утврђено да садржај етилбензоата у произведеним ракијама статистички значајно расте (Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2008 и Чачанска родна 1 2009), а у три случаја да садржај овог естра у добијеним ракијама статистички значајно опада (Чачанска лепотица 2008, Пожегача 2008 и Пожегача 2009).

Посматрано по сортама, годинама бербе и естрима који су успитивани (12 естара и њихов збир изражен као укупни естри), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 11 естара (код Чачанске лепотице 2008), 9 естара (Чачанска лепотица 2009), 8 естара (Чачанска родна 2009), 7 естара (Стенлеј 2008, Пожегача 2009), 6 естара (Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2008) и само 5 естара (Чачанска родна 1 2009, Стенлеј 2009, Пожегача 2008).

Нађене разлике у садржајима појединих естара у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу, последица су бројних фактора. Мада је већина идентификованих естара присутна и у плодовима шљива (*Gomez-Plaza u Ledbetter, 2010*), у квантитативном смислу највеће количине естара присутних у шљивовици настају у току алкохолног врења кљука, метаболичком активношћу квасаца или бактерија присутних у аутохтоној микрофлори. Према резултатима које дају *Rapp u Versini (1996)*, по којима се садржаји појединих естара у вину могу довести у везу са садржајем аминокиселина у грозђу, највероватније је и да се количине појединих естара у шљивовици могу довести у везу са садржајем аминокиселина у шљивама. Међутим, на основу наших резултата, склонили смо мишљењу да су промене у микрофлори, изазване како саставом шљива различитих степена зрелости тако и динамиком микрофлоре при зрењу плодова, главни узрочници појаве разлика у садржају естара у ракијама произведеним од шљива различитог степена зрелости.

Зрелије шљиве, на пример, брже отпуштају сок, и постају погоднија средина за успостављање доминације, у кљуку у врењу, елипсоидних квасаца над апикулатним квасцима и појединим врстама бактерија, што за последицу има да се у ракијама добијеним од зрелијих шљива најчешће смањује садржај појединих ацетатних естара и других естара који су већином продукти бактеријских метаболитичких активности, а расте садржај етил естара виших масних киселина. Појава да садржај етиллактата најчешће расте у ракијама произведеним од зрелијих шљива могао би да се објасни чињеницом да је код зрелијих шљива већа вредност рН, што представља повољније услове за раст и метаболитичку активност бактерија млечне киселине. Напоменимо и то да је динамика садржаја појединих естара у ракијама, у зависности од зрелости шљива које се прерађују, слична динамици ових естара у винима произведеним од грожђа различите зрелости (*Houtman et al., 1980*), о чему је било више речи у прегледу литературе.

Интересантно је утврдити и границе у којима су се кретали апсолутни садржаји појединих естара у произведеним ракијама.

Мада је етилацетат квантитативно најзаступљенији естар у класи естара, овде га нећемо разматрати, с обзиром да је то учињено у поглављу о гаснохроматографској анализи ракија.

Садржај етилпропаноата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,22 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 3) до 2,76 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 1). Садржаји етилпропаноата у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 0,29 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009) до 1,27 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2008).

Садржај етилхексаноата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,47 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 1) до 2,98 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 4). Садржаји етилхексаноата у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 0,80 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2009) до 2,98 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008). Према *Filajdiću и Đukoviću (1973)*, шљивовице произведене од сорте Пожегача на традиционалан начин садржале су 0,0-13,6 mg/l (просек 1,7 mg/l)

ракије од 40% v/v овог естра. У ракијама произведеним од шљива са коштицама сорте Пожегача, садржај овог вишег алкохола кретао се, према *Никићевићу (2000)*, од 0,0 до 1,2 mg/l, у зависности од године производње. *Поповић (2007)* је утврдио да шљивовице од плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији, садрже од 1,0 до 3,0 mg/l а.а. овог естра. *Bindler u Laugel (1985)*, на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај етилхексаноата у њима кретао од 5,8 до 17,0 mg/l а.а. (просек 9,2 mg/l а.а. ).

Садржај етилоктаноата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,96 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 1) до 5,51 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 4). Садржаји етилоктаноата у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 1,33 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2009) до 5,51 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008). Истраживања других аутора показују да садржај овог естра у шљивовицама износи: 0,0 до 6,8 mg/l (*Никићевић, 2000*), 3,0-11,0 mg/l а.а. (*Поповић, 2007*), 16,3-44,0 mg/l а.а., просек 25,6 mg/l а.а. (*Bindler u Laugel, 1985*).

Садржај етилдеcanoата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,39 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 2,48 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 4). Садржаји етилдеcanoата у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 0,50 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2009) до 2,48 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008). Истраживања других аутора показују да садржај овог естра у шљивовицама износи: 0,0 mg/l (*Filajdić u Đuković, 1973*), 1,4 до 19,0 mg/l (*Никићевић, 2000*), 1,58-9,35 mg/l а.а. (*Поповић, 2007*), 19,9-64,2 mg/l а.а., просек 38,5 mg/l а.а. (*Bindler u Laugel, 1985*).

Садржај етиллактата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 2,11 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 1) до 204,58 mg/l а.а. (Стенлеј 2008, степен зрелости 4). Садржаји етиллактата у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 7,25 mg/l а.а.

(Чачанска лепотица 2008) до 112,61 mg/l а.а. (Пожегача, берба 2009). Истраживања других аутора показују да садржај овог естра у шљивовицама износи: 120,95-719,63 mg/l а.а. (Поповић, 2007), 320,0-1490,0 mg/l а.а., просек 680,0 mg/l а.а. (Bindler u Laugel, 1985).

Садржај етилбензоата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,49 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009, степен зрелости 1) до 7,28 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008, степен зрелости 2). Концентрација етилбензоата у ракијама од шљива из последње бербе кретала се између 0,52 (Чачанска родна 1 2008) и 4,17 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009). Истраживања других аутора показују да садржај овог естра у шљивовицама износи: 0 до 3,6 mg/l (Никићевић, 2000), 13,8-33,7 mg/l а.а., просек 24,3 mg/l а.а. (Bindler u Laugel, 1985).

Садржај етилцинамата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,0 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 2, 3, 4, Стенлеј 2009, степен зрелости 5) до 3,06 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008, степен зрелости 2). Шљивовице произведене од најзрелијих шљива садржале су од 0,0 (Чачанска родна 1 2008, Стенлеј 2009) до 2,20 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008) овог естра. Bindler u Laugel (1985), на основу анализе 10 узорака шљивовице, саопштавају да се садржај етилцинамата у њима кретао од 1,1 до 4,1 mg/l а.а. Према Velišek et al. (1982), садржај овог естра у једној анализираној шљивовици износио је 0,305 mg/l.

Садржај метилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,38 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 1) до 3,47 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008, степен зрелости 4). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,66 (Чачанска родна 2009) до 3,47 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008).

Садржај пропилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,0 mg/l а.а. (Стенлеј 2008, степен зрелости 1, 2, 5) до 1,63 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008, степен зрелости 2). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,0 (Стенлеј 2008) до 1,54 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008).

Садржај изоамилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 1,05 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 4) до 12,82 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 2). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 1,05 (Пожегача 2009) до 12,27 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008). Истраживања других аутора показују да садржај овог естра у шљивовицама износи: 0,0-226,4 mg/l, просек 24,5 mg/l (*Filajdić u Đuković, 1973*), 2,0-4,0 mg/l а.а. (*Поповић, 2007*).

Садржај фенилетилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,44 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 5) до 10,68 mg/l а.а. (Чачанска родна 2009, степен зрелости 1). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,44 (Стенлеј 2009) до 2,98 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008). *Velišek et al. (1982)* су утврдили да је садржај овог естра у једној анализираној шљивовици износио 0,044 mg/l.



### 5. 2. 5. 3. Киселине

У произведеним шљивовица идентификоване су и квантификоване следеће киселине: етанска (сирћетна) киселина, хексанска (капронска) киселина, октанска (каприлна) киселина, деканска (капринска) киселина и додеканска (лауринска) киселина (табела 80). Промене садржаја појединих киселина у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 83, 84, 85, 86 и 87.

Према *Nikänen u Nikänen (1991)*, сирћетна киселина је, са уделом између 60 и 95% у укупним киселинама, најзаступљенија у јаким алкохолним пићима. Међутим, ово није утврђено анализом ароматичних материја добијених шљивовица што упућује на закључак да одабрани метод анализе ароматичних материја није одговарајући за квантитативно одређивање ове киселине.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја киселина у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 81.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих киселина у произведеним ракијама.

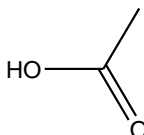
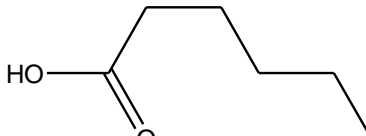
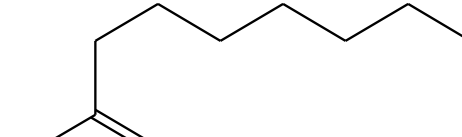
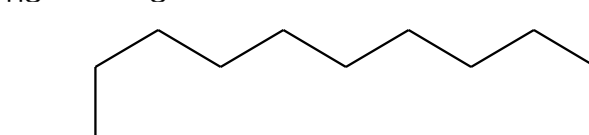
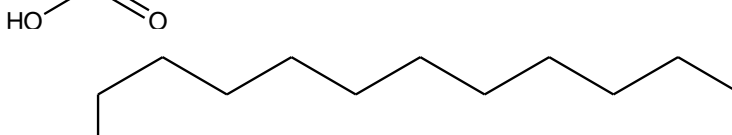
У свих 10 испитиваних случајева зрења (5 сората у току 2 године), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржајима 2 киселине (сирћетне киселине и додеканске киселине) у произведеним сортним шљивовицама.

У погледу концентрације следеће 3 киселине (хексанске, октанске и деканске киселине) утврђено је да у 9 од 10 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама.

Садржај укупних киселина у ракијама се значајно мењао са зрелошћу шљива у 8 од 10 испитиваних случајева зрења, односно само се у случају Чачанске родне берба 2009 и Пожегаче берба 2009 прерада плодова различите

зрелости није значајније одразила на садржај укупних киселина у произведеним ракијама.

Табела 80. Киселине идентификовани у ракијама шљивовицама

Редни број	Једињење	Формула једињења
1.	сирћетна киселина	
2.	хексанска киселина	
3.	октанска киселина	
4.	деканска киселина	
5.	додеканска киселина	

Уколико се посматра промена садржаја свих испитиваних киселина у шљивовицама произведеним од једне сорте у одређеној години бербе, али од плодова различите зрелости, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих 5 киселина и укупних киселина код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска лепотица 2008, Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2009, Стенлеј 2008 и Стенлеј 2009 и Пожегача 2008.

Случајеви у којима степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 киселине, односно 1 киселине и укупних киселина у произведеним шљивовицама били су следећи: Чачанска

родна 1 2008 (садржај хексанске киселине у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива), Чачанска родна 2008 (садржај октанске киселине и укупних киселина у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу) и Пожегача 2009 (садржај деканске киселине и укупних киселина у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су прерађиване).

Данетовим тестом је утврђено да ли између садржаја одређене киселине у ракији произведеној од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја исте киселине у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, Чачанску родну и Пожегачу, односно степен зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Највећи број статистички значајних разлика у садржају појединих и укупних киселина, у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђен је код ракија произведених од шљива степена зрелости 1. То је утврђено у 10 од 12 случајева (код Чачанске лепотице), у 8 од 12 случајева (код Чачанске родне), у 9 од 12 случајева (код Чачанске родне 1), у 11 од 12 случајева (код Стенлеја) и у 5 од 12 случајева (код Пожегаче).

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина у односу на контролу у 9 од 12 случајева (код Чачанске лепотице), у 4 од 12 случајева (код Чачанске родне), у 4 од 12 случајева (код Чачанске родне 1), у 6 од 12 случајева (код Стенлеја) и у 3 од 12 случајева (код Пожегаче).

Табела 81. АНОВА за садржаје киселина у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	АНОВА					Укупне киселине
		Сирћетна Киселина (C2)	Хексанска киселина (C6)	Октанска киселина (C8)	Деканска киселина (C10)	Додеканска киселина (C12)	
Чачанска лепотица	2008	***	***	***	***	**	***
	2009	**	*	***	***	**	***
Чачанска родна	2008	***	***	***	**	***	***
	2009	**	**	НЗ	*	**	НЗ
Чачанска родна I	2008	***	НЗ	**	**	**	*
	2009	***	***	***	***	***	***
Стенлеј	2008	***	***	***	***	***	***
	2009	*	***	***	***	***	***
Пожегача	2008	***	***	***	***	**	***
	2009	***	***	*	НЗ	**	НЗ

Табела 82. Коefицијенти корелације за садржаје киселина у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коefицијенти корелације (r)					Укупне киселине
		Сирћетна Киселина (C2)	Хексанска киселина (C6)	Октанска киселина (C8)	Деканска киселина (C10)	Додеканска киселина (C12)	
Чачанска лепотица	2008	- 0,2663НЗ	0,8076**	0,8979***	0,7211**	0,8495***	0,8480***
	2009	- 0,1999НЗ	0,7336**	0,9353***	0,8786***	0,6887*	0,9067***
Чачанска родна	2008	0,5058НЗ	0,9412***	0,8554***	0,8341***	0,6881*	0,8467***
	2009	- 0,1715НЗ	- 0,0990НЗ	- 0,2478НЗ	- 0,7831**	- 0,7074*	- 0,6277*
Чачанска родна I	2008	0,8504***	- 0,0814НЗ	- 0,7481**	- 0,7093*	- 0,4781НЗ	- 0,6398*
	2009	0,8474**	0,7041*	- 0,6996*	- 0,8045**	0,2072НЗ	- 0,5236НЗ
Стенлеј	2008	0,8276***	- 0,4666НЗ	- 0,5992*	- 0,6274*	0,5566*	- 0,5238*
	2009	- 0,1660НЗ	- 0,4033НЗ	- 0,6082*	- 0,5388*	0,1405НЗ	- 0,5115НЗ
Пожегача	2008	- 0,3090НЗ	0,2976НЗ	0,0644НЗ	- 0,1768НЗ	0,2291НЗ	- 0,0391НЗ
	2009	- 0,8106**	- 0,8617***	0,1361НЗ	- 0,0810НЗ	0,4577НЗ	- 0,3021НЗ

Табела 83. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	0,53	1,21***	0,46	0,50
	2009	1,57	3,09**	1,48	1,64
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	3,93***	2,61***	7,54	8,07
	2009	3,21*	3,10**	3,81	4,94
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	26,58***	24,23***	50,91*	57,93
	2009	19,72***	33,95**	44,32	43,08
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	48,61**	37,05***	62,54	67,40
	2009	35,18***	45,61	54,71	51,12
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	7,29**	10,26	11,76	11,91
	2009	5,76**	8,42	8,99	8,05
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	86,93***	75,37***	133,21	145,81
	2009	65,44***	94,17*	113,31	108,82

Табела 84. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	0,90***	2,69	0,73***	3,30
	2009	1,49	3,09**	1,48	1,65
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	3,63***	5,71**	6,23**	8,10
	2009	3,06	6,21**	3,38	3,60
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	24,45***	34,68	34,39	39,72
	2009	18,85	19,23	16,40	18,36
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	29,56***	43,28	42,81	49,69
	2009	24,85*	21,81	19,65	19,61
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	5,02***	7,74**	5,21***	11,00
	2009	5,53**	3,85	4,28	3,67
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	63,57***	94,10	89,38*	111,81
	2009	53,78	54,19	45,18	46,89

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина у ракијама у односу на контролу у 1 од 12 случајева (код Чачанске лепотице), у 4 од 12 случајева (код Чачанске родне), у 2 од 12 случајева (код Чачанске родне 1), у 2 од 12 случајева (код Стенлеја) и у 8 од 12 случајева (код Пожегаче).

Табела 85. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	1,77***	3,07	3,65	3,51
	2009	1,04***	1,54***	5,13***	4,25
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	2,70	2,22	2,12	2,65
	2009	4,47***	3,11***	5,43	6,15
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	14,85**	12,53	10,36	11,40
	2009	22,53***	12,91	14,93	13,65
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	19,52*	19,77*	12,34	14,45
	2009	24,63***	16,60	14,19	15,51
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	4,89	6,25*	3,44	4,17
	2009	3,32***	3,74	2,68***	3,98
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	43,73	43,84	31,91	36,17
	2009	55,98***	37,91	42,37	43,53

Табела 86. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	2,61***	2,28***	2,52***	4,98	4,92
	2009	6,17	3,13	4,34	4,99	4,52
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	7,48***	5,01	3,82	6,71***	4,24
	2009	6,27***	3,45	3,75	4,68	4,15
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	42,49***	32,71***	19,06	38,50***	18,43
	2009	34,72***	17,22	20,45	21,98	18,01
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	44,30***	35,91***	22,24	39,81***	21,32
	2009	32,94***	17,05	23,25	23,74*	18,41
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	4,08*	3,38***	2,91***	5,43	4,99
	2009	4,16*	1,95***	3,74	4,51**	3,33
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	100,96***	79,29***	50,55	95,43***	53,91
	2009	84,25***	42,80	55,54	59,91	48,34

И на крају, при преради шљива степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина у односу на контролу у 6 од 12 случајева (код Стенлеја).

Табела 87. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	2,30	2,66	1,42**	2,27
	2009	2,91***	1,97	2,26**	1,40
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	3,65	3,06**	4,49***	3,64
	2009	7,33***	7,37***	3,78	3,90
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	17,05*	13,93	21,18***	15,16
	2009	12,65	16,67	12,23	14,99
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	19,51**	16,98	24,50***	15,09
	2009	17,08	17,14	13,69	17,70
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	3,65	4,43	5,49**	3,83
	2009	3,72	2,91**	3,27*	4,56
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	46,15*	41,06	57,08***	40,00
	2009	43,69	46,06	35,23	42,56

На основу Данетовог теста се види да, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено беру за ракију, код сората Чачанска лепотица и Стенлеј долази до највећих разлика у садржају појединих киселина и укупних киселина у ракијама у односу на контролу.

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене садржаја киселина у ракијама, проузроковане зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер промена садржаја појединих и укупних киселина у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости I).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих киселина и момента бербе шљива су приказани у табели 82.

Разматрањем 10 случајева зрења плодова (зрење плодова 5 сората у току 2 године), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја киселина у ракијама у 8 случајева (код деканске киселине), у 7 случајева (код октанске киселине), у 6 случаја (код укупних киселина), у 5 случајева (код хексанске киселине и додеканске киселине) и у 4 случаја (код сирћетне киселине).

У свим случајевима у којима је постојала статистички значајна корелациона веза између садржаја киселина и момента бербе плодова, смер у којем су се одвијале промене зависио је не само од сорте шљиве, већ у појединим случајевима и од године бербе за исту сорту.

Случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до опадања, него до пораста, садржаја појединих киселина у ракијама утврђени су код октанске и деканске киселине.

Насупрот томе, тамо где је такође постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста, него до опадања, садржаја следећих киселина у ракијама: сирћетне киселине, хексанске киселине и додеканске киселине.

Са зрелошћу шљива које су прерађиване у ракију, у три случаја је утврђено да садржај укупних киселина у произведеним ракијама статистички значајно расте (Чачанска лепотица 2008, Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2008), а у три случаја да садржај укупних киселина у добијеним ракијама статистички значајно опада (Чачанска родна 2009, Чачанска родна 1 2008 и Стенлеј 2008).

Посматрано по сортама, годинама бербе и киселинама које су успитиване (5 киселина и њихов збир изражен као укупне киселине), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) 5 киселина (код Чачанске лепотице 2008, Чачанске лепотице 2009, Чачанске родне 2008, Стенлеја 2008), 4 киселине (Чачанска родна 1 2008 и Чачанска родна 1 2009), 3 киселине (Чачанска родна 2009), 2 киселине (Стенлеј 2009, Пожегача 2009), док код Пожегаче 2008 није утврђена правилност промене садржаја појединих и укупних киселина у ракијама у зависности од зрелости шљива које су прерађиване.

Нађене разлике у садржајима појединих киселина у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу, највероватније су последица разлика у микрофлори које се јављају при зрењу шљива. Интерпретација резултата била би потпунија да су спроведене микробиолошке анализе, али то превазилази оквире ове дисертације.



Интервали у оквиру којих су се кретали садржаји појединих киселина били су: за сирћетну киселину од 0,46 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 3) до 6,17 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 1); за хексанску киселину од 2,12 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 3) до 8,10 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008, степен зрелости 4); за октанску киселину од 10,36 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 3) до 57,93 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 4); за деканску киселину од 12,34 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 3) до 67,40 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 4); за додеканску киселину од 1,95 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 11,91 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 4).

Садржаји појединих киселина у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалима: за сирћетну киселину од 0,50 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008) до 4,92 mg/l а.а. (Стенлеј, берба 2008); за хексанску киселину од 2,65 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008) до 8,10 mg/l а.а. (Чачанска родна, берба 2008); за октанску киселину од 11,40 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008) до 57,93 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2008); за деканску киселину од 14,45 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008) до 67,40 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2008); за додеканску киселину од 3,33 mg/l а.а. (Стенлеј 2009) до 11,91 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, берба 2008).

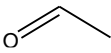
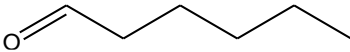
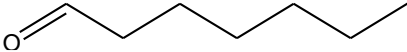

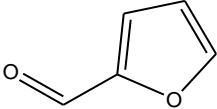
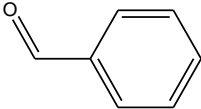
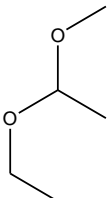
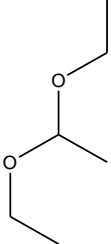
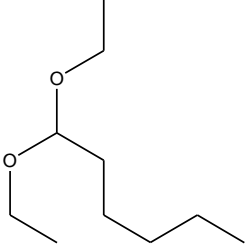
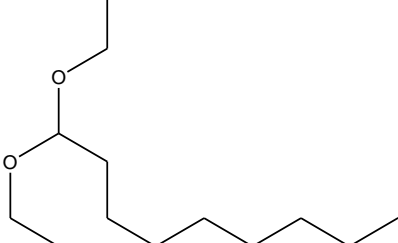
Према *Filajdiću и Đukoviću (1973)*, шљивовице (са 40% v/v) произведене од сорте Пожегача на традиционалан начин садржале су: 549,1-3221,4 mg/l (просек 1281,9 mg/l) сирћетне киселине, 0,3-63,9 mg/l (просек 11,9 mg/l) хексанске киселине, 9,7-67,8 mg/l (просек 24,4 mg/l) октанске киселине, 7,0-88,0 mg/l (просек 27,9 mg/l) деканске киселине и 0-107,2 mg/l (просек 7,5 mg/l) додеканске киселине. *Поповић (2007)* је утврдио да шљивовице од плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији, садрже 5,84-14,00 mg/l а.а. хексанске киселине, 13,89-27,55 mg/l а.а. октанске киселине и 19,62-26,59 mg/l а.а. деканске киселине.

#### 5. 2. 5. 4. Алдехиди и ацетали

Према *Nikänen u Nikänen (1991)* већина засићених алдехида присутних у јаким алкохолним пићима настаје у току алкохолног врења. Ово се нарочито односи на ацеталдехид који чини око 90% од укупног садржаја алдехида у јаким алкохолним пићима. Анализом ароматичних материја плодова шљива утврдили смо, међутим, да су С6 алдехиди, хептанал, октанал и нонанал важне мирисне компоненте шљива. У добијеним ракијама је утврђено присуство хексанала, хептанала и нонанала. Слично томе, бензалдехид је нађен и у шљивама и у ракијама. Поред ацеталдехида, чији смо садржај одредили применом ГХ/ФИД, и фурфурала и бензалдехида који су квантитативно одређени спектрофотометријски, анализом ароматичних материја произведених шљивовица идентификовани су и квантитативно одређени и следећи алдехиди: хексанал, хептанал и нонанал (табела 88). Промене садржаја појединих алдехида у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 91, 92, 93, 94 и 95.

*Nikänen u Nikänen (1991)* наглашавају да су засићени и незасићени алдехиди веома реактивне компоненте. Они реагују са алкохолима при чему настају ацетали. С обзиром да се брзо стварају у дестилатима они су уобичајени састојци јаких алкохолних пића. И у узорцима експериментално произведених шљивовица идентификована су и квантитативно одређена 4 ацетала: 1,1-етокси, метокси етан, 1,1-диетокси етан, 1,1-диетокси хексан и 1,1-диетокси нонан (табеле 91, 92, 93, 94 и 95). Као и у другим јаким алкохолним пићима квантитативно је најзаступљенији 1,1-диетокси етан који настаје реакцијом ацеталдехида и етанола. Формирање ацетала је реверзибилно, а у којој ће се количини укупни алдехиди наћи у облику ацетала, зависи, према *Nikänen u Nikänen (1991)*, и од садржаја етанола у дестилатима. Стварање појединих ацетала доприноси формирању мекшег мириса и укуса јаких алкохолних пића, нарочито ако се стварају од алдехида који имају оштар и пецкав мирис (на пример ацеталдехид).

Табела 88. Алдехиди и ацетали идентификовани у ракијама шљивовицама

Редни број	Једињење	Формула једињења
1.	ацеталдехид	
2.	хексанал	
3.	хептанал	
4.	нонанал	
5.	фурфурал	
6.	бензалдехид	
7.	1,1-етокси, метокси етан	
8.	1,1-диетокси етан	
9.	1,1- диетокси хексан	
10.	1,1-диетокси нонан	

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја алдехида и ацетала у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 89.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих алдехида и ацетала у произведеним ракијама.

У свих 10 испитиваних случајева зрења (5 сората у току 2 године), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика само у садржају ацетала 1,1-диетокси хексана у ракијама.

У погледу концентрације 2 алдехида (ацеталдехида и бензалдехида) и 1 ацетала (1,1-диетокси етана) утврђено је да у 9 од 10 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама. Исто је утврђено и за садржај укупних ацетала, односно само се у случају Чачанске лепотице, берба 2009 прерада плодова различите зрелости није значајније одразила на садржај укупних ацетала у произведеним ракијама.

Садржаји 1 алдехида (фурфурала) и 2 ацетала (1,1-етокси, метокси етана и 1,1-диетокси нонана) и укупних алдехида у ракијама су се значајно мењали са зрелошћу шљива у 8 од 10 испитиваних случајева зрења.

Садржаји нонанала у ракијама су се значајно мењали са зрелошћу шљива у 7 од 10 испитиваних случајева зрења.

Напоменимо да у обе године истраживања хептанал није нађен у шљивовицама произведеним од плодова шљива сорте Чачанска родна (оба локалитета) и Стенлеј. Такође, у шљивовицама сорте Стенлеј произведеним од шљива бербе 2009 није идентификован хексанал. Статистички значајне разлике у садржајима хексанала нађене су при преради шљива различите зрелости код сората Чачанска лепотица 2008, Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2008, Стенлеј 2008 и Пожегача 2008. Код хептанала постојање значајних разлика утврђено је само код ракија од Чачанске лепотице, бербе 2008 и 2009.

Табела 89. АНОВА за садржаје алдехида и ацетала у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Ацеталдехид	Хексанал	Хептанал	Нонанал	Фурфурал	Бензалдехид	1,1-етокси, метокси етан	1,1-диетокси етан	1,1-диетокси хексан	1,1-диетокси нонан	Укупни алдехиди	Укупни ацетали
Чачанска лепотица	2008	***	***	**	**	**	***	***	***	***	*	**	***
	2009	***	***	**	НЗ	***	**	НЗ	НЗ	**	*	**	НЗ
Чачанска родна	2008	*	***	-	***	***	***	***	***	**	***	***	***
	2009	НЗ	НЗ	-	*	НЗ	НЗ	***	**	*	**	НЗ	**
Чачанска родна I	2008	***	***	-	***	***	**	***	***	**	НЗ	***	**
	2009	**	НЗ	-	НЗ	***	***	***	***	**	**	***	***
Стенлеј	2008	**	***	-	***	***	***	***	***	**	***	***	***
	2009	*	-	-	***	***	*	***	***	*	**	**	***
Пожегача	2008	***	**	НЗ	**	***	***	**	***	**	***	***	***
	2009	***	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	***	НЗ	*	**	НЗ	НЗ	*

Табела 90. Коefицијенти корелације за садржаје алдехида и ацетала у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Год.	Коefицијенти корелације (r)											
		Ацеталдехид	Хексанал	Хептанал	Нонанал	Фурфурал	Бензалдехид	1,1-етокси, метокси етан	1,1-диетокси етан	1,1-диетокси хексан	1,1-диетокси нонан	Укупни алдехиди	Укупни ацетали
Чачанска лепотица	2008	- 0,2181НЗ	- 0,9115***	- 0,8908***	- 0,2401НЗ	- 0,2017НЗ	0,3321НЗ	- 0,8278***	- 0,4401НЗ	- 0,6313*	- 0,4029НЗ	- 0,0700НЗ	- 0,5264НЗ
	2009	0,1342НЗ	- 0,8898***	- 0,6563*	- 0,6321*	0,8927***	0,7100**	0,0934НЗ	0,0842НЗ	- 0,8696***	- 0,0782НЗ	0,6666*	0,0217НЗ
Чачанска родна	2008	0,5579НЗ	- 0,6359*	-	- 0,4256НЗ	0,5285НЗ	0,6156*	- 0,1036НЗ	- 0,0590НЗ	- 0,3462НЗ	- 0,5149НЗ	0,5247НЗ	- 0,0973НЗ
	2009	0,0849НЗ	- 0,0545НЗ	-	- 0,4781НЗ	0,1619НЗ	- 0,2262НЗ	0,6439*	0,4581НЗ	- 0,7233**	- 0,8850***	- 0,0415НЗ	0,4236НЗ
Чачанска родна I	2008	- 0,0196НЗ	- 0,0994НЗ	-	0,3037НЗ	0,9150***	0,6508*	- 0,6311*	0,5853*	- 0,4960НЗ	0,0605НЗ	0,8841***	0,5507НЗ
	2009	0,3133НЗ	- 0,0231НЗ	-	0,3540НЗ	0,7304**	0,8806***	- 0,9149***	0,9219***	0,2783НЗ	0,6158*	0,8215**	0,8946***
Стенлеј	2008	0,4246НЗ	- 0,2730НЗ	-	0,6253*	0,8803***	0,9073***	0,7461**	0,8642***	0,0466НЗ	0,5699*	0,9029***	0,8493***
	2009	0,5521*	-	-	0,4202НЗ	0,7636***	0,1602НЗ	- 0,3624НЗ	- 0,5074НЗ	- 0,5576*	0,0308НЗ	0,6396*	- 0,4856НЗ
Пожегача	2008	0,9008***	- 0,6158*	- 0,1555НЗ	0,5998*	- 0,0214НЗ	0,7715**	0,4419НЗ	0,5612НЗ	- 0,0847НЗ	0,7565**	0,3596НЗ	0,5659НЗ
	2009	0,3472НЗ	- 0,4376НЗ	- 0,0978НЗ	0,2725НЗ	0,3878НЗ	0,8899***	0,1199НЗ	- 0,6048*	- 0,1499НЗ	0,1998НЗ	0,7625**	- 0,5818*

Табела 91. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	0,59	1,26***	0,67	0,55
	2009	1,63*	4,80**	2,00	3,09
хексанал (mg/L a.a.)	2008	1,27***	1,14**	0,84	0,85
	2009	1,41***	0,83	0,73	0,66
хептанал (mg/L a.a.)	2008	0,71***	0,55	0,47	0,45
	2009	0,81*	0,50	0,45	0,54
нонанал (mg/L a.a.)	2008	3,40	2,15*	2,93	2,84
	2009	2,10	2,14	1,95	1,82
фурфурал (mg/L a.a.)	2008	4,52	3,27*	3,71	4,17
	2009	4,67***	5,64***	6,03**	7,79
бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	7,40	4,77***	7,55	7,88
	2009	5,10*	6,04	7,16	6,26
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	2008	0,40**	0,43***	0,23	0,20
	2009	0,38	0,36	0,33	0,42
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	2008	12,93	19,64***	11,03	10,72
	2009	16,66	20,28	18,34	17,57
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	2008	0,71**	0,60	нд***	0,46
	2009	0,74**	0,56	0,51	0,45
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	2008	2,67	1,88	2,10	2,22
	2009	1,69	2,15	1,79	1,73
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	2008	17,89	13,15*	16,17	16,74
	2009	15,73**	19,95	18,31	20,15
Σ ацетали (mg/L a.a.)	2008	16,71	22,55***	13,36	13,60
	2009	19,47	23,35	20,96	20,16

Уколико се посматра промена садржаја свих испитиваних алдехида и ацетала у шљивовицама произведеним од једне сорте у одређеној години бербе, али од плодова различите зрелости, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих идентификованих алдехида, ацетала, као и њихових збирних садржаја код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска лепотица 2008, Чачанска родна 2008, Стенлеј 2008 и Стенлеј 2009.

Случајеви у којима степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 од ових карбонилних једињења у произведеним шљивовицама били су следећи: Чачанска родна 1 2008 (садржај 1,1-диетокси нонана у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива) и Пожегача 2008 (садржај хептанала у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу).

Код Чачанске родне 1 берба 2009 садржаји хексанала и нонанала у ракијама нису се значајније мењали са зрелошћу шљива које су прерађиване.

Табела 92. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	0,76*	1,43	0,82*	1,86
	2009	1,41	1,77	1,48	1,61
хексанал (mg/L a.a.)	2008	0,91**	1,35***	0,70	0,50
	2009	0,59	0,53	0,52	0,58
хептанал (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд
нонанал (mg/L a.a.)	2008	0,91**	1,80***	0,99**	0,62
	2009	0,99	0,69	0,71	0,77
фурфурал (mg/L a.a.)	2008	3,77***	10,43	4,66***	10,94
	2009	8,26	11,09	10,81	9,10
бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	7,79***	17,78	11,67***	17,90
	2009	10,32	12,65*	11,22	9,82
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	2008	нд	0,62***	0,38***	нд
	2009	0,29***	0,40	0,39	0,38
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	2008	11,14	25,18***	14,94	13,58
	2009	10,37*	16,91	17,07	14,47
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	2008	0,58	0,91**	0,57	0,51
	2009	0,53	0,52	0,45	0,44
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	2008	1,10*	1,70***	1,10*	0,74
	2009	0,94**	0,80	0,73	0,65
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	2008	14,14***	32,78	18,83***	31,83
	2009	21,57	26,73	24,74	21,88
Σ ацетали (mg/L a.a.)	2008	12,82	28,41***	16,99	14,82
	2009	12,12	18,63	18,63	15,94

Прерада плодова различите зрелости сорте није условила појаву статистички значајних разлика у садржајима већег броја карбонилних једињења у ракијама од сората: Чачанска лепотица берба 2009 (нонанал, 1,1-етокси, метокси етан, 1,1-диетокси етан и укупни ацетали), Чачанска родна берба 2009 (ацеталдехид, хексанал, фурфурал, бензалдехид и укупни алдехиди) и Пожегача берба 2009 (хексанал, хептанал, нонанал, фурфурал, 1,1-етокси, метокси етан, 1,1-диетокси нонан и укупни алдехиди).

Табела 93. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	0,63*	1,28***	0,76	0,78
	2009	0,55	0,40	1,03*	0,59
хексанал (mg/L a.a.)	2008	0,81	0,92	нд***	1,00
	2009	0,72	0,55	0,75	0,65
хептанал (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд
нонанал (mg/L a.a.)	2008	1,03***	1,18*	0,69***	1,46
	2009	0,75	0,99	0,75	1,04
фурфурал (mg/L a.a.)	2008	8,45***	11,25**	17,72	18,06
	2009	4,07***	4,95***	9,42***	7,17
бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	9,07	9,16	13,39	11,69
	2009	7,06***	7,16***	11,83	12,24
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	2008	0,29***	0,61***	0,27***	нд
	2009	0,17***	0,15***	нд	нд
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	2008	10,40***	15,42	11,10**	17,15
	2009	9,76***	9,41***	13,13***	17,20
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	2008	0,56**	0,49	0,60**	0,39
	2009	0,90	0,47**	0,82	0,97
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	2008	1,07	1,12	1,39*	1,02
	2009	1,11*	1,06**	1,01**	1,81
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	2008	19,98**	23,79**	32,56	32,99
	2009	13,15***	14,04***	23,78	21,70
Σ ацетали (mg/L a.a.)	2008	12,33**	17,65	13,67**	18,56
	2009	11,94***	11,08***	14,97***	19,98

Данетов тест показује да ли између садржаја одређеног алдехида или ацетала у ракији произведеној од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја истог алдехида у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, Чачанску родну и Пожегачу, односно степена зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).



Табела 94. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	1,16	1,41	1,51	3,29*	1,57
	2009	4,43	2,41**	3,75	5,64	5,72
хексанал (mg/L a.a.)	2008	0,95*	0,56***	0,64***	нд***	0,90
	2009	нд	нд	нд	нд	нд
хептанал (mg/L a.a.)	2008	нд	нд	нд	нд	нд
	2009	нд	нд	нд	нд	нд
нонанал (mg/L a.a.)	2008	1,00***	0,75***	1,12**	0,91***	1,53
	2009	0,60	0,53	1,02*	0,89	0,71
фурфурал (mg/L a.a.)	2008	6,78***	5,46***	6,99***	16,84*	18,46
	2009	5,97***	5,79***	6,02***	10,44	8,98
бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	11,06***	10,90***	14,46**	18,54	17,84
	2009	10,09	9,19	11,31	11,70	9,56
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	2008	0,46***	0,32***	0,28***	0,64***	0,98
	2009	0,35**	0,24	0,27	0,32*	0,25
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	2008	13,56***	13,64***	13,21***	21,50***	30,03
	2009	16,44**	14,81	20,18***	13,14	11,43
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	2008	0,67	0,48	0,33**	0,58	0,64
	2009	0,33	0,36	0,38*	0,26	0,24
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	2008	0,97**	0,97**	0,75***	1,16	1,23
	2009	0,63	0,73	1,21**	0,77	0,63
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	2008	20,95***	19,07***	24,72***	39,58	40,28
	2009	21,09	17,92*	22,09	28,68	24,97
Σ ацетали (mg/L a.a.)	2008	15,66***	15,41***	14,57***	23,89***	32,88
	2009	17,74*	16,13	22,04***	14,48	12,54

Највећи број статистички значајних разлика у садржају појединих и укупних алдехида и ацетала, у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђен је код ракија произведених од шљива степена зрелости 1. То је утврђено у 11 од 24 случаја (код Чачанске лепотице), у 10 од 24 случаја (код Чачанске родне), у 15 од 24 случаја (код Чачанске родне 1), у 13 од 24 случаја (код Стенлеја) и у 11 од 24 случаја (код Пожегаче).

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних алдехида и ацетала у односу на контролу у 11 од 24 случаја (код Чачанске лепотице), у 8 од 24 случаја (код Чачанске родне), у 13 од 24 случаја (код Чачанске родне 1), у 12 од 24 случаја (код Стенлеја) и у 9 од 24 случаја (код Пожегаче).

Табела 95. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	0,66***	1,37**	1,29***	1,79
	2009	0,64	0,69	1,32***	0,73
хексанал (mg/L a.a.)	2008	2,59***	2,23	2,55**	2,01
	2009	3,22	3,13	2,49	2,96
хептанал (mg/L a.a.)	2008	0,39	0,37	0,41	0,36
	2009	0,52	0,66	0,55	0,53
нонанал (mg/L a.a.)	2008	2,21	2,01*	2,73	2,55
	2009	2,87	2,85	2,58	3,25
фурфурал (mg/L a.a.)	2008	6,78	13,00***	11,75***	7,02
	2009	7,97	8,38	7,70	9,22
бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	2,93***	5,98	6,75*	6,11
	2009	4,00***	5,77**	8,87	8,66
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	2008	0,49	0,48	0,64*	0,53
	2009	0,34	0,35	0,41	0,34
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	2008	17,88***	18,46**	27,17***	21,20
	2009	23,05*	18,42	21,39*	16,85
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	2008	1,78	1,64	1,95**	1,64
	2009	1,69	2,25**	1,94	1,69
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	2008	2,25***	2,25***	3,14*	2,83
	2009	1,87	2,35	2,14	2,10
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	2008	15,56**	24,96***	25,48***	19,83
	2009	19,22*	21,47	23,52	25,36
Σ ацетали (mg/L a.a.)	2008	22,39***	22,84**	32,90***	26,20
	2009	26,96*	23,38	25,89	20,97

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних алдехида и ацетала у ракијама у односу на контролу у 2 од 24 случаја (код Чачанске лепотице), у 7 од 24 случајева (код Чачанске родне), у 12 од 24 случаја (код Чачанске родне 1), у 16 од 24 случаја (код Стенлеја) и у 12 од 24 случаја (код Пожегаче).

И на крају, при преради шљива степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних алдехида и ацетала у односу на контролу у 8 од 24 случаја (код Стенлеја).

На основу Данетовог теста се види да, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено беру за ракију, код сората Стенлеј и Чачанска родна 1 долази до највећих разлика у садржају појединих и укупних алдехида и ацетала у ракијама у односу на контролу.

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене садржаја алдехида и ацетала у ракијама, проузроковане зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер промена садржаја ових једињења у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих алдехида и ацетала и момента бербе шљива су приказани у табели 90.

Разматрањем 10 случајева зрења плодова (зрење плодова 5 сората у току 2 године), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја алдехида и ацетала у ракијама у 7 случајева (код бензалдехида), у 6 случајева (код укупних алдехида), у 5 случаја (код фурфурала и 1,1-етокси, метокси етана), у 4 случаја (код хексанала, 1,1-диетокси етана, 1,1-диетокси хексана и 1,1-диетокси нонана), у 3 случаја (код нонанала и укупних ацетала) и само у 2 случаја (код ацеталдехида и хептанала).

Најправилније промене садржаја одређене компоненте у ракијама са зрелошћу шљива су утврђене за садржаје 7 алдехида и ацетала. У свим случајевима у којима је постојала статистички значајна корелациона веза, дошло до опадања садржаја хексанала, хептанала и 1,1-диетокси хексана у ракијама са порастом степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу. Насупрот томе, у случајевима у којима је такође постојала статистички значајна корелациона веза, увек је долазило до повећања садржаја ацеталдехида, фурфурала, бензалдехида и укупних алдехида.

Поред тога, тамо где је постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до опадања, него до пораста, садржаја следећих једињења у ракијама: 1,1-етокси, метокси етана.

Насупрот томе, тамо где је такође постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста,

него до опадања, садржаја следећих састојака ракија: нонанала, 1,1-диетокси етана, 1,1-диетокси нонана и укупних ацетала.

Посматрано по сортама, годинама бербе и алдехидима, односно ацеталима који су испитивани (6 алдехида, 4 ацетала и њихови збирови изражени као укупни алдехиди и укупни ацетали, односно укупно 12 компонената), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 8 компонената (код Стенлеја 2008), 7 компонената (Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 1 2009), 5 компонената (Чачанска родна 1 2008, Пожегача 2008), 4 компоненте (Чачанска лепотица 2008, Стенлеј 2009, Пожегача 2009), 3 компоненте (Чачанска родна 2009) и само 2 компоненте (Чачанска родна 2008).

Слично етилацетату код естара, ацеталдехид је најзаступљенији алдехид у укупним алдехидима који су присутни у ракијама. То, међутим, није утврђено анализом ароматичних компонената шљивовица. Садржаји ацеталдехида у ракијама били су знатно мањи од садржаја одређених ГХ/ФИД методом, што наводи на закључак да метод коришћен за одређивање ароматичних компонената ракије није погодан за квантитативно одређивање ацеталдехида. Пошто је у поглављу о ГХ/ФИД анализи ракија разматрана промена садржаја ацеталдехида у ракијама, овде је нећемо разматрати.

Промене садржаја фурфурала и бензалдехида у ракијама, са зрелошћу шљива које се прерађују, имале су, у већини случајева, исту динамику као и при одређивању ових састојака у ракијама класичним спектрофотометријским методима. С обзиром да су тада разматрани и разлози за промену њиховог садржаја у ракијама са прерадом шљива различите зрелости, овде то нећемо поново разматрати.

Хексанал је идентификован у плодовима шљива, али његов садржај није одређен јер коришћеним методом није било могуће извршити и његово квантитативно одређивање. Садржаји овог састојка у ракијама били су мали, у појединим узорцима нису ни детектовани, а највећи садржај је нађен у ракији сорте Пожегача, берба 2009, степен зрелости 1 (3,22 mg/l а.а.). У случајевима у којима је утврђена статистички значајна разлика у садржају овог састојка у ракијама, у зависности од зрелости шљива, његова динамика је потврђивала

результате других аутора, који су приказани у прегледу литературе, да садржај хексанала опада са зрењем воћа.

Садржаји нонанала су, у већини случајева у којима је нађена статистички значајна повезаност његовог садржаја и момента бербе шљива, расли, што је у складу са резултатима добијеним анализом ароматичних материја плодова шљиве на основу којих се може закључити да садржај овог миришљавог алдехида расте у плодовима зрелијих шљива.

Мада се не могу, на основу извршених анализа, у потпуности довести у везу поједини алдехиди и ацетали, интересантно је приметити да у највећем броју случајева алдехиди и њихови исходни ацетали (ацеталдехид и 1,1-диетокси етан, хексанал и 1,1-диетокси хексан, нонанал и 1,1-диетокси нонан) имају сличну динамику у ракијама при преради шљива различите зрелости.

Интересантно је утврдити и границе у којима су се кретали апсолутни садржаји појединих алдехида и ацетала у произведеним ракијама, нарочито ако се узме у обзир да је у шљивовицама веома ретко одређиван њихов садржај. *Velišek et al. (1982)* су утврдили да у једној чехословачкој шљивовици садржај хексанала износи 0,020 mg/l, хептанала 0,018 mg/l, октанала 0,011 mg/l, нонанала 0,384 mg/l и бензалдехида 0,674. *Нукићевић (2000)* је утврдио да се садржај нонанала у ракијама од шљиве Пожегаче, произведене од плодова са коштицама, кретао од 0,6 до 4,1 mg/l, у зависности од године. *Filajdić и Đuković (1973)* су само квалитативно доказали присуство фурфурала, хексанала, хептанала и деканала у традиционално произведеним шљивовицама сорте Пожегача.

Интервали у оквиру којих су се кретали садржаји појединих алдехида и ацетала били су: за ацеталдехид од 0,40 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2009, степен зрелости 2) до 5,72 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 5); за хексанал од 0,00 mg/l а.а. (Чачанска родна 1 2008, степен зрелости 3 и Стенлеј 2008 степен зрелости 4 и 2009 степен зрелости 1, 2, 3, 4 и 5) до 3,22 mg/l а.а. (Пожегача 2009, степен зрелости 1); за хептанал од 0,0 mg/l а.а. (све бербе Чачанске родне, Чачанске родне 1 и Стенлеја и у 2008. и у 2009. години) до 0,81 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009, степен зрелости 1); за нонанал од 0,53 mg/l а.а. (Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 3,40 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 1); за фурфурал од 3,27 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 2) до

18,46 mg/l a.a. (Стенлеј 2008, степен зрелости 5); за бензалдеhid од 2,93 mg/l a.a. (Пожегача 2008, степен зрелости 1) до 18,54 mg/l a.a. (Стенлеј 2008, степен зрелости 4); за 1,1-етокси, метокси етан од 0,00 mg/l a.a. (већи број узорака ракије Чачанска родна 2008 и Чачанска родна 1 2008 и 2009) до 0,98 mg/l a.a. (Стенлеј 2008, степен зрелости 5); за 1,1-диетокси етан од 9,41 mg/l a.a. (Чачанске родне 1 2009, степен зрелости 2) до 30,03 mg/l a.a. (Стенлеј 2008, степен зрелости 5); за 1,1-диетокси хексан од 0,00 mg/l a.a. (Чачанска лепотица 2008, степен зрелости 3) до 2,25 mg/l a.a. (Пожегача 2009, степен зрелости 2); за 1,1-диетокси нонан од 0,63 mg/l a.a. (Стенлеј 2009, степен зрелости 1 и 5) до 3,14 mg/l a.a. (Пожегача 2008, степен зрелости 3).

Садржаји појединих киселина у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалима: за ацеталдеhid од 0,55 mg/l a.a. (Чачанска лепотица 2008) до 5,72 mg/l a.a. (Стенлеј 2009); за хексанал од 0,00 mg/l a.a. (Стенлеј 2009) до 2,96 mg/l a.a. (Пожегача 2009); за хептанал од 0,0 mg/l a.a. (Чачанска родна, Чачанска родна 1 и Стенлеј и у 2008. и у 2009. години) до 0,54 mg/l a.a. (Чачанска лепотица 2009); за нонанал од 0,62 mg/l a.a. (Чачанска родна 2008) до 3,25 mg/l a.a. (Пожегача 2009); за фурфурал од 4,17 mg/l a.a. (Чачанска лепотица 2008) до 18,46 mg/l a.a. (Стенлеј 2008); за бензалдеhid од 6,11 mg/l a.a. (Пожегача 2008) до 17,90 mg/l a.a. (Чачанска родна 2008); за 1,1-етокси, метокси етан од 0,00 mg/l a.a. (Чачанска родна 2008 и Чачанска родна 1 2008 и 2009) до 0,98 mg/l a.a. (Стенлеј 2008); за 1,1-диетокси етан од 10,72 mg/l a.a. (Чачанска лепотица 2008) до 30,03 mg/l a.a. (Стенлеј 2008); за 1,1-диетокси хексан од 0,24 mg/l a.a. (Стенлеј 2009) до 1,69 mg/l a.a. (Пожегача 2009); за 1,1-диетокси нонан од 0,63 mg/l a.a. (Стенлеј 2009) до 2,83 mg/l a.a. (Пожегача 2008).

### 5. 2. 6. Сензорна анализа шљивовица

Сензорном анализом произведених шљивовица обухваћена су 4 параметра квалитета: боја, бистрина, мирис и укус. Сензорне оцене сортних шљивовица произведених од плодова шљива различитих степена зрелости, приказане су у табелама 98, 99, 100, 101 и 102.

С обзиром да су све шљивовице биле безбојне (нису сазревале у дрвеним судовима) и бистре, за ова два параметра квалитета су добиле максималан број бодова.

Распон просечних сензорних оцена свих добијених шљивовица, без обзира на сорту, локалитет (у случају Чачанске родне), годину и степен зрелости кретао се од 17,01 (Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 18,47 (Чачанска родна 2009, степен зрелости 2). Произведеним шљивовицама (42 ракије) додељено је 19 златних и 23 сребрне медаље.

Просечне оцене шљивовица произведених од шљива степена зрелости 1 кретале су се у интервалу од 17,19 (Стенлеј 2008) до 18,33 (Чачанска родна 1 2009), од шљива степена зрелости 2 у интервалу од 17,01 (Стенлеј 2009) до 18,47 (Чачанска родна 2009), степена зрелости 3 у интервалу од 17,39 (Стенлеј 2009) до 18,08 (Пожегача 2008), степена зрелости 4 у интервалу од 17,21 (Стенлеј 2009) до 18,15 (Чачанска родна 2009) и од шљива степена зрелости 5 сорте Стенлеј 17,48 и 18,06 у зависности од године.

Треба нагласити да је при оцењивању 10 сортних шљивовица (5 сорти у 2 године) произведених од шљива степена зрелости 1 додељено 5 златних и 5 сребрних медаља.

При оцењивању 10 шљивовица произведених од шљива степена зрелости 2 додељено је 8 златних и 2 сребрне медаље.

При оцењивању 10 ракија произведених од шљива степена зрелости 3 додељено је 2 златне и 8 сребрних медаља.

При оцењивању 10 ракија од шљива степена зрелости 4, што је у случају Чачанске лепотице, Чачанске родне и Пожегаче последњи, а у случају сорте Стенлеј предпоследњи стадијум зрелости, додељено је 3 златне и 7 сребрних медаља.

Шљивице сорте Стенлеј произведене од шљива степена зрелости 5 добиле су 1 златну и 1 сребрну медаљу, у зависности од године.

Посматрано по сортама, распони сензорних оцена су се кретали: за Чачанску лепотицу од 17,35 (берба 2009, степен зрелости 1) до 18,24 (берба 2008, степен зрелости 1); за Чачанску родну од 17,30 (берба 2009, степен зрелости 1) до 18,47 (берба 2009, степен зрелости 2); за Чачанску родну 1 од 17,43 (берба 2008, степен зрелости 3) до 18,44 (берба 2009, степен зрелости 2); за Стенлеј од 17,01 (берба 2009, степен зрелости 2) до 18,06 (берба 2009, степен зрелости 5); за Пожегачу од 17,65 (берба 2009, степен зрелости 3) до 18,29 (берба 2009, степен зрелости 1).

Независно од године и степена зрелости, шљивицама сорте Чачанска лепотица додељено је 4 златне и 4 сребрне медаље, шљивицама сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) 4 златне и 4 сребрне медаље, шљивицама сорте Чачанска родна 1 (локалитет Прељина) 4 златне и 4 сребрне медаље, шљивицама сорте Стенлеј 1 златна и 9 сребрних медаља, и шљивицама сорте Пожегача 6 златних и 2 сребрне медаље.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) резултата сензорне анализе ракија, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 96.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у 7 од 10 испитиваних случајева зрења постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у сензорним оценама ракија произведених од шљива различите зрелости. Односно, само код сорте Стенлеј берба 2008 и 2009 и сорте Пожегача берба 2008, није утврђено постојање статистички значајних разлика у сензорним оценама ракија произведених од плодова шљива различите зрелости.

Данетовим тестом је утврђено да ли између просечних сензорних оцена ракија произведених од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и сензорних оцена контролних шљивица произведених од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, Чачанску родну и Пожегачу, односно степена зрелости 5 за Стенлеј), постоји



статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

При преради шљива степена зрелости 1, у 3 од 10 испитиваних случајева је утврђена статистички значајна разлика у сензорној оцени ових ракија у односу на оцену ракија од најзрелијих шљива. При преради шљива степена зрелости 2 статистички значајна разлика је утврђена у 2 од 10 случајева. Исто је утврђено и при преради шљива степена зрелости 3. И на крају, при преради шљива степена зрелости 4 (само код Стенлеја) није утврђена појава статистички значајних разлика у сензорној оцени ових ракија у односу на оцену ракија од најзрелијих шљива.

На основу Данетовог теста се види да се, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено беру за ракију, највеће разлике у сензорним оценама ракијама у односу на контролу јављају код сорте Чачанска родна.

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене сензорних оцена анализираних ракија, проузроковане зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер ових промена утврђен је корелационом анализом међузависности сензорних оцена ракија и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1). Коефицијенти корелације између сензорних оцена и момента бербе шљива су приказани у табели 97. На основу њихове вредности, само је у 4 случаја утврђено да постоји статистички значајно смањење сензорних оцена са повећањем зрелости плодова који се прерађују у ракију (Чачанска родна 2008, Чачанска родна 1 2008 и 2009 и Пожегача 2008). У случајевима зрења осталих сората и берби није утврђена статистички значајна корелациона веза између сензорних карактеристика ракије и зрелости плодова.

Табела 96. АНОВА за параметре квалитета шљивовица при сензорној анализи у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	АНОВА				Просечна оцена
		Боја	Бистрина	Мирис	Укус	
Чачанска	2008	-	-	НЗ	НЗ	*
лепотица	2009	-	-	НЗ	***	*
Чачанска	2008	-	-	НЗ	НЗ	***
родна	2009	-	-	***	**	***
Чачанска	2008	-	-	НЗ	НЗ	**
родна 1	2009	-	-	**	*	**
Стенлеј	2008	-	-	НЗ	НЗ	НЗ
	2009	-	-	НЗ	НЗ	НЗ
Пожегача	2008	-	-	НЗ	НЗ	НЗ
	2009	-	-	*	НЗ	*

Табела 97. Коefицијенти корелације за параметре квалитета шљивовица при сензорној анализи са степеном зрелости

Сорта	Година	Коefицијент корелације (r)				Просечна оцена
		Боја	Бистрина	Мирис	Укус	
Чачанска	2008	-	-	- 0,1713НЗ	- 0,1124НЗ	- 0,4179НЗ
лепотица	2009	-	-	0,1825НЗ	- 0,0122НЗ	0,1137НЗ
Чачанска	2008	-	-	- 0,1346НЗ	- 0,4962НЗ	- 0,5490*
родна	2009	-	-	0,2927НЗ	0,4003НЗ	0,3770НЗ
Чачанска	2008	-	-	- 0,2761НЗ	- 0,3705НЗ	- 0,5096*
родна 1	2009	-	-	- 0,7419***	- 0,6526**	- 0,7472***
Стенлеј	2008	-	-	0,0832НЗ	0,3363НЗ	0,2217НЗ
	2009	-	-	0,1818НЗ	0,1248НЗ	0,1950НЗ
Пожегача	2008	-	-	- 0,0966НЗ	- 0,3474НЗ	- 0,6517**
	2009	-	-	- 0,4292НЗ	- 0,1930НЗ	- 0,3737НЗ

Табела 98. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
боја (0-2)	2008	2,00	2,00	2,00	2,00
	2009	2,00	2,00	2,00	2,00
бистрина (0-1)	2008	1,00	1,00	1,00	1,00
	2009	1,00	1,00	1,00	1,00
мирис (0-7)	2008	6,46	6,38	6,36	6,35
	2009	6,11	6,39	6,33	6,28
укус (0-10)	2008	8,78	8,63	8,58	8,73
	2009	8,24	8,76**	8,36	8,36
просечна оцена (0-20)	2008	18,24	18,01	17,94	18,08
	2009	17,35	18,15	17,69	17,64
медаља	2008	ЗМ	ЗМ	СМ	ЗМ
	2009	СМ	ЗМ	СМ	СМ

Табела 99. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
боја (0-2)	2008	2,00	2,00	2,00	2,00
	2009	2,00	2,00	2,00	2,00
бистрина (0-1)	2008	1,00	1,00	1,00	1,00
	2009	1,00	1,00	1,00	1,00
мирис (0-7)	2008	6,35	6,25	6,08	6,30
	2009	6,10**	6,63*	6,25	6,41
укус (0-10)	2008	8,68	8,76	8,36	8,46
	2009	8,20**	8,84	8,35*	8,74
просечна оцена (0-20)	2008	18,03	18,01	17,44*	17,76
	2009	17,30***	18,47	17,60*	18,15
медаља	2008	ЗМ	ЗМ	СМ	СМ
	2009	СМ	ЗМ	СМ	ЗМ

Добијени резултати наводе на закључак да не постоји правилност по којој степен зрелости шљива утиче на сензорне карактеристике шљивовице. При том, треба узети у обзир и чињеницу да су све произведене шљивовице добијене под строго контролисаним условима у којима су и примарна прерада шљива и алкохолно врење и дестилација преврелог кљука били под контролом. У свим случајевима дестилација преврелог кљука обављена је одмах по окончаном алкохолном врењу.

Табела 100. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Прељина) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
боја (0-2)	2008	2,00	2,00	2,00	2,00
	2009	2,00	2,00	2,00	2,00
бистрина (0-1)	2008	1,00	1,00	1,00	1,00
	2009	1,00	1,00	1,00	1,00
мирис (0-7)	2008	6,31	6,33	6,08	6,19
	2009	6,60**	6,63**	6,49	6,38
укус (0-10)	2008	8,65	8,74	8,35	8,50
	2009	8,73*	8,81*	8,53	8,40
просечна оцена (0-20)	2008	17,96	18,07	17,43	17,69
	2009	18,33**	18,44**	18,01	17,78
медаља	2008	СМ	ЗМ	СМ	СМ
	2009	ЗМ	ЗМ	ЗМ	СМ

Табела 101. Сензорна анализа шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
боја (0-2)	2008	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	2009	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
бистрина (0-1)	2008	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2009	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
мирис (0-7)	2008	6,01	6,03	6,48	6,09	6,09
	2009	6,34	5,96	6,00	6,05	6,53
укус (0-10)	2008	8,18	8,33	8,40	8,40	8,39
	2009	8,43	8,05	8,14	8,16	8,51
просечна оцена (0-20)	2008	17,19	17,35	17,88	17,49	17,48
	2009	17,76	17,01*	17,39	17,21	18,06
медаља	2008	СМ	СМ	СМ	СМ	СМ
	2009	СМ	СМ	СМ	СМ	ЗМ

Велика је непознаница какви би се резултати добили у неконтролисаним условима, који и дан данас карактеришу производњу шљивовице у Србији, у оквиру којих се не спроводи ни одговарајућа примарна прерада, нити се преврели кљук дестилише одмах по ферментацији. На страну чињеница да се прерадом шљива недовољне зрелости добијају мањи приноси ракије.

Табела 102. Сензорна анализа шљивовица сорте Пожегача произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
боја (0-2)	2008	2,00	2,00	2,00	2,00
	2009	2,00	2,00	2,00	2,00
бистрина (0-1)	2008	1,00	1,00	1,00	1,00
	2009	1,00	1,00	1,00	1,00
мирис (0-7)	2008	6,41	6,38	6,43	6,33
	2009	6,53	6,45	6,23	6,40
укус (0-10)	2008	8,86	8,79	8,65	8,66
	2009	8,76	8,59	8,45	8,68
просечна оцена (0-20)	2008	18,28*	18,16	18,08	17,99
	2009	18,29	18,04	17,65	18,08
медаља	2008	ЗМ	ЗМ	ЗМ	СМ
	2009	ЗМ	ЗМ	СМ	ЗМ

У литератури је мало података о сензорним карактеристикама шљивовица. У већини радова у којима су произведене шљивовице сензорно оцењене, ракије су произведене од шљива које су бране у пуној зрелости, односно у технолошкој зрелости која је уобичајена за шљиве које се прерађују у ракију. У раду *Никићевића (2000)* шљивовице сорте Пожегача, произведене од технолошки зрелих шљива са коштицама, оцењене су оценама од 18,01 до 18,10. Према *Поповићу (2007)*, шљивовице добијене дестилацијом преврелог кљука одмах по окончаном врењу, од шљива различитих сората са коштицама, оцењене су оценама од 16,73 до 17,88. Такође, прерадом технолошки зрелих шљива (са коштицама) различитих сората, са више локалитета, добијене су шљивовице чије су се сензорне оцене кретале у опсегу од 16,70 до 17,81 (*Поповић и сар., 2012*). *Роповић et al. (2013)* су утврдили да у зависности од локалитета са којег потичу плодови шљиве сорте Чачанска родна, сензорна оцена шљивовица (произведених на исти начин од шљива са коштицама) може да варира од 16,78 до 17,81.

### **5. 3. Утицај степена зрелости шљива на карактеристике шљивовица произведених од испасираних шљива без коштица**

Пасирањем плодова шљива, при чему се истовремено одвајају и коштице, добијени су кљукови кашасте, течљиве конзистенције, која је била готово иста без обзира на степен зрелости плодова који су прерађивани. На овај начин су анулиране разлике у физичким карактеристикама које су постојале у кљуковима од измуљаних шљива произведених од плодова различите зрелости. Тиме су, у физичком смислу, створени идентични услови за развој микрофлоре, било да је алкохолно врење обављено спонтано (изазивач је епифитна микрофлора), било да је у нестерилни, испасирани кљук додат селекционисани квасац (*Saccharomyces cerevisiae* Aroma White). Ова варијанта огледа спроведена је само у 2008. години од истих шљива које су прерађене са коштицама (поглавље 5. 2.).

#### **5. 3. 1. Динамика алкохолног врења**

У табели 103 приказани су само почетни и завршни садржаји растворљиве суве материје у кљуку у врењу, као и трајање алкохолног врења у данима.

С обзиром да је алкохолно врење испасираних кљукова обављено у истој просторији, на истој температури, као и врење кљукова од измуљаних шљива са коштицама, може се уочити да је у већини случајева пасирање шљива условило бржи завршетак алкохолног врења у поређењу са прерадом измуљаних шљива (табела 48). У тим случајевима, скраћење времена ферментације при спонтаном врењу испасираног кљука, у поређењу са спонтаним врењем кљука од измуљаних шљива истог степена зрелости, кретало се од 1-3 дана при преради Чачанске лепотице, 2 дана при преради Чачанске родне и 1-4 дана при преради Стенлеја. При додатку селекционисаног квасца (*Saccharomyces cerevisiae* Aroma White) алкохолна ферментација је трајала краће 1-4 дана код Чачанске лепотице, 1-3 дана код Чачанске родне и 2-5 дана код Стенлеја у односу на спонтану ферментацију измуљаних шљива истог степена зрелости.

При додатку чисте културе квасца у испасирани кљуку, алкохолно врење испасираног кљука најчешће траје један дан краће него спонтано алкохолно врење испасираног кљука.

Табела 103. Садржај растворљиве суве материје (%) у кљуку на почетку и на крају алкохолног врења и трајање алкохолног врења (дани)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости	Почетна растворљива сува материја (%)	Завршна растворљива сува материја (%)	Трајање алкохолног врења (дани)
Чачанска лепотица	Епифитна микрофлора	I	11,5	6,5	7
		II	11,0	6,1	7
		III	13,2	6,6	5
		IV	15,1	7,0	5
	<i>S. cerevisiae</i> Aroma White	I	11,5	6,4	6
		II	11,0	6,3	8
		III	13,2	6,8	4
		IV	15,1	7,0	5
Чачанска родна	Епифитна микрофлора	I	12,1	7,1	6
		II	13,0	8,1	6
		III	15,1	8,8	6
		IV	17,0	9,0	8
	<i>S. cerevisiae</i> Aroma White	I	12,1	7,0	6
		II	13,0	8,3	5
		III	15,1	8,7	5
		IV	17,0	8,8	8
Стенлеј	Епифитна микрофлора	I	13,1	7,2	6
		II	15,1	8,1	6
		III	16,5	9,6	7
		IV	18,4	9,2	7
		V	21,1	11,0	8
	<i>S. cerevisiae</i> Aroma White	I	13,1	7,2	5
		II	15,1	8,1	5
		III	16,5	9,1	5
		IV	18,4	9,0	6
		V	21,1	11,1	8

Поређењем кљукова од измуљаних (спонтано врење) и испасираних шљива (спонтано врење или селекционисани квасац) исте сорте, произведених од плодова истог степена зрелости (табеле 48 и 103), нису уочене веће разлике, нити правилности у појави разлика у садржајима завршне растворљиве суве материје.

Поповић (2007) је утврдио да је ферментација испасираних кљукова од технолошки зрелих плодова сорте Чачанска родна трајала по 8 дана, без обзира на сој квасца. Ферментација испасираних кљукова од технолошки зрелих плодова шљива сорте Стенлеј трајала је 6 дана ако су као изазивач врења коришћене чисте

културе квасца, односно 8 дана ако је изазивач алкохолног врења испасираног кљука била епифитна микрофлора.

### 5. 3. 2. Приноси шљивовица

Количина сирове меке ракије добијена дестилацијом 20 kg преврелог кљука помножена је са 5 како би стварни приноси били изражени у литрима сирове меке ракије шљивовице (са садржајем етанола 28% v/v) на 100 kg кљука (табела 104).

Табела 104. Стварни приноси (литри/100kg) меких ракија шљивовица (28% v/v) у зависности од момента бербе

Сорта	Изазивачи врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епифитна МФ	13,59	14,96	18,15	19,36	-
	Сој А. White	14,25	14,84	17,96	19,43	-
Чачанска родна	Епифитна МФ	13,88	18,70	19,31	21,43	-
	Сој А. White	14,27	18,08	19,86	21,58	-
Стенлеј	Епифитна МФ	15,64	19,79	23,32	25,23	28,15
	Сој А. White	15,60	20,04	23,34	24,79	27,86

Стварни приноси ракије су расли са степеном зрелости шљива које су прерађиване. То потврђују и изузетно високе вредности коефицијената корелације (између 0,94 и 0,99) који описују међузависност стварних приноса и момента бербе шљива (табела Ј1, Прилог Ј).

На основу индекса динамике стварних приноса (табела Ј1, Прилог Ј) види се да је при преради шљива убраних у степену зрелости 1 добијено само од 55,56% (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 73,34% (Чачанска лепотица, *Saccharomyces cerevisiae* сој Aroma White) приноса који се добијају прерадом најзрелијих шљива. Прерадом шљива убраних у степену зрелости 2 добијено је од 70,30% (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 87,26% (Чачанска родна, епифитна микрофлора), а прерадом шљива у трећем степену зрелости од 82,84% (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 93,75% (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) приноса који се добијају прерадом најзрелијих шљива. Дестилацијом кљука од испасираних плодова сорте Стенлеј убраних у четвртом степену зрелости добија



се 89,63, односно 88,98%, у зависности од изазивача врења, приноса који се добијају прерадом шљива из последње бербе. Дакле, прерадом шљива које нису достигле степен зрелости у којем се уобичајено беру за производњу ракије, могу да се добију приноси који су мањи и до 44,44%, што чини производњу неекономичном.

*Поповић (2007)* је утврдио да се прерадом технолошки зрелих, испасираних шљива без коштица, уз обавезну дестилацију преврелог кљука одмах по окончаном врењу, могу добити приноси ракија, који су исти без обзира на изазиваче врења, и који износе 25,00 l/100 kg кљука (код Чачанске родне) и 21,75 l/100 kg кљука (код Стенлеја).

Из табеле 105 се уочава да односи стварних и потенцијалних приноса варирају од 74,13 до 108,37%. *Поповић (2007)* је нашао да се овај однос може кретати од 87,73 до 111,32% при преради испасираних шљива без коштица, уколико се дестилација преврелог кљука обави одмах по врењу. С обзиром да је испасирани кљук веома погодна средина за активност ферментативних квасаца, а нарочито за успостављање доминације елипсоидних квасаца, постаје јасније због чега се стварни принос приближава, у великој мери, потенцијалном приносу. То што га не достиже, изузев у случају прераде испасираних плодова Чачанске родне степена зрелости 4, може да се објасни чињеницом да у нестерилном кљуку, и поред доминантних квасаца, највероватније испољавају метаболичку активност и поједине врсте бактерија које користе шећер и доводе до смањења приноса етанола. Разлике у саставу епифитне микрофлоре могу да буду узроковане како сортом шљиве (*Рашић, 1954*), тако и степеном зрелости плодова. Ово условљава и разлике у коефицијенту искоришћења шећера који се кретао од 0,44, најчешће око 0,50, па је, чак, и прелазило теоријску вредност (0,59), односно достигао 0,63 и 0,64 при преради најзрелијих плодова Чачанске родне, у зависности од изазивача врења. *Поповић (2007)* је утврдио да је коефицијент искоришћења шећера при преради испасираних плодова технолошки зрелих шљива у ракију, 0,59 код Чачанске родне, 0,52 код Стенлеја и од 0,64 до 0,66 код Пожегаче.

Табела 105. Односи стварних приноса и потенцијалних приноса и стварни коефицијенти искоришћења шећера

Сорта	Изазивачи врења	Степен зрелости	Однос стварни принос / потенцијални принос (%)	Коефицијенти искоришћења шећера
Чачанска лепотица	Епифитна микрофлора	I	74,13	0,44
		II	86,58	0,51
		III	80,50	0,47
		IV	76,89	0,45
	<i>S. cerevisiae</i> Аroma White	I	77,73	0,46
		II	85,89	0,51
		III	79,66	0,47
		IV	77,16	0,45
Чачанска родна	Епифитна микрофлора	I	80,33	0,47
		II	89,19	0,53
		III	85,65	0,51
		IV	107,62	0,63
	<i>S. cerevisiae</i> Аroma White	I	82,59	0,49
		II	86,23	0,51
		III	88,08	0,52
		IV	108,37	0,64
Стенлеј	Епифитна микрофлора	I	85,31	0,50
		II	87,77	0,52
		III	83,84	0,49
		IV	85,83	0,51
		V	87,89	0,52
	<i>S. cerevisiae</i> Аroma White	I	85,10	0,50
		II	88,88	0,52
		III	83,91	0,50
		IV	84,34	0,50
		V	86,98	0,51

### 5. 3. 3. Хемијска анализа шљивовица

Хемијски састав шљивовица добијених прерадом испасираних шљива различитих степена зрелости без коштица, приказан је у табелама 106, 107 и 108. Утврђено је да све шљивовице, без обзира на степен зрелости плодова од којих су произведене, одговарају захтевима законске регулативе наше земље и ЕУ.

#### 5. 3. 3. 1. Етанол

За потребе хемијске и сензорне анализе свих произведених шљивовица, коришћена је само средња фракција дестилата добијена при редестилацији сирове меке ракије шљивовице. Садржај етанола у средњој фракцији сведен је, пре анализа, дестилованом водом са 60% v/v на око 45% v/v, односно кретао се у анализираним шљивовицама између 44,75 и 45,15% v/v.

#### 5. 3. 3. 2. Метанол

Садржај метанола у добијеним шљивовицама кретао се од 4,67 (Стенлеј, степен зрелости 3, селекционисани квасац) до 9,87 g/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 1, епифитна микрофлора), што је знатно ниже од законски дозвољеног максималног садржаја (12 g/l а.а.). Мада су, као последица дестилације свих преврелих кљукова одмах по завршеном алкохолном врењу, садржаји метанола у ракијама били релативно ниски, они су ипак били, у највећем броју случајева, уз постојање неколико изузетака, виши него при преради измуљаних шљива истог степена зрелости (табеле 51, 52 и 54). Слично је утврдио и Поповић (2007).

Табела 106. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од испасираних плодова без коштица у зависности од степена зрелости шљива

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Етанол (% v/v)	Епифитна МФ Coj A. White	44,80 44,95	44,80 44,75	45,00 44,80	45,10 44,80
Метанол (g/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	7,31 5,15	5,44 7,10	6,15 5,94	6,23 5,54
Бензалдехид (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	5,90 5,20	6,30 7,50	10,40 10,00	8,20 7,80
HCN (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	1,69 1,44	1,93 1,69	2,16 0,97	1,44 0,72
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	2323,07 3738,46	2573,07 3175,00	2565,38 3007,69	2888,46 2544,23
Укупне киселине (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	150,00 165,52	184,82 163,57	160,00 243,75	191,57 241,07
Естри (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	1528,21 477,69	652,14 530,95	723,56 722,86	640,00 553,93
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	44,65 31,26	35,72 35,72	37,95 44,65	49,12 40,19
Фурфурал (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	8,04 7,97	6,88 11,52	15,04 11,87	10,90 8,51
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	4053,97 4420,90	3452,63 3916,76	3501,93 4030,82	3780,05 3387,93
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	3903,97 4255,38	3267,81 3753,19	3341,93 3787,07	3588,48 3146,86
Укупни екстракт (mg/L a.a.)	Епифитна МФ Coj A. White	0,042 0,012	0,040 0,014	0,038 0,066	0,018 0,012

У предходним поглављима (табеле 47 и E1) је показано да се потенцијални садржај метанола у ракијама смањује уколико се прерађују зрелије шљиве, што је потврђено и високим негативним вредностима коефицијената корелације који су износили -0,96 (Чачанска лепотица 2008), -0,93 (Чачанска родна 2008) и -0,80 (Стенлеј 2008). Овакав тренд смањења стварних садржаја метанола у произведеним шљивовицама (табеле 106, 107 и 108), у зависности од степена зрелости шљива које се прерађују, утврђен је, у статистички значајном обиму, само у 2 случаја (табела K11, Прилог K): при зрењу Чачанске родне, прерада уз селекционисани квасац (коефицијент корелације -0,74) и Стенлеја, прерада уз спонтано врење (коефицијент корелације -0,63).

Табела 107. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од испасираних плодова без коштица у зависности од степена зрелости шљива

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Етанол (% v/v)	Епифитна МФ	45,05	45,15	44,80	45,00
	Coj A. White	44,85	45,10	45,00	45,00
Метанол (g/L a.a.)	Епифитна МФ	7,60	8,13	8,05	7,02
	Coj A. White	8,13	6,89	7,71	6,28
Бензалдехид (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	16,10	10,90	10,60	10,20
	Coj A. White	12,80	7,90	16,10	11,20
HCN (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	0,72	1,44	1,45	1,20
	Coj A. White	1,93	2,40	1,92	1,44
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	5090,38	3551,92	3188,46	2303,85
	Coj A. White	5369,23	3742,30	3880,77	2328,84
Укупне киселине (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	178,47	172,76	225,00	146,67
	Coj A. White	163,21	175,61	168,00	213,33
Естри (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	824,33	467,77	345,71	610,13
	Coj A. White	749,52	398,05	555,38	610,13
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	49,12	40,19	44,65	58,05
	Coj A. White	31,26	44,65	53,58	49,12
Фурфурал (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	15,35	18,48	17,36	13,22
	Coj A. White	16,28	16,20	34,37	23,66
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	6157,65	4251,12	3821,18	3131,92
	Coj A. White	6329,50	4376,81	4692,10	3225,08
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	5979,18	4078,36	3596,18	2985,25
	Coj A. White	6166,29	4201,20	4524,10	3011,75
Укупни екстракт (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	0,020	0,018	0,022	0,028
	Coj A. White	0,044	0,020	0,034	0,026

У овим случајевима, садржаји метанола у ракијама, у зависности од зрелости шљива (табела К1, Прилог К), су износили: за степен зрелости 1 129,46% (Чачанска родна) и 125,10% (Стенлеј), за степен зрелости 2 109,71% (Чачанска родна) и 111,03% (Стенлеј) и за степен зрелости 3 122,77% (Чачанска родна) и 80,99% (Стенлеј), и за степен зрелости 4 (само код Стенлеја) 95,06% од садржаја метанола у шљивовицама произведеним од плодова шљива из последње бербе.

Код сорте Чачанска лепотица, без обзира на изазиваче врења, није утврђена правилност промене садржаја метанола у ракијама са зрењем шљива које су прерађиване. Исто је утврђено и при преради плодова различите зрелости сорте Чачанска родна уз коришћење спонтаног врења и Стенлеја уз примену селекционисаног квасца.

Табела 108. Хемијски састав шљивовица сорте Стенлеј произведених од испасираних плодова без коштица у зависности од степена зрелости шљива

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Етанол (% v/v)	Епифитна МФ	45,10	45,00	45,05	44,95	44,80
	Coj A. White	45,00	44,85	44,95	44,75	44,95
Метанол (g/L a.a.)	Епифитна МФ	9,87	8,76	6,39	7,50	7,89
	Coj A. White	7,15	6,39	4,67	6,52	6,94
Бензалдехид (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	17,00	14,40	13,20	18,40	21,70
	Coj A. White	12,00	10,20	11,40	14,70	15,50
HCN (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	1,92	1,44	1,92	2,40	2,90
	Coj A. White	1,44	0,96	1,92	1,45	1,44
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	3005,77	2246,15	2011,54	1805,77	1940,38
	Coj A. White	3398,07	2573,07	2169,23	1969,23	1992,31
Укупне киселине (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	210,20	176,00	213,10	232,26	251,79
	Coj A. White	253,33	192,64	274,97	217,21	202,89
Естри (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	960,00	672,71	1047,01	947,54	986,07
	Coj A. White	719,64	545,46	763,51	880,98	959,29
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	31,26	31,26	44,65	62,51	40,19
	Coj A. White	53,58	66,98	66,98	60,28	53,58
Фурфурал (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	26,60	31,51	18,44	37,97	47,60
	Coj A. White	14,23	13,11	16,28	30,12	33,33
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	4233,83	3157,63	3334,74	3086,05	3266,03
	Coj A. White	4438,85	3391,26	3290,97	3157,82	3241,40
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	4023,63	2981,63	3121,64	2853,79	3014,24
	Coj A. White	4185,52	3198,62	3016,00	2940,61	3038,51
Укупни екстракт (mg/L a.a.)	Епифитна МФ	0,022	0,030	0,032	0,042	0,040
	Coj A. White	0,010	0,032	0,038	0,062	0,024

Немогућност да се утврди правилност промене садржаја метанола у ракијама са степеном зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу, последица је утицаја већег броја фактора на настанак метанола (односа шећер/пектин у плодовима, удела појединих фракција пектина у плодовима, динамике пектинских материја и пектолитичких ензима при зрењу, услова за активност пектинметилестеразе, састава микрофлоре кљука), а који се мењају током зрења плодова. Овим само потврђујемо постојање супротности и у резултатима других аутора (*Adam, 1995; Krapfenbauer et al., 2007*) који су испитивали утицај зрелости воћа на садржај метанола у ракијама.

### 5. 3. 3. 3. Бензалдехид

При анализи ароматичних материја плодова без коштица, бензалдехид није детектован у већини плодова сората Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј, бербе 2008 (табеле 39, 40 и 42). Међутим, све ракије произведене од испасираних шљива без коштица ових сората, независно од изазивача врења, садржале су бензалдехид. Садржаји бензалдехида у ракијама добијеним од испасираних шљива без коштица (5,20-21,70 mg/l а.а.) били су нижи него у ракијама произведеним од истих шљива са коштицама (10,10-30,50 mg/l а.а.), што се слаже са резултатима *Поповића (2007)*.

Изузев у случају Чачанске родне (изазивач врења је био селекционисани квасац), код које није утврђена значајнија корелациона веза између садржаја бензалдехида у ракијама и степена зрелости шљива за њихову производњу, у свим осталим случајевима установљено је постојање значајне корелационе везе (табела K11, Прилог К), при чему су вредности коефицијената корелације биле позитивне, без обзира на изазивача врења, код Чачанске лепотице (0,75 и 0,76) и код Стенлеја (0,63 и 0,81), а негативне код Чачанске родне чији је изазивач врења епифитна микрофлора (-0,84). Дакле, изузев код Чачанске родне, образац понашања бензалдехида био је сличан при преради плодова без коштица различитог степена зрелости, као и у случају прераде плодова различитог степена зрелости са коштицама (табела 311, Прилог 3).

Могуће је да сорта Чачанска родна има потпуно другачије понашање од Чачанске лепотице и Стенлеја. *Поповић (2007)* је утврдио да ова сорта, на појединим локалитетима, за разлику од сората Стенлеј и Пожегача, има изузетно висок садржај бензалдехида у мезокарпу плода, који може чак да превазиђе и садржај бензалдехида у језгри коштице. За разлику од Чачанске лепотице и Стенлеја, код којих су плодови веома уједначени на стаблу у оквиру исте бербе, код Чачанске родне, нарочито код слабо орезаних стабала, постоји велико варирање у карактеристикама плода, што може да се одрази и на велика варирања у саставу кљука који се дестилише, а што даље условљава појаву неправилности у промени садржаја бензалдехида у ракијама произведеним од плодова различите зрелости.

#### **5. 3. 3. 4. Цијановодонична киселина (HCN)**

Садржаји HCN у добијеним ракијама били значајно нижи од законски дозвољених садржаја у Србији и ЕУ (50, односно 70 mg/l а.а.) и кретали су се између 0,72 (Чачанска лепотица, степен зрелости 4, селекционисани квасац и Чачанска родна, степен зрелости 1, спонтано врење) и 2,90 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, спонтано врење).

Због велике реактивности HCN, односно њеног лаког везивања за бакарне делове уређаја за дестилацију, није утврђена нека посебна правилност промене њеног садржаја у ракијама са зрелошћу шљива. У 2 случаја је утврђена значајна позитивна корелациона међузависност садржаја HCN и зрелости шљива (Чачанска родна и Стенлеј код којих је као изазивач врења коришћена спонтана микрофлора), у 2 случаја значајна негативна корелациона веза (Чачанска лепотица и Чачанска родна код којих је као изазивач врења коришћен селекционисани квасац), док у 2 случаја није утврђена правилност промене садржаја овог токсичног састојка у ракијама са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина (Чачанска лепотица-спонтано врење и Стенлеј-селекционисани квасац).

#### **5. 3. 3. 5. Виши алкохоли**

Слично као и при преради шљива са коштицама, међу свим састојцима шљивовице који су одређивани класичним методима физичко-хемијских анализа (табеле 106, 107 и 108), највећу правилност промене садржаја у шљивовицама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу, показивали су виши алкохоли. Изузев код Чачанске лепотице-спонтано врење, код које је садржај виших алкохола у ракијама произведеним од шљива различите зрелости био веома сличан и утицао на појаву позитивне корелационе везе, у свим осталим случајевима између садржаја укупних виших алкохола, одређених колориметријским методом, и степена зрелости шљива утврђена је значајна негативна корелациона веза. Односно, са зрењем шљива, које су коришћене као сировина, смањивао се садржај виших алкохола у ракијама. Ово је потврђено



високим негативним вредностима коефицијената корелације (табела K11, Прилог K), које су кретале између -0,85 (Стенлеј-спонтано вреће) и -0,97 (који се јављао у два случаја зрења: код Чачанске лепотице-селекционисани квасац и код Чачанске родне-спонтано вреће).

За случајеве у којима је утврђена позитивна корелациона међузависност, види се из табеле K4 (Прилог K) да садржаји виших алкохола у шљивовицама произведеним од плодова убраних у степену зрелости 1 износе између 146,94% (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) и 230,55% (Стенлеј, селекционисани квасац) од садржаја у ракијама произведеним од плодова убраних на крају кампање. Од плодова убраних у степену зрелости 2 произведене су шљивовице које су садржале од 115,79% (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 160,69% (Чачанска родна, селекционисани квасац) виших алкохола нађених у шљивовицама од најзрелијих плодова, а од плодова убраних у степену зрелости 3 од 103,67% (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 166,64% (Чачанска родна, селекционисани квасац) виших алкохола нађених у шљивовицама од најзрелијих плодова. Плодови Стенлеја, убрани у стадијуму зрелости 4, у зависности од изазивача врења, садржали су 93,06% и 98,84% виших алкохола од садржаја који су имале шљивовице од плодова из последњег стадијума зрелости.

Према *Поповићу (2007)*, садржај виших алкохола у шљивовицама, произведеним од технолошки зрелих испасираних шљива без коштица на исти начин на који је то урађено и у овој дисертацији, кретао, у зависности од изазивача врења, између 1301 и 1503 mg/l a.a. (Чачанска родна), између 1588 и 1909 mg/l a.a. (Стенлеј), и између 1397 и 1558 mg/l a.a. (Пожегача).

Због великог значаја за формирање сензорних карактеристика шљивовице, више алкохоле ћемо детаљније размотрити у оквиру гаснохроматографске анализе и анализе ароматичних материја произведених ракија. Напоменимо само да је разлика у степену зрелости шљива доводила до појаве веома великих разлика у садржајима виших алкохола у добијеним сортним шљивовицама, па се, на пример, садржај виших алкохола у ракијама сорте Чачанска родна произведене уз коришћење селекционисаног квасца смањило са чак 5369,23 mg/l a.a. (степен зрелости 1) на 2328,84 mg/l a.a. (степен зрелости 4). Такође, напоменимо и да су ракије произведене од испасираних шљива садржале веће количине виших

алкохола него ракије произведене од плодова истих сората и степена зрелости, али од измуљаних шљива са коштицама.

### 5. 3. 3. 6. Укупне киселине

Садржај укупних киселина у произведеним шљивовицама био је релативно низак (табеле 106, 107 и 108), што је последица дестилације преврелог кљука одмах по завршеном алкохолном врењу. Такође, с обзиром на сличне физичке карактеристике испасираног кљука, садржај укупних киселина у ракији био је прилично уједначен у оквиру исте сорте уз коришћење истог изазивача врења, односно кретао се од 150,00 до 191,57 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, спонтано врење), од 163,57 до 243,75 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац), од 146,67 до 225,00 mg/l а.а. (Чачанска родна, спонтано врење), од 163,21 до 213,33 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац), од 176,00 до 251,79 mg/l а.а. (Стенлеј, спонтано врење) и од 192,64 до 274,97 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац).

У случајевима у којима је утврђена значајна корелациона веза између зрелости шљива и садржаја киселина у добијеним шљивовицама (табела К11, Прилог К), та веза је била позитивна (Чачанска лепотица-оба изазивача врења, Чачанска родна-селекционисани квасац и Стенлеј-епифитна микрофлора), што потврђују и вредности коефицијената корелације за ове случајеве: 0,62, 0,90, 0,81 и 0,78. Односно са прерадом зрелијих шљива добијене су ракије са већим садржајем укупних киселина. У 2 случаја није утврђена правилност промене садржаја киселина у шљивовицама са зрелошћу шљива.

Пораст садржаја киселина у шљивовицама са зрелошћу шљива може да се објасни чињеницом да је за метаболичку активност бактерија млечне киселине присутних у епифитној микрофлори плодова шљива много повољнија средина кљук од шљива у познијим стадијумима зрелости, када рН вредност плодова постаје значајно већа од рН 3,0, која се сматра граничном вредношћу за активност ових бактерија. Такође, нешто дуже врење кљука од најзрелијих шљива, у току којег површина кљука није заштићена од контакта са ваздушним кисеоником,

условљава дуже време за развој бактерија сирћетне киселине које су често присутне у оваквим кљуковим, развијају се на њиховој површини и доводе до укисељавања. За потврду ових констатација било би неопходно спровести микробиолошке анализе што превазилази оквире ове дисертације.

### 5. 3. 3. 7. Естри

Слично садржају укупних киселина, и садржај естара у произведеним шљивовицама био је релативно низак (табеле 106, 107 и 108), што је последица дестилације преврелог кљука одмах по завршеном алкохолном врењу. Такође, с обзиром на сличне физичке карактеристике испасираног кљука, садржај естара у ракији био је, изузев у случају Чачанске лепотице-спонтано врење, прилично уједначен у оквиру исте сорте уз коришћење истог изазивача врења, односно кретао се од 477,69 до 722,86 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац), од 345,71 до 824,33 mg/l а.а. (Чачанска родна, спонтано врење), од 398,05 до 749,52 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац), од 672,71 до 1047,01 mg/l а.а. (Стенлеј, спонтано врење) и од 545,46 до 959,29 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац). *Поповић (2007)* је утврдио да се садржај естара у ракијама произведеним на исти начин од технолошки зрелих плодова различитих сората шљиве кретао од 497,26 (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 1902,70 mg/l а.а. (Стенлеј, спонтано врење).

У 1 случају (зрење Чачанске лепотице, спонтано врење) долазило је до значајног смањења садржаја естара у шљивовицама произведеним од зрелијих шљива. Коefицијент корелације (табела К11, Прилог К) износио је -0,82. У 2 случаја (Чачанска лепотица-селекционисани квасац и Стенлеј-селекционисани квасац) је утврђено да ракије произведене од зрелијих шљива имају значајно већи садржај естара, на шта указују и вредности коefицијената корелације 0,60 и 0,81 којима је описана међузависност садржаја ових компонената у ракији и момента бербе шљива које су коришћене за њихову производњу. У чак 3 случаја (Чачанска родна - и спонтано врење и селекционисани квасац, Стенлеј-спонтано врење) није

утврђена значајнија промена садржаја естара у ракијама у зависности од степена зрелости шљива које се прерађују.

На основу индекса динамике садржаја естара (табела К6, Прилог К) види се да у ракијама произведеним од плодова степена зрелости 1, без обзира на изазиваче врења, садржај естара износи од 86,24 до 238,78% садржаја у ракијама произведеним од најзрелијих шљива. При преради плодова степена зрелости 2 овај распон се креће од 56,86 до 101,90%, при преради плодова степена зрелости 3 од 56,66 до 130,50%, а при преради плодова сорте Стенлеј степена зрелости 4 од 91,84 до 96,09% садржаја естара у шљивовицама произведеним од плодова из последње бербе.

С обзиром да је прерада плодова шљива свих степена зрелости спроведена на исти начин, на појаву разлика у садржају естара у ракијама највећи утицај су, слично као код киселина, највероватније имале разлике у микрофлори, условљене сортом и степеном зрелости. Чињеница да чак и при коришћењу чисте културе селекционисаног квасца (*Saccharomyces cerevisiae* сој Aroma White) није у свим случајевима дошло до сличне промене садржаја естара у ракијама са зрелошћу шљива које су прерађиване, само потврђује чињеницу да при додатку чистих култура квасаца у нестерилни кљук, у њему и даље постоје и испољавају метаболичку активност, а врло често се понашају и компетитивно у односу на супстрат, већ присутни представници епифитне микрофлоре.

### 5. 3. 3. 8. Укупни алдехиди

Садржај укупних алдехида у шљивовицама произведеним од испасираних шљива (табеле 106, 107 и 108), без обзира на сорту и изазиваче врења, кретао се у веома уским границама од 31,26 до 66,98 mg/l а.а. Поповић (2007) је утврдио да се садржај укупних алдехида у ракијама произведеним на исти начин од технолошки зрелих плодова различитих сората шљиве кретао од 49,08 до 80,31 mg/l а.а. Очигледно је да сличне физичке карактеристике кљукова произведених од испасираних плодова исте сорте различитог степена зрелости условљавају веома сличан садржај укупних алдехида у добијеним ракијама.

Без обзира на то што је варирање садржаја алдехида у сортним ракијама са зрелошћу шљива, уз коришћење истог изазивача врења, било мало, у 4 случаја је утврђена значајна позитивна корелациона веза њиховог садржаја у ракији и момента бербе шљива, док у 2 случаја није утврђена статистички значајна правилност промене ових компонената ракије при преради шљива различите зрелости (табела К11, Прилог К).

### 5.3.3.9. Фурфурал

Садржај фурфурала у произведеним шљивовицама (табеле 106, 107 и 108) кретао се у границама од 6,88 (Чачанска лепотица степен зрелости 2, спонтано врење) до 47,60 mg/l а.а. (Стенлеј степен зрелости 5, спонтано врење). *Поповић (2007)* и *Popović et al. (2013)* су утврдили да се садржај фурфурала у ракијама произведеним на исти начин од технолошки зрелих плодова различитих сората шљиве кретао од 21,30 до 69,32 mg/l а.а.

У највећем броју случајева највећи садржаји фурфурала су нађени у шљивовицама које су произведене од шљива убраних у каснијим степенима зрелости. У 4 случаја је утврђена и значајна позитивна корелациона веза између момента бербе шљива и садржаја фурфурала у шљивовицама (табела К11, Прилог К): Чачанска лепотица, спонтано врење (коэффициент корелације  $r = 0,65$ ), Чачанска родна, селекционисани квасац ( $r = 0,61$ ), Стенлеј, спонтано врење и селекционисани ( $r = 0,69$ ;  $r = 0,91$ ).

Разлоге за овакве резултате можда треба тражити у чињеници да кљук од зрелијих шљива садржи више етанола, па његова дестилација, при истом интензитету загревања, траје дуже него дестилација кљука од шљива убраних у ранијим стадијумима зрелости, што, највероватније, доводи до повећаног стварања фурфурала. У току зрења плодова долази до ослобађања различитих пентоза из макромолекула полисахарида плодова шљива што, такође, може да утиче на повећано стварање фурфурала.

### 5. 3. 3. 10. Укупне испарљиве компоненте

Садржај укупних испарљивих компонената у добијеним ракијама, било да оне обухватају и киселине (према Правилнику ЕУ) или не обухватају киселине (према нашем Правилнику), био је већи од законског минимума који износи 2000 mg/l а.а. Садржаји укупних испарљивих компонената (укључујући и киселине) у шљивовицама кретали су се унутар интервала од 3086,05 (Стенлеј степен зрелости 2, спонтано врење) до 6329,50 mg/l а.а. (Чачанска родна степен зрелости 1, селекционисани квасац), а садржаји укупних испарљивих компонената без киселина унутар интервала од 2853,79 mg/l а.а. (Стенлеј степен зрелости 2, спонтано врење) до 6166,29 mg/l а.а. (Чачанска родна степен зрелости 1, селекционисани квасац).

С обзиром да су и у ракијама од испасираних шљива количински најзаступљенији виши алкохоли, који у већини случајева показују опадајући тренд са зрењем шљива, логично је и да садржај укупних испарљивих компонената (са и без киселина) у ракијама буде у негативној корелационој вези са моментом бербе шљива, израженим бројем дана од бербе плодова у првом степену зрелости. То је заиста и утврђено (табела К11, Прилог К), при чему је значајна негативна корелациона веза између зрелости шљива и укупних испарљивих компонената у ракијама постојала у 5 од 6 испитиваних случајева утицаја зрења шљива на карактеристике ракија од испасираних шљива (вредност коефицијената корелације кретала се за укупне испарљиве компоненте између -0,68 и -0,95, односно за укупне испарљиве компоненте без киселина између -0,72 и -0,95).

### 5. 3. 3. 11. Укупни екстракт

У анализираним безбојним шљивовицама, произведеним од испасираног кљука шљива, садржаји укупног екстракта били су ниски и кретали су се од 0,010 до 0,066 g/l.

*Поповић (2007)* је утврдио да се садржај укупног екстракта у шљивовицама произведеним од преврелих кљукова шљива који су дестилисани одмах по завршеном алкохолном врењу кретао од 0,013 до 0,030 g/l (при преради испасираних шљива), односно од 0,010 до 0,037 g/l (прерада измуљаних шљива са коштицама).

### 5. 3. 4. Гаснохроматографска анализа шљивовица

Гаснохроматографском анализом произведених шљивовица, обухваћене су, квантитативно, најзаступљеније компоненте ракија: метанол, 6 виших алкохола (при чему је изоамилалкохол дат као збир 2-метил-1-бутанола и 3-метил-1-бутанола), етилацетат и ацеталдехид (табеле 109, 110 и 111).

Табела 109. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од испасираних шљива у зависности од изазивача алкохолног врења

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Метанол (g/L a.a.)	Епиф. МФ	7,10	4,93	5,86	6,51
	A. White	4,79	7,71	5,17	5,31
1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	948,24	939,11	1292,20	877,98
	A. White	1147,49	1051,86	1089,98	774,07
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	614,15	639,29	847,05	616,19
	A. White	1213,68	963,57	836,61	617,47
1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд
	A. White	13,58	нд	нд	нд
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1567,13	1674,36	1624,04	1711,94
	A. White	2117,86	2173,49	1496,51	1565,21
1-хексанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	156,14	190,61	318,13	193,14
	A. White	96,06	189,86	197,30	130,65
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3285,67	3443,38	4081,42	3399,25
	A. White	4588,67	4378,78	3620,39	3087,41
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3129,52	3252,77	3763,29	3206,11
	A. White	4492,60	4188,92	3423,10	2956,76
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2337,43	2504,26	2789,22	2521,27
	A. White	3441,18	3326,91	2530,41	2313,33
Етилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1171,47	259,38	193,72	209,45
	A. White	155,49	203,59	147,12	170,92
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	64,22	53,27	64,54	90,05
	A. White	109,30	67,82	68,14	95,21
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4521,36	3756,03	4339,68	3698,75
	A. White	4853,46	4650,19	3835,66	3353,54



Табела 110. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од испасираних шљива у зависности од изазивача алкохолног врења

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
Метанол (g/L a.a.)	Епиф. МФ	7,46	9,28	8,55	7,52
	A. White	7,85	7,62	8,59	5,58
1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1823,96	1936,87	1448,88	1993,59
	A. White	1991,40	2458,99	1691,55	1532,92
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1780,41	1129,17	962,18	634,81
	A. White	1941,67	1232,44	1285,46	499,81
1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд
	A. White	нд	нд	нд	нд
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2686,27	2038,32	1906,78	1584,11
	A. White	2770,69	2051,07	2195,09	1197,82
1-хексанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	364,30	122,81	126,05	217,25
	A. White	420,61	116,01	222,12	176,41
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	6654,94	5227,17	4443,89	4429,75
	A. White	7124,36	5858,50	5394,22	3406,96
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	6290,64	5104,35	4317,84	4212,51
	A. White	6703,75	5742,49	5172,10	3230,55
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4830,98	3290,30	2995,01	2436,17
	A. White	5132,96	3399,52	3702,67	1874,04
Етилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	220,31	229,14	133,75	195,57
	A. White	102,28	122,15	117,97	109,49
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд
	A. White	58,03	58,74	нд	нд
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	6875,25	5456,30	4577,64	4625,33
	A. White	7284,67	6039,40	5512,18	3516,46

#### 5. 3. 4. 1. Метанол

Садржај метанола у узорцима шљивовица приказан је у табелама 109, 110 и 111.

Динамика садржаја метанола, одређених методом гасне хроматографије, била је слична као и динамика садржаја овог састојка ракије одређена колориметријским методом, односно утврђено је постојање разлика у погледу промене садржаја метанола у ракији у зависности од зрелости шљива. У 2 случаја је утврђена значајна негативна корелациона међузависност зрелости плодова и садржаја метанола у ракији (код Чачанске родне, уз селекционисани квасац као изазивач врења и Стенлеја, уз епифитну микрофлору као изазивач врења). У чак 4

случаја није утврђена правилност промене садржаја метанола у ракијама у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу, односно вредности коефицијената корелације (било позитивне, било негативне) су у овим случајевима биле мање од 0,50 (табела Л18, Прилог Л).

Табела 111. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Стенлеј произведених од испасираних шљива у зависности од изазивача алкохолног врења

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Метанол (g/L a.a.)	Епиф. МФ	9,94	8,91	5,91	7,67	7,68
	A. White	7,21	7,00	4,82	7,70	7,42
1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	861,09	784,17	964,20	887,70	758,23
	A. White	960,52	910,91	1232,56	960,15	1008,53
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	979,73	632,05	507,91	473,41	415,37
	A. White	1079,61	661,82	565,49	531,42	476,78
1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	17,02	17,42
	A. White	нд	нд	нд	18,17	19,12
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1837,34	1490,89	1390,24	1243,21	1273,13
	A. White	2032,37	1544,98	1433,39	1329,02	1282,41
1-хексанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	498,24	276,31	519,16	451,26	374,81
	A. White	394,64	231,32	392,58	375,21	386,75
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4176,41	3183,42	3381,51	3072,60	2838,96
	A. White	4467,13	3349,03	3624,02	3213,98	3173,58
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3678,17	2907,11	2862,35	2621,34	2464,15
	A. White	4072,49	3117,71	3231,44	2838,76	2786,83
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3315,31	2399,25	2417,31	2184,90	2080,73
	A. White	3506,62	2438,12	2391,46	2253,82	2165,05
Етилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	146,29	130,08	131,75	129,43	192,37
	A. White	81,41	74,35	147,01	138,46	186,47
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	74,51	63,24	нд	63,44	82,58
	A. White	77,70	69,54	102,84	91,76	109,42
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4397,21	3376,75	3513,26	3265,46	3113,91
	A. White	4626,25	3492,92	3873,87	3444,19	3469,47

#### 5. 3. 4. 2. Виши алкохоли

Поједини виши алкохоли имају специфичну арому па, стога, у зависности од њиховог садржаја и међусобних односа, различито утичу на сензорне карактеристике шљивовице.

У шљивовицама добијеним од испасираног кљука, без обзира на изазиваче врења, утврђен је, најчешће, знатно већи садржај виших алкохола, него у ракијама од измуљаних шљива са коштицама, што је утврдио и *Поповић (2007)*. Прерадом испасираног кљука шљива добијене су 3 ракије од сорте Чачанска лепотица, 7 ракија од сорте Чачанска родна и 2 ракије од сорте Стенлеј које имају више од 4000 mg/l а.а. укупних виших алкохола, што је граница преко које, према *Никићевићу и Пауновићу (2013)*, долази до испољавања њихових негативних особина, односно до маскирања финоће пића. Ове ракије садржале су између 4091,42 и 7124,36 mg/l а.а. укупних виших алкохола.

*Scholten и Kacprowski (1995)* сматрају да шљивовице са нечистим, нетипичним мирисом садрже преко 3620 mg/l а.а. 1-пропанола, односно преко 5620 mg/l а.а. изоамилалкохола. Садржаји 1-пропанола и изоамилалокохола (збир 2- и 3-метил-1-бутанола) у свим узорцима шљивовица (табеле 109, 110 и 111) били су знатно нижи од садржаја које *Scholten и Kacprowski (1995)* сматрају граничним за испољавање негативног утицаја ових виших алкохола на арому ракије, односно садржаји 1-пропанола су се кретали у интервалу између 758,23 (Стенлеј степен зрелости 5, спонтано врење) и 2458,99 mg/l а.а. (Чачанска родна степен зрелости 2, селекционисани квасац), а садржаји изоамилалкохола (2/3-метил-1-бутанола) у интервалу од 1197,82 (Чачанска родна степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 2770,69 mg/l а.а. (Чачанска родна степен зрелости 1, селекционисани квасац).

У највећем броју случајева постоји опадајући тренд садржаја укупних виших алкохола у ракијама са зрелашћу шљива. У 5 од 6 анализираних случајева зрења утврђена је значајна негативна корелациона међузависност садржаја укупних виших алкохола и степена зрелости шљива, при чему су се вредности коефицијената корелације кретале између -0,81 и -0,97 (табела Л18, Прилог Л). На основу индекса динамике садржаја укупних виших алкохола у ракијама (табела Л7, Прилог Л) види се да су у овим случајевима ракије од шљива убраних у степену зрелости 1 садржале од 140,76 до 209,11% од садржаја које су имале ракије произведене од најзрелијих плодова шљива. За степен зрелости 2, овај опсег се кретао између 105,53 и 171,96%, а за степен зрелости 3 између 100,32 и 158,33% од садржаја у ракијама од плодова из последње бербе. Шљивовице сорте

Стенлеј, произведене од плодова убраних у стадијуму зрелости 4 садржале су, у зависности од изазивача врења, 108,23 и 101,27% од садржаја виших алкохола у шљивовицама произведеним од шљива у стадијуму зрелости 5.

Због изостанка бојене реакције између 1-пропанола и *p*-диметиламинобензалдехида, колориметријским методом не може се одредити садржај укупних виших алкохола у ракијама укључујући и пропанол. Стога је било интересантно утврдити да ли и збир виших алкохола, одређених гасном хроматографијом, умањен за садржај 1-пропанола прати исту динамику која је утврђена применом званичног, колориметријског метода. Без обзира на коришћени метод анализе, утврђена је потпуно иста динамика укупних виших алкохола (без 1-пропанола) у ракијама у зависности од зрелости шљива које се користе за њихову производњу. И колориметријским и гаснохроматографским методом утврђено је по 5 случајева у којима постоји значајна негативна корелациона веза између садржаја укупних виших алкохола и степена зрелости шљива. Чак су и вредности коефицијената корелације биле сличне (од -0,85 до -0,97 код колориметријског метода и од -0,83 до -0,96 код гаснохроматографског метода).

Највећа количина виших алкохола се ствара метаболичком активношћу квасаца у току алкохолног врења (*Јовић, 1991; Никићевић и Пауновић, 2013*). Изузетак је, према *Јовићу (1991)*, 1-хексанол који нема директне или потенцијалне предходнике у одређеним аминокиселинама. Квасци га не стварају, односно он је пореклом из сировине – шљиве. Испитивањем динамике садржаја укупних виших алкохола (изузимајући хексанол) у шљивовицама у зависности од зрелости шљива (табела Л18, Прилог Л) види се да се у већини случајева садржај укупних виших алкохола (без хексанола) у шљивовицама смањује са зрењем шљива које се користе као сировина за њихову производњу, при чему је смањивање њиховог садржаја у тим случајевима било статистички значајно (коефицијенти корелације су се кретали између -0,87 и -0,98). Слично су, при испитивању степена зрелости грожђа на садржај укупних виших алкохола у вину, утврдили *Cabrera et al. (1988)* које цитира *Јовић (1991)*.

Пасирањем шљива су добијени кљукови сличних карактеристика. Температура врења и начин дестилације, који такође могу да утичу на садржај

виших алкохола у ракији, били су исти у свим варијантама огледа. Степен зрелости шљива може да утиче на концентрације азота и шећера у врионој средини и на састав микрофлоре, што су фактори, по *Никићевићу и Пауновићу (2013)*, од значаја за садржај виших алкохола у шљивовици. Утицај ових фактора вероватно је довео до појаве великих варирања у правцима промене појединих виших алкохола у ракијама у зависности од степена зрелости шљива.

Садржај 1-пропанола у ракијама значајно је опадао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу у 2 случаја (при зрењу Чачанске лепотице уз селекционисани квасац и Чачанска родне уз селекционисани квасац). У остала 4 случаја нису утврђене правилности промене садржаја 1-пропанола у ракијама са зрењем шљива.

Код 2-метил-1-пропанола, изузев код Чачанске лепотице код које је изазивач врења била епифитна микрофлора, у осталих 5 случајева утврђено је значајно опадање садржаја овог вишег алкохола у ракијама при преради зрелијих шљива, што потврђују и високе вредности коефицијената корелације које су се кретале од -0,87 (Стенлеј, селекционисани квасац) до -0,98 (Чачанска лепотица, селекционисани квасац). За ових 5 случајева, на основу индекса динамике (табела Л3, Прилог Л) утврђено је да, у односу на садржај 2-метил-1-пропанола у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива, шљивовице произведене од шљива степена зрелости 1 садрже од 196,56 до 388,48%, од шљива степена зрелости 2 од 138,81 до 246,58%, од шљива степена зрелости 3 од 118,61 до 257,19%, и од плодова степена зрелости 4 сорте Стенлеј, у зависности од изазивача врења, 113,97 и 111,46% овог вишег алкохола.

1-бутанол није детектован у свим узорцима. То је разлог због којег није било могуће пратити промену садржаја 1-бутанола у ракијама са зрелошћу шљива.

Слично изобутанолу, код 2/3-метил-1-бутанола, изузев код Чачанске лепотице код које је изазивач врења била епифитна микрофлора, у осталих 5 случајева утврђено је значајно опадање садржаја овог вишег алкохола у ракијама при преради зрелијих шљива, што потврђују и високе вредности коефицијената корелације које су се кретале од -0,87 (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до -0,96 (Чачанска родна, спонтано врење).

У погледу промене садржаја 1-хексанола у ракијама са зрелошћу шљива које се прерађују, није утврђено постојање неке изражене закономерности. У 1 случају (Чачанска лепотица, спонтано врење) утврђено је да садржај хексанола у ракијама расте при преради касније убраних шљива. Насупрот томе, у 1 случају (Чачанска родна, селекционисани квасац) дошло је до значајног опадања садржаја 1-хексанола у ракијама при преради зрелијих шљива. У остала 4 случаја није утврђена правилност промене садржаја 1-хексанола у ракији у зависности од степена зрелости шљива, па су и апсолутне вредности коефицијената корелације биле мање од 0,50. Овакве, контрадикторне, резултате добили су у производњи вина од грожђа различите зрелости *Prilinger u Madner (1969)* и *Rankine u Pocock (1969)*.

У шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (плодови степена зрелости 4, односно 5 код Стенлеја), без обзира на сорту и изазиваче врења, садржај 1-пропанола се кретао од 758,23 (Стенлеј, спонтано врење) до 1993,59 mg/l а.а. (Чачанска родна, спонтано врење), садржај 2-метил-1-пропанола од 415,37 (Стенлеј, спонтано врење) до 634,81 mg/l а.а. (Чачанска родна, спонтано врење), садржај 1-бутанола од 0,00 (Чачанска лепотица и Чачанска родна) до 19,12 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац), садржај 2/3-метил-1-бутанола од 1197,82 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 1711,94 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, спонтано врење) и садржај 1-хексанола од 130,65 (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 386,75 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац). *Поповић (2007)* је утврдио да су шљивовице произведене од испасираних шљива без коштица, на исти начин као и у оквиру ове дисертације и анализирание, такође, директним инјектирањем узорка у гасни хроматограф, без предходне припреме, садржале више алкоhole у следећим интервалима: 696-2422 mg/l а.а. 1-пропанола, 296-424 mg/l а.а. 2-метил-1-пропанола, 14-26 mg/l а.а. 1-бутанола, 954-1383 mg/l а.а. 2/3-метил-1-бутанола и 33,87-60,18 mg/l а.а. 1-хексанола.

Табела 112. Удели појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима (%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости	Удео у укупним вишим алкохолима (%)				
			1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1- Б	1-Х
Чачанска лепотица	Епифитна МФ	I	28,86	18,69	0,00	47,70	4,75
		II	27,27	18,57	0,00	48,63	5,54
		III	31,66	20,75	0,00	39,79	7,80
		IV	25,83	18,13	0,00	50,36	5,68
	А. White	I	25,01	26,45	0,30	46,15	2,09
		II	24,02	22,01	0,00	49,64	4,34
		III	30,11	23,11	0,00	41,34	5,44
		IV	25,07	20,00	0,00	50,70	4,23
Чачанска родна	Епифитна МФ	I	27,41	26,75	0,00	40,37	5,47
		II	37,05	21,60	0,00	39,00	2,35
		III	32,60	21,65	0,00	42,91	2,84
		IV	45,00	14,33	0,00	35,76	4,91
	А. White	I	27,95	27,25	0,00	38,89	5,90
		II	41,97	21,04	0,00	35,01	1,98
		III	31,36	23,83	0,00	40,69	4,12
		IV	44,99	14,67	0,00	35,16	5,18
Стенлеј	Епифитна МФ	I	20,62	23,46	0,00	43,99	11,93
		II	24,63	19,85	0,00	46,83	8,69
		III	28,51	15,02	0,00	41,11	15,36
		IV	28,89	15,41	0,55	40,46	14,69
		V	26,71	14,63	0,61	44,84	13,21
	А. White	I	21,50	24,17	0,00	45,50	8,83
		II	27,20	19,76	0,00	46,13	6,91
		III	34,01	15,61	0,00	39,55	10,83
		IV	29,87	16,53	0,57	41,35	11,68
		V	31,78	15,02	0,60	40,41	12,19

(ИА=2/3-метил-1-бутанол; ИБ=2-метил-1-пропанол; 1-П=1-пропанол; 1-Б=1-бутанол)

С обзиром на различит карактер мириса појединих виших алкохола интересантно је утврдити удео сваког вишег алкохола у укупним вишим алкохолима (табела 112). Заступљеност појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима, зависи не само од степена зрелости већ и од сорте.

Независно од степена зрелости и изазивача врења, удео 1-пропанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 24,02-31,66% (Чачанска лепотица), 27,41-45,00% (Чачанска родна), и 20,62-34,01% (Стенлеј). Поповић (2007) је утврдио да се удео 1-пропанола у укупним вишим алкохолима код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих испасираних шљива без коштица кретао од 28,51 (Стенлеј) до 61,69% (Чачанска родна).

Удео 2-метил-1-пропанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 18,13-26,45% (Чачанска лепотица), 14,33-27,25%

(Чачанска родна), и 14,63-24,17% (Стенлеј). *Поповић (2007)* је утврдио да се удео 2-метил-1-пропанола у укупним вишим алкохолима код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих испасираних шљива без коштица кретао од 9,07 (Чачанска родна) до 15,57% (Стенлеј).

Удео 2/3-метил-1-бутанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 39,79-50,70% (Чачанска лепотица), 35,01-42,91% (Чачанска родна) и 39,55-46,83% (Стенлеј).

Удео 1-хексанола у укупним вишим алкохолима кретао се у следећим интервалима: 2,09-7,80% (Чачанска лепотица), 1,98-5,90% (Чачанска родна) и 6,91-15,36% (Стенлеј). *Поповић (2007)* је утврдио да се удео 1-хексанола у укупним вишим алкохолима код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих испасираних шљива без коштица кретао од 0,97 (Чачанска родна) до 2,10% (Стенлеј).

Као што је већ раније наглашено, односи појединих виших алкохола могу да послуже за карактеризацију појединих алкохолних пића (*Јовић, 1991; Поповић, 2007*).

Односи појединих виших алкохола у добијеним ракијама дати су у табели 113.



Табела 113. Односи појединих виших алкохола

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости	Односи појединих виших алкохола				
			ИА/ИБ	ИБ/1-П	ИА/1-П	ИБ/ИА	1-Б/ИА
Чачанска лепотица	Епифитна МФ	I	2,55	0,65	1,65	0,39	0,00
		II	2,62	0,68	1,78	0,38	0,00
		III	1,92	0,66	1,26	0,52	0,00
		IV	2,78	0,70	1,95	0,36	0,00
	A. White	I	1,74	1,06	1,85	0,57	0,006
		II	2,26	0,92	2,07	0,44	0,00
		III	1,79	0,77	1,37	0,56	0,00
		IV	2,53	0,80	2,02	0,39	0,00
Чачанска родна	Епифитна МФ	I	1,51	0,98	1,47	0,66	0,00
		II	1,81	0,58	1,05	0,55	0,00
		III	1,98	0,66	1,32	0,50	0,00
		IV	2,50	0,32	0,79	0,40	0,00
	A. White	I	1,43	0,98	1,39	0,70	0,00
		II	1,66	0,50	0,83	0,60	0,00
		III	1,71	0,76	1,30	0,59	0,00
		IV	2,40	0,33	0,78	0,42	0,00
Стенлеј	Епифитна МФ	I	1,88	1,14	2,13	0,53	0,00
		II	2,36	0,81	1,90	0,42	0,00
		III	2,74	0,53	1,44	0,37	0,00
		IV	2,63	0,53	1,40	0,38	0,014
		V	3,07	0,55	1,68	0,33	0,014
	A. White	I	1,88	1,12	2,12	0,53	0,00
		II	2,33	0,73	1,70	0,43	0,00
		III	2,53	0,46	1,16	0,39	0,00
		IV	2,50	0,55	1,38	0,40	0,014
		V	2,69	0,47	1,27	0,37	0,015

(ИА=2/3-метил-1-бутанол; ИБ=2-метил-1-пропанол; 1-П=1-пропанол; 1-Б=1-бутанол)

С обзиром да је у највећем броју случајева утврђена веома правилна промена садржаја 2-метил-1-пропанола и 2/3-метил-1-бутанола у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, и вредност њихових односа (ИА/ИБ и ИБ/ИА) се у највећем броју случајева правилно мењала са зрењем шљива које су коришћене као сировина за ракију. Вредност односа ИА/ИБ расте, а вредност ИБ/ИА опада са зрењем шљива, при чему је у већини случајева утврђена статистички значајна међузависност ових појава (Табела Л19, Прилог Л), односно апсолутне вредности коефицијената корелације су биле веће од 0,50. Односи у којима као један од виших алкохола фигурира 1-пропанол (ИБ/1-П и ИА/1-П), у већини случајева су се мењали, такође, на правилан начин са зрењем, односно у највећем броју случајева су опадали са зрењем шљива које су коришћене као сировина за производњу шљивовице.

Независно од степена зрелости, однос ИА/ИБ кретао се у следећим интервалима: 1,74-2,78 (Чачанска лепотица), 1,43-2,50 (Чачанска родна), и 1,88-3,07 (Стенлеј). *Поповић (2007)* је утврдио да се однос ИА/ИБ код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих испасираних шљива кретао од 2,63 (Чачанска родна) до 4,00 (Пожегача).

Однос ИБ/ИА кретао се, независно степена зрелости, у интервалима: 0,36-0,57 (Чачанска лепотица), 0,40-0,70 (Чачанска родна) и 0,33-0,53 (Стенлеј). Према *Поповићу (2007)*, овај однос се код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива са коштицама кретао од 0,25 (Пожегача) до 0,38 (Чачанска родна).

Независно од степена зрелости, однос ИБ/1-П кретао се у следећим интервалима: 0,65-1,06 (Чачанска лепотица), 0,32-0,98 (Чачанска родна), и 0,46-1,14 (Стенлеј). *Поповић (2007)* је утврдио да се однос ИБ/1-П код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива кретао од 0,15 (Чачанска родна и Стенлеј, уз селекционисане квасце као изазиваче врења) до 0,54 (Стенлеј, спонтано врење).

Однос ИА/1-П кретао се, независно од степена зрелости, у интервалима: 1,26-2,07 (Чачанска лепотица), 0,78-1,47 (Чачанска родна), и 1,16-2,13 (Стенлеј). Према *Поповићу (2007)*, овај однос се код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих шљива кретао од 0,44 (Чачанска родна) до 1,83 (Стенлеј).

#### **5. 3. 4. 3. Етилацетат**

Концентрације етилацетата у свим ракијама произведеним од испасираних шљива, без обзира на изазиваче врења, биле су знатно ниже од 2180 mg/l а.а., што је садржај изнад којег овај естар, како то наводе *Scholten и Kasprowski (1995)*, утиче на појаву непријатног, растварачког мириса ракија. При преради плодова Чачанске лепотице и Чачанске родне у свим стадијумима зрелости, као и при преради сорте Стенлеј степена зрелости 1, 2 и 5, садржај етилацетата је био мањи у ракијама произведеним од испасираног кљука чији је изазивач врења био

селекционисани квасац него у ракијама од испасираног кљука чији је изазивач врења била епифитна микрофлора. Исто је, при преради технолошки зрелих испасираних шљива различитих сората, уз примену различитих изазивача врења, утврдио Поповић (2007). Очигледно је да додати селекционисани квасац веома брзо постаје доминантан у кљуку у врењу. Са друге стране, иако аутохтони елипсоидни квасци брзо успоставе своју доминацију при спонтаном врењу испасираног кљука, у кљуку су, неминовно, активни и други представници микрофлоре (апикулатни квасци, бактерије сирћетне киселине и сл.) који стварају веће количине етилацетата.

Садржај етилацетата, независно од степена зрелости, кретао се у интервалима (табеле 109, 110 и 111): 129,43-1171,47 mg/l а.а. (ракије добијене спонтаним врењем испасираног кљука) и 74,35-186,47 mg/l а.а. (ракије произведене од кљука чији је изазивач врења био селекционисани квасац).

Поповић (2007) је утврдио да је удео етилацетата у укупним естрима (одређеним хемијским методима), у шљивовицама произведеним на исти начин као и у овој дисертацији, од испасираних технолошки зрелих шљива без коштица, у зависности од сорте шљиве, био између 17,29 и 42,83% (уколико је изазивач селекционисани квасац), односно између 28,25 и 54,24% (уколико је изазивач епифитна микрофлора). Исти аутор је утврдио да се при спонтаном врењу измуљаних шљива са коштицама добијају ракије са учешћем и до око 85% етилацетата у укупним естрима.

На основу анализе произведених шљивовица, независно од степена зрелости прерађених шљива, утврђено је да се удео етилацетата у укупним естрима (одређеним хемијски) кретао (табела 114) у границама: 12,58-76,66% (спонтано врење), односно 11,31-38,34% (селекционисани квасац).

Табела 114. Удео (%) етилацетата (ГХ ФИД) у укупним естрима (хемијски)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости	Удео етилацетата (%)
Чачанска лепотица	Епифитна МФ	I	76,66
		II	39,77
		III	26,77
		IV	32,73
	A. White	I	32,55
		II	38,34
		III	20,35
		IV	30,86
Чачанска родна	Епифитна МФ	I	26,73
		II	48,99
		III	38,69
		IV	32,05
	A. White	I	13,65
		II	30,69
		III	21,24
		IV	17,95
Стенлеј	Епифитна МФ	I	15,24
		II	19,34
		III	12,58
		IV	13,66
		V	19,51
	A. White	I	11,31
		II	13,63
		III	19,25
		IV	15,72
		V	19,44

За разлику од шљивовица произведених од измуљаних шљива са коштицама, у ракијама добијеним прерадом испасираних шљива етилацетат није најзаступљенији естар у укупним естрима. Међутим, у већини случајева у којима је утврђена значајна корелациона веза између садржаја етилацетата у ракијама и степена зрелости плодова, смер промене садржаја овог естра био је исти као и смер промене садржаја укупних естара одређених званичним хемијским методом. У 2 случаја утврђена је значајна негативна корелациона веза између садржаја етилацетата у ракији и степена зрелости шљива (Чачанска лепотица, спонтано врење и Чачанска родна, спонтано врење), а у 2 случаја значајна позитивна корелациона веза (Стенлеј, спонтано врење и Стенлеј, селекционисани квасац). Коефицијенти корелације (табела Л18, Прилог Л) су износили -0,85 и -0,51 за прва два случаја, односно 0,54 и 0,92 за ракије од Стенлеја. Ове разлике су,

највероватније, у вези са метаболитичком активношћу различитих микроорганизама који су, поред елипсоидних квасаца, присутни у кљуку у врењу, и чије присуство зависи, између осталог, и од сорте, о чему сведочи и *Рашић (1954)*. Ово би вероватно потврдила и микробиолошка анализа популационе динамике појединих микроорганизама у кљуку у врењу. У 2 случаја (Чачанска лепотица, селекционисани квасац и Чачанска родна, селекционисани квасац) нису утврђене правилности промене садржаја етилацетата у ракијама са степеном зрелости шљива које се прерађују.

#### 5. 3. 4. 4. Ацеталдехид

Ацеталдехид није детектован у свим произведеним шљивовицама. Динамика ацеталдехида може да се прати само у три случаја зрења, односно само у случајевима када је он детектован у свим шљивовицама једне сорте, произведене уз коришћење истог изазивача врења: при зрењу сорте Чачанска лепотица уз коришћење и епифитне микрофлоре и селекционисаног квасца као изазивача врења и при зрењу сорте Стенлеј уз коришћење селекционисаног квасца као изазивача врења испасираног кљука. У два случаја (Чачанска лепотица, спонтано врење и Стенлеј, селекционисани квасац) утврђена је позитивна корелациона зависност, а у једном случају (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) није утврђена значајнија корелациона зависност између садржаја ацеталдехида у ракијама и момента бербе плодова (табела Л18, Прилог Л). На основу овога не може да се утврди правилност промене садржаја овог састојка у ракијама у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу.

Садржај ацеталдехида у шљивовицама, у којима је детектовано његово присуство, независно од сорте и степена зрелости, кретао се у опсегу (табеле 109, 110 и 111): 53,27-90,05 mg/l а.а. (спонтано врење), 58,03-109,42 mg/l а.а. (селекционисани квасац). Према *Поповићу (2007)*, садржај ацеталдехида се код шљивовица произведених на исти начин од технолошки зрелих испасираних

шљива без коштица кретао од 72 до 166 mg/l а.а. (спонтано врење), односно од 71 до 232 mg/l а.а. (селекционисани квасац).

#### 5. 3. 4. 5. Укупне испарљиве компоненте

Садржај укупних испарљивих компонената, одређених методом гасне хроматографије, представља збир садржаја свих испитиваних виших алкохола, етилацетата и ацеталдехида, не рачунајући метанол.

Слично као и код одређивања садржаја укупних испарљивих материја званичним методима, и овде је садржај укупних испарљивих компонената у добијеним шљивовицама био већи од 2000 mg/l а.а. што је минимални дозвољени садржај по законској регулативи наше земље и ЕУ. Садржаји укупних испарљивих компонената (табеле 109, 110 и 111) кретали су се у интервалу од 3113,91 (Стенлеј, спонтано врење, степен зрелости 5) до 7284,67 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац, степен зрелости 1).

Садржај укупних испарљивих компонената у шљивовицама је опадао са зрелошћу шљива у свим случајевима прераде испасираних шљива, без обзира на изазиваче алкохолног врења. У свим случајевима је утврђена статистички значајна негативна корелациона веза између садржаја укупних испарљивих компонената у ракијама и момента бербе шљива (табела Л18, Прилог Л), при чему су се вредности коефицијената корелације кретале од -0,55 (Чачанска лепотица, спонтано врење) и -0,97 (Чачанска лепотица, селекционисани квасац и Чачанска родна, селекционисани квасац).

Индекси динамике (табела Л12, Прилог Л) садржаја укупних испарљивих компонената показују да шљивовице произведене од шљива степена зрелости 1 садрже између 122,24 и 207,16% садржаја укупних испарљивих компонената нађених у шљивовицама произведеним од шљива убраних у последњем стадијуму зрелости. Код шљива степена зрелости 2 овај интервал је од 100,68 до 171,75%, код шљива степена зрелости 3 од 98,97 до 156,75% , и код Стенлеја степена зрелости 4 104,87 и 99,27%, без обзира на изазиваче врења. Односно, шљивовице

од најзрелијих шљива најчешће садрже мање укупних испарљивих компонената, него шљивовице произведене од шљива убраних у ранијим стадијумима зрелости.

### 5. 3. 5. Ароматичне материје шљивовица

У шљивовицама произведеним од испасираних шљива идентификовано је и квантитативно одређено, исто као и код шљивовица од измуљаних шљива са коштицама, укупно 39 ароматичних компонената: 12 алкохола, 12 естара, 6 алдехида, 4 ацетала и 5 киселина.

#### 5. 3. 5. 1. Алкохоли

Промене садржаја појединих алкохола у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова и изазивача алкохолног врења, приказане су у табелама 117, 118 и 119.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја алкохола у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене и изазивача врења, приказани су у табели 115.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих алкохола у произведеним ракијама.

У свих 6 испитиваних случајева (3 сорте и 2 изазивача алкохолног врења), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржајима свих алкохола у произведеним сортним шљивовицама, изузев Z-3-хексенола. Односно само се у случају Чачанске родне, уз коришћење епифитне микрофлоре као изазивача врења, прерада плодова различите зрелости није значајније одразила на садржај Z-3-хексенола у произведеним ракијама.



Табела 115. АНОВА за садржаје алкохола у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1- Б	1- Пентанол	1-Х	2-3- хексенол	1- Хептанол	1- Октанол	1- Нонанол	2-ФЕ	Бензил алкохол	Укупни алкохоли
Чачанска лепотица	Елиф. МФ А. White	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Чачанска родна	Елиф. МФ А. White	**	***	***	***	***	***	НЗ	***	***	***	***	***	***
Стенлеј	Елиф. МФ А. White	**	***	***	**	***	***	*	***	***	**	***	***	**

(1-П = 1-пропанол; 2-М-1-П = 2-метил-1-пропанол; 1-Б = 1-бутанол; 2/3-М-1-Б = 2/3-метил-1-бутанол; 1-Х = 1-хексанол)

Табела 116. Коefицијенти корелације за садржаје алкохоле у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коefицијенти корелације (r)												
		1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Пентанол	1-Х	2-3- хексенол	1-Хептанол	1-Октанол	1-Нонанол	2-ФЕ.	Бензил алкохол	Укупни алкохоли
Чачанска лепотица	Елиф. МФ А. White	0,0462НЗ	- 0,0049НЗ	0,4827НЗ	- 0,2064НЗ	- 0,3391НЗ	- 0,5132НЗ	- 0,2475НЗ	- 0,8201**	- 0,3793НЗ	- 0,6842*	- 0,2049НЗ	0,5631НЗ	- 0,2191НЗ
Чачанска родна	Елиф. МФ А. White	- 0,7243**	- 0,9530***	- 0,5733НЗ	- 0,9322***	- 0,7354**	- 0,9455***	- 0,1867НЗ	- 0,7318**	- 0,5553НЗ	- 0,8571***	- 0,9281***	0,0556НЗ	- 0,9415***
Стенлеј	Елиф. МФ А. White	- 0,6613*	- 0,9330***	- 0,4164НЗ	- 0,9010***	- 0,4113НЗ	- 0,9209***	- 0,3277НЗ	- 0,6724*	- 0,5668НЗ	- 0,6648*	- 0,8886***	0,1694НЗ	- 0,9173***
		0,3545НЗ	- 0,7947***	- 0,9442***	- 0,3888НЗ	0,2661НЗ	- 0,9064***	0,5879НЗ	- 0,2578НЗ	- 0,3748НЗ	- 0,4914НЗ	0,6981**	0,5522*	- 0,5012НЗ
		- 0,5037НЗ	- 0,7088**	0,3870НЗ	- 0,6794**	0,0546НЗ	- 0,8062***	- 0,1159НЗ	- 0,4672НЗ	- 0,2747НЗ	- 0,6209*	0,2899НЗ	0,5403*	- 0,6847**

(1-П = 1-пропанол; 2-М-1-П = 2-метил-1-пропанол; 1-Б = 1-бутанол; 2/3-М-1-Б = 2/3-метил-1-бутанол; 1-Х = 1-хексанол)

Табела 117. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	42,28	80,23***	63,21***	46,47
	A. White	62,71**	55,92	111,24***	48,59
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	106,07	193,44***	147,48***	113,29
	A. White	241,86***	181,92**	299,77***	142,31
1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,11**	1,89*	1,71	1,55
	A. White	2,83***	1,50	2,77***	1,65
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	640,73	1120,13***	622,60	665,14
	A. White	935,45*	886,00	1154,11***	795,37
1-пентанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,84	1,17***	0,85	0,75
	A. White	0,81	0,71	1,23***	0,74
1-хексанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	78,26***	149,13***	48,78	45,65
	A. White	51,93	90,58***	84,90***	47,37
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	8,23	14,42***	7,62	8,28
	A. White	7,81	10,15	13,29***	9,54
1-хептанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,97***	1,13***	0,60*	0,49
	A. White	0,83***	0,61	0,87***	0,50
1-октанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,33*	2,93***	1,01	1,02
	A. White	1,83***	1,31**	1,76***	1,06
1-нонанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	6,17***	7,22***	4,69	4,92
	A. White	5,14*	4,32	7,44***	4,35
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	5,83	7,71***	5,81	5,89
	A. White	3,74***	4,73***	10,12***	6,23
бензил алкохол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,35***	2,63***	3,29***	1,68
	A. White	0,50***	1,08**	5,17***	1,56
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	892,17	1582,02***	907,66	895,13
	A. White	1315,44*	1238,83	1692,67***	1059,28

Уколико се посматра утицај степена зрелости шљива на садржај појединих алкохола у сортним шљивовицама, произведених применом различитих изазивача алкохолног врења, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих 12 алкохола и укупних алкохола код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска лепотица-спонтано врење, Чачанска лепотица-селекционисани квасац, Чачанска родна-селекционисани квасац, , Стенлеј-спонтано врење и Стенлеј-селекционисани квасац.

Утврђен је само један случај у којем степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 алкохола у произведеним шљивовицама: Чачанска родна-спонтано врење (садржај Z-3-хексенолола у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива).

Табела 118. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	163,24*	175,98**	151,76*	112,77
	A. White	180,61	209,25*	119,84	123,80
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	582,86***	364,00***	339,02***	147,65
	A. White	625,40***	363,31**	324,97**	145,56
1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,97***	1,53	2,16	1,81
	A. White	2,13	1,25	1,56	1,56
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2018,24***	1437,67**	1394,79**	923,04
	A. White	1929,42***	1286,01*	1209,53	783,22
1-пентанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,68***	1,31	1,56	1,34
	A. White	2,47**	1,16*	1,58	1,72
1-хексанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	129,70***	89,98**	67,84	56,44
	A. White	115,13***	78,60*	53,11	44,78
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	15,83	14,95	14,71	15,30
	A. White	16,65	14,21	11,40	15,25
1-хептанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,20***	1,02	1,02	1,08
	A. White	1,55***	0,66	0,81	0,77
1-октанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,57**	1,36	1,40	1,72
	A. White	1,96**	1,14	1,17	1,33
1-нонанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	12,04***	7,08	7,06	5,71
	A. White	8,15***	4,32	5,52	4,52
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	34,64***	31,94***	26,79*	19,68
	A. White	27,18**	24,65**	20,12	14,34
бензил алкохол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	24,18	9,08***	11,08***	24,73
	A. White	17,45	5,65***	11,10**	18,32
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2991,16***	2135,89***	2019,20**	1311,27
	A. White	2928,09***	1990,20*	1760,69	1156,17

Данетовим тестом је утврђено да ли између садржаја појединог алкохола у ракији произведеној од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја истог састојка у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, и Чачанску родну, односно степена зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Табела 119. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	47,38 136,31*	39,78* 49,51	61,73 68,27	47,90 42,04	53,89 70,60
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	193,04*** 414,51***	118,51 128,63	118,98 111,31	92,42 89,39	103,83 118,43
1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	1,85*** 3,97	2,29*** 2,45***	3,04** 2,83***	3,40* 3,21**	4,39 4,82
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	798,29 1387,67***	646,49 661,07	746,56 620,33	544,96* 530,65**	708,77 705,40
1-пентанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	1,51 2,25	1,36* 1,33**	3,00** 1,63*	1,62 1,50**	1,96 2,25
1-хексанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	84,69*** 112,20***	65,57*** 52,84	70,95*** 44,73	49,92 40,08	40,22 38,00
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	9,25 13,65	9,10 7,75*	12,37 9,17	10,88 10,02	11,82 11,56
1-хептанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	0,89 0,96**	0,64 0,52	1,17*** 0,76	0,65 0,53	0,69 0,67
1-октанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	1,60** 2,25	1,22 1,26*	2,05*** 1,47	1,14 1,15**	1,56 1,88
1-нонанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	4,69* 4,97**	4,13 3,56	5,57*** 3,49	3,69 3,47	3,41 3,49
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	6,09*** 8,80	6,62*** 6,03***	9,21 6,68**	6,69*** 6,84**	10,96 10,08
бензил алкохол (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	7,30*** 11,27	7,94*** 8,30	19,54* 11,83	11,02* 9,67	15,01 15,40
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	Епиф. МФ A. White	1156,58 2098,82***	903,65 923,25	1054,17 882,50	774,29 738,55*	956,11 982,58

Посматрано за свих 12 алкохола и укупне алкохоле (укупно 13 компонената), код ракија произведених од шљива степена зрелости 1, статистички значајне разлике у садржају појединих и укупних алкохола, у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђене су: код Чачанске лепотице код 6 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 10 од 13 компонената (селекционисани квасац); код Чачанске родне код 11 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 9 од 13 компонената (селекционисани квасац); код Стенлеја код 7 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 7 од 13 компонената (селекционисани квасац).

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних виших алкохола у односу на контролу: код Чачанске лепотице код 13 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 5 од 13 компонената (селекционисани квасац); код Чачанске родне код 7 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 8 од 13 компонената (селекционисани квасац); код Стенлеја код 6 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 5 од 13 компонената (селекционисани квасац).

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних виших алкохола у ракијама у односу на контролу: код Чачанске лепотице за 4 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и за 13 од 13 компонената (селекционисани квасац); код Чачанске родне за 6 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и за 2 од 13 компонената (селекционисани квасац); код Стенлеја за 7 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и за 3 од 13 компонената (селекционисани квасац).

И на крају, при преради шљива сорте Стенлеј степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних виших алкохола у односу на контролу код 4 од 13 компонената (епифитна микрофлора) и код 6 од 13 компонената (селекционисани квасац).

На основу Данетовог теста се види да, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено беру за ракију, највеће разлика у садржају појединих алкохола и укупних алкохола у ракијама у односу на контролу јављају се код сорте Чачанска лепотица (уз коришћење селекционисаног квасца као изазивача врења). Најмање разлика узрокованих степеном зрелости шљива, у односу на контролу, јавља се при преради Стенлеја (уз коришћење селекционисаног квасца као изазивача алкохолног врења).

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене садржаја алкохола у ракијама, изазване зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер промена садржаја појединих и укупних алкохола у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом, односно анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и

момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих алкохола и момента бербе шљива су приказани у табели 116.

Разматрањем 6 случајева зрења плодова (зрење плодова 3 сорте уз коришћење 2 изазивача алкохолног врења), види се, на основу вредности коефицијената корелације, да постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја алкохола у ракијама у 4 случаја (код 2-метил-1-пропанола, 1-хексанола, 1-нонанола и 2-фенилетанола), у 3 случаја (код 2/3-метил-1-бутанола, 1-хептанола и укупних алкохола), у 2 случаја (код 1-пропанола и бензилалкохола), у 1 случају (код 1-бутанола, 1-пентанола и 1-октанола). Само у случају Z-3-хексанола није утврђено постојање статистички значајне корелационе везе између садржаја овог алкохола у ракијама и степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу.

У већини наведених случајева промене садржаја одређеног алкохола биле су веома правилне. Код следећих алкохола, за које је утврђена статистички значајна корелациона веза, дошло је искључиво до опадања садржаја ових компонената у ракијама са порастом степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу: 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, 1-бутанола, 2/3-метил-1-бутанол, 1-пентанола, 1-хексанола, 1-хептанола, 1-октанола, 1-нонанола и укупних алкохола.

Поред тога, тамо где је постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста, него до опадања, садржаја алкохола, као што је то утврђено бензил алкохола.

У случају 2-фенилетанола утврђено је да са порастом зрелости шљива његов садржај у ракијама може подједнако и да расте и да опада, што зависи не само од сорте, већ и од изазивача алкохолног врења.

Посматрано по сортама, изазивачима врења и алкохолима који су испитивани (12 алкохола и њихов збир изражен као укупни алкохоли), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 9

алкохола (код Чачанске родне-епифитна микрофлора), 8 алкохола (Чачанска родна-селекционисани квасац), 6 алкохола (Стенлеј-селекционисани квасац), 5 алкохола (Стенлеј-епифитна микрофлора), и само 2 алкохола (Чачанска лепотица-епифитна микрофлора, Чачанска лепотица-селекционисани квасац).

На садржај алкохола који потичу углавном из шљива (1-хексанол, Z-3-хексенол, 1-хептанол, 1-октанол, 1-нонанол и бензил алкохол) утиче основна сировина, односно њихов садржај се мења при зрењу, као што се мења и активност ензима који учествују у њиховој биосинтези. На садржај алкохола који првенствено настају радом појединих представника микрофлоре, најчешће квасаца, при алкохолном врењу (1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол, 1-пентанол, 2-фенилетанол), утицај има како сировина, односно њен састав који одређује еколошке услове за развој и метаболизам појединих микроорганизама, тако и промена у саставу микрофлоре која се јавља приликом зрења шљива. О овоме је било више речи у предходним поглављима.

Интересантно је утврдити и границе у којима су се кретали апсолутни садржаји појединих алкохола у произведеним ракијама.

Садржај 1-пропанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 39,78 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 2, епифитна микрофлора) до 209,25 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 2, селекционисани квасац). Садржаји 1-пропанола у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 46,47 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 123,80 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац).

Садржај 2-метил-1-пропанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 89,39 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 625,40 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, селекционисани квасац). Садржаји 2-метил-1-пропанола у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 103,83 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 147,65 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора).

Садржај 1-бутанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 1,11 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен

зрелости 1, епифитна микрофлора) до 4,82 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, селекционисани квасац). Садржаји 1-бутанола у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 1,55 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 4,82 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац). С обзиром на овако ниске садржаје овог вишег алкохола у ракијама постаје јасније због чега он није ни детектован у појединим узорцима при директној гаснохроматографској анализи.

Садржај 2/3-метил-1-бутанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 530,65 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 2018,24 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржаји 2/3-метил-1-бутанола у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 665,14 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 923,04 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора).

Садржај 1-пентанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 0,71 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, селекционисани квасац) до 3,00 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 3, епифитна микрофлора). Садржаји 1-пентанола у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 0,74 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 2,25 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац).

Садржај 1-хексанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 38,00 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, селекционисани квасац) до 149,13 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Концентрација 1-хексанола у ракијама од шљива из последње бербе кретала се између 38,00 (Стенлеј, селекционисани квасац) и 56,44 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора). Поповић (2007) је утврдио да шљивовице од испасираних плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији, уз различите изазиваче врења, садрже од 33,87 до 60,18 mg/l а.а. 1-хексанола.



Садржај Z-3-хексенола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 7,62 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 3, епифитна микрофлора) до 16,65 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, селекционисани квасац). Шљивовице произведене од најзрелијих шљива садржале су од 8,28 (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 15,30 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора) овог С6 алкохола. За разлику од хексанола, чији се садржај у ракијама значајно мења у зависности од зрелости шљива које се прерађују, садржај Z-3-хексенола је веома уједначен у оквиру исте сорте, за исти начин прераде, па може да послужи и за карактеризацију сортних дестилата, као што је то, према *Cantagrel et al. (1995)*, учињено код сортних винских дестилата.

Садржај 1-хептанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 0,49 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 4, епифитна микрофлора) до 2,20 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,49 (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 1,08 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора).

Садржај 1-октанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 1,01 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 3, епифитна микрофлора) до 2,93 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 1,02 (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 1,88 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац).

Садржај 1-нонанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 3,41 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, епифитна микрофлора) до 12,04 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 3,41 (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 5,71 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора).

Садржај 2-фенилетанола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 3,74 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, селекционисани квасац) до 34,64 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен

зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 5,89 (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 19,68 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора). Слично Z-3-хексенолу, садржај 2-фенилетанола у ракијама је веома уједначен у оквиру исте сорте, за исти начин прераде, па би могао да послужи и за карактеризацију сортних дестилата. Поповић (2007) је утврдио да шљивовице од испасираних плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији, уз различите изазиваче врења, садрже од 7,15 до 20,39 mg/l а.а. 2-фенилетанола.

Садржај бензил алкохола у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 0,35 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, епифитна микрофлора) до 24,73 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 4, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 1,56 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 24,73 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора).

### 5. 3. 5. 2. Естри

Слично као и у шљивовицама од измуљаних шљива са коштицама, и у шљивовицама произведеним од испасираних шљива без коштица идентификовано је и квантификовано 12 естара (8 етил естара и 4 ацетатна естра). Промене садржаја појединих естара у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 122, 123 и 124.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја естара у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 120.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих естара у произведеним ракијама.

У свих 6 испитиваних случајева зрења (3 сорте уз коришћење 2 изазивача врења), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржајима следећих 5 естара у произведеним сортним шљивовицама: етиллактата, етилбензоата, метилацетата, изоамилацетата, фенилетилацетата, и укупних естара.

У погледу концентрације следећа 2 естра (етилпропаноата и етилдеканоата) утврђено је да у 5 од 6 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама. Само се у случају Стенлеја-спонтано врење прерада плодова различите зрелости није значајније одразила на садржај етилпропаноата у произведеним ракијама, односно само у случају Чачанске родне-спонтано врење степен зрелости шљива које су коришћене за производњу ракије није значајно утицао на садржај етилдеканоата.

Садржај етилацетата, етилхексаноата и етилоктаноата у ракијама се значајно мењао са зрелошћу шљива у 4 од 6 испитиваних случајева зрења (3 сорте прерађене уз коришћење 2 различита изазивача врења).

С обзиром да етилцинамат није детектован ни у једној ракији произведеној од плодова различите зрелости сорти Чачанска родна и Стенлеј, који су

прерађивани уз коришћење селекционисаног квасца као изазивача врења, и с обзиром да је исто утврђено за пропилацетат при преради плодова различите зрелости сорте Стенлеј, уз коришћење епифитне микрофлоре као изазивача врења, у овим случајевима није спроведена анализа варијансе.

Уколико се посматра промена садржаја свих испитиваних естара у шљивовицама произведеним од једне сорте у одређеној години бербе, али од плодова различите зрелости, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих 12 естара и укупних естара код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска лепотица-спонтано врење и Чачанска лепотица-селекционисани квасац.

Степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 естра у произведеним шљивовицама при преради сорте Стенлеј, уз примену епифитне микрофлоре (садржај етилпропаноата у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива) и уз примену селекционисаног квасца као изазивача врења испасираног кљука (садржај етилхексаноата у ракијама није се значајно мењао са зрелошћу шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу).

При преради Чачанске родне, степен зрелости шљива није значајније утицао на садржаје етилацетата, етилхексаноата, етилоктаноата и етилдеканоата у ракијама уколико је као изазивач алкохолног врења коришћена епифитна микрофлора, односно није значајније утицао на садржаје етилацетата и етилоктаноата уколико је као изазивач алкохолног врења коришћена чиста култура селекционисаног квасца *Saccharomyces cerevisiae* сој Aroma White.

Табела 120. АНОВА за садржаје естара у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Етил- ацетат	Етил- пропаноат	Етил- хексаноат	Етил- октаноат	Етил- деcanoат	Етил- лактат	Етил- бензоат	Етил- цинамат	Метил- ацетат	Пропил- ацетат	Изоамил- ацетат.	Фенилетил- ацетат	Укупни естри
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	***	***	**	***	***	***	***	**	***	***	***	***	***
	A. White	***	***	***	***	***	***	***	**	***	***	***	**	***
Чачанска родна	Епиф. МФ	НЗ	*	НЗ	НЗ	НЗ	***	***	***	***	***	**	***	***
	A. White	НЗ	*	*	НЗ	**	***	***	-	***	***	**	***	**
Стенлеј	Епиф. МФ	***	НЗ	*	***	***	***	***	***	***	-	***	***	***
	A. White	***	**	НЗ	***	*	***	*	-	***	***	***	***	***

Табела 121. Коэффициенти корелације за садржаје естара у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коэффициенти корелације (r)												
		Етил- ацетат	Етил- пропаноат	Етил- хексаноат	Етил- октаноат	Етил- деcanoат	Етил- лактат	Етил- бензоат	Етил- цинамат	Метил- ацетат	Пропил- ацетат	Изоамил- ацетат.	Фенилетил- ацетат	Укупни естри
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	-0,9436***	-0,9611***	0,3219НЗ	0,5593НЗ	0,7146**	0,6865*	0,7161**	-0,0297НЗ	-0,7711**	-0,8329**	-0,4296НЗ	-0,8793***	-0,9454***
	A. White	0,4202НЗ	0,0928НЗ	0,8384**	0,8678***	0,8343**	0,6167*	0,5020НЗ	0,5807*	0,7215**	0,5149НЗ	0,3384НЗ	0,7742**	0,6002*
Чачанска родна	Епиф. МФ	-0,6116*	-0,8160**	0,1403НЗ	-0,0510НЗ	-0,4663НЗ	-0,4719НЗ	-0,4381НЗ	-	-0,7830**	-0,2655НЗ	-0,7281**	-0,9862***	-0,7067*
	A. White	-0,1074НЗ	-0,4979НЗ	0,1227НЗ	0,5836*	0,6985*	-0,4980НЗ	-0,4996НЗ	-	-0,3017НЗ	-0,1031НЗ	-0,2828НЗ	-0,9047***	-0,4400НЗ
Стенлеј	Епиф. МФ	0,5424*	0,2302НЗ	0,6519**	0,9034***	0,8242***	0,3657НЗ	0,1970НЗ	-	0,7948***	-	0,6082*	-0,7277**	0,5141*
	A. White	0,3575НЗ	0,2671НЗ	0,1357НЗ	0,6741**	0,1760НЗ	0,1738НЗ	0,2612НЗ	-	0,8697***	0,8890***	0,7136**	-0,5561*	0,2839НЗ

Табела 122. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
етилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	359,88***	151,63***	46,14*	55,09
	A. White	41,03	63,27*	86,47***	49,59
етилпропаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,08***	1,12***	0,74	0,47
	A. White	0,55**	0,54**	1,13***	0,34
етилхексаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,72*	3,14	1,95*	2,76
	A. White	1,91***	1,83***	3,03	2,88
етилоктаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,59***	6,68	4,44***	6,87
	A. White	3,21***	3,18***	6,80**	6,16
етилдеcanoат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,96***	3,50*	2,68***	3,97
	A. White	1,71***	1,78***	3,50**	2,98
етиллактат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	7,30***	16,84**	56,06***	27,43
	A. White	3,05***	8,55***	58,60***	20,80
етилбензоат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,60***	1,65	2,26***	1,53
	A. White	0,58	1,51	3,14	1,16
етилцинамат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,35	1,94	1,26	1,56
	A. White	0,94	1,07	1,84*	1,27
метилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,41***	0,50	1,03**	0,37
	A. White	0,06*	0,19	0,47*	0,27
пропилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,66***	0,24	0,27	0,22
	A. White	0,24	0,22	0,35**	0,27
изоамилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	10,40	9,09	4,81***	9,70
	A. White	10,06*	7,29***	8,66***	11,81
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,79***	1,31*	0,75**	1,04
	A. White	1,10*	1,05**	1,30	1,38
Σ естри (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	394,75***	197,65***	122,40	111,01
	A. White	64,44***	90,49	175,29***	98,90
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	34,86***	46,02*	76,26***	55,92
	A. White	23,41***	27,22***	88,82***	49,31
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	27,57	29,18	20,20***	28,49
	A. White	20,35***	18,67***	30,22	28,51

Данетов тест показује да ли између садржаја одређеног естра у ракији произведеној од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја истог естра у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, и Чачанску родну, односно степен зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Табела 123. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
етилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	136,84	141,51	102,19	99,18
	A. White	99,26	77,19	74,96	91,69
етилпропаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,92*	0,82	0,55	0,47
	A. White	0,54	0,72*	0,48	0,40
етилхексаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,87	1,92	2,05	1,90
	A. White	1,31	2,04	1,66	1,56
етилоктаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,64	3,37	3,78	3,45
	A. White	2,12	1,90*	2,40	2,46
етилдеcanoат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,60	1,50	1,59	1,32
	A. White	0,90*	0,76**	0,98	1,20
етиллактат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	123,91***	15,23***	27,30***	60,28
	A. White	140,41***	10,09**	54,22	54,03
етилбензоат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	5,96**	2,19**	1,90**	3,88
	A. White	4,12**	1,82	1,94	2,64
етилцинамат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,01***	0,90***	нд	нд
	A. White	нд	нд	нд	нд
метилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	12,52***	1,35	1,03	0,65
	A. White	0,57	4,02***	0,51	0,32
пропилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,40	0,37	нд***	0,39
	A. White	0,39***	нд***	0,25	0,26
изоамилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4,63**	4,42**	4,54**	3,00
	A. White	2,20	2,23	2,77**	1,62
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4,10***	3,30***	2,25**	1,29
	A. White	1,90***	1,92***	1,35*	0,93
Σ естри (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	297,39**	176,87	147,19	175,80
	A. White	253,72*	102,69	141,54	157,12
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	160,55***	35,36***	45,00**	76,62
	A. White	154,46	25,50	66,58	65,42
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	36,64***	20,13	17,69	16,34
	A. White	14,05	15,41*	12,36	11,40

Посматрано за свих 12 естара и укупне естре (укупно 13 компонената), код ракија произведених од шљива степена зрелости 1, статистички значајне разлике у садржају појединих и укупних естара, у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђене су: код Чачанске лепотице у 11 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 9 од 13 случајева (селекционисани квасац); код Чачанске родне у 8 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 6 од 13 случајева (селекционисани квасац); код Стенлеја у 9 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 5 од 13 случајева (селекционисани квасац).

Табела 124. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
етилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	45,69***	36,25***	44,93***	36,53***	72,96
	A. White	57,16	22,97***	38,72**	38,62**	73,16
етилпропаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,43	0,37	0,49	0,34	0,53
	A. White	0,40	0,25*	0,50	0,32	0,46
етилхексаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,55**	2,11	2,31	1,97*	3,18
	A. White	2,52	0,96	1,70	2,24	2,23
етилоктаноат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,15***	3,80***	5,54*	5,23*	6,80
	A. White	4,24*	3,11***	4,25*	4,59	5,52
етилдеcanoат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,55***	1,63***	2,61	2,32	2,78
	A. White	2,16	1,69*	1,84	1,87	2,24
етиллактат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	101,50	49,64***	155,84**	110,64	116,93
	A. White	123,98	39,65***	90,32**	81,58***	122,48
етилбензоат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4,93	4,52	8,41**	4,82	5,86
	A. White	5,55	4,39**	4,84*	4,44**	6,35
етилцинамат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,66***	0,63**	нд	нд	нд
	A. White	нд	нд	нд	нд	нд
метиалацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,42***	0,46***	0,45***	0,94***	2,96
	A. White	нд***	нд***	0,28***	0,56***	1,84
пропилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд	нд
	A. White	нд***	нд***	0,26***	0,18***	0,38
изоамилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,77***	4,35**	3,63***	3,11***	5,79
	A. White	3,55***	2,03***	5,72**	3,87***	7,45
фенилетилацетат (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,86***	0,83***	0,81***	0,81***	нд
	A. White	0,99*	0,82	0,73	нд***	0,71
Σ естри (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	164,52*	104,70***	225,03	166,71*	217,78
	A. White	200,56	75,87***	149,16**	138,28***	222,83
Σ естри – ЕтАц (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	118,82	68,34***	180,10*	130,19	144,82
	A. White	143,40	52,89***	110,44**	99,66***	149,67
Σ естри – ЕтАц – ЕтЛак (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	17,33**	18,71**	24,26	19,54**	27,89
	A. White	19,41**	13,24***	20,12**	18,08**	27,18

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних естара у односу на контролу: код Чачанске лепотице у 6 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 8 од 13 случајева (селекционисани квасац); код Чачанске родне у 5 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 7 од 13 случајева (селекционисани квасац); код Стенлеја у 9 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 10 од 13 случајева (селекционисани квасац).

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних естара у ракијама у односу на контролу: код Чачанске лепотице у 9 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и



у 10 од 13 случајева (селекционисани квасац); код Чачанске родне у 5 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 2 од 13 случајева (селекционисани квасац); код Стенлеја у 7 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 8 од 13 случајева (селекционисани квасац).

И на крају, при преради шљива сорте Стенлеј степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних естара у односу на контролу у 7 од 13 случајева (епифитна микрофлора) и у 8 од 13 случајева (селекционисани квасац).

На основу Данетовог теста се види да, уколико се за прераду користе плодови који нису достигли технолошку зрелост у којој се шљиве уобичајено беру за ракију, код сорте Чачанска родна долази до знатно мањих разлика у садржају појединих естара и укупних естара у ракијама у односу на контролу, у поређењу са сортама Чачанска лепотица и Стенлеј.

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се промене садржаја естара у ракијама, проузроковане зрелошћу шљива које се прерађују, одвијају. Смер промена садржаја појединих и укупних естара у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих естара и момента бербе шљива су приказани у табели 121.

Разматрањем 6 случајева зрења плодова (зрење плодова 3 сорте уз коришћење 2 различита изазивача врења), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја естара у ракијама у свих 6 случајева (код фенилетилацетата), у 5 случајева (код метилацетата), у 4 случаја (код етилоктаноата, етилдеканоата и укупних естара), у 3 случаја (код етилацетата и изоамилацетата), у 2 случаја (код етилпропаноата, етилхексаноата, етиллактата и пропилацетата) и у само 1 случају (код етилбензоата и етилцинамата).

Најправилније промене садржаја одређене компоненте у ракијама са зрелошћу шљива су утврђене за садржаје 7 естара. У свим случајевима у којима је

постојала статистички значајна корелациона веза, дошло је до опадања садржаја етилпропаноата. Насупрот томе, у случајевима у којима је такође постојала статистички значајна корелациона веза, увек је долазило до повећања садржаја етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеcanoата, етиллактата, етилбензоата и етилцинамата у ракијама са порастом степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу.

Поред тога, тамо где је постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до опадања, него до пораста, садржаја следећих естара у ракијама: етилацетата, фенилетилацетата и укупних естара.

Насупрот томе, тамо где је такође постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста, него до опадања, садржаја следећих естара у ракијама: метилацетата и изоамилацетата.

У случају пропилацетата, утврђен је подједнак број случајева у којима је долазило до значајне позитивне (Стенлеј, селекционисани квасац) и значајне негативне (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) корелационе везе између његовог садржаја у ракији и степена зрелости шљива.

Посматрано по сортама, изазивачима врења и естрима који су испитивани (12 естара и њихов збир изражен као укупни естри), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 9 естара (код Чачанске лепотице, спонтано врење), 8 естара (Чачанска лепотица, селекционисани квасац и Стенлеј, спонтано врење), 6 естара (Чачанска родна, спонтано врење), 5 естара (Стенлеј, селекционисани квасац) и само 3 естра (Чачанска родна, селекционисани квасац).

Нађене разлике у садржајима појединих естара у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу, последица су бројних фактора, о чему је већ било речи у предходним поглављима.

Интересантно је утврдити и границе у којима су се кретали апсолутни садржаји појединих естара у произведеним ракијама.

Мада је етилацетат квантитативно најзаступљенији естар у класи естара, овде га нећемо разматрати, с обзиром да је то учињено у поглављу о гаснохроматографској анализи ракија.

Садржај етилпропаноата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,25 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 2, селекционисани квасац) до 2,08 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржаји етилпропаноата у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 0,34 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 0,53 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора).

Садржај етилхексаноата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,96 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 2, селекционисани квасац) до 3,18 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, епифитна микрофлора). Садржаји етилхексаноата у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 1,56 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 3,18 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора). *Поповић (2007)* је утврдио да шљивовице од плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији од испасираних шљива, садрже од 3,0 до 8,0 mg/l а.а. овог естра.

Садржај етилоктаноата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 1,90 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 2, селекционисани квасац) до 6,87 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 4, епифитна микрофлора). Садржаји етилоктаноата у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 2,46 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 6,87 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора). У ранијим истраживањима је утврђено да се садржај овог естра у шљивовицама од испасираних шљива кретао у интервалу 11,0-24,0 mg/l а.а. (*Поповић, 2007*).

Садржај етилдеcanoата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,76 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 2, селекционисани квасац) до 3,97 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен

зрелости 4, епифитна микрофлора). Садржаји етилдеcanoата у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 1,20 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 3,97 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора). У ранијим истраживањима је утврђено да се садржај овог естра у шљивовицама од испасираних шљива кретао у интервалу 0,00-16,88 mg/l а.а. (Поповић, 2007).

Садржај етиллактата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 3,05 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, селекционисани квасац) до 155,84 mg/l а.а. (Стенлеј 2008, степен зрелости 3, епифитна микрофлора). Садржаји етиллактата у шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 20,80 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 122,48 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац). У ранијим истраживањима је утврђено да се садржај овог естра у шљивовицама од испасираних шљива кретао у интервалу 60,45-145,98 mg/l а.а. (Поповић, 2007).

Садржај етилбензоата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,58 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, селекционисани квасац) до 8,41 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 3, епифитна микрофлора).

Садржај етилцинамата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,0 mg/l а.а. (већина шљивовица од Чачанске родне и Стенлеја) до 1,94 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Шљивовице произведене од најзрелијих шљива садржале су од 0,0 (шљивовице од Чачанске родне и Стенлеја, без обзира на изазиваче алкохолног врења 2009) до 1,56 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) овог естра.

Садржај метилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,00 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 1 и 2, селекционисани квасац) до 12,52 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,27 (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 2,96 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора).

Садржај пропилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,0 mg/l а.а. (две шљивовице сорте Чачанска родна и већина ракија сорте Стенлеј) до 0,66 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,0 (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 0,39 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора).

Садржај изоамилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 1,62 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 11,81 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 4, селекционисани квасац). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 1,62 (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 11,81 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац). Истраживања *Поповића (2007)* показују да садржај овог естра у шљивовицама износи 1,0-5,0 mg/l а.а.

Садржај фенилетилацетата у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,00 mg/l а.а. (две шљивовице сорте Стенлеј) до 4,10 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,00 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора) до 1,38 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац).

### 5. 3. 5. 3. Киселине

У шљивовицама произведеним од испасираног кљука шљиве, без обзира на то да ли је изазивач алкохолног врења била епифитна микрофлора или чиста култура квасца, идентификоване су и квантификоване, као и при преради шљива са коштицама, етанска (сирћетна) киселина, хексанска (капронска) киселина, октанска (каприлна) киселина, деканска (капринска) киселина и додеканска (лауринска) киселина. Промене садржаја појединих киселина у сортним шљивовицама, у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 127, 128, 129.

Анализом ароматичних материја добијених шљивовица није утврђено значајније присуство сирћетне киселине што упућује на закључак да одабрани метод анализе ароматичних материја није одговарајући за квантитативно одређивање ове киселине, која је, иначе, према *Filajdiću и Đukoviću (1973)* најзаступљенија у укупним киселинама шљивовица.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја киселина у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 125.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих киселина у произведеним ракијама.

У свих 6 испитиваних случајева зрења (3 сорте шљиве и 2 различита изазивача врења), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржају само додеканске киселине у произведеним сортним шљивовицама.

У погледу концентрације следеће 3 киселине (хексанске, октанске и деканске киселине) утврђено је да у 5 од 6 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама.

Садржај сирћетне киселине и укупних киселина у ракијама се значајно мењао са зрелошћу шљива у 4 од 6 испитиваних случајева зрења.

Уколико се посматра промена садржаја свих испитиваних киселина у шљивовицама произведеним од једне сорте у одређеној години бербе, али од плодова различите зрелости, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих 5 киселина и укупних киселина код шљивовица произведених од плодова сората Чачанска лепотица-селекционисани квасац, Чачанска родна-спонтано врење, Стенлеј-селекционисани квасац.

Само у случају Чачанске лепотице-спонтано врење, степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 киселине, и то сирћетне киселине у произведеним шљивовицама.

Са зрелошћу плодова Чачанска родне прерађених уз коришћење селекционисаних квасаца као изазивача врења није уочена статистички значајна промена садржаја хексанске киселине, деканске киселине, као и садржаја укупних киселина у добијеним ракијама. При преради плодова различите зрелости сорте Стенлеј уз примену епифитне микрофлоре као изазивача врења није уочена статистички значајна разлика у садржајима сирћетне киселине, октанске киселине и укупних киселина у произведеним шљивовим препеченицама.

Данетовим тестом је утврђено да ли између садржаја одређене киселине у ракији произведеној од шљива сората Чачанска лепотица и Чачанска родна које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја исте киселине у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу, Чачанску родну, односно степен зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Посматрано за свих 5 киселина и укупне киселине (укупно 6 компонената), код ракија произведених од шљива степена зрелости 1, статистички значајне разлике у садржају појединих и укупних киселина, у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђене су: код Чачанске лепотице у 4 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 5 од 6 случајева (селекционисани квасац); код Чачанске родне у 5 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 1 од 6 случајева (селекционисани квасац); код Стенлеја у 1 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 5 од 6 случајева (селекционисани квасац).

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина у односу на контролу: код Чачанске лепотице у 5 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 5 од 6 случајева (селекционисани квасац); код Чачанске родне у 3 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 1 од 6 случајева (селекционисани квасац); код Стенлеја прерада шљива степен зрелости 2 није узроковала статистички значајне разлике садржаја појединих и укупних киселина у односу на контролу када је као изазивач врења коришћена епифитна микрофлора), док је при коришћењу селекционисаног квасца појава статистички значајних разлика у односу на контролу утврђена само за садржаје хексанске и додеканске киселине, односно у 2 од 6 случајева.

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина у ракијама у односу на контролу: код Чачанске лепотице у 5 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 5 од 6 случајева (селекционисани квасац); код Чачанске родне у 4 од 6 случајева (епифитна микрофлора), док прерада шљива уз селекционисани квасаца није условила појаву статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина; код Стенлеја у 2 од 6 случајева (епифитна микрофлора) и у 1 од 6 случајева (селекционисани квасац).

И на крају, при преради шљива сорте Стенлеј степена зрелости 4 није утврђена појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних киселина у односу на контролу уколико је као изазивач врења коришћена епифитна микрофлора, док је при коришћењу селекционисаног квасца као изазивача врења статистички значајна разлика, у односу на контролу, утврђена у садржајима сирћетне, хексанске и додеканске киселине, тј. у 3 од 6 случајева.



Табела 125. АНОВА за садржаје киселина у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	АНОВА					Укупне киселине
		Сирћетна киселина (C2)	Хексанска киселина (C6)	Октанска киселина (C8)	Деканска киселина (C10)	Додеканска киселина (C12)	
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	НЗ	***	***	***	***	***
	A. White	***	***	***	***	***	***
Чачанска родна	Епиф. МФ	***	*	**	**	**	**
	A. White	*	НЗ	*	НЗ	*	НЗ
Стенлеј	Епиф. МФ	НЗ	**	НЗ	*	**	НЗ
	A. White	***	**	**	**	***	***

Табела 126. Коefицијенти корелације за садржаје киселина у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коefицијенти корелације (r)					Укупне киселине
		Сирћетна киселина (C2)	Хексанска киселина (C6)	Октанска киселина (C8)	Деканска киселина (C10)	Додеканска киселина (C12)	
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	0,3656НЗ	0,2592НЗ	0,0112НЗ	- 0,0892НЗ	- 0,2157НЗ	- 0,0290НЗ
	A. White	0,3260НЗ	0,8649***	0,7574**	0,6871*	0,6205*	0,7097*
Чачанска родна	Епиф. МФ	- 0,4968НЗ	- 0,6158*	- 0,7271**	- 0,7112**	- 0,3521НЗ	- 0,7360**
	A. White	- 0,4546НЗ	- 0,2309НЗ	- 0,5221НЗ	- 0,5849*	- 0,3717НЗ	- 0,5575НЗ
Стенлеј	Епиф. МФ	0,2245НЗ	0,5792*	- 0,1344НЗ	- 0,2561НЗ	0,4313НЗ	- 0,0628НЗ
	A. White	- 0,5559НЗ	- 0,1638НЗ	- 0,6210*	- 0,7087**	0,5425НЗ	- 0,6209*

Табела 127. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,82	3,05	2,79	2,79
	A. White	1,17	0,85	5,89***	1,57
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	5,57***	13,08***	7,36***	9,60
	A. White	7,20***	9,16**	12,49	11,65
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	46,40***	101,27***	47,26***	65,08
	A. White	53,54***	63,08*	82,61**	71,77
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	63,78***	121,13***	58,82***	78,12
	A. White	65,38***	73,04*	98,57***	82,77
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	11,62	17,06***	9,07***	12,65
	A. White	7,71***	8,50***	14,02***	10,41
Σ киселине (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	129,20***	255,59***	125,31***	168,24
	A. White	134,99***	154,63**	213,59***	178,17

Табела 128. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,48***	2,06	3,66***	1,51
	A. White	4,72	2,44	3,18	3,06
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	10,97*	8,98	8,98	9,00
	A. White	8,69	5,79	6,94	7,37
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	64,17**	51,66	57,94*	43,31
	A. White	46,34*	35,21	41,53	35,11
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	62,37**	57,42*	60,74**	42,15
	A. White	43,66	38,63	41,11	32,98
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	7,17	9,99**	7,70	6,33
	A. White	4,74	5,96*	5,22	4,00
Σ киселине (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	148,17**	130,11*	139,02*	102,30
	A. White	108,15	88,03	97,98	82,52

Данетовим тестом није утврђен и смер у којем се одвијају промене садржаја киселина у ракијама, проузроковане зрелошћу шљива које се прерађују. Смер промена садржаја појединих и укупних киселина у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива

(израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости I).

Коефицијенти корелације између садржаја појединих естара и момента бербе шљива су приказани у табели 126.

Табела 129. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,70	3,24	4,89	4,23	3,83
	A. White	8,19***	3,86	3,63	3,00*	4,83
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	7,96*	9,12	12,27	9,45	11,68
	A. White	11,84	7,68*	9,51	8,37*	10,53
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	52,12	54,45	62,29	46,55	52,64
	A. White	71,70**	45,26	48,53	39,75	47,60
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	50,89	55,31	62,30*	47,04	48,58
	A. White	65,38**	47,20	47,08	37,18	44,02
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4,55	5,55	7,28*	6,80	5,61
	A. White	4,82**	4,04***	4,28***	4,46**	6,26
Σ киселине (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	119,21	127,68	149,04	114,07	122,34
	A. White	161,93**	108,05	113,03	92,76	113,24

Разматрањем 6 случајева зрења плодова (зрење плодова 3 сорте уз коришћење 2 различита изазивача врења), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја киселина у ракијама у 4 случаја (код деканске киселине), у 3 случаја (код хексанске киселине, октанске киселине и укупних киселина), и у 1 случају (код додеканске киселине). Између садржаја сирћетне киселине у ракијама и степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу није утврђено постојање значајне корелационе међузависности, без обзира на сорту шљиве и изазиваче алкохолног врења.

Тамо где су постојале статистички значајне корелационе везе, случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до опадања, него до пораста садржаја одређених киселина у ракијама утврђени су октанске киселине, деканске киселине и укупних киселина. Супротно је утврђено код хексанске киселине и додеканске киселине.

Посматрано по сортама, изазивачима врења и киселинама које су испитиване (5 киселина и њихов збир изражен као укупне киселине), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 5 киселина (код Чачанске лепотице, селекционисани квасац), 4 киселине (Чачанска родна, спонтано врење), 3 киселине (Стенлеј, селекционисани квасац), и само 1 киселине (Чачанска родна, селекционисани квасац и Стенлеј, спонтано врење). Код Чачанске лепотице- спонтано врење није утврђена значајна корелациона међузависност између степена зрелости шљива и садржаја појединих и укупних киселина у произведеним ракијама.

Нађене разлике у садржајима појединих киселина у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу, последица су бројних фактора, о чему је већ било речи у предходним поглављима.

Интересантно је утврдити и границе у којима су се кретали апсолутни садржаји појединих киселина у произведеним ракијама.

Одабрани метод анализе ароматичних материја шљивовице није одговарајући за квантитативно одређивање сирћетне киселине у ракији. Стога су и њени садржаји у ракијама били знатно мањи од садржаја осталих киселина, и кретали су се у интервалу од 0,85 mg/l а.а. и 8,19 mg/l а.а.

Садржај хексанске киселине у ракијама, независно од сорте, изазивача врења и степена зрелости шљива, кретао се од 5,57 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, епифитна микрофлора) до 13,08 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржаји хексанске киселине у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 7,37 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 11,68 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора). Поповић (2007) је утврдио да шљивовице од плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији од испасираних плодова различитих сората шљива, садрже од 12,93 до 27,77 mg/l а.а. ове киселине.

Садржај октанске киселине у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 35,11 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 101,27 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржаји октанске киселине у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 35,11 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 71,77 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац). Ранија истраживања *Поповића (2007)* показују да садржај ове киселине у шљивовицама од испасираних шљива износи: 27,65-61,99 mg/l а.а..

Садржај деканске киселине у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 32,98 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 121,13 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржаји деканске киселине у свим шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4, односно 5 код Стенлеја) кретали су се у интервалу од 32,98 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 82,77 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац). Према *Поповићу (2007)*, садржај ове киселине у шљивовицама од испасираних шљива износи: 13,80-57,48 mg/l а.а.

Садржај додеканске киселине у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 4,00 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 4, селекционисани квасац) до 17,06 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 4,00 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 12,65 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора).

#### 5. 3. 5. 4. Алдехиди и ацетали

Уз ацеталдехид, чији смо садржај одредили применом ГХ/ФИД, и фурфурала и бензалдехида који су квантитативно одређени спектрофотометријским методима, анализом ароматичних материја произведених шљивовица идентификовани су и квантитативно одређени и хексанал, хептанал и нонанал. Такође, у произведеним шљивовицама идентификована су и квантитативно одређена 4 ацетала: 1,1-етокси, метокси етан, 1,1-диетокси етан, 1,1-диетокси хексан и 1,1-диетокси нонан. Промене садржаја појединих алдехида и ацетала у сортним шљивовицама произведеним од испасираних плодова шљива уз примену различитих изазивача алкохолног врења (епифитна микрофлора или селекционисани квасац), у зависности од степена зрелости плодова, приказане су у табелама 132, 133 и 134.

С обзиром да хексанал није детектован у шљивовицама сорте Стенлеј које су произведене од испасираних шљива уз примену спонтаног врења, без обзира на степен зрелости, као и да хептанал није детектован ни у једној шљивовици од испасираних шљива сорте Чачанска родна и Стенлеј, без обзира на изазиваче врења, у овим случајевима није извршена анализа варијансе.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја алдехида и ацетала у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказани су у табели 130.

И овде се на основу анализе варијансе може закључити да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различите зрелости доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих алдехида и ацетала у произведеним ракијама.

У свих 6 испитиваних случајева зрења (3 сорте, при чему су при преради сваке сорте коришћена 2 изазивача врења – епифитна микрофлора и чиста култура селекционисаног квасца *Saccharomyces cerevisiae* сој Aroma White), прерада плодова шљива различитог степена зрелости довела је до појаве статистички значајних разлика у садржају 1 алдехида (бензалдехида) и 2 ацетала (1,1-етокси, метокси етана и 1,1-диетокси етана), као и садржаја укупних алдехида и укупних ацетала.

У погледу концентрације 3 алдехида (хексанала, нонанала и фурфурала) утврђено је да у 5 од 6 испитиваних случајева зрења, прерада шљива различите зрелости условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама.

Садржаји 1 алдехида (ацеталдехида) и 2 ацетала (1,1-диетокси хексана и 1,1-диетокси нонана) у ракијама су се значајно мењали са зрелошћу шљива у 4 од 6 испитиваних случајева зрења.

Пошто је хептанал детектован само у шљивовицама сорте Чачанска лепотица, прерада плодова различите зрелости условила је појаву статистички значајних разлика у садржајима овог алдехида у шљивовицама на нивоу вероватноће  $p < 0,001$ , уколико је као изазивач врења коришћена спонтана микрофлора, односно на нивоу вероватноће  $p < 0,01$ , уколико је као изазивач врења коришћена чиста култура селекционисаног квасца.

Уколико се посматра промена садржаја свих испитиваних алдехида и ацетала у шљивовицама произведеним од једне сорте уз примену истог изазивача врења, али од плодова различите зрелости, може се закључити следеће. Прерадом шљива различите зрелости дошло је до статистички значајне промене садржаја свих идентификованих алдехида, укупних ацетала, као и њихових збирних садржаја код шљивовица произведених само од плодова сорте Чачанска лепотица код којих је као изазивач врења коришћена чиста култура селекционисаног квасца.

Случајеви у којима степен зрелости шљива није утицао на појаву статистички значајних разлика у садржају само 1 од ових карбонилних једињења у произведеним шљивовицама били су следећи: Чачанска лепотица-спонтано врење (садржај ацеталдехида у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива), Чачанска родна-селекционисани квасац (садржај 1,1-диетокси хексана у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива) и Стенлеј-селекционисани квасац (садржај 1,1-диетокси нонана у ракијама се није значајно мењао у зависности од зрелости шљива).

Табела 130. АНОВА за садржаје алдехида и ацетала у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Ацеталдехид	Хексанал	Хептанал	Нонанал	Фурфурал	Бензалдехид	1,1- етокси, метокси етан	1,1- диетокси етан	1,1- диетокси хексан	1,1- диетокси нонан	Укупни алдехиди	Укупни ацетали
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	НЗ	***	***	***	*	***	***	***	***	**	**	***
	A. White	***	**	**	***	***	***	**	***	**	***	***	***
Чачанска родна	Епиф. МФ	**	***	-	***	НЗ	***	***	***	НЗ	***	**	***
	A. White	*	***	-	***	***	***	**	*	НЗ	***	**	*
Стенлеј	Епиф. МФ	НЗ	-	-	НЗ	***	***	***	***	**	НЗ	***	***
	A. White	*	***	-	**	***	***	***	***	***	НЗ	***	***

Табела 131. Коефицијенти корелације за садржаје алдехида и ацетала у шљивовици у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коефицијенти корелације (r)											
		Ацеталдехид	Хексанал	Хептанал	Нонанал	Фурфурал	Бензалдехид	1,1-етокси, метокси етан	1,1- диетокси етан	1,1- диетокси хексан	1,1- диетокси нонан	Укупни алдехиди	Укупни ацетали
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	0,0005НЗ	- 0,7095*	- 0,6377*	- 0,5729НЗ	0,4894НЗ	- 0,1500НЗ	0,0512НЗ	0,0642НЗ	- 0,8919***	- 0,6236*	- 0,3050НЗ	- 0,1503НЗ
	A. White	0,3831НЗ	- 0,3961НЗ	- 0,5159НЗ	0,1427НЗ	0,5939*	0,1977НЗ	0,4348НЗ	0,2265НЗ	- 0,2160НЗ	0,2877НЗ	0,4035НЗ	0,2377НЗ
Чачанска родна	Епиф. МФ	- 0,1661НЗ	- 0,7100**	-	- 0,8305***	- 0,6953*	- 0,7803**	0,1398НЗ	- 0,2635НЗ	- 0,6911*	- 0,8861***	- 0,9116***	- 0,3074НЗ
	A. White	- 0,1899НЗ	- 0,9001***	-	- 0,6462*	0,1582НЗ	- 0,8792***	- 0,8363***	- 0,6615*	- 0,4108НЗ	- 0,4481НЗ	- 0,2914НЗ	- 0,6604*
Стенлеј	Епиф. МФ	0,6360*	-	-	0,4151НЗ	0,7961***	- 0,7838***	0,1734НЗ	0,4942НЗ	0,8042***	0,4816НЗ	0,7786***	0,5063НЗ
	A. White	- 0,2892НЗ	- 0,2308НЗ	-	0,2685НЗ	0,7101**	- 0,8400***	0,4075НЗ	0,3263НЗ	0,8823***	0,0400НЗ	0,3867НЗ	0,3781НЗ



Табела 132. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
ацеталдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,16	3,68	1,88	2,81
	A. White	1,44	0,97	5,01**	1,64
хексанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,39**	1,69***	0,86	0,94
	A. White	1,32*	1,10	1,36**	1,00
хептанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,74*	0,89***	0,42	0,57
	A. White	0,78**	0,56	0,71*	0,54
нонанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,84	4,55**	2,39*	3,25
	A. White	3,88	2,19*	4,46*	3,44
фурфурал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	4,67	5,10	5,50	5,00
	A. White	3,80***	5,51	8,10***	5,25
бензалдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,42	1,51***	0,54	0,50
	A. White	0,74	0,82	1,72***	0,56
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,34	0,24***	0,27***	0,35
	A. White	0,46	0,38***	0,47	0,49
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	12,59*	14,95	10,32***	14,99
	A. White	20,97	11,72***	19,97	21,51
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,96***	0,91***	0,53	0,56
	A. White	0,81	0,54	0,84	0,59
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	3,40	3,57	2,35	2,88
	A. White	2,96	1,87**	4,06***	2,79
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	13,22	17,42**	11,60	13,07
	A. White	11,95	11,15	21,35***	12,44
Σ ацетали (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	17,29	19,67	13,46**	18,78
	A. White	25,19	14,51***	25,35	25,38

Код Чачанске родне-спонтано врење садржаји фурфурала и 1,1-диетокси хексана у ракијама нису се значајније мењали са зрелошћу шљива које су прерађиване. Код Стенлеја-спонтано врење са прерадом шљива различите зрелости није долазило до значајнијих промена садржаја следећих компонената у ракијама: ацеталдехида, нонанала и 1,1-диетокси нонана.

Табела 133. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
ацеталдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,68	2,37**	3,65***	0,67
	A. White	1,48	2,62*	2,04	1,31
хексанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,66***	1,17**	нд***	0,75
	A. White	1,06***	1,11***	0,70**	0,33
хептанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд
	A. White	нд	нд	нд	нд
нонанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,29***	2,18***	0,82*	1,15
	A. White	1,38**	2,06***	1,05	0,76
фурфурал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	14,27*	14,22*	13,52	11,58
	A. White	10,98	8,55	17,63***	9,70
бензалдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	6,55***	2,29	2,48	2,19
	A. White	4,60***	2,36	2,34	1,37
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд***	1,13***	0,68**	0,33
	A. White	0,77**	0,77**	0,55	0,48
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	13,20	24,04***	15,54	12,17
	A. White	18,01	20,68*	13,10	11,96
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,84	0,79	0,60	0,59
	A. White	0,67	0,72	0,59	0,53
1,1-диетокси нанан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,78***	1,95***	1,25***	0,83
	A. White	1,09	1,82***	0,88	0,86
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	26,45***	22,23*	20,47	16,34
	A. White	19,50*	16,70	23,77**	13,46
Σ ацетали (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	15,82	27,92***	18,06	13,91
	A. White	20,54	23,99*	15,12	13,84

Данетовим тестом је утврђено постојање статистички значајних разлика у садржајима појединих алдехида или ацетала у ракијама произведеним од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3 код Чачанске лепотице и Чачанске родне, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и садржаја истог алдехида или ацетала у контролним шљивовицама произведеним од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу и Чачанску родну, односно степена зрелости 5 за Стенлеј), са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

Табела 134. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
ацеталдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	2,20	2,24	2,82	2,89	3,25
	A. White	4,69	3,53	4,34	2,10	4,20
хексанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд	нд
	A. White	0,85***	0,38**	нд	0,42**	0,60
хептанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	нд	нд	нд	нд	нд
	A. White	нд	нд	нд	нд	нд
нонанал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,75	0,91	1,12	0,80	1,12
	A. White	1,00	0,78*	1,15	0,90	1,08
фурфурал (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	10,40***	11,46***	10,22***	14,41***	23,40
	A. White	9,60***	6,42***	8,11***	11,04**	15,25
бензалдехид (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	1,92***	1,13	0,99	0,88	0,95
	A. White	2,24***	1,16*	0,84	0,59	0,72
1,1-етокси, метокси етан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,61*	0,51**	0,39***	0,37***	0,78
	A. White	0,75*	0,49***	0,48***	0,57***	1,03
1,1-диетокси етан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	14,53**	12,92***	13,41***	12,09***	21,06
	A. White	22,16*	13,38***	21,64*	15,61***	26,97
1,1-диетокси хексан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,53***	0,61**	0,72	0,67*	0,90
	A. White	0,38***	0,43***	1,12	0,96**	1,47
1,1-диетокси нонан (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	0,86	1,08	1,10	0,97	1,18
	A. White	1,04	0,72	1,01	0,85	1,00
Σ алдехиди (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	15,28***	15,74***	15,16***	18,99**	28,71
	A. White	18,38*	12,28***	14,44***	15,05***	21,85
Σ ацетали (mg/L a.a.)	Епиф. МФ	16,53**	15,11***	15,62**	14,09***	23,92
	A. White	24,34*	15,02***	24,24*	17,99***	30,47

Посматрано за свих 6 алдехида, 4 ацетала и укупне алдехиде и укупне ацетале (укупно 12 компонената), код ракија произведених од шљива степена зрелости 1, статистички значајне разлике у садржају појединих и укупних алдехида и ацетала, у односу на њихове садржаје у контролним узорцима, утврђене су: код Чачанске лепотице за 4 од 12 (епифитна микрофлора) и за 3 од 12 компонената (селекционисани квасац); код Чачанске родне за 7 од 12 (епифитна микрофлора) и за 5 од 12 компонената (селекционисани квасац); код Стенлеја за 7 од 12 (епифитна микрофлора) и за 8 од 12 компонената (селекционисани квасац).

При преради шљива степена зрелости 2 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних алдехида и ацетала у односу на контролу: код Чачанске лепотице за 7 од 12 (епифитна микрофлора) и за 5 од

12 компонената (селекционисани квасац); код Чачанске родне за 9 од 12 (епифитна микрофлора) и за 7 од 12 компонената (селекционисани квасац); код Стенлеја за 6 од 12 (епифитна микрофлора) и за 9 од 12 компонената (селекционисани квасац).

При преради шљива степена зрелости 3 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних алдехида и ацетала у ракијама у односу на контролу: код Чачанске лепотице за 4 од 12 (епифитна микрофлора) и за 8 од 12 компонената (селекционисани квасац); код Чачанске родне за 5 од 12 (епифитна микрофлора) и за 3 од 12 компонената (селекционисани квасац); код Стенлеја за 5 од 12 (епифитна микрофлора) и за 5 од 12 компонената (селекционисани квасац).

И на крају, при преради шљива сорте Стенлеј степена зрелости 4 утврђена је појава статистички значајних разлика у садржајима појединих и укупних алдехида и ацетала у односу на контролу за 6 од 12 (епифитна микрофлора) и за 7 од 12 компонената (селекционисани квасац).

Смер промена садржаја појединих и укупних алдехида и ацетала у ракијама, које се добијају прерадом плодова различите зрелости, утврђен је корелационом анализом међузависности садржаја ових компонената у ракијама и момента бербе шљива (израженим бројем дана од прве бербе, односно од момента бербе плодова у степену зрелости 1). Коефицијенти корелације између садржаја појединих алдехида и ацетала и момента бербе шљива су приказани у табели 131.

Разматрањем 6 случајева зрења плодова (зрење плодова 3 сорте уз коришћење 2 различита изазивача врења), види се да, на основу вредности коефицијената корелације, постоји значајна корелациона међузависност степена зрелости плодова и садржаја алдехида и ацетала у ракијама у 4 случаја (код фурфурала, бензалдехида и 1,1-диетокси хексана), у 3 случаја (код хексанала), у 2 случаја (код нонанала, 1,1-диетокси нонана и укупних алдехида) и у само 1 случају (код ацеталдехида, хептанала, 1,1-етокси, метокси етана, 1,1-диетокси етана и укупних ацетала).

Најправилније промене садржаја одређене компоненте у ракијама са зрелошћу шљива су утврђене за садржаје 9 алдехида и ацетала. Овде је у свим случајевима у којима је постојала статистички значајна корелациона веза, дошло

до опадања садржаја хексанала, хептанала, нонанала, бензалдехида, 1,1-етокси, метокси етана, 1,1-диетокси етана, 1,1-диетокси нонана и укупних ацетала). Насупрот томе, у случајевима у којима је такође постојала статистички значајна корелациона веза, увек је долазило до повећања садржаја ацеталдехида у ракијама са порастом степена зрелости шљива које су коришћене за њихову производњу.

Поред тога, тамо где је такође постојала статистички значајна корелациона веза, постојали су и случајеви у којима је, са порастом зрелости шљива које су коришћене као сировина за прераду, чешће долазило до пораста, него до опадања, садржаја одређене компоненте у ракијама, на пример фурфурала.

У случају 1,1-диетокси хексана и укупних алдехида, утврђен је подједнак број случајева у којима је долазило до значајне позитивне и значајне негативне корелационе везе између њихових садржаја у ракији и степена зрелости шљива.

Посматрано по сортама, изазивачима врења и алдехидима и ацеталима који су испитивани (6 алдехида, 4 ацетала и њихови збирови изражени као укупни алдехиди и укупни ацетали, односно укупно 12 компонената), може се, на основу вредности коефицијената корелације, утврдити да са зрењем шљива долази до статистички значајних промена (раста или опадања) садржаја 7 ових једињења (код Чачанске родне, спонтано врење), 6 једињења (Чачанска родна, селекционисани квасац), 5 једињења (Стенлеј, спонтано врење), 4 једињења (Чачанска лепотица, спонтано врење), 3 једињења (Стенлеј, селекционисани квасац) и само 1 једињења – фурфурала (Чачанска лепотица, селекционисани квасац).

Нађене разлике у садржајима појединих алдехида и ацетала у ракијама, у зависности од степена зрелости шљива које су коришћене као сировина за њихову производњу, последица су бројних фактора, о чему је већ било речи у предходним поглављима.

Апсолутни садржаји појединих алдехида и ацетала у произведеним ракијама кретали су се у различитим границама.

Одабрани метод анализе ароматичних материја шљивовице није одговарајући за квантитативно одређивање ацеталдехида у ракији. Стога су и његови садржаји у ракијама били знатно мањи од садржаја ацеталдехида

одређених директним уношењем узорака ракије у гасни хроматограф о чему је већ било речи, и кретали су се у интервалу од 0,67 mg/l а.а. и 5,01 mg/l а.а.

Хексанал није детектован у ракијама сорте Стенлеј-спонтано врење, независно степена зрелости шљива, као ни у ракијама сорте Стенлеј-селекционисани квасац, степен зрелости 3 и Чачанска родна-спонтано врење, степен зрелости 3. Највише овог састојка нађено је у шљивовици од плодова сорте Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора 1,69 mg/l а.а.

Хептанал није детектован у ракијама од испасираних плодова сората шљиве Чачанска родна и Стенлеј. Садржај хептанала у ракијама од испасираних плодова Чачанске лепотице кретао се у границама 0,42 mg/l а.а. (степен зрелости 3, спонтано врење) и 0,89 mg/l а.а. (степен зрелости 2, спонтано врење).

Садржај нонанала у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,75 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 1, епифитна микрофлора) до 4,55 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,76 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 3,44 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, селекционисани квасац).

Садржаји фурфурала били су нешто нижи него садржаји добијени коришћењем званичног спектрофотометријског метода, али су били истог реда величине и кретали су се од 3,80 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, селекционисани квасац) до 23,40 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, епифитна микрофлора). Садржај фурфурала у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 5,00 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 23,40 mg/l а.а. (Стенлеј, епифитна микрофлора).

Садржаји бензалдехида у ракијама били су значајно нижи од садржаја одређених официјелним спектрофотометријским методом у УВ-делу спектра. Њихови садржаји кретали су се у интервалу од 0,42 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 1, епифитна микрофлора) до 6,55 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора). Поповић (2007) је методом гасне хроматографије (уз директно убацивање узорка у апарат) утврдио да шљивовице од плодова различитих сората шљива, у пуној зрелости, произведене на исти начин као и у овој дисертацији од испасираних плодова различитих сората

шљива, садрже од 0,00 до 0,61 mg/l а.а. бензалдехида. Исти аутор је утврдио да се у овим узорцима ракија садржај бензалдехида одређен head space гаснохроматографским методом кретао од 0,0 до 8,0 mg/l а.а. бензалдехида.

Садржај 1,1-етокси, метокси етана у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретао се од 0,00 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 1, епифитна микрофлора) до 1,13 mg/l а.а. (Чачанска родна, степен зрелости 2, епифитна микрофлора). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 0,33 mg/l а.а. (Чачанска родна, епифитна микрофлора) до 1,03 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац).

Садржаји најзаступљенијег ацетала 1,1-диетокси етана у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретали су се од 10,32 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 3, епифитна микрофлора) до 26,97 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, селекционисани квасац). Садржај овог састојка у шљивовицама од најзрелијих шљива кретао се од 11,96 mg/l а.а. (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 26,97 mg/l а.а. (Стенлеј, селекционисани квасац).

Садржаји 1,1-диетокси хексана у ракијама, независно од сорте, године бербе и степена зрелости шљива, кретали су се од 0,38 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 1, селекционисани квасац) до 1,47 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 5, селекционисани квасац), а садржаји 1,1-диетокси нонана од 0,72 mg/l а.а. (Стенлеј, степен зрелости 2, селекционисани квасац) до 4,06 mg/l а.а. (Чачанска лепотица, степен зрелости 3, селекционисани квасац).

### 5. 3. 6. Сензорна анализа шљивовица

Различити начини прераде шљива у ракију могу да услове добијање шљивовица различитог хемијског састава, а самим тим и различитих сензорних карактеристика. *Поповић (2007)* наглашава да се шљивовице произведене од испасираних шљива без коштица (без обзира да ли је као изазивач алкохолног врења коришћена епифитна микрофлора или додати селекционисани квасац) разликују од шљивовица произведених од измуљаних шљива по већим садржајима укупних виших алкохола, 1-пропанола, изоамилалкохола (2/3-метил-1-бутанола), 1-хексанола, хексанске и октанске киселине, етилхексаноата и етилоктаноата, односно по мањим садржајима укупних киселина, укупних естара, етилацетата и етиллактата. Различити технолошки поступци производње условљавају и различите вредности односа садржаја појединих компонената у произведеним ракијама (на пример односа појединих виших алкохола или односа појединих масних киселина или односа појединих естара, као и њиховог учешћа у укупним вишим алкохолима, у укупним киселинама или у укупним естрима).

Уколико упоредимо саставе шљивовица (дате у предходним поглављима), произведених од измуљаних шљива са коштицама које су превирале спонтано и шљивовица од испасираних шљива без коштица које су превирале или спонтано или уз додатак чисте културе квасца, могу се уочити разлике у њиховом хемијском саставу које су условљене како различитим условима за биохемијску активност ензима присутних у плодовима шљива, тако и различитим саставима микрофлоре која учествује у алкохолном врењу. Пошто је већ у прегледу литературе приказан начин настанка већине значајнијих састојака шљивовице, овде ћемо само напоменути у којим смеровима се одиграва промена садржаја појединих састојака уколико прераду плодова шљива истих сората са истих локалитета и истих степена зрелости спроведемо на различите начине.

Прерада испасираних шљива без коштица условљава да добијене шљивовице садрже мање бензалдехида и у највећем броју случајева мање HCN него шљивовице произведене од кљука шљива са коштицама. Бензалдехид и HCN дају карактеристичан мирис и укус шљивовицама, као и другим ракијама од коштичавог воћа – тон „на коштицу“.



Пасирање шљива доводи до успостављања другачијих услова за одвијање појединих хемијских и биохемијских процеса при преради кљука. Као последица погоднијих услова за активност ензима присутних у шљивама, шљивовице од испасираног кљука (без обзира на изазиваче врења), у поређењу са ракијама од измуљаног кљука са коштицама, садрже, најчешће, више метанола (иако он нема значајнији утицај на сензорне карактеристике ракије већ, првенствено, на здравствену испаравност дестилата), али и више оних састојака који утичу на сензорне карактеристике ракије, као што су 1-хексанол, Z-3-хексенол, и у највећем броју случајева 1-октанол, 1-нонанол, 1-нонанал и фурфурал.

Са друге стране пасирање доводи (без обзира да ли се испасирани кљук препушта спонтаном врењу или му се додаје чиста култура селекционисаног квасца) до потпуно другачије динамике микрофлоре присутне у кљуку у току врења што за последицу има да ракије од испасираног кљука, у поређењу са ракијама од измуљаног кљука са коштицама, најчешће садрже веће количине укупних виших алкохола, 2-метил-1-пропанола, изоамилалкохола (2/3-метил-1-бутанола), етилоктаноата и етилдеканоата, појединих виших масних киселина (хексанске, октанске и деканске киселине) и ацеталдехида. Са друге стране ракије од испасираних кљукова најчешће садрже мање етилацетата, етилпропаноата, етилцинамата, пропилацетата и укупних естара од ракија произведених од измуљаног кљука са коштицама.

Пасирање је потпуно различито утицало на сензорне карактеристике сортних шљивовица произведених од шљива истог степена зрелости. Код Чачанске лепотице, боље се оцењене ракије произведене од измуљаних шљива са коштицама него ракије од испасираних шљива без коштица (без обзира на изазиваче врења испасираног кљука) истог степена зрелости. Код Чачанске родне постојали су случајеви у којима је ракија од измуљаних шљива са коштицама била оцењена већом оценом него ракија од испасираних шљива без коштица, али и супротни случајеви код којих је ракија од измуљаних шљива добила нижу просечну оцену од ракије од испасираних шљива. Такође, јављали су се и случајеви код којих је ракија од измуљаних шљива са коштицама била слабије оцењена од ракије од испасираних плодова уз коришћење спонтаног врења, а боље оцењена од ракија од испасираних плодова уз коришћење селекционисаних

квасаца као изазивача алкохолног врења. И код Стенлеја је уочено слично; при преради плодова степена зрелости 1, 2, 4 и 5 сензорно су боље оцењене ракије од испасираних шљива (без обзира на изазиваче врења), а при преради плодова степена зрелости 3 веће сензорне оцене је добила ракија од измуљаних шљива са коштицама него ракије од испасираних кљукова без коштица. Сличан, најчешће сортно зависан, утицај начина прераде на сензорне карактеристике сортних ракија утврдио је и Поповић (2007).

Сензорном анализом шљивовица произведених од испасираних шљива обухваћена су 4 параметра квалитета: боја, бистрина, мирис и укус. Сензорне оцене сортних шљивовица произведених од шљива различитих степена зрелости плодова, приказане су у табелама 137, 138 и 139.

С обзиром да су све шљивовице биле безбојне (нису сазревале у дрвеним судовима) и бистре, за ова два параметра квалитета су добиле максималан број бодова.

Распон просечних сензорних оцена свих добијених шљивовица, без обзира на сорту, изазиваче алкохолног врења и степен зрелости кретао се од 16,40 (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора) до 18,24 (Стенлеј, степен зрелости 1, селекционисани квасац). Произведеним шљивовицама (26 ракија) додељено је 5 златних и 21 сребрна медаља. Овде треба напоменути да су најниже оцене добиле ракије од испасираних плодова Чачанске лепотице, степена зрелости 2 – 16,40 (епифитна микрофлора као изазивач врења) и 16,58 (селекционисани квасац као изазивач врења), што није последица карактеристика почетне сировине или технолошког поступка производње, већ чињенице да пре пасирања плодова степена зрелости 2 није обављено темељно прање пасирке, па су добијене ракије имале и на мирису и на укусу непријатан тон на „неопрану пасирку“. Ово још једном потврђује значајност одржавања одговарајуће хигијене у подрумима за производњу ракије.

Просечне оцене шљивовица произведених од шљива степена зрелости 1 кретале су се у интервалу од 17,35 (Чачанска родна, селекционисани квасац) до 18,24 (Стенлеј, селекционисани квасац), од шљива степена зрелости 2 у интервалу од 16,40 (Чачанска лепотица, епифитна микрофлора) до 18,11 (Чачанска родна, епифитна микрофлора), степена зрелости 3 у интервалу од 17,05 (Чачанска

лепотица, селекционисани квасац) до 18,08 (Чачанска родна, епифитна микрофлора), степена зрелости 4 у интервалу од 17,28 (Чачанска лепотица, селекционисани квасац) до 17,93 (Чачанска родна, епифитна микрофлора) и од шљива степена зрелости 5 сорте Стенлеј 17,93 и 17,98 у зависности од изазивача алкохолног врења.

Треба нагласити да је при оцењивању 6 сортних шљивовица (3 сорте уз 2 изазивача врења) произведених од шљива степена зрелости 1 додељено 2 златне и 4 сребрне медаље.

При оцењивању 6 шљивовица произведених од шљива степена зрелости 2 додељене су 2 златне и 4 сребрне медаље.

При оцењивању 6 ракија произведених од шљива степена зрелости 3 додељена је 1 златна и 5 сребрних медаља.

При оцењивању 6 ракија од шљива степена зрелости 4, што је у случају Чачанске лепотице, Чачанске родне и последњи, а у случају сорте Стенлеј предпоследњи стадијум зрелости, нису додељене златне, већ је додељено свих 6 сребрних медаља.

Шљивовице сорте Стенлеј произведене од шљива степена зрелости 5 добиле су 2 сребрне медаље, без обзира на изазивача алкохолног врења испасираног кљука.

Посматрано по сортама, распони сензорних оцена су се кретали: за Чачанску лепотицу од 16,40 (степен зрелости 2, епифитна микрофлора) до 17,61 (степен зрелости 1, селекционисани квасац); за Чачанску родну од 17,35 (степен зрелости 1, селекционисани квасац) до 18,11 (степен зрелости 2, епифитна микрофлора); за Стенлеј од 17,30 (степен зрелости 3, епифитна микрофлора) до 18,24 (степен зрелости 1, селекционисани квасац).

Независно од године и изазивача алкохолног врења, шљивовицама сорте Чачанска лепотица додељено је свих 8 сребрних медаља, шљивовицама сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) 2 златне и 6 сребрних медаља, шљивовицама сорте Стенлеј 3 златне и 7 сребрних медаља.

Анализа варијансе (АНОВА) резултата сензорне анализе ракија, у зависности од степена зрелости шљива од којих су произведене, приказана је у табели 135.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у 4 од 6 испитиваних случајева зрења постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у сензорним оценама ракија произведених од шљива различите зрелости. Односно, само код сорте Чачанска родна (уз оба изазивача алкохолног врења) није утврђено постојање статистички значајних разлика у сензорним оценама ракија произведених од плодова шљива различите зрелости.

Данетовим тестом је утврђено да ли између просечних сензорних оцена ракија произведених од шљива које су бране у степену зрелости 1, 2, 3, а код Стенлеја и у степену зрелости 4, и сензорних оцена контролних шљивовица произведених од најзрелијих шљива (степен зрелости 4 за Чачанску лепотицу и Чачанску родну, односно степен зрелости 5 за Стенлеј), постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05).

При преради шљива степен зрелости 1, ни у једном од испитиваних случајева није утврђена статистички значајна разлика у сензорној оцени ових ракија у односу на оцену ракија од најзрелијих шљива. При преради шљива степен зрелости 2 статистички значајна разлика је утврђена у 2 од 6 случајева. Исто је утврђено и при преради шљива степен зрелости 3. И на крају, при преради шљива степен зрелости 4 (само код Стенлеја) није утврђена појава статистички значајних разлика у сензорној оцени ових ракија у односу на оцену ракија од најзрелијих шљива.

Коефицијенти корелације између сензорних оцена и момента бербе шљива су приказани у табели 136. На основу њихове вредности, у случајевима зрења све три испитиване сорте и при коришћењу оба изазивача алкохолног врења, није утврђена статистички значајна корелациона веза између сензорних карактеристика ракије и зрелости плодова.

Табела 135. АНОВА за параметре квалитета шљивовица при сензорној анализи у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	АНОВА				Просечна оцена
		Боја	Бистрина	Мирис	Укус	
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	-	-	*	НЗ	**
	A. White	-	-	НЗ	НЗ	**
Чачанска родна	Епиф. МФ	-	-	НЗ	НЗ	НЗ
	A. White	-	-	НЗ	НЗ	НЗ
Стенлеј	Епиф. МФ	-	-	НЗ	НЗ	*
	A. White	-	-	НЗ	НЗ	***

Табела 136. Коefицијенти корелације за параметре квалитета шљивовица при сензорној анализи са степеном зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коefицијент корелације (r)				Просечна оцена
		Боја	Бистрина	Мирис	Укус	
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	-	-	0,1307НЗ	0,2086НЗ	0,2020НЗ
	A. White	-	-	0,0149НЗ	- 0,2524НЗ	- 0,1278НЗ
Чачанска родна	Епиф. МФ	-	-	0,1777НЗ	- 0,1386НЗ	0,0878НЗ
	A. White	-	-	0,2266НЗ	0,0162НЗ	0,3083НЗ
Стенлеј	Епиф. МФ	-	-	- 0,2273НЗ	- 0,0671НЗ	- 0,1699НЗ
	A. White	-	-	- 0,1097НЗ	- 0,3587НЗ	- 0,3330НЗ

Табела 137. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
боја (0-2)	Епиф. МФ A. White	2,00 2,00	2,00 2,00	2,00 2,00	2,00 2,00
бистрина (0-1)	Епиф. МФ A. White	1,00 1,00	1,00 1,00	1,00 1,00	1,00 1,00
мирис (0-7)	Епиф. МФ A. White	6,21 6,15	5,48* 5,50	6,08 5,93	6,16 6,03
укус (0-10)	Епиф. МФ A. White	8,36 8,46	7,93 8,08	8,30 8,15	8,44 8,25
просечна оцена (0-20)	Епиф. МФ A. White	17,58 17,61	16,40** 16,58*	17,38 17,05	17,60 17,28
медаља	Епиф. МФ A. White	СМ СМ	СМ СМ	СМ СМ	СМ СМ

Табела 138. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости			
		I	II	III	IV
боја (0-2)	Епиф. МФ A. White	2,00 2,00	2,00 2,00	2,00 2,00	2,00 2,00
бистрина (0-1)	Епиф. МФ A. White	1,00 1,00	1,00 1,00	1,00 1,00	1,00 1,00
мирис (0-7)	Епиф. МФ A. White	6,25 6,05	6,58 6,16	6,32 6,26	6,46 6,25
укус (0-10)	Епиф. МФ A. White	8,63 8,30	8,54 8,40	8,76 8,36	8,46 8,33
просечна оцена (0-20)	Епиф. МФ A. White	17,88 17,35	18,11 17,56	18,08 17,63	17,93 17,58
медаља	Епиф. МФ A. White	СМ СМ	ЗМ СМ	ЗМ СМ	СМ СМ

Према Поповићу (2007), шљивовице добијене дестилацијом испасираног преврелог кљука одмах по окончаном врењу, од зрелих шљива различитих сората, уз коришћење епифитне микрофлоре или селекционисаних квасаца као изазивача врења, оцењене су оценама од 16,68 до 17,90.

Табела 139. Сензорна анализа шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од степена зрелости

Параметар	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
боја (0-2)	Епиф. МФ	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	A. White	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
бистрина (0-1)	Епиф. МФ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	A. White	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
мирис (0-7)	Епиф. МФ	6,39	6,39	6,13	6,28	6,29
	A. White	6,48	6,36	6,13	6,34	6,39
укус (0-10)	Епиф. МФ	8,65	8,41	8,18	8,30	8,64
	A. White	8,76	8,73	8,38	8,33	8,62
просечна оцена (0-20)	Епиф. МФ	18,04	17,80	17,30*	17,58	17,93
	A. White	18,24	18,09	17,50**	17,91	17,98
медаља	Епиф. МФ	3М	СМ	СМ	СМ	СМ
	A. White	3М	3М	СМ	СМ	СМ

## 5. 4. Утицај дозревања по берби на карактеристике плодова шљива

### 5. 4. 1. Моменат бербе шљива

Шљиве за потрошњу у свежем стању се беру у различитим стадијумима зрелости. С обзиром да *Bouzaen et al. (2010)* указују да је главни фактор повезан са послебербеним пропадањем плодова – брзина омекшавања, шљиве се беру када добију одговарајућу боју, а истовремено су довољно чврсте да могу да поднесу транспорт и одређени број дана у трговачкој мрежи без већих промена квалитета. Међутим, дешава се да плодови шљива убрани за потрошњу у свежем стању и после више дана у трговачкој мрежи остану непродати, при чему долази до значајне промене карактеристика плодова. Овакви плодови се готово једино могу искористити тако што ће се прерадити у ракију.

За истраживања су убрани плодови са степеном зрелости који је уобичајен за транспорт шљива на удаљенија тржишта ради коришћењу у свежем стању. У овом стадијуму зрелости се плодови испитиваних сората шљиве често беру и за локална тржишта. Моменти бербе плодова испитиваних сората шљиве у овом стадијуму зрелости, у току 2008. и 2009. године, приказани су у табели 140. Убрани плодови су остављени да дозревају на температури од око 20 °С у трајању од 7 дана што је период у којем се шљиве обично реализују у трговини и период након кога долази до промене карактеристика плодова, појаве плесни и пропадања плодова. На сликама 47, 48 и 49 приказани су плодови испитиваних сората шљиве пре и после дозревања.

Табела 140. Моменти бербе плодова шљиве различитих степена зрелости

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска	2008	20. VII	27. VII
лепотица	2009	23. VII	30. VII
Чачанска	2008	10. VIII	17. VIII
родна	2009	13. VIII	20. VIII
Стенлеј	2008	14. VIII	21. VIII
	2009	18. VIII	25. VIII





Слика 47. Плодови сорте Чачанска лепотица пре и после дозревања у 2008. и 2009. г.



Слика 48. Плодови сорте Чачанска родна пре и после дозревања у 2008. и 2009. год.



Слика 49. Плодови сорте Стенлеј пре и после дозревања у 2008. и 2009. год.

На сликама је уочљива појава промене боје pokožице при дозревању, односно при дозревању убраних шљива долази до нестанка зелених поља на pokožици плода и

до интензивирања сортне плаве, односно црвеноплаве боје pokožице. О овој карактеристици шљиве као климактеричне врсте било је више говора у прегледу литературе.

Такође, при дозревању на собној температури у току 1 седмице дошло је, у зависности од сорте и године, до појаве промене боје и потамњивања мезокарпа, црвенила мезокарпа и деградације мезокарпа плода, о чему сведоче и *Taylor et al. (1995)*, *Crisosto et al. (2004)*, и *Lysiak* и *Walkowiak-Tomczak (2010)*.

У току дозревања на собној температури, нарочито након 5. дана, дошло је до појаве плесњивости плодова која се брзо ширила до 7. дана по берби. Удео плодова који су били захваћени плеснима није одређиван. Појаву и брзо ширење плесни при чувању плодова сорте Пожегача на собној температури утврдили су *Пауновић и Грковић (1956)*.

За даља испитивања карактеристика плодова и за прераду у ракију коришћени су само плодови који нису били захваћени плеснима.

#### 5.4.2. Анализа појединачних плодова шљива

Кроз резултате анализе варијансе (АНОВА) следећих параметара квалитета плода - чврстине појединачних плодова, механичког састава плода и садржаја растворљиве суве материје појединачних плодова, приказане у табели 141, утврђена је значајност промена њихових вредности у зависности од дозревања убраних плодова 7 дана на собној температури.

Табела 141. АНОВА за параметре квалитета појединачних плодова шљиве у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	АНОВА				
		Чврстина плода (N)	Маса плода (g)	Маса коштице (g)	Удео коштице (%)	PCM (%)
Чачанска	2008	***	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ
лепотица	2009	***	*	НЗ	*	*
Чачанска	2008	***	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ
родна	2009	***	НЗ	НЗ	НЗ	**
Стенлеј	2008	***	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ
	2009	***	НЗ	*	**	***

На основу анализе варијансе може се закључити да дозревање плодова након бербе доводи до појаве статистички веома значајних разлика ( $p < 0,001$ ) у чврстини плода у односу на тек убране плодове, и то код све три испитиване сорте у обе године истраживања.

Када су у питању поједини елементи механичког састава плода (маса плода, маса коштице и удео коштице у плоду) уочљиво је да се плодови који су после бербе дозревали 7 дана на собној температури најчешће не разликују по овим карактеристикама од тек убраних плодова. Уколико се разлике и јаве, као што је то на пример случај код масе плода (дозревање Чачанске лепотице у 2009. години), масе коштице (дозревање Стенлеја у 2009. години) и удела коштице (дозревање Чачанске лепотице у 2009. години и Стенлеја у 2009. години), ово се пре може приписати начину узимања узорака (с обзиром да су узорци издвојени из масе плодова добијене бербом целих стабала на којима може да дође до већих варирања у крупноћи плодова) него утицају дозревања на дате карактеристике плода.

Дозревање плодова после бербе у 2008. години није утицало на појаву разлика у садржају растворљиве суве материје у поређењу са тек убраним плодовима. Анализа варијансе показује да је у 2009. години утврђен статистички значајан утицај дозревања плодова све три испитиване сорте по берби на садржај растворљиве суве материје у шљивама у поређењу са недозреваним плодовима, и то са различитим нивоима значајности:  $p < 0,05$  код Чачанске лепотице,  $p < 0,01$  код Чачанске родне и  $p < 0,001$  код Стенлеја.

#### 5.4.2.1. Чврстина појединачних плодова

Чврстина плодова (изражена у N) јако опада у току 7 дана дозревања убраних плодова на температурама око 20 °C (табела 142). Данканов тест потврђује резултате добијене анализом варијансе. Односно, плодови који су дозрели 7 дана по берби имају статистички значајно мању чврстину од тек убраних плодова.

Табела 142. Чврстина плодова шљиве (N) у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска лепотица	2008	36,24 а	9,32 б
	2009	47,00 а	16,65 б
Чачанска родна	2008	27,63 а	17,63 б
	2009	34,84 а	14,76 б
Стенлеј	2008	44,74 а	21,38 б
	2009	44,13 а	10,30 б

Примећује се да код већине испитиваних сората, у обе године истраживања, плодови шљива већ после 7 дана дозревања ван стабла имају чврстину која се, иначе, достиже тек после 3-4 недеље зрења истих тих плодова на стаблу. Они у току ових 7 дана дозревања толико омекшавају да добијају карактеристике (у погледу чврстине плода) какве имају плодови који су знатно дужим зрењем на стаблу достигли уобичајену технолошку зрелост за прераду у ракију (табела 21). У прегледу литературе смо видели да берба плодова појединих климактеричних врста воћа доводи до знатног убрзавања многих биохемијских

процеса повезаних са зрењем, односно да поједино воће дозрева много брже када се убере са стабла, него када је још на стаблу (*Lin u Walsh, 2008*). Плодови убрани у степену зрелости 1 после 7-дневног дозревања, без обзира на сорту и годину, имали су чврстину која се кретала од 9,32 N (Чачанска лепотица, 2008) до 21,35 N (Стенлеј, 2008). Плодови истих сората, са истих локалитета, који су дозрели на стаблу имали су у последњем степену зрелости (4 за Чачанску лепотицу и Чачанску родну, односно у степену зрелости 5 за Стенлеј) чврстине које су се кретале од 9,44 N (Стенлеј, 2009) до 18,56 N (Чачанска родна 2008).

Дозревањем плодова шљива на температури од 20 °C, у току само 7 дана, добијају се довољно меки плодови који могу да, под сопственим теретом, лако отпусте сок и тако постану погодна средина за активност ферментативних квасаца. За разлику од њих, плодове у стадијуму зрелости 1, који су тек убрани, и који су чврсти, неопходно је дезинтегрисати (муљање, пасирање), и на тај начин их припремити за успешно спровођење алкохолног врења. У супротном би алкохолно врење ових чврстих плодова било отежано.

#### **5.4.2.2. Механичка анализа појединачних плодова**

Данканов тест потврђује резултате анализе варијансе да дозревање шљива ван стабла у трајању од 7 дана на температури од 20 °C не утиче значајно на промену масе плода испитиваних сората шљиве (табела 143). Највероватније је да, без обзира на то што је чување шљива у току 7 дана спровођено на релативно високим температурама, од око 20 °C, интензитети транспирације и респирације нису били нарочито изражени и нису условили статистички значајније губитке масе. Изузетак је само Чачанска лепотица у 2009, при чему се без додатних испитивања интензитета транспирације и респирације, што превазилази оквире ове дисертације, не би могло са сигурношћу тврдити да ли су те разлике последица ових физиолошких и биохемијских процеса, или су последица неодговарајућег одабира плодова, из укупне масе убраних плодова, за анализу механичког састава, о чему је већ било говора.

Табела 143. Маса плодова шљиве (g) у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска	2008	36,23 а	35,06 а
лепотица	2009	41,81 а	38,25 б
Чачанска	2008	22,21 а	18,63 а
родна	2009	27,30 а	25,66 а
Стенлеј	2008	31,43 а	31,44 а
	2009	39,39 а	38,57 а

Анализом варијансе масе коштица (табела 141) и Данкановим тестом (табела 144) нису утврђене статистички значајне разлике у маси коштица плодова испитиваних сората шљиве пре и након дозревања. Једини изузетак била је сорта Стенлеј (2009) код које је маса коштица у плоду пре дозревања износила 1,90 g, а након дозревања 1,99 g. Склони смо да ову разлику пре тумачимо неодговарајућим одабиром плодова за вршење анализе, него утицајем самог дозревања. Вероватно је за овакву врсту анализа потребно више од 20 плодова колико је, иначе, коришћено у овим истраживањима.

Табела 144. Маса коштице (g) у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска	2008	1,52 а	1,52 а
лепотица	2009	1,62 а	1,58 а
Чачанска	2008	1,22 а	1,22 а
родна	2009	1,28 а	1,24 а
Стенлеј	2008	1,90 а	1,84 а
	2009	1,90 б	1,99 а

Мада је анализом варијансе (табела 141) и Данкановим тестом (табела 145) утврђено да у два испитивана случаја дозревања (Чачанска лепотица 2009 и Стенлеј 2009) постоји значајна разлика у уделу коштице у тек убраном плоду и плоду дозреваном 7 дана по берби, при чему би пораст удела коштице при дозревању указивао на губитак масе мезокарпа транспирацијом, и у овом случају смо мишљења да је постојање разлика узроковано неодговарајућим избором плодова за узорак.



Табела 145. Удео коштице у плоду (%) у зависности од дозревања плода

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска	2008	4,19 а	4,33 а
лепотица	2009	3,86 б	4,13 а
Чачанска	2008	5,51 а	6,70 а
родна	2009	4,71 а	4,82 а
Стенлеј	2008	6,06 а	5,96 а
	2009	4,84 б	5,17 а

#### 5.4.2.3. Садржај растворљиве суве материје појединачних плодова

У табели 146 приказани су садржаји растворљиве суве материје у плодовима убраним у степену зрелости I и у истим плодовима дозреваним на собној температури 7 дана после бербе.

Табела 146. Садржај растворљиве суве материје у плоду шљиве (%) у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска	2008	12,05 а	12,83 а
лепотица	2009	11,84 б	12,53 а
Чачанска	2008	12,88 а	11,20 а
родна	2009	13,72 б	15,14 а
Стенлеј	2008	12,21 а	13,78 а
	2009	13,05 б	14,76 а

*Guerra i Casquero (2008)* су показали да при чувању нема значајнијег пораста у садржају растворљиве суве материје у плодовима шљива сорте Крупна зелена ренклода, убраних у различитим степенима зрелости. На основу резултата истраживања датих у Табели 146 види се да се по овом обрасцу понашају све три испитиване сорте шљиве у 2008. години. У 2009. години, међутим, при дозревању убраних плодова све три сорте, у трајању од 7 дана на 20 °С, дошло је до статистички значајног пораста садржаја растворљиве суве материје у плодовима. Релативан пораст садржаја растворљиве суве материје у дозреваним, у односу на недозреване плодове, износио је 5,83% код Чачанске лепотице (2009), 10,35% код Чачанске родне (2009) и 13,10% код Стенлеја (2009).

И овде је за анализу наведених параметара квалитета појединачних плодова коришћено по 20 плодова шљиве који чине репрезентативни узорак за дату бербу. С обзиром да плодови шљива неравномерно сазревају на стаблу, увек постоји могућност да узорак не буде репрезентативан, на шта указује и *Usenik et al. (2008)*. Такође, утврдили смо да коефицијенти варијације (CV) за растворљиву суву материју могу да се крећу, у оквиру исте бербе и до 18,05% код Чачанске лепотице, до 19,69% код Чачанске родне и до 19,66% код сорте Стенлеј. Све ово указује да и поред утврђених статистички значајних разлика, постојеће разлике у садржајима растворљиве суве материје у дозреваним и незреваним плодовима потичу, највероватније од неадекватно одабраних плодова за анализу.

### 5. 4. 3. Физичко-хемијска анализа плодова шљива

Резултати анализа тек убраних плодова шљива и плодова који су дозрели 7 дана на 20 °С, приказани су, по сортама, у табелама 147, 148 и 149.

Табела 147. Хемијски састав плодова шљива сорте Чачанска лепотица у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
PCM (%)	2008	11,50	12,20
	2009	11,90	11,90
Укупни шећер (%)	2008	8,70	8,20
	2009	8,70	8,95
Инвертни шећер (%)	2008	6,60	6,60
	2009	6,73	6,73
Сахароза (%)	2008	2,00	1,52
	2009	1,87	2,11
Укупне киселине (%)	2008	1,13	1,10
	2009	1,20	1,23
pH	2008	3,22	3,47
	2009	3,08	3,28
Однос шећер / киселине	2008	7,70	7,45
	2009	7,25	7,28

Табела 148. Хемијски састав плодова шљива сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
PCM (%)	2008	12,10	11,20
	2009	13,00	14,10
Укупни шећер (%)	2008	8,20	7,95
	2009	9,70	9,95
Инвертни шећер (%)	2008	5,43	5,10
	2009	6,85	7,23
Сахароза (%)	2008	2,66	2,71
	2009	2,71	2,58
Укупне киселине (%)	2008	0,98	0,94
	2009	1,20	1,12
pH	2008	3,31	3,50
	2009	3,21	3,45
Однос шећер / киселине	2008	8,37	8,45
	2009	8,08	8,88

Табела 149. Хемијски састав плодова шљива сорте Стенлеј у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
РСМ (%)	2008	13,10	13,00
	2009	13,00	13,90
Укупни шећер (%)	2008	8,70	8,95
	2009	9,70	11,95
Инвертни шећер (%)	2008	6,48	6,48
	2009	6,98	8,35
Сахароза (%)	2008	2,00	2,35
	2009	2,59	3,42
Укупне киселине (%)	2008	0,78	0,78
	2009	0,75	0,69
рН	2008	3,44	3,54
	2009	3,30	3,60
Однос шећер / кисел.	2008	11,15	11,47
	2009	12,93	17,32

#### 5. 4. 3. 1. Садржај растворљиве суве материје

Садржај растворљиве суве материје се не мења значајније при дозревању плодова на собној температури у току 7 дана (табеле 147, 148 и 149). Мање разлике које се јављају у садржајима растворљиве суве материје у тек убраним и дозреваним плодовима највероватније су последица великог варирања овог параметра у појединим плодовима који чине узорак за анализу, о чему је већ било речи и при одређивању садржаја растворљиве суве материје у појединачним плодовима.

#### 5. 4. 3. 2. Садржај укупних шећера, инвертних шећера и сахарозе

Садржаји укупних шећера, инвертних шећера и сахарозе не мењају се значајније при дозревању плодова на собној температури у току 7 дана (табеле 147, 148 и 149). Мада после бербе плодови шљива интензивно дишу, нарочито на температурама од око 20 °С (Гвозденовић и Давидовић, 1987; Јанковић и Машовић, 2000; Lippert и Blanke, 2004; Јанковић и Стевановић, 2007),

највероватније је да шећери не представљају, за плодове убране у овом стадијуму зрелости и чуване у овим условима, значајнији респирациони супстрат.

#### **5. 4. 3. 3. Садржај укупних киселина и вредност рН**

Садржај укупних киселина у највећем броју случајева дозревања плодова свих испитиваних сората шљива на собној температури благо опада (табеле 147, 148 и 149). Према резултатима истраживања складиштења шљива на различитим температурама, која су спровели *Lippert u Blanke (2004)*, при чувању шљива на 20 °C, јабучна киселина, која је најзаступљенија у плодовима шљива, постаје главни респирациони супстрат, што условљава смањење њеног садржаја у шљивама. У ком моменту јабучна киселина преузима улогу респирационог супстрата од шећера, очигледно зависи и од сорте шљиве и године. Треба имати у виду и да су шљиве које су стављене на дозревање обране веома рано, у стадијуму зрелости у којем су тек изашле из шарка. Код грожђа је у том стадијуму зрелости доминантан респирациони супстрат управо јабучна киселина, о чему говоре *Радовановић (1986)* и *Ribereau-Gayon et al. (2000)*.

С обзиром да у току дозревања опада садржај киселина у плодовима, вредност рН расте. Односно, шљиве после дозревања имају већу вредност рН него тек убране шљиве. Интересантно је приметити да је пораст вредности рН био веома уједначен: за 0,25 (Чачанска лепотица 2008), 0,20 (Чачанска лепотица 2009), 0,19 (Чачанска родна 2008), 0,24 (Чачанска родна 2009), 0,10 (Стенлеј 2008) и 0,30 (Стенлеј 2009).

#### **5. 4. 3. 4. Однос шећер/киселине**

Вредности односа шећер/киселине не мењају се значајније са дозревањем шљива у току 7 дана на температури од 20 °C (табеле 147, 148 и 149). Изузетак је једино сорта Стенлеј у 2009. години, код које је у току 7 дана дозревања вредност овог односа порасла са 12,93 на 17,32, што би се пре могло тумачити великим

варирањем у саставу појединачних плодова који су узети за анализу, него утицајем биохемијских процеса који се одигравају у току дозревања плодова.

#### 5. 4. 3. 5. Садржај пектинских материја у плодовима шљива

Резултати анализе укупних пектинских материја и њихових фракција у плодовима шљива, у зависности од степена зрелости, приказани су, по сортама, у табелама 150, 151 и 152 и изражени су у mg анхидрогалактуронске киселине (AGA)/100 g плода.

Табела 150. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Чачанска лепотица у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Укупне пектинске материје	2008	482,50	520,00
	2009	558,00	707,50
Пектининска киселина	2008	125,50	208,00
	2009	140,75	226,00
Пектинска киселина	2008	17,75	31,75
	2009	29,50	29,75
Протопектин	2008	339,25	280,25
	2009	387,75	451,75
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,37	0,74
	2009	0,36	0,50
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,42	1,86
	2009	1,43	1,57

Табела 151. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Укупне пектинске материје	2008	483,30	622,75
	2009	400,00	467,95
Пектининска киселина	2008	134,25	219,50
	2009	116,75	197,45
Пектинска киселина	2008	31,05	64,00
	2009	17,00	20,75
Протопектин	2008	318,00	339,25
	2009	266,25	249,75
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,42	0,65
	2009	0,44	0,79
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,52	1,84
	2009	1,50	1,87

Табела 152. Садржај укупних пектинских материја (mg AGA/100 g плода), пектинских материја по фракцијама (mg AGA/100 g плода) и њихови односи у плодовима шљива сорте Стенлеј у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Укупне пектинске материје	2008	647,25	645,24
	2009	649,25	740,50
Пектининска киселина	2008	159,25	238,25
	2009	188,25	335,50
Пектинска киселина	2008	25,75	45,25
	2009	20,25	14,50
Протопектин	2008	462,25	361,75
	2009	440,75	390,50
Однос пектининска кис./протопектин	2008	0,34	0,66
	2009	0,43	0,86
Однос ук. пектини /протопектин	2008	1,40	1,78
	2009	1,47	1,90

На основу резултата анализе може да се уочи да у току дозревања плодова, 7 дана на собној температури, долази, најчешће, до пораста садржаја укупних пектинских материја.

Посматрано по фракцијама пектинских материја, највећа правилност промене уочена је код пектининске киселине (фракције растворљиве у води), односно у плодовима свих испитиваних сората шљиве, у обе године истраживања,

дошло је до значајног пораста њеног садржаја при дозревању. Слично је утврђено и за пектинску киселину (фракција растворљива у оксалату). Садржај протопектина је најчешће опадао при дозревању плодова, мада је, у појединим случајевима (Чачанска лепотица 2009 и Чачанска родна 2008) утврђено и другачије понашање ове пектинске фракције при дозревању плодова. На основу добијених резултата можемо да закључимо да се, при дозревању убраних плодова, поједине фракције пектина понашају, најчешће, на исти начин као и при зрењу плодова на стаблу, о чему је већ било речи у предходним поглављима.

За разлику од апсолутних вредности садржаја укупних пектинских материја и појединих пектинских фракција, поједини односи њихових садржаја много боље илуструју промене које се догађају при дозревању плодова.

Вредност односа пектининска киселина/протопектин је значајно већа у плодовима који су дозрели 7 дана на 20 °С, него у тек убраним плодовима. У случају дозревања Чачанске лепотице 2008. године и Стенлеја 2009. године, нумеричка вредност овог односа је двоструко већа у плодовима након дозревања. Овај однос веома добро осликава пораст растворљиве и опадање нерастворљиве фракције пектина при дозревању. И вредност односа укупни пектин/протопектин расте при дозревању плодова.

У току дозревања плодова испитиваних сората шљива долази до промене удела пектининске киселине, пектинске киселине и протопектина у укупним пектинским материјама (табела 153). Удели протопектина у укупним пектинским материјама опадају, а удели пектининске киселине расту у току дозревања плодова. Код пектинске киселине, која је најмање заступљена у укупним пектинским материјама, било је и случајева пораста и случајева опадања удела у укупним пектинским материјама. Уколико се упореди промена вредности ових удела при 7-дневном дозревању плодова степена зрелости 1 на стаблу (табела 36) и након бербе (табела 153), види се да су промене пектинских материја много израженије при дозревању убраних плодова.



Табела 153. Удели пектининске киселине, пектинске киселине и протопектина у укупним пектинским материјама (%)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео у укупним пектинским материјама (%)		
			Пектининска киселина	Пектинска киселина	Протопектин
Чачанска лепотица	2008	I	26,01	3,68	70,31
		I + 7 дана	40,00	6,11	53,89
	2009	I	25,22	5,29	69,49
		I + 7 дана	31,94	4,20	63,85
Чачанска родна	2008	I	27,78	6,42	65,80
		I + 7 дана	35,25	10,28	54,48
	2009	I	29,19	4,25	66,56
		I + 7 дана	42,20	4,43	53,37
Стенлеј	2008	I	24,60	3,98	71,42
		I + 7 дана	36,92	7,01	56,07
	2009	I	28,99	3,12	67,89
		I + 7 дана	45,31	1,96	52,73

#### 5. 4. 4. Ароматичне материје плодова шљива

У плодовима тек убраних и дозреваних шљива квантитативно су одређене исте компоненте (2 алкохола, 7 алдехида, 1 кетон, 2 терпенска алкохола и 1 угљоводоник) као и при анализи плодова шљива различитих степена зрелости. При анализи ароматичних материја, ни у једном узорку шљива, без обзира да ли су они анализирани непосредно после бербе или после 7 дана дозревања на 20 °С, није детектован деканал. Дамасценон је квантитативно одређен само у једном узорку (Чачанска родна 2009, анализа плодова, без коштица, који су дозрели 7 дана).

Из техничких разлога није анализиран садржај ароматичних материја у плодовима Чачанске лепотице у 2008. години, као ни садржај ароматичних материја у плодовима без коштица све три испитиване сорте након 7 дана дозревања у истој години.

Садржаји идентификованих ароматичних компонената у плодовима (са или без коштица – СК или БК) испитиваних сората, одмах по берби или 7 дана по дозревању, приказани су у табелама 154, 155 и 156.

Плодови испитиваних сората шљиве садржали су одмах након бербе између 6179,81 µg/kg (Стенлеј са коштицама 2008) и 8790,85 µg/kg (Чачанска родна без коштица 2009) укупних ароматичних материја, а након 7 дана дозревања између 3960,11 µg/kg (Стенлеј без коштица 2009) и 8765,98 µg/kg (Чачанска лепотица без коштица 2009). Од појединачних компонената, у плодовима је одмах по берби нађено најмање бензалдехида (13,38 µg/kg у плодовима Чачанске лепотице без коштица 2009), а највише 2*E*-хексенала (7438,94 µg/kg у плодовима Чачанске родне без коштица). После 7-дневног дозревања, у плодовима је најмање нађено линалола (24,34 µg/kg у плодовима Чачанске родне без коштица), а највише 2*E*-хексенала (6235,90 µg/kg у плодовима Чачанске лепотице без коштица). У појединим узорцима неке од испитиваних компонената (2*E*-хексенол, хептанал, бензалдехид, октанал, бензенацеталдехид, линалол, α-терпинеол) нису ни детектоване

Табела 154. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Чачанска лепотица у зависности од дозревања плодова – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I		I + 7 дана	
		СК	БК	СК	БК
циклохексан оксид	2008	-	-	-	-
	2009	223,44	164,68	220,67	216,79
2Е-хексенал	2008	-	-	-	-
	2009	6300,76	5357,67	5310,29	6235,90
2Е-хексенол	2008	-	-	-	-
	2009	214,63	301,41	183,66	125,15
хексанол	2008	-	-	-	-
	2009	360,64	461,31	383,22	291,79
хептанал	2008	-	-	-	-
	2009	152,30	163,95	168,02	148,99
бензалдехид	2008	-	-	-	-
	2009	74,95	13,38	98,97	26,34
октанал	2008	-	-	-	-
	2009	56,64	53,86	71,67	55,80
бензенацет-алдехид	2008	-	-	-	-
	2009	18,04	221,68	нд	нд
линалол	2008	-	-	-	-
	2009	35,06	51,22	45,14	52,55
нонанал	2008	-	-	-	-
	2009	1267,00	1595,20	1770,66	1573,80
$\alpha$ -терпинеол	2008	-	-	-	-
	2009	39,01	31,98	34,44	38,87
деканал	2008	-	-	-	-
	2009	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	-	-	-	-
	2009	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ 6 једињења	2008	-	-	-	-
	2009	7099,47	6285,05	6097,83	6869,63
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	-	-	-	-
	2009	8742,47	8416,31	8286,71	8765,98

И овде је утврђено, као и при анализи ароматичних материја плодова различитих степена зрелости, да су, без обзира на то да ли је анализа ароматичних материја обављена из плодова са коштицама или из плодова без коштица, садржаји појединих ароматичних компонената, у највећем броју случајева, веома слични. Појава евентуалних већих разлика у плодовима исте сорте, са или без коштица, одмах по берби или по дозревању, може да се тумачи малим бројем плодова који су коришћени за издвајање ароме, што повећава вероватноћу грешке, с обзиром да се у оквиру узетог узорка јављају плодови неуједначене зрелости. Ово једино није био случај код бензалдехида, с обзиром да је у највећем

броју случајева већи садржај овог састојка нађен у ароматичном комплексу плодова који су за анализу припремани са коштицама.

Табела 155. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) у зависности од дозревања плодова – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости			
		I		I + 7 дана	
		СК	БК	СК	БК
циклохексан оксид	2008	159,12	98,25	154,03	-
	2009	139,50	195,98	122,20	161,73
2Е-хексенал	2008	7318,81	6102,31	5408,16	-
	2009	6419,99	7438,94	4368,57	5421,46
2Е-хексенол	2008	нд	нд	нд	-
	2009	нд	94,31	69,11	67,18
хексанол	2008	204,98	260,56	280,39	-
	2009	195,69	289,70	406,82	448,21
хептанал	2008	43,30	42,96	67,49	-
	2009	43,48	49,55	82,84	70,12
бензалдехид	2008	нд	нд	нд	-
	2009	31,41	нд	нд	нд
октанал	2008	нд	нд	57,28	-
	2009	62,10	53,79	45,10	158,30
бензенацет- алдехид	2008	33,58	39,60	нд	-
	2009	85,85	129,82	нд	73,99
линалол	2008	нд	нд	нд	-
	2009	140,50	20,29	48,89	24,34
нонанал	2008	352,74	407,16	733,96	-
	2009	356,69	462,57	715,95	559,52
$\alpha$ -терпинеол	2008	56,02	81,58	275,41	-
	2009	61,58	55,92	179,10	191,72
деканал	2008	нд	нд	нд	-
	2009	нд	нд	нд	нд
дамасценол	2008	нд	нд	нд	-
	2009	нд	нд	нд	25,28
$\Sigma$ 6 једињења	2008	7682,90	6461,11	5842,58	-
	2009	6755,18	8018,92	4966,71	6098,58
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	8168,54	7032,41	6976,71	-
	2009	7536,79	8790,85	6038,58	7201,85

Табела 156. Садржај ароматичних материја ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у плодовима шљива сорте Стенлеј у зависности од дозревања плодова – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Год.	Степен зрелости			
		I		I + 7 дана	
		СК	БК	СК	БК
циклохексан оксид	2008	126,67	118,89	152,05	-
	2009	175,37	164,35	50,16	33,78
2Е-хексенал	2008	5348,65	5404,93	5843,67	-
	2009	6665,57	7243,11	2221,71	1972,51
2Е-хексенол	2008	нд	нд	нд	-
	2009	179,67	182,11	74,05	54,51
хексанол	2008	319,69	374,45	365,19	-
	2009	457,56	482,42	521,81	560,32
хептанал	2008	нд	68,19	63,33	-
	2009	97,75	103,64	134,28	105,48
бензалдехид	2008	нд	38,72	33,37	-
	2009	нд	нд	136,63	25,44
октанал	2008	57,57	83,34	84,08	-
	2009	49,74	49,56	57,30	49,51
бензенацет-алдехид	2008	нд	нд	399,05	-
	2009	нд	нд	нд	нд
линалол	2008	нд	431,72	нд	-
	2009	нд	22,54	57,66	70,79
нонанал	2008	277,49	406,05	597,54	-
	2009	454,19	373,31	1005,97	765,87
$\alpha$ -терпинеол	2008	49,75	нд	26,27	-
	2009	70,61	47,13	277,21	321,90
деканал	2008	нд	нд	нд	-
	2009	нд	нд	нд	нд
дамасценон	2008	нд	нд	нд	-
	2009	нд	нд	нд	нд
$\Sigma$ Сб једињења	2008	5795,00	5898,28	6360,91	-
	2009	7478,18	8072,00	2867,73	2621,12
$\Sigma$ ароматичне материје	2008	6179,81	6926,30	7564,54	-
	2009	8150,46	8668,18	4536,78	3960,11

Дозревање убраних плодова утицало је на различите начине на садржај укупних ароматичних материја у плодовима испитиваних сората. Код Чачанске лепотице дозревање није узроковало значајнију промену укупних ароматичних материја у плоду. Код Чачанске родне, у обе године истраживања, 7-дневно дозревање убраних плодова довело је до смањења садржаја укупних ароматичних материја у плодовима између 14,59 и 19,88%, у зависности од године и начина припреме узорка. У току 2008. године дозревање плодова сорте Стенлеј довело је до пораста садржаја укупних ароматичних материја у плоду за 22,41%, док је у 2009. години утврђено супротно, односно у дозреваним плодовима је било мање

укупних ароматичних материја за 44,34% (анализа плодова са коштицама) и за 54,31% (анализа плодова без коштица) у односу на тек убрране плодове.

Најзаступљеније ароматичне компоненте у укупним ароматичним материјама плодова била су С6 једињења (табеле 157 и 158). Њихов удео у укупним ароматичним компонентама кретао се у тек убраним шљивама од 74,68% (плодови без коштица Чачанске лепотице 2009) до 94,05% (плодови са коштицама Чачанске родне 2008), а у шљивама дозреваним 7 дана на 20 °С од 63,21% (плодови без коштица сорте Стенлеј 2009) до 84,68% (плодови без коштице Чачанске родне 2008). Значајну заступљеност имао је и карактеристични састојак шљива нонанал, чији се удео кретао у тек убраним шљивама од 4,31% (плодови без коштица сорте Стенлеј 2009) до 18,92% (плодови без коштице Чачанске лепотице 2009), а у шљивама дозреваним 7 дана на 20 °С од 7,77% (плодови без коштица Чачанске родне 2009) до 22,17% (плодови са коштицама сорте Стенлеј 2009). Остали састојци били су далеко мање заступљени у укупним ароматичним материјама плодова шљива.

### ***С6 једињења***

Значајнија промена садржаја једињења идентификованог ГХ/МС као циклохексан оксид утврђена је само при дозревању плодова сорте Стенлеј у 2009. години. Код Чачанске лепотице и Чачанске родне није утврђен значајнији утицај дозревања убраних плодова на садржај овог једињења.

Промене садржаја најзаступљенијег једињења из ове групе – 2Е-хексенала пратили смо у 8 случајева дозревања. У 5 случајева (без обзира да ли је анализа плодова обављена са или без коштица) утврђено је смањење садржаја овог алдехида при дозревању плодова у току 7 дана на собној температури, и то од 26,11% (дозревање Чачанске родне у 2008., анализа плодова са коштицама) до чак 72,77% (дозревање Стенлеја 2009., анализа плодова без коштица). У 3 случаја (дозревање Чачанске лепотице у 2009., анализа плодова и са и без коштица, и дозревање Стенлеја у 2008., анализа плодова са коштицама) није утврђена значајнија промена садржаја 2Е-хексенала при дозревању убраних плодова шљива.

Табела 157. Удели С6 једињења и алдехида у ук. ароматичним материјама (%)

Сорта	Год.	Степен зрелости	Удео у укупним ароматичним материјама (%)								
			С6 једињења		хептанал		октанал		нонанал		
			СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	
Чачанска лепотица	2008	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		I + 7 дана	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	I	81,21	74,68	1,74	1,95	0,65	0,64	14,49	18,92	
		I + 7 дана	73,59	78,37	2,03	1,70	0,86	0,64	21,36	17,95	
Чачанска родна	2008	I	94,05	91,88	0,53	0,61	-	-	4,32	5,79	
		I + 7 дана	83,74	-	0,97	-	0,82	-	10,52	-	
	2009	I	89,63	91,22	0,58	0,56	0,82	0,61	4,73	5,26	
		I + 7 дана	82,25	84,68	1,37	0,97	0,75	2,20	11,86	7,77	
Стенлеј	2008	I	93,77	85,16	-	0,98	0,93	1,20	4,49	5,86	
		I + 7 дана	84,09	-	0,84	-	1,11	-	7,90	-	
	2009	I	91,75	93,12	1,20	1,20	0,61	0,57	5,57	4,31	
		I + 7 дана	63,21	66,19	2,96	2,66	1,26	1,25	22,17	19,34	

2E-хексенол није детектован у узорцима из 2008. године. На основу анализа спроведених у 2009. години може да се закључи да садржај 2E-хексенола опада при дозревању шљива, при чему се његова концентрација у дозреваним шљивама смањује, код појединих сората, и за 2 до 3 пута у односу на тек убране шљиве. Супротно, садржај хексанола у плодовима најчешће расте при дозревању, при чему је највећи пораст концентрације (и до 2 пута) овог С6 алкохола уочен код Чачанске родне.

Удео С6 једињења у укупним ароматичним материјама смањује се при дозревању шљива (табела 157). Највеће смањење, са 91,75% на 63,21%, утврђено је при дозревању плодова сорте Стенлеј у 2009. години. Односно, смањење удела у овом случају износило је око 28%, док је код исте сорте у 2008. години и код осталих испитиваних сората ово смањење удела С6 једињења у укупним ароматичним материјама при дозревању било око 7-10%.

Интересантно је приметити да при дозревању убраних плодова других врста коштичавих воћака (бресква, нектарина, кајсија) на собној температури долази до сличних промена појединих С6 једињења, о чему је било више речи у прегледу литературе (*Engel et al., 1988; Aubert et al., 2003A; Aubert u Chanforan, 2007; Zhang et al., 2010*), уз напомену да поједини аутори сматрају веома проблематичним тумачење резултата анализа С6 једињења, за потребе којих је припрема узорака обављена уз уситњавање (најчешће млевење) плодова.

### ***Алифатични алдехиди (хептанал, октанал, нонанал, деканал)***

Мада је квантитативно значајно мање заступљен од хексанола, хептанал се понашао на исти начин као и наведени С6 алкохол, односно његов садржај је растао при дозревању плодова. И његов удео у укупним ароматичним материјама је растао при дозревању плодова.

Садржај октанала као и његов удео у укупним ароматичним материјама су најчешће расли при дозревању плодова.

Садржај нонанала је значајно растао (и за 2-3 пута) при дозревању убраних плодова шљива. Највеће повећање удела овог алдехида у укупним ароматичним материјама плодова утврђено је при дозревању сорте Стенлеј у 2009. години, са 5,57% на 22,17%.

### ***Ароматични алдехиди (бензалдехид и бензенацеталдехид)***

У случајевима када је бензалдехид идентификован и у тек убраним плодовима и у дозреваним плодовима, утврђено је да дозревање утиче на повећање садржаја овог једињења у шљивама.

Насупрот томе, у случајевима када је бензенацеталдехид идентификован и у тек убраним плодовима и у дозреваним плодовима, утврђено је смањење његовог садржаја у плодовима при дозревању.

### ***Терпенски алкохоли (линалол и $\alpha$ -терпинеол)***

На основу добијених резултата није утврђена правилност промене садржаја линалола са дозревањем плодова испитиваних сората шљиве.

Код  $\alpha$ -терпинеола, такође се јављају контроверзе у погледу промене његовог садржаја са дозревањем плодова испитиваних сората шљиве. Иако у највећем броју случајева постоји значајан раст садржаја  $\alpha$ -терпинеола са зрењем шљива, постоје, али у знатно мањем обиму, и обрнути случајеви. Такође, било је случајева у којима се није могла утврдити правилност промене његовог садржаја. Интересантно је приметити да удео  $\alpha$ -терпинеола у укупним ароматичним материјама у дозреваним плодовима иде од 0,35% (Стенлеј 2008, анализа са коштицама) до чак 8,13% (Стенлеј 2009, анализа без коштица).



Табела 158. Удели аромат. алдехида и терпена у ук. ароматичним материјама (%)

Сорта	Год.	Степен зрелости	Удео у укупним ароматичним материјама (%)								
			бензалдехид		бензенацет-алдехид		линалол		терпинелол		
			СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	
Чачанска лепотица	2008	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		I + 7 дана	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	I	0,86	0,16	0,21	2,63	0,40	0,61	0,45	0,38	
		I + 7 дана	1,19	0,30	-	-	0,54	0,60	0,42	0,44	
Чачанска родна	2008	I	-	-	0,41	0,56	-	-	0,69	1,16	
		I + 7 дана	-	-	-	-	-	-	3,95	-	
	2009	I	0,42	-	1,14	1,48	1,86	0,23	0,82	0,64	
		I + 7 дана	-	-	-	1,03	0,81	0,34	2,97	2,66	
Стенлеј	2008	I	-	0,56	-	-	-	6,23	0,81	-	
		I + 7 дана	0,44	-	5,28	-	-	-	0,35	-	
	2009	I	-	-	-	-	-	0,26	0,87	0,54	
		I + 7 дана	3,01	0,64	-	-	1,27	1,79	6,11	8,13	

#### 5. 4. 5. Потенцијални принос шљивовице

На основу садржаја укупних шећера (табеле 147, 148, 149) и удела коштица (табела 145) у плодовима, као и на основу податка да је теоретски коефицијент искоришћења шећера при алкохолном врењу 0,59, одређени су потенцијални приноси који се могу добити прерадом плодова испитиваних сората одмах по берби и плодова који су, по берби, дозрели 7 дана. Резултати за испитиване сорте приказани су у табели 159 и изражени су у литрима сирове меке ракије шљивовице (са садржајем етанола 28% v/v) која се може добити дестилацијом 100 kg преврелог кљука шљиве са коштицама (с обзиром да су у ракију прерађиване само шљиве са коштицама).

Табела 159. Потенцијални приноси (литри/100kg) меких ракија шљивовица (28% v/v) у зависности од дозревања плодова (СК – са коштицама)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео коштице у плоду (%)	Садржај шећера у плоду (%)	Потенц. принос СК
Чачанска лепотица	2008	I	4,19	8,70	17,56
		I + 7 дана	4,33	8,20	16,53
	2009	I	3,86	8,70	17,62
		I + 7 дана	4,13	8,95	18,08
Чачанска родна	2008	I	5,51	8,20	16,33
		I + 7 дана	6,70	7,95	15,63
	2009	I	4,71	9,70	19,48
		I + 7 дана	4,82	9,95	19,96
Стенлеј	2008	I	6,06	8,70	17,22
		I + 7 дана	5,96	8,95	17,73
	2009	I	4,84	9,70	19,45
		I + 7 дана	5,17	11,95	23,88

На основу података из табеле 159 може да се закључи да у већини случајева нема већих разлика у потенцијалним приносима шљивовице без обзира да ли су шљиве прерађиване непосредно по берби или су предходно дозреле 7 дана на собној температури. Присуство већих разлика у потенцијалним приносима уочено је само код сорте Стенлеј, берба 2009, али се то пре може тумачити утицајем варирања у саставу појединих плодова унутар узорка узетог за анализу, о чему је већ било речи у поглављу о физичко-хемијском саставу плодова, него утицајем дозревања плодова.

#### 5. 4. 6. Потенцијални садржај метанола у шљивовици

Утицај дозревања плодова шљива на вредност односа шећера и пектина и на потенцијални садржај метанола у ракији приказан је у табели 160.

Табела 160. Однос шећера и пектина и потенцијални садржај метанола у шљивовицама у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Степен зрелости	Садржај шећера у плоду (%)	Садржај укупних пектина у плоду (%)	Однос шећер/пектин	Потенцијални садржај метанола у ракији (g/L а.а.)
Чачанска лепотица	2008	I	8,70	0,48	18,13	11,22
		I + 7 дана	8,20	0,52	15,77	12,90
	2009	I	8,70	0,56	15,54	13,09
		I + 7 дана	8,95	0,71	12,61	16,13
Чачанска родна	2008	I	8,20	0,48	17,08	11,91
		I + 7 дана	7,95	0,62	12,82	15,86
	2009	I	9,70	0,40	24,25	8,39
		I + 7 дана	9,95	0,47	21,17	9,61
Стенлеј	2008	I	8,70	0,65	13,38	15,20
		I + 7 дана	8,95	0,65	13,77	14,77
	2009	I	9,70	0,65	14,92	13,63
		I + 7 дана	11,95	0,74	16,15	12,59

Однос шећер/пектин опада при дозревању плодова код Чачанске лепотице и код Чачанске родне, а расте при дозревању плодова сорте Стенлеј. Ово значи да би се прерадом плодова Чачанске лепотице и Чачанске родне који су дозрели по берби добиле ракије са потенцијално више метанола него при преради плодова непосредно по берби. Код сорте Стенлеј догодило би се супротно. Међутим, требало би водити рачуна и о чињеници да се током дозревања, код све три сорте, у великој мери, повећава удео пектининске киселине у укупним пектинским материјама, која је главни прекурсор метанола, што метод за израчунавања потенцијалног садржаја метанола у ракији не узима у обзир.

## 5. 5. Утицај дозревања убраних плодова шљива на карактеристике шљивовица

### 5. 5. 1. Динамика алкохолног врења

У табели 161 приказани су само почетни и завршни садржаји растворљиве суве материје у кљуку у врењу, као и трајање алкохолног врења у данима.

Табела 161. Садржај растворљиве суве материје (%) у кљуку на почетку и на крају алкохолног врења и трајање алкохолног врења (дани)

Сорта	Година	Степен зрелости	Почетна растворљива сува материја (%)	Завршна растворљива сува материја (%)	Трајање алкохолног врења (дани)
Чачанска лепотица	2008	I	11,5	6,8	7
		I + 7 дана	12,2	6,6	7
	2009	I	11,9	6,9	8
		I + 7 дана	11,9	6,5	9
Чачанска родна	2008	I	12,1	6,9	6
		I + 7 дана	11,2	6,7	8
	2009	I	13,0	8,0	8
		I + 7 дана	14,1	7,9	9
Стенлеј	2008	I	13,1	6,9	8
		I + 7 дана	13,0	6,7	8
	2009	I	13,0	7,3	8
		I + 7 дана	13,9	7,2	12

Из резултата приказаних у табели 161 уочљиво је да је завршни садржај растворљиве суве материје у преврелом кљуку добијеном од дозреваних шљива био у свим случајевима нешто нижи (од 0,1 до 0,4%) од садржаја растворљиве суве материје у преврелом кљуку добијеном од шљива које су стављене на алкохолно врење одмах након бербе. Трајање алкохолног врења било је исто само код Чачанске лепотице берба 2008 и Стенлеја берба 2008, док је у осталим случајевима алкохолно врење кљука од дозреваних шљива трајало од 1 до 4 дана дуже од алкохолног врења недозреваних шљива.

### 5. 5. 2. Приноси шљивовица

Стварни приноси ракија, изражени у литрима сирове меке ракије шљивовице (са садржајем етанола 28% v/v) добијене од 100 kg кљука, приказани су у табели 162.

Табела 162. Стварни приноси (литри/100kg) меких ракија шљивовица (28% v/v) у зависности од дозревања

Сорта	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Чачанска	2008	11,84	14,00
лепотица	2009	11,72	12,89
Чачанска	2008	12,66	16,62
родна	2009	15,98	16,41
Стенлеј	2008	13,41	15,39
	2009	17,18	20,20

Код свих испитиваних сората, у обе године истраживања, добијени су већи приноси при преради шљива са коштицама које су предходно дозревале 7 дана на собној температури, него при преради шљива са коштицама одмах након бербе. Повећање приноса кретало се од 2,69% (код Чачанске родне берба 2009) до чак 31,28% (код Чачанске родне берба 2008).

Из табеле 163 се уочава да односи стварних и потенцијалних приноса расту при преради дозреваних шљива, изузев у случају сорте Стенлеј берба 2009 где је утврђено супротно. Највећи пораст односа стварног и потенцијалног приноса, при поређењу прераде у ракију тек убраних и дозреваних шљива, утврђен је код Чачанске родне берба 2008 – овај однос је при преради тек убраних шљива износио 77,54%, а при преради дозреваних шљива чак 106,34%, односно прерадом дозреваних шљива добијен је принос који је већи од теоријског приноса (добијеног коришћењем теоријског коефицијента искоришћења шећера 0,59).

Повећање приноса при преради дозреваних шљива највероватније има везе са конзистенцијом кљука. Наиме, дозревале шљиве су у толикој мери меке да се већ при стављању у судове за алкохолно врење потпуно претварају у кашасту масу која је одлична средина за развој ферментативних квасаца из рода *Saccharomyces*. У прилог овом говори и то да при преради дозреваних шљива у већини случајева долази до пораста вредности коефицијента искоришћења

шећера. Вредности коефицијената искоришћења шећера при преради незрелих шљива су се кретале од 0,39 до 0,52, а при преради зрелих шљива од 0,42 до 0,63. Највеће повећање коефицијента искоришћења шећера при преради зрелих у односу на незрелих шљиве утврђено је код Чачанске родне берба 2008, са 0,46 на 0,63.

Табела 163. Односи стварних приноса и потенцијалних приноса и стварни коефицијенти искоришћења шећера

Сорта	Година	Степен зрелости	Однос стварни принос / потенцијални принос (%)	Коефицијенти искоришћења шећера
Чачанска лепотица	2008	I	67,41	0,40
		I + 7 дана	84,69	0,50
	2009	I	66,50	0,39
		I + 7 дана	71,29	0,42
Чачанска родна	2008	I	77,54	0,46
		I + 7 дана	106,34	0,63
	2009	I	82,05	0,48
		I + 7 дана	82,23	0,49
Стенлеј	2008	I	77,87	0,46
		I + 7 дана	86,78	0,51
	2009	I	88,33	0,52
		I + 7 дана	84,59	0,50

### **5. 5. 3. Хемијска анализа шљивовица**

Хемијски састав шљивовица добијених прерадом шљива сората Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј одмах по берби и прерадом шљива ове три сорте које су предходно дозревале 7 дана на 20 °С, приказан је у табелама 164, 165 и 166. Утврђено је да све произведене шљивовице одговарају захтевима законске регулативе наше земље и ЕУ. Једино је ракија произведена од дозреваних плодова сорте Стенлеј берба 2008 имала садржај метанола (11,56 g/l а.а.) који се приближавао максимално дозвољеном садржају (12 g/l а.а.) који је прописан законском регулативом наше земље и ЕУ.

#### **5. 5. 3. 1. Етанол**

Садржај етанола у средњој фракцији добијеној при редестилацији сирове меке ракије сведен је, пре анализа, дестилованом водом са 60% v/v на око 45% v/v, односно кретао се у анализираним шљивовицама између 44,65 и 45,20% v/v.

#### **5. 5. 3. 2. Метанол**

Садржај метанола у свим шљивовицама произведеним од дозреваних шљива био је већи од садржаја метанола у ракијама произведеним од незреваних, тек убраних, плодова исте сорте. Дозревање плодова условило је, дакле, веома значајно повећање садржаја метанола у произведеним ракијама, које се кретало од 23,19% (Чачанска лепотица берба 2008) до чак 57,12% (Стенлеј берба 2009). Овај пораст садржаја метанола може да се тумачи променама у садржају појединих пектинских фракција при дозревању плодова (табеле 150, 151 и 152). Садржај пектининске киселине (фракције пектина растворљиве у води која је главни прекурсор метанола) расте при дозревању плодова сората Чачанска лепотица и Чачанска родна између 60 и 70%, у зависности од године бербе, а при

дозревању Стенлеја од 49,61% (при дозревању Стенлеја, берба 2008) до 78,22% (при дозревању Стенлеја, берба 2009).

Табела 164. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова са коштицама у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Етанол (% v/v)	2008	45,00	45,05
	2009	44,65	45,20
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,34	7,81
	2009	5,36	7,47
Бензалдеhid (mg/L a.a.)	2008	15,00	20,20
	2009	7,58	9,41
HCN (mg/L a.a.)	2008	2,40	1,92
	2009	1,21	1,67
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3086,61	2338,46
	2009	2417,31	3611,54
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	130,67	229,08
	2009	411,20	307,96
Естри (mg/L a.a.)	2008	2162,84	1578,34
	2009	1651,60	833,27
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	35,72	42,42
	2009	66,87	99,63
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	8,97	21,31
	2009	3,71	5,14
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	5422,81	4209,61
	2009	4550,69	4857,54
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	5292,14	3980,53
	2009	4139,49	4549,58
Укупни екстракт (mg/L a.a.)	2008	0,014	0,012
	2009	0,015	0,014

Стварни садржаји метанола у ракијама били су у свим случајевима мањи од потенцијалних садржаја израчунатих на основу садржаја укупних шећера и укупних пектинских материја у плодовима шљива. Такође је утврђено да су прави садржаји метанола увек већи у ракијама од дозреваних шљива, без обзира на чињеницу да постоје случајеви у којима су израчунате, потенцијалне вредности садржаја метанола мање код дозреваних плодова, као што је то случај код сорте Стенлеј. То указује на потребу преиспитивања методике за израчунавање потенцијалних садржаја метанола у ракији само на основу садржаја шећера и пектина.



Табела 165. Хемијски састав шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова са коштицама у зависности од дозревања

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Етанол (% v/v)	2008	44,95	44,85
	2009	45,05	45,10
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,97	10,88
	2009	8,50	10,93
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	17,80	31,00
	2009	20,12	15,16
HCN (mg/L a.a.)	2008	3,17	2,89
	2009	5,86	5,66
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	2838,46	2534,61
	2009	2666,35	2764,42
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	149,50	165,89
	2009	398,23	111,75
Естри (mg/L a.a.)	2008	1041,51	1232,20
	2009	1343,93	792,20
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	53,58	58,05
	2009	87,52	56,55
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	8,97	27,53
	2009	13,26	15,58
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	4092,02	4018,28
	2009	4509,29	3740,50
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	3942,52	3852,39
	2009	4111,06	3628,75
Укупни екстракт (mg/L a.a.)	2008	0,022	0,014
	2009	0,012	0,007

### 5. 5. 3. 3. Бензалдехид

Садржај бензалдехида је, изузев у случају Чачанске родне, берба 2009. године, био већи у ракијама од дозреваних плодова, и то у интервалу од 23,17% (при дозревању Стенлеја 2009) до 74,16% (при дозревању Чачанске родне 2008). Да ли у току дозревања плодова на собној температури долази до лагане ензимске деградације амигдалина коштица, која условљава и повећани садржај бензалдехида у ракијама, могло би да буде потврђено анализом ензимске активности  $\beta$ -глюкозидазе и манделонитрил лиазе из коштица. То, међутим, превазилази оквир ове дисертације.

Табела 166. Хемијски састав шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова са коштицама у зависности од степена зрелости

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Етанол (% v/v)	2008	44,80	45,15
	2009	45,15	45,15
Метанол (g/L a.a.)	2008	8,63	11,56
	2009	5,83	9,16
Бензалдехид (mg/L a.a.)	2008	20,20	27,80
	2009	22,27	27,43
HCN (mg/L a.a.)	2008	1,93	0,96
	2009	7,66	4,79
Виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	2376,92	2186,54
	2009	2596,15	3680,00
Укупне киселине (mg/L a.a.)	2008	187,50	209,97
	2009	255,15	146,18
Естри (mg/L a.a.)	2008	895,71	853,69
	2009	1224,01	600,31
Укупни алдехиди (mg/L a.a.)	2008	49,12	49,12
	2009	149,00	52,96
Фурфурал (mg/L a.a.)	2008	13,11	30,93
	2009	8,04	35,88
Испарљиве компоненте (mg/L a.a.)	2008	3522,36	3330,25
	2009	4232,35	4515,33
Испарљиве комп. – кисел. (mg/L a.a.)	2008	3334,86	3120,28
	2009	3977,20	4369,15
Укупни екстракт (mg/L a.a.)	2008	0,026	0,022
	2009	0,006	0,010

#### 5. 5. 3. 4. Цијановодонична киселина (HCN)

С обзиром да су дестилације преврелих кљукова и редестилације сирових меких шљивовица, у оквиру ове дисертације, обављене на бакарном уређају за дестилацију, чије су површине након сваке дестилације добро опране, вероватно је дошло до значајног везивање HCN за бакарне делове уређаја за дестилацију. Већи приноси дестилата при преради дозреваних шљива, у поређењу са приносима при преради незреваних шљива, условили су и да дестилација кљукова од дозреваних шљива траје нешто дуже, при истом интензитету загревања уређаја за дестилацију. Дужа дестилација кљука значи и дуже време за везивање HCN за бакарне делове уређаја. Зато и ракије од дозреваних плодова, најчешће, имају нешто нижи садржај HCN.

### 5. 5. 3. 5. Виши алкохоли

Дозревање плодова испољило је, у зависности од године бербе, различит утицај на садржај укупних виших алкохола у произведеним шљивовицама. Наиме, у 2008. години ракије од дозреваних шљива имале су мањи садржај виших алкохола него ракије произведене од тек убраних, незреваних шљива. У 2009. години, утврђено је супротно. Пошто у току дозревања убраних плодова нема већих промена у састојцима (шећери и аминокиселине) плода који су главни прекурсори виших алкохола, који настају активношћу квасаца који учествују у алкохолном врењу кљука, ове разлике су највероватније последица разлика у епифитној микрофлори кљукова од дозреваних и незреваних шљива. То, међутим, може да буде потврђено само микробиолошком анализом и идентификацијом родова и врста микроорганизама, првенствено квасаца, које учествују у алкохолном врењу кљука, што није предмет ових истраживања.

### 5. 5. 3. 6. Укупне киселине

Слично као код виших алкохола, дозревање плодова утицало је различито, у зависности од године бербе, на садржај укупних киселина у добијеним ракијама. Међутим, промене су биле супротног смера у односу на смер промене виших алкохола. У 2008. години ракије од дозреваних шљива имале су већи садржај укупних киселина него ракије произведене од тек убраних, незреваних шљива, док је у 2009. години утврђено супротно. Разлог за нађене разлике такође би требало тражити у другачијем саставу, првенствено квашчеве, микрофлоре. Познато је, наиме, да апикулатни квасци стварају више сирћетне киселине, а мање виших алкохола од елипсоидних квасаца, што потврђују и бројни радови које наводи *Поповић (1997)* када говори о утицају микрофлоре на састав ракије шљивовице.

### **5. 5. 3. 7. Естри**

У току 2008. године није утврђена правилност промене садржаја естара у ракији у зависности од тога који су плодови (недозревани или дозревани) коришћени за производњу ракије.

Наредне 2009. године утврђено је да је садржај естара у ракијама произведеним од дозреваних плодова готово дупло мањи од садржаја у ракијама произведеним од незреваних плодова. Овако велико смањења садржаја естара у ракијама, вероватно има везе са чињеницом да код дозреваних плодова, који већ при стављању на алкохолно врење образују кашасту масу која је одлична средина за развој ферментативних квасаца, елипсоидни квасци брже односе превагу над бактеријама сирћетне киселине и вршкастим квасцима и постају доминантни микроорганизми кљука у врењу условљавајући, при том, стварање мањих количина етилацетата који је најзаступљенији естар у укупним естрима шљивовице.

### **5. 5. 3. 8. Укупни алдехиди**

У погледу садржаја укупних алдехида у произведеним шљивовицама, није утврђена правилност промене у зависности од сировине (недозреване и дозреване шљиве) која је коришћена за производњу ракије. У ракијама од незреваних плодова, садржај укупних алдехида кретао се од 35,72 до 149,00 mg/l а.а., а у ракијама од плодова који су пре прераде дозрели 7 дана на собној температури од 42,42 до 99,63 mg/l а.а.

### **5. 5. 3. 9. Фурфурал**

Садржаји фурфурала били су већи у ракијама произведеним од шљива које су по берби дозеле 7 дана него у ракијама које су добијене прерадом плодова шљива одмах по берби. У току 2008. године повећање садржаја фурфурала у

шљивовицама од дозреваних плодова кретало се од 135,93 до 206,91%, а у 2009. години од 17,50 до 336,27%. Ово повећање се може тумачити првенствено чињеницом да при дозревању долази до солубилизације и других промена пектина и ослобађања пентоза (које су прекурсори фурфурала) из макромолекула протопектина. Такође, кљук од шљива које су дозреле садржи више етанола, па његова дестилација, при истом интензитету загревања, траје дуже него дестилација кљука од шљива прерађених одмах по берби, што може да утиче на повећано стварање фурфурала.

#### **5. 5. 3. 10. Укупне испарљиве компоненте**

Промена садржаја укупних испарљивих компонената, било да оне обухватају или не обухватају киселине, најчешће има смер промене садржаја виших алкохола - најзаступљенијих испарљивих компонената ракије. У појединим случајевима, међутим, на смер промене утиче и смер промене естара, по заступљености друге групе испарљивих једињења у ракији.

#### **5. 5. 3. 11. Укупни екстракт**

Анализиране шљивовице од незрелих шљива садржале су од 0,006 до 0,026 g/l, а од дозреваних шљива од 0,007 до 0,022 g/l укупног екстракта.

#### 5. 5. 4. Гаснохроматографска анализа шљивовица

У ракијама произведеним од шљива убраних у стадијуму зрелости I и прерађених одмах након бербе и у ракијама од истих плодова али прерађених тек након 7-дневног дозревања на собној температури, гаснохроматографском анализом квантитативно су одређени: метанол, 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол (односно збир 2-метил-1-бутанола и 3-метил-1-бутанола), 1-хексанол, етилацетат и ацеталдехид (табеле 167, 168 и 169).

Табела 167. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова са коштицама у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Метанол (g/L a.a.)	2008	6,61	9,36
	2009	5,05	8,40
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	1010,40	713,38
	2009	653,64	1268,92
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	900,29	763,65
	2009	834,75	897,96
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	14,50	нд
	2009	нд	14,55
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1830,71	1449,48
	2009	1507,10	1888,72
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	16,42	33,55
	2009	37,62	30,19
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3772,32	2960,06
	2009	3033,11	4100,34
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	3755,90	2926,50
	2009	2995,49	4070,15
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	2761,92	2246,68
	2009	2379,47	2831,42
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	1851,69	1319,01
	2009	1097,64	391,55
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	63,35	85,90
	2009	нд	62,99
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	5687,36	4364,97
	2009	4130,75	4554,88

Табела 168. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова са коштицама у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Метанол (g/L a.a.)	2008	5,83	9,68
	2009	6,93	9,24
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	2065,10	1598,52
	2009	2183,03	2108,82
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	847,37	674,93
	2009	920,90	807,97
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	нд	66,74
	2009	нд	26,34
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1541,41	1232,78
	2009	1249,26	1464,07
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	45,17	54,13
	2009	49,02	42,27
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	4499,06	3627,09
	2009	4402,21	4449,47
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	4453,89	3572,96
	2009	4353,19	4407,20
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	2433,96	2038,58
	2009	2219,17	2340,65
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	787,58	666,13
	2009	860,63	428,54
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	нд	нд
	2009	нд	нд
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	5286,64	4293,23
	2009	5262,83	4878,01

#### 5. 5. 4. 1. Метанол

Промене садржаја метанола у шљивовицама произведеним од дозреваних шљива у поређењу са садржајем метанола у шљивовицама од незреаних шљива детаљно су разматране у поглављу о хемијском саставу добијених ракија. Зато га овде га нећемо додатно разматрати. Напоменимо само да је промена садржаја метанола, одређених методом гасне хроматографије, била слична као и промена садржаја одређена колориметријски. Односно, у свим случајевима су ракије произведене од дозреваних шљива садржале више метанола него ракије од незреаних шљива. Повећање садржаја метанола кретало се од 30,28% (при дозревању Стенлеја, берба 2008) до 98,43% (при дозревању Стенлеја, берба 2009).

Табела 169. Гаснохроматографска анализа шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова са коштицама у зависности од дозревања плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
Метанол (g/L a.a.)	2008	8,29	10,80
	2009	5,10	10,12
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	1150,87	671,46
	2009	1160,64	1085,41
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	694,44	650,29
	2009	674,08	928,64
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	18,21	21,10
	2009	нд	33,71
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	1432,42	1274,18
	2009	1637,25	2396,20
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	239,01	82,50
	2009	269,91	42,02
Укупни виши алкохоли (mg/L a.a.)	2008	3534,94	2699,52
	2009	3741,88	4485,98
Укупни виши алкохоли - 1-X (mg/L a.a.)	2008	3295,94	2617,02
	2009	3471,97	4443,96
Укупни виши алкохоли - 1-II (mg/L a.a.)	2008	2384,08	2028,06
	2009	2581,24	3400,57
Етилацетат (mg/L a.a.)	2008	317,82	871,51
	2009	357,14	167,65
Ацеталдехид (mg/L a.a.)	2008	нд	66,88
	2009	74,85	нд
Укупне испарљиве комп. - метанол (mg/L a.a.)	2008	3852,77	3637,91
	2009	4173,87	4653,63

#### 5. 5. 4. 2. Виши алкохоли

Поређењем гаснохроматографских анализа шљивовица произведених од шљива одмах по берби и од шљива после 7-дневног дозревања на 20 °C, утврђен је исти смер промена садржаја укупних виших алкохола као и званичним колориметријским методом. Ово се односи на садржај укупних виших алкохола који обухвата 1-пропанол и на садржај укупних виших алкохола који искључује 1-пропанол. Исто важи и за садржај укупних виших алкохола који искључује 1-хексанол, као једини анализирани виши алкохол који води порекло искључиво од сировине – шљиве. У 2008. години прерада дозреваних плодова условила је добијање ракија са мањим садржајем укупних виших алкохола него што имају



ракије произведене од тек убраних плодова. У наредној, 2009. години, утврђено је супротно.

Овакво понашање укупних виших алкохола везано је у највећој мери са смером промене 3 најзаступљенија виша алкохола у укупним вишим алкохолима: пропанолом, изобутанолом (2-метил-1-пропанолом) и, нарочито, изоамилалкохолом (2/3-метил-1-бутанолом). Ови виши алкохоли настају првенствено радом квасаца. Као што је то већ наведено у поглављу о хемијским анализама ракија њих више стварају елипсоидни квасци него апикулатни квасци. Односно, састав микрофлоре квасаца кљука у врењу узрокује појаву разлика у садржајима ових виших алкохола у добијеним шљивовицама.

1-бутанол који се одликује тешким, загушљивим мирисом није детектован у 4 од 6 узорак ракија произведених од тек убраних шљива и у само 1 од 6 узорак ракија произведених од шљива које су предходно дозревале. За разлику од ракија од тек убраних шљива у којима није детектован овај виши алкохол, одговарајуће ракије од дозреваних шљива садржале су значајне количине овог вишег алкохола, и то 14,55 mg/l а.а. (Чачанска лепотица 2009), 66,74 и 26,34 mg/l а.а. (Чачанска родна 2008 и 2009) и 21,10 и 33,71 mg/l а.а. (Стенлеј 2009). Без микробиолошке анализе кљукова у врењу тешко је донети закључак о томе да ли неки специфичан микроорганизам присутан у току врења кљука од дозреваних шљива утиче на пораст садржаја овог састојка у ракији од дозреваних шљива, или је, што је мање вероватно, његов пораст последица појачане синтезе овог вишег алкохола у плодовима шљива при дозревању.

Најмаркантније промене садржаја 1-хексанола у ракијама, у зависности од дозревања плодова, уочене су код сорте Стенлеј. У току 2008. године прерада дозреваних плодова условила је смањење садржаја 1-хексанола у ракији за 65,48%, а у 2009. години за 84,43%. Код Чачанске лепотице и Чачанске родне, дозревање плодова је у једној години условило повећање садржаја 1-хексанола у ракијама од таквих плодова, док је у другој години утврђено супротно. Добијене резултате је тешко довести у везу са садржајем 1-хексанола у плодовима шљива, што указује да поред садржаја овог С6 алкохола у плодовима, на његов садржај у ракијама утичу још неки фактори везани или за сорту или за услове алкохолног врења, што захтева детаљније проучавање овог проблема.

Табела 170. Удели појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима (%)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео у укупним вишим алкохолима (%)				
			1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Х
Чачанска лепотица	2008	I	26,78	23,87	0,38	48,53	0,44
		I + 7 дана	24,10	25,80	0,00	48,97	1,13
	2009	I	21,55	27,52	0,00	49,69	1,24
		I + 7 дана	30,95	21,90	0,35	46,06	0,74
Чачанска родна	2008	I	45,90	18,83	0,00	34,26	1,01
		I + 7 дана	44,07	18,61	1,84	33,99	1,49
	2009	I	49,59	20,92	0,00	28,38	1,11
		I + 7 дана	47,39	18,16	0,59	32,90	0,95
Стенлеј	2008	I	32,56	19,65	0,52	40,52	6,76
		I + 7 дана	24,87	24,09	0,78	47,20	3,06
	2009	I	31,02	18,01	0,00	43,75	7,22
		I + 7 дана	24,20	20,70	0,75	53,42	0,94

(ИА=2/3-метил-1-бутанол; ИБ=2-метил-1-пропанол; 1-П=1-пропанол; 1-Б=1-бутанол)

Удели појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима приказани су у табели 170. Заступљеност појединих виших алкохола у укупним вишим алкохолима, зависи не само од тога да ли су ракије произведене од шљива које су по берби дозреле или нису дозреле, већ и од сорте.

Удео 1-пропанола у укупним вишим алкохолима је, изузев у случају Чачанске лепотице 2009, био мањи у ракијама произведеним од шљива које су пре прераде дозреле 7 дана на собној температури. Највеће смањење удела овог вишег алкохола у укупним вишим алкохолима, условљено дозревањем плодова који су коришћени као сировина за производњу ракије, уочено је код сорте Стенлеј.

Прерада плодова који су након бербе дозрели 7 дана условила је да удео 2-метил-1-пропанола у укупним вишим алкохолима опада у обе године у ракијама сорте Чачанска родна, а расте код сорте Стенлеј. Код Чачанске лепотице није утврђена правилност промене удела овог алкохола у укупним вишим алкохолима у обе године истраживања.

Изузев код Чачанске лепотице из 2008. године, утврђено је да прерада предходно дозрелих шљива узрокује пораст удела 1-бутанола у укупним вишим

алкохолима, у поређењу са његовим уделом у ракијама произведеним од тек убраних плодова.

Удели 2/3-метил-1-бутанола у укупним вишим алкохолима нису се значајније мењали при преради дозреваних у односу на незреле плодове сората Чачанска лепотица и Чачанска родна. Код сорте Стенлеј уочен је пораст удела изоамил алкохола у вишим алкохолима када су за производњу ракија коришћени плодови који су по берби дозрели 7 дана.

Удео 1-хексанола у укупним вишим алкохолима је у 4 случаја опадао (Чачанска лепотица 2009, Чачанска родна 2009 и Стенлеј 2008 и 2009), а у 2 случаја растао (Чачанска лепотица 2008 и Чачанска родна 2008) када су за производњу ракије коришћени плодови који су по берби дозрели 7 дана, у поређењу са ракијама добијених прерадом тек убраних, незрелих плодова. С обзиром да је највеће смањење концентрација 1-хексанола, условљено коришћењем дозреваних плодова, утврђено баш при преради Стенлеја, ту је и смањење удела овог алкохола у укупним вишим алкохолима било највеће.

Табела 171. Односи појединих виших алкохола

Сорта	Год.	Степен зрелости	Односи појединих виших алкохола				
			ИА/ИБ	ИБ/1-П	ИА/1-П	ИБ/ИА	1-Б/ИА
Чачанска лепотица	2008	I	2,03	0,89	1,81	0,49	0,008
		I + 7 дана	1,90	1,07	2,03	0,53	0,00
	2009	I	1,81	1,28	2,31	0,55	0,00
		I + 7 дана	2,10	0,71	1,49	0,48	0,008
Чачанска родна	2008	I	1,82	0,41	0,75	0,55	0,00
		I + 7 дана	1,83	0,42	0,77	0,55	0,054
	2009	I	1,36	0,42	0,57	0,74	0,00
		I + 7 дана	1,81	0,38	0,69	0,55	0,018
Стенлеј	2008	I	2,06	0,60	1,24	0,48	0,013
		I + 7 дана	1,96	0,97	1,90	0,51	0,017
	2009	I	2,43	0,58	1,41	0,41	0,00
		I + 7 дана	2,58	0,86	2,21	0,39	0,014

(ИА=2/3-метил-1-бутанол; ИБ=2-метил-1-пропанол; 1-П=1-пропанол; 1-Б=1-бутанол)

Односи појединих виших алкохола у добијеним ракијама дати су у табели 171. Највећа правилност промене вредности односа појединих виших алкохола

утврђена је за однос ИА/1-П и однос 1-Б/ИА, односно у 5 од 6 случајева дозревање плодова је условило пораст вредности ових односа у шљивовицама.

#### 5. 5. 4. 3. Етилацетат

Садржај етилацетата (табеле 167, 168 и 169), као и његов удео у укупним естрима (табела 172), били су мањи у највећем броју случајева у ракијама произведеним од шљива које су по берби дозревале 7 дана на 20 °С, у поређењу са ракијама произведеним од шљива које нису дозревале. Супротно је утврђен само код сорте Стенлеј у 2008. години. Поред утицаја различитих физичких карактеристика измуљаног кљука од тек убраних шљива (у кљуку постоје велики чврсти комади плодова шљива) и измуљаног кљука од дозреваних шљива (кљук је компактан и, без обзира на присуство коштица, прилично хомоген и кашаст) на раст и активност појединих представника микрофлоре при алкохолном врењу, тумачење добијених резултата захтевало би и одговарајућу микробиолошку анализу, што превазилази оквире овог рада.

Табела 172. Удео (%) етилацетата (ГХ ФИД) у укупним естрима (хемијски)

Сорта	Година	Степен зрелости	Удео етилацетата (%)
Чачанска лепотица	2008	I	85,61
		I + 7 дана	83,57
	2009	I	66,46
		I + 7 дана	46,99
Чачанска родна	2008	I	75,62
		I + 7 дана	54,06
	2009	I	64,04
		I + 7 дана	54,09
Стенлеј	2008	I	35,48
		I + 7 дана	102,09
	2009	I	29,18
		I + 7 дана	27,93

#### **5. 5. 4. 4. Ацеталдехид**

Ацеталдехид није детектован у свим произведеним шљивовицама, па се не могу донети одговарајући закључци о утицају дозревања шљива по берби на његов садржај у ракијама.

#### **5. 5. 4. 5. Укупне испарљиве компоненте**

Садржаји укупних испарљивих компонената у ракијама (од дозреваних и незреваних плодова), одређени методом ГХ, мењали су се на исти начин који је утврђен на основу класичних, званичних метода анализа.

### 5. 5. 5. Ароматичне материје шљивовица

У шљивовицама произведеним од плодова који су дозрели 7 дана на 20 °С и одговарајућих плодова који су прерађени одмах по берби идентификовано је и квантитативно одређено укупно 39 ароматичних компонената, међу којима 12 алкохола (садржаји 2-метил-1-бутанола и 3-метил-1-бутанола дати су збирно), 12 естара, 6 алдехида, 4 ацетала и 5 киселина.

#### 5. 5. 5. 1. Алкохоли

Поред виших алкохола који, углавном, настају у току алкохолног врења из одговарајућих кетокиселина које потичу од шећера или одговарајућих аминокиселина (1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол, 1-пентанол и 2-фенилетанол) анализом ароматичних материја идентификовани су и квантификовани алкохоли који воде порекло директно из плодова шљива (1-хексанол, Z-3-хексенол, 1-хептанол, 1-октанол, 1-нонанол и бензилалкохол). Промене садржаја појединих алкохола у сортним шљивовицама, у зависности од тога да ли су произведене од тек убраних шљива или од шљива које су по берби дозреле 7 дана, приказане су у табелама 174, 175 и 176.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја појединих алкохола у ракијама, у зависности од тога која је сировина коришћена за њихову производњу (дозреване или незреване шљиве), приказани су у табели 173.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева употребљена сировина (дозреване или незреване шљиве) доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих алкохола у произведеним ракијама.

У свих 6 испитиваних случајева дозревања (3 сорте у току 2 године), прерада тек убраних или дозреваних плодова шљива доводи до појаве статистички значајних разлика у садржајима следећа 4 алкохола у шљивовицама: 1-пентанола, 1-хексанола, Z-3-хексанола и бензил алкохола.

У погледу концентрације следећа 2 алкохола (2/3-метил-1-бутанола и 1-нонанола) утврђено је да у 5 од 6 испитиваних случајева дозревања, прерада плодова шљива различитих карактеристика, узрокованих дозревањем, условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама.

Садржаји 2-метил-1-пропанола, 1-бутанола, 1-октанола, 2-фенилетанола и укупних виших алкохола у ракијама су се значајно мењали, у зависности од тога да ли су прерађиване шљиве одмах по берби или шљиве које су дозревале, у 4 од 6 испитиваних случајева.

Садржаји 1-пропанола и 1-хептанола су се значајно мењали само у 3 од 6 испитиваних случајева.

Уколико се посматра утицај дозревања шљива на садржај појединих алкохола у сортним шљивовицама, може се закључити следеће. Прерада дозреваних, у поређењу са прерадом незреваних шљива довела је до статистички значајне промене садржаја укупних алкохола и скоро свих анализираних појединачних алкохола само код Чачанске родне 2008 (изузев 2-фенилетанола) и код Стенлеја 2008 (изузев 1-бутанола). У свим осталим случајевима, дозревање плодова није утицало на појаву статистички значајних разлика у садржајима много већег броја појединачних виших алкохола и укупних виших алкохола у добијеним ракијама. Тако, на пример, дозревање плодова Чачанске лепотице у 2009. години није довело до значајнијих промена садржаја 4 алкохола (1-пропанола, 1-бутанола, 2/3-метил-1-бутанола и 1-октанола) и укупних виших алкохола у ракијама, односно дозревање Чачанске родне у 2009. години није довело до значајнијих промена садржаја чак 5 испитиваних алкохола (1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, 1-хептанола, 1-нонанола и 2-фенилетанола) у добијеним ракијама.

Табела 173. АНОВА за садржаје алкохола у шљивовици у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	1-П	2-М-1- П	1-Б	2/3-М- 1-Б	1- Пентанол	1-Х	2-3- хексенол	1- Хептанол	1- Октанол	1- Нонанол	2-ФЕ	Бензил алкохол	Укупни алкохоли
Чачанска лепотица	2008	*	НЗ	*	*	*	***	***	НЗ	НЗ	*	**	***	НЗ
	2009	НЗ	**	НЗ	НЗ	***	**	**	*	НЗ	*	**	**	НЗ
Чачанска родна	2008	*	**	***	**	***	***	**	*	***	***	НЗ	*	**
	2009	НЗ	НЗ	***	**	***	***	*	НЗ	*	НЗ	НЗ	***	*
Стенлеј	2008	**	**	НЗ	**	*	***	***	***	**	**	***	***	**
	2009	НЗ	**	***	**	**	**	***	НЗ	*	*	*	***	**

(1-П = 1-пропанол; 2-М-1-П = 2-метил-1-пропанол; 1-Б = 1-бутанол; 2/3-М-1-Б = 2/3-метил-1-бутанол; 1-Х = 1-хексанол)



Табела 174. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	58,97 а	44,09 б
	2009	59,44 а	73,09 а
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	188,36 а	170,27 а
	2009	263,89 а	196,72 б
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	3,05 а	2,14 б
	2009	2,38 а	2,16 а
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	846,66 а	701,03 б
	2009	1027,17 а	966,72 а
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	0,89 а	0,73 б
	2009	0,81 а	нд б
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	4,89 б	9,63 а
	2009	10,15 а	6,43 б
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	0,68 б	1,40 а
	2009	1,20 а	0,67 б
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	0,65 а	0,60 а
	2009	0,91 б	1,17 а
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	1,11 а	1,10 а
	2009	1,05 а	1,02 а
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	4,11 а	3,44 б
	2009	3,82 а	2,48 б
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	11,33 а	7,06 б
	2009	15,57 а	7,22 б
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	1,71 а	0,79 б
	2009	0,88 а	0,58 б
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	1122,42 а	942,26 а
	2009	1387,27 а	1258,25 а

Данканов тест, поред тога што потврђује резултате анализе варијансе, односно постојање или одсуство значајних разлика у садржајима појединих алкохола у ракијама, указује и на смер промене концентрације ових компонената у ракијама у зависности од тога која је сировина коришћена за производњу ракије – шљиве одмах по берби или дозреване шљиве.

Табела 175. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	104,90 б	118,55 а
	2009	123,47 а	150,46 а
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	151,69 б	185,34 а
	2009	195,09 а	210,75 а
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	2,25 б	19,53 а
	2009	0,86 б	7,15 а
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	601,57 б	769,37 а
	2009	605,10 б	864,06 а
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	1,23 б	3,23 а
	2009	0,59 б	1,00 а
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	7,92 б	17,81 а
	2009	6,63 б	14,01 а
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	1,57 б	2,06 а
	2009	1,26 б	1,70 а
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	1,06 а	0,82 б
	2009	0,60 а	0,58 а
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	0,94 б	1,87 а
	2009	0,71 б	0,93 а
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	3,75 б	6,51 а
	2009	3,15 а	2,67 а
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	12,55 а	14,76 а
	2009	19,99 а	17,97 а
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	6,07 б	7,53 а
	2009	4,38 а	0,82 б
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	895,49 б	1147,38 а
	2009	961,82 б	1272,09 а

Прерада зрелих шљива испољила је најправилнија утицај на промену садржаја бензил алкохола у ракијама. У 5 случајева (Чачанска лепотица 2008 и 2009, Чачанска родна 2009 и Стенлеј 2008 и 2009) ракије произведене од зрелих шљива су садржале статистички значајно мање количине овог алкохола него ракије од незрелих шљива, а у само једном случају је утврђено супротно (Чачанска родна 2008).

Табела 176. Анализа алкохола присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	87,59 а	37,57 б
	2009	70,44 а	80,77 а
2-метил-1-пропанол (mg/L a.a.)	2008	180,11 а	128,92 б
	2009	145,18 б	244,67 а
1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	4,73 а	4,24 а
	2009	1,68 б	9,18 а
2/3-метил-1-бутанол (mg/L a.a.)	2008	800,58 а	563,73 б
	2009	761,88 б	1366,43 а
1-пентанол (mg/L a.a.)	2008	2,36 а	1,56 б
	2009	1,78 а	1,25 б
1-хексанол (mg/L a.a.)	2008	18,56 а	9,73 б
	2009	18,26 а	10,86 б
Z-3-хексенол (mg/L a.a.)	2008	3,27 а	1,01 б
	2009	1,79 а	нд б
1-хептанол (mg/L a.a.)	2008	1,10 а	нд б
	2009	0,97 а	0,80 а
1-октанол (mg/L a.a.)	2008	1,85 а	1,16 б
	2009	1,39 а	0,92 б
1-нонанол (mg/L a.a.)	2008	3,47 а	2,51 б
	2009	3,45 а	2,62 б
2-фенилетанол (mg/L a.a.)	2008	12,07 а	7,29 б
	2009	18,71 б	25,57 а
бензил алкохол (mg/L a.a.)	2008	10,47 а	3,71 б
	2009	15,33 а	3,11 б
Σ алкохоли (mg/L a.a.)	2008	1126,17 а	761,43 б
	2009	1040,87 б	1746,18 а

Прерада зрелих шљива у поређењу са прерадом тек убраних шљива условила је појаву правилних промена у садржају 1-пентанола и 1-нонанола. Шљивовице произведене од зрелих плодова шљива сората Чачанска лепотица и Стенлеј, у обе године истраживања имале су значајно мањи садржај ова два алкохола него ракије од тек убраних плодова. Код Чачанске родне, утврђено је супротно за садржај 1-пентанола у обе године, односно за садржај 1-нонанола у 2008. години.

Дозревање плодова довело је у три случаја до значајног пораста, а у три случаја до значајног опадања садржаја 1-хексанолa и Z-3-хексенолa у ракијама, у поређењу са ракијама од незрелих плодова. При томе су ове промене биле сортно зависне. Код сорте Чачанска родна прерада зрелих плодова је

условила пораст садржаја ова два С6 алкохола у ракијама у обе године истраживања, док је код сорте Стенлеј утврђено супротно. Код Чачанске лепотице садржаји ова два С6 алкохола су били већи у 2008. години у ракијама од плодова који су пре прераде дозревали, док је у у 2009. години њихова концентрација била мања у ракијама од дозреваних плодова.

Што се тиче садржаја осталих алкохола у ракијама, без обзира да ли они настају првенствено у току алкохолног врења (1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, 1-бутанол, 2/3-метил-1-бутанол и 2-фенилетанол) или су пореклом из сировине (1-хептанол, 1-октанол), није утврђена нека већа правилност промене у зависности од тога да ли су прерађивани незрели или зрели плодови шљива. Односно, у појединим случајевима њихов садржај је растао, у појединим опадао, а било је и случајева код којих је утврђено да прерада дозреваних плодова не условљава појаву статистички значајних разлика њиховог садржаја у ракијама. Ово упућује на закључак да, поред карактеристика сировине, на садржај појединих алкохола велики утицај, највероватније, има и микрофлора која је присутна и активна у току алкохолне ферментације кљука.

С обзиром да су у ракијама најзаступљенији алкохоли 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол и 2/3-метил-1-бутанол, и садржај укупних алкохола највише зависи управо од њихових концентрација. Укупни садржај алкохола може да расте у ракијама при преради дозреваних плодова, у поређењу са незрелим, као што је то утврђено у 3 случаја (Чачанска родна 2008 и 2009 и Стенлеј 2009), може да опада (Стенлеј 2008), а постоје и случајеви у којима нема значајнијих разлика у садржају укупних алкохола у ракијама без обзира на то да ли оне потичу од тек убраних или од дозреваних плодова (Чачанска лепотица 2008 и 2009).

### 5. 5. 5. 2. Естри

У произведеним шљивовицама, без обзира на то да ли су од незрелих шљива или од шљива које су после бербе дозреле 7 дана на 20 °C, идентификовано је и квантификовано 12 естара (8 етил естара и 4 ацетатна естра). Њихови садржаји приказани су у табелама 178, 179 и 180.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја естара у ракијама, у зависности од сировине која је коришћена за њихову производњу (незрелих или дозрелих шљива), приказани су у табели 177.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у највећем броју случајева прерада плодова шљива различитих карактеристика (незрелих/дозрелих плодови) доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих естара и укупних естара у произведеним ракијама.

У свих 6 испитиваних случајева дозревања (3 сорте у току 2 године), прерада тек убраних или дозрелих плодова шљива довела је до појаве статистички значајних разлика у садржајима укупних естара и садржајима следећа 4 естра у шљивовицама: етилацетата, етиллактата, изоамилацетата и фенилетилацетата.

У погледу концентрације следећа 4 естра (етилоктаноата, етилдеканоата, метилацетата и пропилацетата) утврђено је да у 5 од 6 испитиваних случајева, прерада плодова шљива различитих карактеристика, узрокованих дозревањем, условљава појаву разлика у садржају ових компонената у добијеним ракијама.

Садржај етилпропаноата, етилхексаноата и етилбензоата у ракијама се значајно мењао у 4 од 6 испитиваних случајева дозревања, у зависности од тога да ли су као сировина за прераду коришћене незрелих или дозрелих шљива.

Коришћење дозрелих шљива као сировине за прераду условило је појаву значајних разлика у садржају етилцинамата у ракији у 3 од 6 испитиваних случајева, док у 3 случаја није имало утицај на садржај овог естра у ракији.

Уколико се посматра утицај дозревања шљива на садржај појединих естара у сортним шљивовицама, може се закључити следеће. Прерада дозрелих, односно незрелих шљива довела је до статистички значајне промене садржаја

укупних естара и свих појединачних естара само код Чачанске родне 2009. Код Стенлеја 2008 дозревање није условило појаву статистички значајних разлика само у садржају етилбензоата у ракијама.

Прерада дозреваних у поређењу са нездраваним плодовима није условила појаву статистички значајних разлика у садржајима 2 естра у ракијама од Чачанске лепотице 2009 (етилцинамата и метилацетата) и Чачанске родне 2008 (етилпропаноата и пропилацетата), у садржајима 3 естра у ракијама од Стенлеја 2009 (етилпропаноата, етилхексаноата и етилцинамата), као ни у садржајима чак 5 естара у ракијама од Чачанске лепотице 2008 (етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеканоата, етилбензоата и етилцинамата). Концентрација свих осталих анализираних естара значајно се мењала у зависности од тога да ли су прерађивани плодови одмах по берби или плодови који су предходно дозрели 7 дана на собној температури.

Данканов тест указује и на смер промене концентрације естара у ракијама у зависности од тога која је сировина коришћена за производњу ракије – шљиве одмах по берби или дозреване шљиве.

Прерада дозреваних шљива испољила је најправилнији утицај на промену садржаја метилацетата у ракијама. У 5 од 6 случајева ракије произведене од дозреваних шљива су садржале статистички значајно веће количине метилацетата него ракије од нездраваних шљива, док у само једном случају није утврђен значајан утицај сировине на садржај овог естра у ракији (Чачанска родна 2008). Највероватније је да је овај естар више присутан у шљивовицама од дозреваних шљива, с обзиром да оне садрже знатно више метанола који је прекурсор овог естра.

Интересантно је приметити да прерада дозреваних шљива, у поређењу са прерадом нездраваних шљива, утиче у 4 од 6 случајева на значајно повећање садржаја следећих естара у ракијама: етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеканоата и изоамилацетата, односно естара које у већим количинама, при алкохолном врењу, стварају елипсоидни квасци чије је присуство, највероватније, доминантно у прилично компактним кљуковима од дозреваних шљива. Исто је утврђено и за етилбензоат.

Табела 177. АНОВА за садржаје естара у шљивовици у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Етил-ацетат	Етил-пропаноат	Етил-хексаноат	Етил-октаноат	Етил-деcanoат	Етил-лактат	Етил-бензоат	Етил-цинаmat	Метил-ацетат	Пропил-ацетат	Изоамил-ацетат.	Фенилетил-ацетат	Укупни естри
Чачанска лепотица	2008	*	***	НЗ	НЗ	НЗ	***	НЗ	НЗ	***	**	***	***	*
	2009	***	***	***	***	***	*	**	НЗ	НЗ	**	*	***	***
Чачанска родна	2008	**	НЗ	***	***	***	***	***	**	***	НЗ	***	***	***
	2009	**	**	***	***	***	*	***	**	***	***	*	***	**
Стенлеј	2008	***	*	**	***	***	***	НЗ	*	***	***	***	***	**
	2009	**	НЗ	НЗ	*	*	***	**	НЗ	***	*	**	**	**

Табела 178. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
етилацетат (mg/L а.а.)	2008	632,99 а	463,60 б
	2009	583,36 а	176,10 б
етилпропаноат (mg/L а.а.)	2008	2,76 а	1,16 б
	2009	1,73 а	0,77 б
етилхексаноат (mg/L а.а.)	2008	0,96 а	1,04 а
	2009	0,49 б	1,37 а
етилоктаноат (mg/L а.а.)	2008	2,10 а	2,06 а
	2009	0,99 б	3,27 а
етилдеcanoат (mg/L а.а.)	2008	1,35 а	1,29 а
	2009	0,64 б	1,29 а
етиллактат (mg/L а.а.)	2008	2,11 б	5,53 а
	2009	7,03 а	5,56 б
етилбензоат (mg/L а.а.)	2008	2,96 а	2,45 а
	2009	0,49 б	1,35 а
етилцинамат (mg/L а.а.)	2008	2,24 а	1,87 а
	2009	1,36 а	1,45 а
метилацетат (mg/L а.а.)	2008	2,49 б	7,34 а
	2009	1,03 а	2,07 а
пропилацетат (mg/L а.а.)	2008	1,62 а	0,65 б
	2009	0,72 а	0,41 б
изоамилацетат (mg/L а.а.)	2008	4,74 б	9,76 а
	2009	10,44 а	7,09 б
фенилетилацетат (mg/L а.а.)	2008	0,85 б	5,41 а
	2009	6,84 а	1,96 б
Σ естри (mg/L а.а.)	2008	657,17 а	502,18 б
	2009	615,13 а	202,70 б
Σ естри – ЕтАц (mg/L а.а.)	2008	24,17 б	38,58 а
	2009	31,77 а	26,60 а
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L а.а.)	2008	22,07 б	33,05 а
	2009	24,73 а	21,04 а

Са друге стране, прерада зрелих шљива, у поређењу са прерадом незрелих шљива, утиче у 4 од 6 случајева на значајно смањење садржаја у ракијама оних естара који указују на бактеријску активност у току алкохолног врења кљука: етилацетата, етилпропаноата, етиллактата и пропилацетата.



Табела 179. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
етилацетат (mg/L а.а.)	2008	225,31 б	306,46 а
	2009	301,71 а	182,86 б
етилпропаноат (mg/L а.а.)	2008	1,20 а	1,29 а
	2009	1,25 а	0,66 б
етилхексаноат (mg/L а.а.)	2008	1,05 б	2,16 а
	2009	0,47 б	1,10 а
етилоктаноат (mg/L а.а.)	2008	1,37 б	11,45 а
	2009	0,96 б	2,30 а
етилдеcanoат (mg/L а.а.)	2008	0,69 б	11,72 а
	2009	0,43 б	0,96 а
етиллактат (mg/L а.а.)	2008	7,00 б	12,60 а
	2009	11,57 а	8,31 б
етилбензоат (mg/L а.а.)	2008	1,05 б	4,44 а
	2009	0,67 б	1,26 а
етилцинамат (mg/L а.а.)	2008	1,15 б	1,95 а
	2009	1,33 а	0,70 б
метилацетат (mg/L а.а.)	2008	1,01 б	4,66 а
	2009	1,23 б	3,07 а
пропилацетат (mg/L а.а.)	2008	0,77 а	0,87 а
	2009	0,99 а	0,52 б
изоамилацетат (mg/L а.а.)	2008	4,70 б	11,55 а
	2009	4,13 а	3,37 б
фенилетилацетат (mg/L а.а.)	2008	2,77 б	7,33 а
	2009	10,68 а	3,16 б
Σ естри (mg/L а.а.)	2008	248,08 б	376,49 а
	2009	335,42 а	208,27 б
Σ естри – ЕтАц (mg/L а.а.)	2008	22,78 б	70,03 а
	2009	33,72 а	25,42 б
Σ естри – ЕтАц -ЕтЛак (mg/L а.а.)	2008	15,78 б	57,44 а
	2009	22,15 а	17,11 б

У погледу садржаја етилцинамата није утврђена правилност промене његовог садржаја у зависности од тога какве су шљиве (недозреване или дозреване) коришћене за производњу ракије.

Табела 180. Анализа естара присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
етилацетат (mg/L а.а.)	2008	144,08 б	275,65 а
	2009	122,58 а	72,01 б
етилпропаноат (mg/L а.а.)	2008	0,86 а	0,74 б
	2009	0,65 а	0,41 а
етилхексаноат (mg/L а.а.)	2008	1,16 б	1,98 а
	2009	1,25 а	0,88 а
етилоктаноат (mg/L а.а.)	2008	1,70 б	9,31 а
	2009	2,86 а	2,01 б
етилдеcanoат (mg/L а.а.)	2008	1,28 б	10,16 а
	2009	1,23 а	0,76 б
етиллактат (mg/L а.а.)	2008	79,27 а	17,82 б
	2009	66,53 а	9,70 б
етилбензоат (mg/L а.а.)	2008	4,87 а	5,11 а
	2009	6,39 а	2,52 б
етилцинамат (mg/L а.а.)	2008	1,42 б	2,81 а
	2009	0,66 а	0,80 а
метилацетат (mg/L а.а.)	2008	0,64 б	5,94 а
	2009	0,38 б	1,61 а
пропилацетат (mg/L а.а.)	2008	нд б	0,50 а
	2009	0,31 а	0,25 б
изоамилацетат (mg/L а.а.)	2008	2,84 б	8,00 а
	2009	2,83 б	3,72 а
фенилетилацетат (mg/L а.а.)	2008	1,04 б	3,17 а
	2009	3,24 а	1,53 б
Σ естри (mg/L а.а.)	2008	239,17 б	341,21 а
	2009	208,91 а	96,21 б
Σ естри – ЕтАц (mg/L а.а.)	2008	95,08 а	65,55 б
	2009	86,34 а	24,20 б
Σ естри – ЕтАц – ЕтЛак (mg/L а.а.)	2008	15,81 б	47,73 а
	2009	19,80 а	14,50 б

Садржај фенилетилацетата је у току 2008. године био већи у ракијама од дозреваних шљива, док је у току 2009. године био већи у ракијама од незрелих шљива.

С обзиром да је етилацетат најзаступљенији естар у ракијама, промена садржаја укупних естара, у зависности од сировине која је коришћена за њихову производњу (незрелане и дозреване шљиве), текла је у истом смеру као и промена садржаја етилацетата. Односно у 4 од 6 случајева, прерадом дозреваних

плодова добијене су ракије са мањим садржајем укупних естара од ракија које су произведене од тек убраних плодова.

Пошто је етиллактат други естар по заступљености у ракијама, садржај укупних естара умањен за садржај етилацетата, пратио је смер промене садржаја етиллактата у ракијама.

Што се тиче садржаја укупних естара умањених за садржај етилацетата и етиллактата, утврђено је да је у 2008. години прерада дозреваних плодова условила значајан пораст збирног садржаја ових естара (без етилацетата и етиллактата) у ракијама, док је у 2009. години утврђено супротно.

Наведене промене у садржајима појединих естара највише указују на промену у саставу микрофлоре и промену у активности појединих представника квасаца и бактерија у кљуку у врењу. Чини нам се да ове промене пре настају као резултат различитих физичких карактеристика кљука од тек убраних шљива (постоје чврсти комади плодова у кљуку, некомпактан кљук) и од дозреваних шљива (компактан, готово кашаст кљук, без обзира на присуство коштица), него као последица промене микрофлоре на површини плодова при дозревању, мада ни ту могућност не би требало искључити. Најтачније тумачење резултата би се добило микробиолошком анализом плодова и кљукова у врењу, што, међутим, није био предмет испитивања у оквиру ове дисертације.

### 5. 5. 5. 3. Киселине

Промене садржаја појединих киселина (сирћетне, хексанске, октанске, деканске и додеканске киселине) и укупних киселина у шљивовицама, у зависности од тога да ли су прерађени плодови одмах по берби или после 7-дневног дозревања на 20 °С, приказане су у табелама 182, 183 и 184.

Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја киселина у ракијама, приказани у табели 181, указују на значајност промене њиховог садржаја у зависности од промене сировине за производњу ракије (коришћење незрелих, односно зрелих плодова шљива).

На основу анализе варијансе може да се закључи да прерада плодова шљива одмах по берби или након 7 дана дозревања доводи до појаве статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих и укупних киселина у произведеним ракијама.

Посматрано за свих 6 случајева дозревања (3 сорте у току 2 године), коришћење различитих сировина (незрелане или зрелане шљиве) за производњу ракије условило је појаву статистички значајних разлика садржаја киселина у 5 случајева (код октанске и деканске киселине), у 4 случаја (код хексанске киселине и укупних киселина), у 3 случаја (код сирћетне киселине) и само у 2 случаја код додеканске киселине.

Посматрано по сортама, уочава се да код Чачанске родне (берба 2008 и 2009) промена сировине за производњу ракије (тек убране или зрелане шљиве) јако утиче на садржај киселина у ракијама. У 2008. години прерада различитих сировина условила је статистички значајну промену садржаја свих киселина изузев сирћетне киселине, а у 2009. години свих киселина изузев додеканске киселине. Слично је утврђено и за сорту Стенлеј (берба 2008) – значајно се мењао садржај свих киселина изузев сирћетне киселине.

Код Чачанске лепотице, прерада зрелих плодова није условила, у поређењу са прерадом незрелих плодова, статистички значајне промене у садржајима додеканске киселине и укупних киселина (у 2008. години), односно хексанске и додеканске киселине (у 2009. години).

Интересантно је да се ракије произведене од тек убраних и од дозреваних плодова сорте Стенлеј, бербе 2009, нису значајније разликовале ни по садржајима појединачних киселина ни по садржају укупних киселина.

Данкановим тестом је утврђен смер промене концентрације киселина у ракијама у зависности од тога која је сировина коришћена за производњу ракије – шљиве одмах по берби или дозреване шљиве.

Прерада дозреваних шљива испољила је најправилнији утицај на промену садржаја октанске киселине у ракијама. У 4 од 6 случајева ракије произведене од дозреваних шљива су садржале статистички значајно веће количине октанске киселине него ракије од незреваних шљива, у 1 случају је утврђено обрнуто, док такође у само 1 случају није утврђен значајан утицај сировине на садржај ове киселине у ракији (Стенлеј 2009). Садржаји хексанске и деканске киселине у ракијама били су статистички значајно већи у 3 од 6 случајева при преради дозреваних шљива. Овај пораст садржаја С6, С8 и С10 киселина у ракијама произведеним од дозреваних плодова, у односу на ракије од незреваних плодова, највероватније је последица већег учешћа елипсоидних квасаца у кљуку од дозреваних шљива. Елипсоидни квасци стварају веће количине ових киселина, нарочито оних (хексанска и октанска киселина) које квасац екскретира у вриону средину.

Пораст садржаја сирћетне киселине при преради дозреваних плодова, у 3 од 6 случајева, могао би да буде индикатор развоја непожељне бактеријске микрофлоре на плодовима током дозревања. Ове бактерије прелазе у кљук и испољавају своју, са становишта производње ракије, непожељну метаболичку активност. За тачнија тумачења резултата потребно је, међутим, спровести и микробиолошку анализу, што није предвиђено програмом дисертације.

Табела 181. АНОВА за садржаје киселина у шљивовици у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	АНОВА					Укупне киселине
		Сирћетна Киселина (C2)	Хексанска киселина (C6)	Октанска киселина (C8)	Деканска киселина (C10)	Додеканска киселина (C12)	
Чачанска лепотица	2008	***	*	*	*	НЗ	НЗ
	2009	*	НЗ	***	*	НЗ	**
Чачанска родна	2008	НЗ	***	**	*	***	**
	2009	*	**	**	**	НЗ	**
Стенлеј	2008	НЗ	***	***	**	***	***
	2009	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ	НЗ

Табела 182. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	0,53 б	3,18 а
	2009	1,57 б	2,59 а
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	3,93 б	4,58 а
	2009	3,21 а	4,13 а
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	26,58 б	32,41 а
	2009	19,72 б	50,97 а
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	48,61 а	37,52 б
	2009	35,18 б	48,65 а
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	7,29 а	7,19 а
	2009	5,76 а	5,48 а
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	86,93 а	84,89 а
	2009	65,44 б	111,83 а

Табела 183. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
сирћетна киселина (C2) (mg/L a.a.)	2008	0,90 а	0,99 а
	2009	1,49 б	1,89 а
хексанска киселина (C6) (mg/L a.a.)	2008	3,63 б	5,62 а
	2009	3,06 б	4,76 а
октанска киселина (C8) (mg/L a.a.)	2008	24,45 б	35,00 а
	2009	18,85 б	32,28 а
деканска киселина (C10) (mg/L a.a.)	2008	29,56 б	37,44 а
	2009	24,85 б	34,53 а
додеканска киселина (C12) (mg/L a.a.)	2008	5,02 б	9,06 а
	2009	5,53 а	5,80 а
Σ киселине (mg/L a.a.)	2008	63,57 б	88,13 а
	2009	53,78 б	79,26 а

Садржај додеканске киселине у ракијама најчешће се није мењао (у 4 од 6 случајева) при преради зрелих у поређењу са незрелим плодовима. При преради Чачанске родне 2008 и Стенлеја 2008, коришћење зрелих плодова као сировине условило је значајан пораст додеканске киселине у ракијама, у поређењу са ракијама произведеним од тек убраних плодова.

Табела 184. Анализа киселина присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
сирћетна киселина (C2) (mg/L а.а.)	2008	2,61 а	2,48 а
	2009	6,17 а	4,63 а
хексанска киселина (C6) (mg/L а.а.)	2008	7,48 а	3,41 б
	2009	6,27 а	5,73 а
октанска киселина (C8) (mg/L а.а.)	2008	42,49 а	24,29 б
	2009	34,72 а	37,61 а
деканска киселина (C10) (mg/L а.а.)	2008	44,30 а	31,40 б
	2009	32,94 а	31,23 а
додеканска киселина (C12) (mg/L а.а.)	2008	4,08 б	7,82 а
	2009	4,16 а	3,32 а
Σ киселине (mg/L а.а.)	2008	100,96 а	69,40 б
	2009	84,25 а	82,51 а



#### 5. 5. 5. 4. Алдехиди и ацетали

У табелама 186, 187 и 188 приказани су садржаји појединих алдехида и ацетала у шљивовицама произведеним од тек убраних плодова и од плодова који су након бербе дозревали 7 дана на 20 °С.

Хексанал није детектован у шљивовицама сорте Стенлеј у 2009. години, а хептанал није детектован у шљивовицама сорте Чачанска родна и Стенлеј, у обе године истраживања, без обзира на то која је сировина коришћена за њихову производњу (недозреване или дозрване шљиве). Зато у овим случајевима није извршена анализа варијансе. Резултати анализе варијансе (АНОВА) садржаја осталих алдехида и ацетала у ракијама приказани су у табели 185.

Анализом варијансе утврђена је појава статистички значајних разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у садржајима појединих алдехида и ацетала у произведеним ракијама, које су условљене коришћењем различитих сировина (плодова шљива непосредно по берби, односно плодова шљива који су по берби дозревали 7 дана на собној температури).

У чак 5 од 6 испитиваних случајева дозревања (3 сорте, 2 године), прерада дозреваних плодова, у поређењу са нездраваним плодовима, условила је појаву значајних разлика у садржају следећих алдехида и ацетала у ракијама: фурфурала, 1,1-етокси, метокси етана и 1,1-диетокси нонана. Садржаји осталих алдехида и ацетала у ракијама много су мање били под утицајем дозревања шљива. Тако је, на пример, дозревање шљива значајно утицало на садржај 1,1-диетокси хексана у ракијама само у 1 од 6 испитиваних случајева (Чачанска родна 2008).

Коришћење различитих сировина за производњу ракије (недозреване и дозрване шљиве) утицало је у 3 случаја на појаву статистички значајних разлика у садржајима укупних алдехида у ракијама, док у 3 случаја није дошло до појаве значајнијих разлика. Код укупних ацетала, коришћење различитих сировина утицало је само у 2 случаја на појаву статистички значајних разлика у збирном садржају ових компонената у ракијама, док у чак 4 случаја прерада различитих сировина није условила појаву значајнијих разлика.

Посматрано по сортама, прерада дозреваних, у поређењу са нездраваним плодовима, условила је највећи број значајних промена алдехида и ацетала код

Чачанске родне 2008 (значајно се променила концентрација 3 алдехида, 4 ацетала, укупних алдехида и укупних ацетала), а најмањи број значајних промена код Стенлеја 2009 (значајно су се промениле концентрације само нонанала, фурфурала, 1,1-диетокси етана и укупних алдехида).

Данкановим тестом је утврђен смер промене концентрације алдехида и ацетала у ракијама у зависности од тога да ли су за производњу ракије коришћене шљиве одмах по берби или дозреване шљиве.

Најправилнија промена садржаја у ракији, узрокована коришћењем дозреваних шљива, утврђена је код фурфурала и 1,1-етокси, метокси етана. У 5 од 6 испитиваних случајева дошло је до пораста садржаја ова два састојка ракије уколико су при производњи коришћени дозревани плодови шљива. Пораст садржаја фурфурала може да се доведе у везу са деградацијом протопектина при дозревању плодова, односно кљук од дозреваних шљива садржи вероватно више пентоза (прекурсора фурфурала) које се ослобађају у процесима трансформације пектинских материја при дозревању. Такође, дестилација преврелих кљукова од дозреваних шљива траје дуже него дестилација кљукова од незреваних шљива што доприноси настанку фурфурала. Пораст садржаја 1,1-етокси, метокси етана може да се доведе у везу са већим садржајем метанола у ракијама од дозреваних шљива.

Правилност је утврђена и у погледу садржаја 1,1-диетокси хексана, односно садржај овог ацетала у ракијама није се значајније мењао у 5 од 6 испитиваних случајева. И у случају ацеталдехида и укупних ацетала, у већини испитиваних случајева (4 од 6) није уочена појава значајнијих промена садржаја у ракији уколико се као сировина користе дозревани, а не тек убрани плодови.

Када су у питању промене садржаја хексанала, хептанала, нонанала, бензалдехида, 1,1-диетокси етана, 1,1-диетокси нонана и укупних алдехида у ракијама, у зависности од коришћења различитих сировина (недозреваних и дозреваних шљива), не могу се извући поуздани закључци.

Табела 185. АНОВА за садржаје алдехида и ацетала у шљивовици у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	Ацеталдехид	Хексанал	Хептанал	Нонанал	Фурфурал	Бензалдехид	1,1- етокси, метокси етан	1,1- диетокси етан	1,1- диетокси хексан	1,1- диетокси нонан	Укупни алдехиди	Укупни ацетали
Чачанска лепотица	2008	**	НЗ	НЗ	**	***	НЗ	**	**	НЗ	*	**	*
	2009	*	**	***	**	НЗ	*	*	НЗ	НЗ	**	НЗ	НЗ
Чачанска родна	2008	НЗ	НЗ	-	***	***	***	*	*	*	***	***	**
	2009	НЗ	НЗ	-	НЗ	*	*	**	*	НЗ	**	НЗ	НЗ
Стенлеј	2008	НЗ	**	-	***	**	***	***	НЗ	НЗ	***	НЗ	НЗ
	2009	НЗ	-	-	**	***	НЗ	НЗ	*	НЗ	НЗ	**	НЗ

Табела 186. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
ацеталдехид (mg/L а.а.)	2008	0,59 б	2,28 а
	2009	1,63 б	3,35 а
хексанал (mg/L а.а.)	2008	1,27 а	1,28 а
	2009	1,41 а	0,81 б
хептанал (mg/L а.а.)	2008	0,71 а	0,96 а
	2009	0,81 а	нд б
нонанал (mg/L а.а.)	2008	3,40 а	2,24 б
	2009	2,10 а	1,17 б
фурфурал (mg/L а.а.)	2008	4,52 б	9,75 а
	2009	4,67 а	5,07 а
бензалдехид (mg/L а.а.)	2008	7,40 а	8,05 а
	2009	5,10 а	3,56 б
1,1-етокси, метокси етан (mg/L а.а.)	2008	0,40 б	0,75 а
	2009	0,38 б	0,60 а
1,1-диетокси етан (mg/L а.а.)	2008	12,93 б	18,51 а
	2009	16,66 а	14,62 а
1,1-диетокси хексан (mg/L а.а.)	2008	0,71 а	0,76 а
	2009	0,74 а	0,59 а
1,1-диетокси нанан (mg/L а.а.)	2008	2,67 а	1,71 б
	2009	1,69 а	1,03 б
Σ алдехиди (mg/L а.а.)	2008	17,89 б	24,56 а
	2009	15,73 а	13,96 а
Σ ацетали (mg/L а.а.)	2008	16,71 б	21,73 а
	2009	19,47 а	16,84 а

Табела 187. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
ацеталдехид (mg/L а.а.)	2008	0,76 а	0,79 а
	2009	1,41 а	1,75 а
хексанал (mg/L а.а.)	2008	0,91 а	1,09 а
	2009	0,59 а	0,66 а
хептанал (mg/L а.а.)	2008	нд	нд
	2009	нд	нд
нонанал (mg/L а.а.)	2008	0,91 б	3,54 а
	2009	0,99 а	0,76 а
фурфурал (mg/L а.а.)	2008	3,77 б	15,12 а
	2009	8,26 б	10,55 а
бензалдехид (mg/L а.а.)	2008	7,79 б	15,83 а
	2009	10,32 а	6,49 б
1,1-етокси, метокси етан (mg/L а.а.)	2008	нд б	1,15 а
	2009	0,29 б	0,53 а
1,1-диетокси етан (mg/L а.а.)	2008	11,14 а	9,91 б
	2009	10,37 б	12,63 а
1,1-диетокси хексан (mg/L а.а.)	2008	0,58 б	0,90 а
	2009	0,53 а	0,58 а
1,1-диетокси нанан (mg/L а.а.)	2008	1,10 б	3,85 а
	2009	0,94 а	0,62 б
Σ алдехиди (mg/L а.а.)	2008	14,14 б	36,37 а
	2009	21,57 а	20,21 а
Σ ацетали (mg/L а.а.)	2008	12,82 б	15,81 а
	2009	12,12 а	14,36 а

Табела 188. Анализа алдехида и ацетала присутних у укупним ароматичним материјама шљивовица сорте Стенлеј произведених од незрелих и дозрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
ацеталдехид (mg/L а.а.)	2008	1,16 а	1,23 а
	2009	4,43 а	4,08 а
хексанал (mg/L а.а.)	2008	0,95 а	0,74 б
	2009	нд	нд
хептанал (mg/L а.а.)	2008	нд	нд
	2009	нд	нд
нонанал (mg/L а.а.)	2008	1,00 б	3,08 а
	2009	0,60 б	0,76 а
фурфурал (mg/L а.а.)	2008	6,78 б	12,29 а
	2009	5,97 б	17,03 а
бензалдехид (mg/L а.а.)	2008	11,06 а	6,42 б
	2009	10,09 а	10,29 а
1,1-етокси, метокси етан (mg/L а.а.)	2008	0,46 б	0,73 а
	2009	0,35 а	0,43 а
1,1-диетокси етан (mg/L а.а.)	2008	13,56 а	14,11 а
	2009	16,44 а	11,39 б
1,1-диетокси хексан (mg/L а.а.)	2008	0,67 а	0,55 а
	2009	0,33 а	0,30 а
1,1-диетокси нанан (mg/L а.а.)	2008	0,97 б	3,31 а
	2009	0,63 а	0,66 а
Σ алдехиди (mg/L а.а.)	2008	20,95 а	23,76 а
	2009	21,09 б	32,17 а
Σ ацетали (mg/L а.а.)	2008	15,66 а	18,69 а
	2009	17,74 а	12,78 а

### 5. 5. 6. Сензорна анализа шљивовица

Сензорном анализом шљивовица произведених од плодова шљива непосредно по берби и плодова који су по берби дозрели 7 дана на 20 °С, обухваћена су 4 параметра квалитета: боја, бистрина, мирис и укус. Сензорне оцене добијених шљивовица приказане су у табелама 190, 191 и 192.

Све шљивовице су биле безбојне (нису сазреле у дрвеним судовима) и бистре, и за ова два параметра квалитета су добиле максималан број бодова.

Распон просечних сензорних оцена свих добијених шљивовица, без обзира на сорту, изазиваче алкохолног врења и степен зрелости кретао се од 17,14 (Чачанска лепотица, берба 2009, дозреле шљиве) до 18,24 (Чачанска лепотица, берба 2008, незреле шљиве). Произведеним шљивовицама (12 ракија) додељено је 3 златне и 9 сребрних медаља.

Просечне оцене шљивовица произведених од шљива прерађених одмах по берби кретале су се у интервалу од 17,19 (Стенлеј, берба 2008, незреле шљиве) до 18,24 (Чачанска лепотица, берба 2008, незреле шљиве), од шљива које су дозреле 7 дана по берби у интервалу од 17,14 (Чачанска лепотица, берба 2009, дозреле шљиве) до 18,20 (Чачанска родна, берба 2009, дозреле шљиве).

При оцењивању 6 шљивовица (3 сорте у 2 године) произведених од тек убраних шљива додељене су 2 златне и 4 сребрне медаље.

При оцењивању 6 шљивовица произведених од дозрелих шљива додељене су 1 златна и 5 сребрних медаља.

Посматрано по сортама, распони сензорних оцена су се кретали: за Чачанску лепотицу од 17,14 (берба 2009, дозреле шљиве) до 18,24 (берба 2008, незреле шљиве); за Чачанску родну од 17,30 (берба 2009, незреле шљиве) до 18,20 (берба 2009, дозреле шљиве); за Стенлеј од 17,19 (берба 2008, незреле шљиве) до 17,86 (берба 2008, дозреле шљиве).

Независно од године и коришћене сировине (недозреле или дозреле шљиве), шљивовицама сорте Чачанска лепотица додељена је 1 златна и 3 сребрне медаље, шљивовицама сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) 2 златне и 2 сребрне медаља, шљивовицама сорте Стенлеј све 4 сребрне медаље.

Анализа варијансе (АНОВА) резултата сензорне анализе ракија, у зависности од тога да ли су шљиве од којих су произведене прерађене одмах по берби или су дозревале 7 дана, приказана је у табели 189.

На основу анализе варијансе може да се закључи да у 5 од 6 испитиваних случајева зрења постоји статистички значајна разлика (са различитим нивоима вероватноће  $p$  0,001, 0,01, 0,05) у сензорним оценама ракија произведених од незрелих и зрелих шљива. Односно, само код сорте Чачанска лепотица (берба 2009) није утврђено постојање статистички значајних разлика у сензорним оценама ракија произведених од плодова шљива прерађених одмах по берби, односно прерађених после 7-дневног дозревања на собној температури.

На основу спроведеног Данкановог теста не може се извући сигуран закључак о томе како прерада зрелих шљива утиче на промену сензорних карактеристика ракија. Наиме, у 3 од 6 случајева (Чачанска лепотица 2008, Чачанска родна 2008 и Стенлеј 2009) прерадом зрелих плодова добијене су шљивовице које су оцењене нижим оценама него шљивовице од тек убраних, незрелих плодова. У 2 случаја (Чачанска родна 2009 и Стенлеј 2008) шљивовице од зрелих плодова биле су оцењене боље него шљивовице од незрелих плодова. У случају Чачанске лепотице 2009, сировина (незрелане или зрелане шљиве) није утицала на појаву статистички значајних разлика у сензорним оценама ракија.



Табела 189. АНОВА за параметре квалитета шљивовица при сензорној анализи у зависности од дозревања плодова

Сорта	Година	АНОВА				Просечна оцена
		Боја	Бистрина	Мирис	Укус	
Чачанска	2008	-	-	НЗ	**	**
лепотица	2009	-	-	НЗ	НЗ	НЗ
Чачанска	2008	-	-	НЗ	НЗ	*
родна	2009	-	-	**	**	***
Стенлеј	2008	-	-	НЗ	НЗ	*
	2009	-	-	НЗ	НЗ	*

Табела 190. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска лепотица произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
боја (0-2)	2008	2,00 а	2,00 а
	2009	2,00 а	2,00 а
бистрина (0-1)	2008	1,00 а	1,00 а
	2009	1,00 а	1,00 а
мирис (0-7)	2008	6,46 а	6,14 а
	2009	6,11 а	5,93 а
укус (0-10)	2008	8,78 а	8,26 б
	2009	8,24 а	8,21 а
просечна оцена (0-20)	2008	18,24 а	17,40 б
	2009	17,35 а	17,14 а
медаља	2008	3М	СМ
	2009	СМ	СМ

Табела 191. Сензорна анализа шљивовица сорте Чачанска родна (локалитет Премећа) произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
боја (0-2)	2008	2,00 а	2,00 а
	2009	2,00 а	2,00 а
бистрина (0-1)	2008	1,00 а	1,00 а
	2009	1,00 а	1,00 а
мирис (0-7)	2008	6,35 а	6,14 а
	2009	6,10 б	6,45 а
укус (0-10)	2008	8,68 а	8,50 а
	2009	8,20 б	8,75 а
просечна оцена (0-20)	2008	18,03 а	17,64 б
	2009	17,30 б	18,20 а
медаља	2008	3М	СМ
	2009	СМ	3М

Табела 192. Сензорна анализа шљивовица сорте Стенлеј произведених од плодова обраних у различитим моментима у зависности од незрелих и зрелих плодова

Параметар	Година	Степен зрелости	
		I	I + 7 дана
боја (0-2)	2008	2,00 а	2,00 а
	2009	2,00 а	2,00 а
бистрина (0-1)	2008	1,00 а	1,00 а
	2009	1,00 а	1,00 а
мирис (0-7)	2008	6,01 а	6,43 а
	2009	6,34 а	6,24 а
укус (0-10)	2008	8,18 а	8,44 а
	2009	8,43 а	8,11 а
просечна оцена (0-20)	2008	17,19 б	17,86 а
	2009	17,76 а	17,35 б
медаља	2008	СМ	СМ
	2009	СМ	СМ

## 6. ЗАКЉУЧАК

На основу добијених резултата истраживања утицаја различитих степена зрелости плодова најзаступљенијих сората шљиве комбинованих својстава у Србији (Чачанске лепотице, Чачанске родне, Стенлеја и Пожегаче) на карактеристике и плодова и шљивових препеченица, могу да се донесу следећи закључци:

1. Употребна вредност плодова шљива зависи од степена зрелости. Берба плодова различитих степена зрелости (почевши од плодова који тек излазе из стадијума шарка и који су намењени за транспорт на удаљена тржишта ради коришћења у свежем стању, а завршно са плодовима који улазе у стадијум презрелости и који се уобичајено користе за производњу ракије) се протеже на 18 дана код сорте Чачанска лепотица (4 бербе на 7+7+4 дана), на 21 дан код сората Чачанска родна и Пожегача (4 бербе на 7+7+7 дана) и на 28 дана код сорте Стенлеј (5 берби на 7+7+7+7 дана). Уколико би се плодови испитиваних сората шљиве, без обзира на степен зрелости, користили за производњу ракије, кампања прераде шљива у ракију би трајала око 2 месеца, од 20. VII (степен зрелости 1 плодова сорте Чачанска лепотица) до 16. IX (степен зрелости 4 плодова сорте Пожегача).

2. Чврстина и садржај растворљиве суве материје појединачних плодова шљива могу се успешно користити као показатељи зрелости плодова испитиваних сората шљиве. Чврстина плодова значајно опада са зрењем, а садржај растворљиве суве материје значајно расте са зрењем у свих 10 (5 сората у току 2 године) испитиваних случајева зрења.

3. Маса плода, маса коштице и удео коштице у плоду не могу да се користе као поуздани индикатори зрелости, с обзиром да у зависности од сорте, године и локалитета (у случају Чачанске родне) они могу значајно да расту, опадају, или се, што је најчешћи случај, значајније не мењају при зрењу.

4. Зрење различито утиче на карактеристике плодова шљива које су од значаја за начин њиховог коришћења. Посматрано за 10 испитиваних случајева зрења (5 сората у току 2 године), на основу вредности коефицијената корелације следи да са зрењем плодова:

- у свих 10 случајева значајно расту садржаји растворљиве суве материје, укупних шећера, инвертних шећера, вредности рН и вредности односа шећер/киселине;
- у свих 10 случајева значајно опада садржај укупних киселина;
- у 9 случајева значајно расте садржај пектининске киселине, као и вредност односа пектининска киселина/протопектин и укупни пектини/протопектин;
- у 8 случајева значајно расте садржај сахарозе;
- у 6 случајева значајно расте садржај пектинске киселине;
- у 6 случајева значајно опада садржај протопектина;
- промена укупних пектинских материја не показује одређену правилност.

5. Зрење плодова сорте Стенлеј условило је значајан пораст садржаја антоцијана у плодовима у обе године истраживања. За садржај укупних фенола и антиоксидативну активност није уочена ова правилност.

6. У екстрактима плодова шљива (са коштицама и без коштица) квантитативно је одређено 13 ароматичних компонената: циклохексан оксид, *E*-2-хексенал, *E*-2-хексенол, хексанол, хептанал, бензалдехид, октанал, бензенацеталдехид, линалол, нонанал,  $\alpha$ -терпинеол, деканал и дамасценон. Садржаји појединих ароматичних компонената били су у највећем броју случајева веома слични без обзира да ли је издвајање ароматичних компонената обављано из плодова са коштицама или из плодова без коштица. Изузетак је једино био бензалдехид који је најчешће квантификован само у узорцима код којих је екстракција испарљивих састојака обављана у присуству коштица. Уколико је бензалдехид био присутан и у узорцима код којих је екстракција испарљивих састојака обављена из плодова без коштица, његов садржај је био нижи него у узорцима код којих је вршена екстракција плодова са коштицама.

7. У плодовима свих сората, без обзира на степен зрелости, годину и локалитет, у укупним ароматичним материјама најзаступљеније су биле С6 компоненте, а међу њима *E*-2-хексенал (између 67,86% код плодова са коштицама Чачанске лепотице 2009 степена зрелости 4 и 94,05% код плодова са коштицама Чачанске родне 2008 степена зрелости 1). Од састојака који не припадају групи С6 једињења, најзаступљенији је био нонанал (између 4,31% код плодова без коштица сорте Стенлеј 2009 степена зрелости 1 и 27,21% код плодова са коштицама Чачанске лепотице 2009 степена зрелости 4). Остали састојци су били знатно мање заступљени у укупним ароматичним материјама плодова. Дамасценон је нађен само у једном узорку (Пожегача 2008, степен зрелости 2).

8. Најправилније промене при зрењу плодова, изражене преко вредности коефицијената корелације између концентрације једињења и степена зрелости, уочене су код следећих ароматичних материја:

- циклохексан оксида - садржаји значајно опадају у 5 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова са коштицама), односно у 7 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова без коштица);
- *E*-2-хексенала - садржаји значајно опадају у 6 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова са коштицама), односно у 7 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова без коштица);
- хексанола - садржаји значајно расту у 4 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова са коштицама), односно у 5 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова без коштица);
- укупних С6 једињења - садржаји значајно опадају у 5 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова са коштицама), односно у 7 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова без коштица);
- нонанала - садржаји значајно расту у 7 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова са коштицама), односно у 6 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова без коштица);
- $\alpha$ -терпинеола - садржаји значајно расту у 5 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова са коштицама), односно у 3 од 9 испитиваних случајева зрења (при анализи плодова без коштица).

9. При зрењу плодова нису уочене правилности промене садржаја *E-2*-хексенола, хептанала, бензалдехида, октанала, бензенацеталдехида и линалола, изражене преко вредности коефицијената корелације између концентрације једињења и степена зрелости.

10. Са зрелошћу шљива значајно расту потенцијални приноси ракије који се могу добити прерадом исте количине плодова. Прерадом плодова убраних у стадијумима зрелости који предходе уобичајеном стадијуму зрелости за производњу ракије добијају се мањи потенцијални приноси, и то од 1,63% (прерада сорте Чачанска родна 2009, степен зрелости 3) до чак 43,47% (прерада сорте Стенлеј 2008, степен зрелости 1), што чини прераду раније убраних плодова неекономичном.

11. Потенцијални садржаји метанола (израчунати на основу садржаја укупних шећера и пектинских материја у плодовима шљива) се значајно смањују са зрењем шљива у свих 10 испитиваних случајева зрења (5 сората у току 2 године). Потенцијално, прерадом раније убраних плодова добило би се 6 ракија (од плодова степена зрелости 1 – Чачанска лепотица 2009, Стенлеј 2008, Стенлеј 2009 и Пожегача 2009; и степена зрелости 2 – Чачанска родна 2008 и Стенлеј 2009) са садржајем метанола већим од законски дозвољеног, који износи 12 g/l а.а.

12. При преради шљива са коштицама, са зрелошћу шљива, у свих 10 испитиваних случајева зрења (5 сората у току 2 године), значајно расту стварни приноси ракије. Прерадом шљива које нису достигле степен зрелости у којем се уобичајено беру за производњу ракије, добијају се приноси који су мањи и до 45,18%, што чини производњу неекономичном. Значајан раст стварних приноса ракије са зрелошћу шљива је утврђен и при производњи шљивовица од испасираног кљука без коштица (без обзира на изазиваче врења), при чему се прерадом раније убраних шљива добијају приноси који су мањи и до 44,44%.

13. Све шљивовице од измуљаних плодова шљива са коштицама, без обзира на степен зрелости плодова од којих су произведене, одговарале су захтевима

законске регулативе Србије и ЕУ. Дестилација преврелог кљука одмах по алкохолном врењу условила је да највећи нађени садржаји метанола (8,63 g/l а.а. – шљивовица сорте Стенлеј 2008, степен зрелости 1), HCN (8,07 mg/l а.а. – шљивовица сорте Пожегача 2009, степен зрелости 4) и бензалдехида (34,90 mg/l а.а. – шљивовица сорте Чачанска родна локалитет Прељина, степен зрелости 3) у добијеним шљивовицама буду знатно нижи од максимално дозвољених, а садржаји укупних испарљивих компонената виши од минимално прописаних садржаја у ракијама. Шљивовице произведене од испасираних плодова шљива без коштица, убраних у различитим степенима зрелости, при чему су као изазивачи врења коришћени и епифитна микрофлора и селекционисани квасац, задовољавале су такође захтеве законске регулативе и Србије и ЕУ.

14. Промене садржаја појединих компонената хемијског састава шљивовица, произведених од плодова шљива различите зрелости са коштицама, изражене преко коефицијената корелације, имале су различит смер:

- са зрелошћу плодова у ракијама значајно опадају садржаји: виших алкохола (у свих 10 испитиваних случајева зрења), естара (у 6 од 10 испитиваних случајева зрења) и укупних испарљивих компонената (у 9 од 10 случајева уколико нису обухваћене киселине, односно у 7 од 10 случајева уколико је обухваћен и садржај киселина);
- са зрелошћу плодова у ракијама значајно расту садржаји: бензалдехида (у 9 од 10 испитиваних случајева зрења) и фурфурала (у 5 од 10 испитиваних случајева);
- промене садржаја метанола, HCN, укупних киселина и укупних алдехида у ракијама не показују одређену правилност са порастом зрелости плодова.

15. При преради испасираних шљива без коштица (без обзира на изазиваче врења), садржаји појединих компонената хемијског састава шљивовица се мењају у различитим смеровима (изражено преко коефицијената корелације садржаја компоненте и степена зрелости плодова):

- са зрелошћу плодова у ракијама значајно опадају садржаји: виших алкохола (у 5 од 6 испитиваних случајева зрења) и укупних испарљивих компонената (у 5



од 6 случајева уколико нису обухваћене киселине, односно у 5 од 6 случајева уколико је обухваћен и садржај киселина);

- са зрелошћу плодова у ракијама значајно расту садржаји: бензалдехида (у 4 од 6 испитиваних случајева зрења), укупних киселина (у 4 од 6 испитиваних случајева), укупних алдехида (у 4 од 6 испитиваних случајева) и фурфурала (у 4 од 6 испитиваних случајева);
- промене садржаја метанола, HCN и естара у ракијама не показују одређену правилност са порастом зрелости плодова.

16. На основу квантитативне гаснохроматографске анализе најзаступљенијих испарљивих компонената шљивовица произведених од плодова са коштицама различитог степена зрелости и спроведене корелационе анализе за 10 случајева зрења (5 сората у току 2 године), утврђено је да:

- са зрелошћу прерађених плодова у добијеним ракијама значајно опадају садржаји: 2-метил-1-пропанола (у свих 10 испитиваних случајева), 2/3-метил-1-бутанола (у 8 од 10 случајева), укупних виших алкохола (у 8 од 10 случајева уколико није обухваћен 1-пропанол, у 6 од 10 случајева уколико није обухваћен 1-хексанол, односно у 6 од 10 случајева уколико су обухваћени сви виши алкохоли), етилацетата (у 6 од 10 случајева) и укупних испарљивих компонената (у 8 од 10 случајева). Такође, значајно опадају и вредности односа изобутанол/изоамилалкохол (у 9 од 10 испитиваних случајева), а најчешће и вредност односа изобутанол/1-пропанол (у 6 од 10 случајева);
- са зрелошћу прерађених плодова у добијеним ракијама значајно расте вредност односа изоамилалкохол/изобутанол (у 9 од 10 случајева);
- промене садржаја метанола, 1-пропанола, 1-хексанола, као и промене вредности односа изоамилалкохол/1-пропанол не показују одређену правилност са порастом зрелости плодова;
- ацеталдехид и 1-бутанол нису детектовани у свим узорцима.

17. У шљивовицама произведеним од испасираних плодова шљива без коштица, различитог степена зрелости, без обзира на изазиваче врења (епифитна микрофлора и селикционисани квасац), квантитативном гаснохроматографском

анализом најзаступљенијих испарљивих компонената и корелационом анализом за 6 случајева зрења (зрење 3 сорте уз коришћење 2 изазивача врења), утврђено је да:

- са зрелошћу прерађених плодова у добијеним ракијама значајно опадају садржаји: 2-метил-1-пропанола (у 5 од 6 испитиваних случајева), 2/3-метил-1-бутанола (у 5 од 6 случајева), укупних виших алкохола (у 5 од 6 случајева уколико није обухваћен 1-пропанол, у 5 од 6 случајева уколико није обухваћен 1-хексанол, и такође у 5 од 6 случајева уколико су обухваћени сви виши алкохоли) и укупних испарљивих компонената (у свих 6 случајева). Такође, значајно опадају и вредности односа изобутанол/изоамилалкохол (у 5 од 6 испитиваних случајева), вредност односа изобутанол/1-пропанол (у 5 од 6 случајева), као и вредност односа изоамилалкохол/1-пропанол (у 4 од 6 случајева);
- са зрелошћу прерађених плодова у добијеним ракијама значајно расте вредност односа изоамилалкохол/изобутанол (у 5 од 6 случајева);
- промене садржаја метанола, 1-пропанола, 1-хексанола и етилацетата не показују одређену правилност са порастом зрелости плодова;
- ацеталдехид и 1-бутанол нису детектовани у свим узорцима.

18. ГХ/МС анализом ароматичних материја шљивовица произведених од шљива са коштицама идентификовано је и квантитативно одређено 39 ароматичних компонената (12 алкохола, 12 естара, 6 алдехида, 4 ацетала и 5 киселина). Анализом варијансе утврђено је да степен зрелости шљива значајно утиче на садржај већине ароматичних компонената у ракијама. На основу корелационе анализе је утврђено да се са порастом степеном зрелости плодова (10 случајева зрења, односно зрење 5 сората у току 2 године) најправилније мењају садржаји следећих састојака у ракијама:

- у 7 од 10 испитиваних случајева значајно опада садржај фенилетилацетата; у 6 од 10 случајева значајно опадају садржаји 2-метил-1-пропанола, укупних алкохола, етилпропаноата и етилцинамата; у 5 од 10 случајева значајно опадају садржаји 1-нонанола, 2-фенилетанола, етилацетата, изоамилацетата, укупних естара и деканске киселине;

- у 7 од 10 испитиваних случајева значајно расте садржај бензалдехида; у 6 од 10 испитиваних случајева значајно расте садржај укупних алдехида; у 5 од 10 случајева значајно расту садржаји 1-бутанола и фурфурала;

19. У случајевима када корелационом анализом у бар 50% испитиваних случајева зрења није утврђена правилна промена садржаја појединих ароматичних компонената (одређених методом ГХ/МС), ипак се може констатовати да прерада зрелијих шљива, у оним случајевима где је утврђен статистички значајан раст или опадање, доводи до следећих промена садржаја појединих ароматичних компонената у ракијама произведеним прерадом шљива са коштицама:

- искључиво до статистички значајног опадања садржаја 2/3-метил-1-бутанола, пропилацетата, хексанала, хептанала и 1,1-диетокси хексана;
- искључиво до статистички значајног раста садржаја етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеканата и ацеталдехида;
- чешће до опадања него до пораста садржаја 1-пропанола, 1-пентанола, 1-хексанола, 1-хептанолола, 1-октанолола, бензил алкохола, октанске киселине и 1,1-етокси, метокси етана;
- чешће до пораста него до опадања садржаја Z-3-хексенола, етиллактата, метилацетата, сирћетне киселине, хексанске киселине, додеканске киселине, нонанала, 1,1-диетокси етана, 1,1-диетокси нонана и укупних ацетала;
- до истог броја случајева опадања и раста садржаја укупних киселина.

20. ГХ/МС анализом ароматичних материја шљивовица произведених од испасираних шљива без коштица (уз епифитну микрофлору или селекционисани квасац као изазиваче врења) идентификовано је и квантитативно одређено 39 ароматичних компонената (12 алкохола, 12 естара, 6 алдехида, 4 ацетала и 5 киселина), при чему поједини узорци произведени од плодова сората Чачанска родна и Стенлеј нису садржали етилцинамат, пропилацетат, хексанал и хептанал. Анализом варијансе утврђено је да степен зрелости шљива значајно утиче на садржај већине ароматичних компонената у ракијама произведених од испасираних шљива без коштица. На основу корелационе анализе је утврђено да се са порастом степеном зрелости плодова (6 случајева зрења, односно зрење 3

сорте уз коришћење 2 изазивача врења) најправилније мењају садржаји следећих састојака у ракијама:

- у 5 од 6 испитиваних случајева опада садржај фенилетилацетата; у 4 од 6 испитиваних случајева значајно опада садржај 2-метил-1-пропанола, 1-хексанола, 1-нонанола и бензалдехида; у 3 од 6 случајева значајно опадају садржаји 2/3-метил-1-бутанола, 1-хептанола, укупних алкохола, хексанала и деканске киселине;
- у 4 од 6 испитиваних случајева значајно расте садржај етилоктаноата и етилдеканоата; у 3 од 6 испитиваних случајева значајно расте садржај фурфурала;

21. У случајевима када корелационом анализом у бар 50% испитиваних случајева зрења није утврђена правилна промена садржаја појединих ароматичних компонената (одређених методом ГХ/МС), ипак се може констатовати да прерада зрелијих шљива, у оним случајевима где је утврђен статистички значајан раст или опадање, доводи до следећих промена садржаја појединих ароматичних компонената у ракијама произведеним прерадом испасираних шљива без коштица:

- искључиво до статистички значајног опадања садржаја 1-пропанола, 1-бутанола, 1-пентанола, 1-октанола, етилпропаноата, хептанала, нонанала, 1,1-етокси, метокси етана, 1,1-диетокси етана, 1,1-диетокси нонана и укупних ацетала;
- искључиво до статистички значајног раста садржаја бензил алкохола, етилхексаноата, етиллактата, етилбензоата, етилцинамата, додеканске киселине и ацеталдехида;
- чешће до опадања него до пораста садржаја етилацетата, октанске киселине и укупних киселина;
- чешће до пораста него до опадања садржаја метилацетата, изоамилацетата и хексанске киселине;
- до истог броја случајева опадања и раста садржаја 2-фенилетанола, пропилацетата, укупних естара, 1,1-диетокси хексана и укупних алдехида;

- није утврђена статистички значајна правилност промене садржаја сирћетне киселине.

22. Распон просечних сензорних оцена свих шљивовица произведених од шљива свих испитиваних сората са коштицама, без обзира на степен зрелости, кретао се од 17,01 (Стенлеј 2009, степен зрелости 2) до 18,47 (Чачанска родна 2009, степен зрелости 2). Од плодова различитих степена зрелости оцене веће од 18,01 (златне медаље) добило је: 5 од 10 сортних ракија (степен зрелости 1), 8 од 10 сортних ракија (степен зрелости 2), 2 од 10 сортних ракија (степен зрелости 3) и 3 од 10 сортних ракија (степен зрелости 4). Осталим ракијама додељене су сребрне медаље. Од плодова сорте Стенлеј степена зрелости 5, добијене су две шљивовице којима је, у зависности од године, додељена 1 златна и 1 сребрна медаља. Корелационом анализом је утврђено да само у 4 случаја зрења (од 10 испитиваних) долази до статистички значајног смањења сензорних оцена са повећањем зрелости плодова који се прерађују у ракију (при зрењу Чачанске родне бербе 2008, Чачанске родне 1 берби 2008 и 2009 и Пожегаче 2008). У осталим случајевима зрења није утврђена значајна корелациона веза између сензорних карактеристика ракија произведених од плодова са коштицама и степена зрелости плодова.

23. Утврђено је да су се сензорне оцене шљивовица произведених од испасираних шљива без коштица (уз коришћење епифитне микрофлоре или селекционисаног квасца као изазивача врења) сората Чачанска лепотица, Чачанска родна и Стенлеј, без обзира на степен зрелости, кретале од 16,40 (Чачанска лепотица, степен зрелости 2, епифитна микрофлора) до 18,24 (Стенлеј, степен зрелости 1, селекционисани квасац). Од плодова различитих степена зрелости оцене веће од 18,01 (златне медаље) добило је: 2 од 6 сортних ракија (степен зрелости 1), 2 од 6 сортних ракија (степен зрелости 2), 1 од 6 сортних ракија (степен зрелости 3). Осталим ракијама додељене су сребрне медаље, односно све сортне ракије произведене од плодова степена зрелости 4, а у случају сорте Стенлеј и степена зрелости 5, добиле су оцене ниже од 18,01. Корелационом анализом није утврђена статистички значајна корелациона веза између сензорних карактеристика ракија

од испасираних шљива без коштица (без обзира на изазиваче врења) и зрелости плодова.

24. Дозревање плодова шљива (убраних са степеном зрелости 1) на температури од 20 °С довело је до значајног опадања чврстине плодова. Чврстина убраних плодова након 7 дана дозревања била је слична чврстини плодова која се постиже тек после 3-4 недеље дозревања на стаблу. Смањење чврстине последица је промена пектинских материја: значајног раста садржаја растворљивих фракција пектина (пектининске киселине и пектинске киселине) и њиховог удела у укупним пектинским материјама, односно значајног опадања удела протопектина у укупним пектинским материјама. Поред тога уочени су благо опадање садржаја укупних киселина и благи пораст вредности рН. Остале испитиване карактеристике плодова (маса плода и коштице, удео коштице у плоду, садржаји растворљиве суве материје, укупних и инвертних шећера и сахарозе, и однос шећер/киселине) нису се значајније мењали при дозревању убраних плодова.

25. При дозревању убраних плодова најчешће долази до смањења удела С6 једињења у укупним ароматичним материјама плода, при чему је највеће смањење удела, са 91,75% на 63,21% утврђено при дозревању плодова сорте Стенлеј у 2009. години. Различита С6 једињења имала су различиту динамику при дозревању: садржаји најзаступљенијег 2*E*-хексенала, као и 2*E*-хексенола најчешће опадају, док садржај хексанола најчешће расте при дозревању. Садржај нонанала најчешће расте (и за 2-3 пута) при дозревању убраних плодова шљива, а његов удео у укупним ароматичним материјама плода може да износи и 22,17% (плодови сорте Стенлеј у 2009. години након дозревања). Од мање заступљених ароматичних компонената, у случајевима када су они и детектовани и квантитативно одређени у тек убраним и у дозреваним плодовима, дозревање је најчешће условило повећање садржаја хептанала, октанала, бензалдехида и α-терпинеола, а смањење садржаја бензенацеталдехида. Деканал није нађен ни у тек убраним ни у дозреваним плодовима, док је дамасценон нађен само у плодовима Чачанске родне 2009 који су дозрели 7 дана.

26. Потенцијални приноси шљивовица су слични без обзира на то да ли се за прераду користе тек убране шљиве или шљиве које су по берби дозреле 7 дана на собној температури.

27. Потенцијални садржај метанола у ракији не зависи само од тога да ли су у преради коришћени плодови одмах по берби или плодови који су дозрели 7 дана по берби, већ и од сорте (дозревање условљава потенцијално већи садржај метанола у ракијама сората Чачанска лепотица и Чачанска родна, а мањи садржај у ракији сорте Стенлеј). Потенцијални садржаји метанола су најчешће већи од законски дозвољеног.

28. Прерадом шљива које су предходно дозреле 7 дана на собној температури добијају се стварни приноси који су већи од 2,69% (при дозревању Чачанске родне берба 2009) до чак 31,28% (при дозревању Чачанске родне берба 2008) од приноса добијених прерадом тек убраних шљива.

29. Све шљивовице произведене од шљива које су по берби дозреле 7 дана одговарале су захтевима законске регулативе Србије и ЕУ.

30. Коришћењем званичних аналитичких метода утврђено је да је прерада дозрелих плодова условила повећање садржаја метанола (од 23,19 до 57,12%), бензалдехида (од 23,17 до 74,16%) и фурфурала (од 17,50 до 336,27%) у ракијама у односу на ракије произведене од тек убраних плодова. Садржаји HCN су били већином нижи у ракијама произведеним од плодова који су дозрели по берби. Смер промене садржаја виших алкохола и укупних киселина не зависи само од тога да ли су прерађени плодови одмах по берби или плодови који су дозрели, већ и од године. У погледу садржаја естара, укупних алдехида и укупних испарљивих компонената у ракији није утврђена правилност промене у зависности од сировине (недозреле и дозреле шљиве) која је коришћена за производњу ракије.

31. Гаснохроматографском анализом најзаступљенијих ароматичних компонената шљивовица произведених од шљива степена зрелости 1 прерађених одмах по берби и од истих шљива дозреваних 7 дана на собној температури утврђено је да: садржај метанола расте у шљивовицама од дозреваних шљива; садржај укупних виших алкохола (укључујући или не 1-пропанол, односно 1-хексанол) не зависи само од тога да ли су прерађени плодови одмах по берби или плодови који су дозревали, већ и од године, при чему је смер промене најчешће повезан са смером промене најзаступљенијих виших алкохола (1-пропанола, 2-метил-1-пропанола и 2/3-метил-1-бутанола); шљивовице од дозреваних плодова најчешће садрже и 1-бутанол, за разлику од шљивовица од нездраваних плодова; садржај 1-хексанола је опадао у 4, а растао у 2 случаја дозревања; односи изоамилалкохол/1-пропанол и 1-бутанол/изоамилалкохол најчешће имају веће вредности у ракијама произведеним од дозреваних плодова; садржај етилацетата је најчешће био мањи у ракијама од дозреваних шљива; ацеталдехид није детектован у свим узорцима ракија.

32. ГХ/МС анализом ароматичних материја шљивовица произведених од шљива степена зрелости 1 одмах по берби или 7 дана по берби идентификовано је и квантитативно одређено 39 ароматичних компонената (12 алкохола, 12 естара, 6 алдехида, 4 ацетала и 5 киселина). Утврђено је да се са дозревањем плодова (6 случајева дозревања, односно дозревање 3 сорте у току 2 године) најправилније мењају садржаји следећих састојака у ракијама:

- у 5 од 6 испитиваних случајева значајно опада садржај бензил алкохола; у 4 од 6 случајева значајно опадају садржаји 1-пентанола, 1-нонанола, етилацетата, етилпропаноата, етиллактата, пропилацетата, укупних естара и укупних естара без етилацетата;
- у 5 од 6 испитиваних случајева значајно расте садржај метилацетата, фурфурала и 1,1-етокси, метокси етана; у 4 од 6 испитиваних случајева значајно расте садржај етилхексаноата, етилоктаноата, етилдеканата, изоамилацетата, етилбензоата и октанске киселине; у 3 од 6 случајева значајно расту садржаји сирћетне киселине, хексанске киселине, деканске киселине и укупних киселина;



- у истом броју испитиваних случајева (по 3 случаја) значајно опадају и расту садржаји 1-хексанола, Z-3-хексанола, фенилетилацетата и укупних естара умањених за садржаје етилацетата и етиллактата;
- није утврђена правилност промене садржаја 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, 1-бутанола, 2/3-метил-1-бутанола, 2-фенилетанола, 1-хептанола, 1-октанола, укупних алкохола, етилцинамата, додеканске киселине, ацеталдехида, хексанала, хептанала, нонанала, бензалдехида, 1,1-диетоксиетана, 1,1-диетокси хексана, 1,1-диетокси нонана, укупних алдехида и укупних ацетала.

33. На основу сензорног оцењивања 6 шљивовица (3 сорте у 2 године) произведених од тек убраних шљива додељене су 2 златне и 4 сребрне медаље, а оцењивањем 6 шљивовица од дозреваних шљива 1 златна и 5 сребрних медаља. Прерадом дозреваних плодова добијене су шљивовице које су у 3 од 6 случајева оцењене нижим оценама него шљивовице од незреваних плодова, у 2 случаја утврђено је супротно, док у 1 случају прерада незреваних, односно дозреваних шљива није утицала на појаву статистички значајних разлика у сензорним оценама ракија.

34. Од укупно 74 произведене шљивовице у оквиру ове дисертације (42 од измуљаних шљива са коштицама, 26 од испасираних шљива без коштица и 6 од шљива које су након бербе дозревале 7 дана на собној температури), 25 ракија је оцењено оценом вишом од 18,01, односно додељена им је златна медаља, при чему је најбоље оцењено следећих 5 ракија:

- 18,47 - Чачанска родна са коштицама 2009, степен зрелости 2;
- 18,44 - Чачанска родна 1 са коштицама 2009, степен зрелости 2;
- 18,33 - Чачанска родна 1 са коштицама 2009, степен зрелости 1;
- 18,29 – Пожегача са коштицама 2009, степен зрелости 1;
- 18,28 - Пожегача са коштицама 2008, степен зрелости 1;

35. Уколико су за производњу шљивовица коришћени најзрелији плодови (степен зрелости 4 за сорте Чачанска лепотица, Чачанска родна и Пожегача, односно

степен зрелости 5 код сорте Стенлеј), добијене ракије су добиле оцене које су се кретале:

- при преради шљива са коштицама - од 17,48 (Стенлеј 2008, степен зрелости 5) до 18,15 (Чачанска родна 2009, степен зрелости 4);
- при преради испасираних шљива без коштица – од 17,28 (Чачанска лепотица уз додатак чисте културе квасца, степен зрелости 4) до 17,98 (Стенлеј уз додатак чисте културе квасца, степен зрелости 5).

## 7. ЛІТЕРАТУРА

1. Abdi N., McGlasson W. B., Holford P., Williams M., Mizrahi Y. (1998): Responses of climacteric and suppressed-climacteric plums to treatment with propylene and 1-methylcyclopropene. *Postharvest biology and technology*, 14: 29-39.
2. Abdi N., Holford P., McGlasson B. (2002): Application of two-dimensional gel electrophoresis to detect proteins associated with harvest maturity in stone fruit. *Postharvest biology and technology*, 26: 1-13.
3. Adam L. (1995): Methanolreduzierung in obstbränden (I). *Kleinbrennerei*, 4: 76-81.
4. Aharoni A., Jongsma M. A., Bouwmeester H. J. (2005): Volatile science? Metabolic engineering of terpenoids in plants. *Trends in plant science*, 10: 594-602.
5. Angerosa F., Basti C. (2001): Olive oil volatile compounds from the lipoxygenase pathway in relation to fruit ripeness. *Italian journal of food science*, 13: 421-428.
6. Arslan D., Özcan M. M. (2011): Influence of growing area and harvest date on the organic acid composition of olive fruits from Gemlik variety. *Scientia horticulturae*, 130: 634-641.
7. Ashraf M., Khan N., Ahmad M., Elahi M. (1981): Studies on the pectinesterase activity and some chemical constituents of some Pakistani mango varieties during storage ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 29: 526-528.
8. Aubert C., Chanforan C. (2007): Postharvest changes in physicochemical properties and volatile constituents of apricot (*Prunus armeniaca* L.). Characterization of 28 cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55: 3074-3082.
9. Aubert C., Günata Z., Ambid C., Baumes R. (2003A): Changes in physicochemical characteristics and volatile constituents of yellow- and white-fleshed nectarines during maturation and artificial ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51: 3083-3091.
10. Aubert C., Ambid C., Baumes R., Günata Z. (2003B): Investigation of bound

- aroma constituents of yellow-fleshed nectarines (*Prunus persica* L. Cv. Springbright). Changes in bound aroma profile during maturation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51: 6280-6286.
11. Ayaz F. A., Huang H. S., Chuang L. T., Vanderjagt D. J., Glew R. H. (2002): Fatty acid composition of medlar (*Mespilus germanica* L.) fruit at different stages of development. *Italian journal of food science*, 14: 439-446.
  12. Ban Y., Oyama-Okubo N., Honda C., Nakayama M., Moriguchi T. (2010): Emitted and endogenous volatiles in „Tsugaru“ apple: The mechanism of ester and (*EE*)- $\alpha$ -farnesene accumulation, 118: 272-277.
  13. Barnavon L., Doco T., Terrier N., Ageorges A., Romieu C., Pellerin P. (2000): Analysis of cell wall neutral sugar composition,  $\beta$ -galactosidase activity and a related cDNA clone throughout development of *Vitis vinifera* grape berries. *Plant physiology and biochemistry*, 38: 289-300.
  14. Barnavon L., Doco T., Terrier N., Ageorges A., Romieu C., Pellerin P. (2001): Involvement of pectin methyl-esterase during the ripening of grape berries: partial cDNA isolation, transcript expression and changes in the degree of methyl-esterification of cell wall pectins. *Phytochemistry*, 58: 693-701.
  15. Barrett D. M., Gonzales C. (1994): Activity of softening enzymes during cherry maturation. *Journal of food science*, 59: 574-577.
  16. Bartowsky E. J. (2009): Bacterial spoilage of wine and approaches to minimize it. *Letters in applied microbiology*, 48: 149-156.
  17. Batisse C., Fils-Lycaon B., Buret M. (1994): Pectin changes in ripening cherry fruit. *Journal of food science*, 59: 389-393.
  18. Baumes R., Wirth J., Bureau S., Gunata Y., Razunles A. (2002): Biogenesis of C<sub>13</sub>-norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Analytica chimica acta*, 458: 3-14.
  19. Bayonove C., Cordonnier R. (1970): Reserches sur l'arome du Muscat. I. – Evolution des constituants volatils au cours de la maturation du „Muscat d'Alexandrie“. *Annales de technologie agricole*, 19: 79-93.
  20. Bellincontro A., Fardelli A., De Santis D., Botondi R., Mencarelli F. (2006): Postharvest ethylene and 1-MCP treatments both affect phenols, anthocyanins

- and aromatic quality of Aleatico grapes and wines. *Australian journal of grape and wine research*, 12:141-149.
21. Bhowmik P. K., Dris R. (2004): Enzymes and quality factors of fruits and vegetables. In: „Quality handling and evaluation“, Dris R. and Jain S. M. (eds.), Kluwer Academic Publishers, 1-25.
  22. Bindler F., Laugel P. (1985): Neue versuche zur identifizierung von obstbranntweinen. *Deutsche lebensmittel rundschau*, 81: 350-356.
  23. Boháčenko I., Pinkrova J., Komarkova J., Paprštejn F. (2007): Relation between the fermentable sugar content and ethanol production in selected plum cultivars. *Innovation of fruit growing, Holovousy*, 185-190.
  24. Boháčenko I., Pinkrova J., Komarkova J., Paprštejn F. (2010): Selected processing characteristics of new plum cultivars grown in the Czech Republic. *Horticultural science (Prague)*, 37, 2: 39-45.
  25. Bouzayen M., Latche A., Nath P., Pech J. C. (2010): Mechanism of fruit ripening – Chapter 16. In: „Plant developmental biology – Biotechnological perspectives“ vol 1., Pua E. C. and Davey M. R. (eds.), Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, 319-339.
  26. Bowerman E. (2004): Project – Producing and delivering stone fruits with high consumer acceptance - Final report.
  27. Brummell D. A. (2006): Cell wall disassembly in ripening fruit. *Functional plant biology*, 33: 103-119.
  28. Brummell D. A., Dal Cin V., Crisosto C. H., Labavitch J. M. (2004): Cell wall metabolism during maturation, ripening and senescence of peach fruit. *Journal of experimental botany*, 55: 2029-2039.
  29. Булатовић С. (1989): Савремено воћарство. Нолит, Београд.
  30. Callao M. P., Borrás J. M., Lopez A., Rius F. X. (1991A): Influence of the state of ripeness of Chardonnay grapes on wine composition. I. Physicochemical characteristics, higher alcohols, polyols and esters. *Acta alimentaria*, 20:47-54.
  31. Callao M. P., Borrás J. M., Lopez A., Rius F. X. (1991B): Influence of the state of ripeness of Chardonnay grapes on wine composition. II. Alcohols, aldehydes and acetoin. *Acta alimentaria*, 20: 253-260.

32. Callao M. P., Borrás J. M., Lopez A., Rius F. X. (1991C): Influence of the state of ripeness of Chardonnay grapes on wine composition. III. Terpenes and carboxylic acids. *Acta alimentaria*, 20: 261-268.
33. Cantagrel R., Lurton L., Vidal J. P., Galy B. (1995): From vine to Cognac. In: „Fermented beverage production“, Lea A. G. H. and Piggott J. R. (eds.), Springer Science + Business Media, Dordrecht.
34. Canuti V., Conversano M., Li Calzi M., Heymann H., Matthews M. A., Ebeler S. E. (2009): Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet sauvignon grapes and wines, *Journal of chromatography A*, 1216: 3012-3022.
35. Casquero P. A., Guerra M. (2009): Harvest parameters to optimise storage life of European plum „Oullins Gage“. *International journal of food science and technology*, 44: 2049-2054.
36. Церевитинов Ф. В. (1949): Химия и товароведение свежих плодов и овощей. Том I. Госторгиздат, Москва.
37. Chapman G. W., Horvat R. J. (1990): Changes in nonvolatile acids, sugars, pectin, and sugar composition of pectin during peach (cv. Monroe) maturation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 38: 383-387.
38. Chapman G. W., Horvat R. J., Forbus W. R. (1991): Physical and chemical changes during the maturation of peaches (cv. Majestic). *Journal of agricultural and food chemistry*, 39: 867-870.
39. Childers N. F. (1949): Fruit science – Orchard and small fruit management. J. B. Lippincott Company, Chicago.
40. Christensen L. P., Edelenbos M., Kreutzmann S. (2007): Fruits and vegetables of moderate climate. In „Flavours and fragrances. Chemistry, bioprocessing and sustainability“. R. G. Berger (ed.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
41. Coelho E., Rocha S. M., Barros A. S., Delgadillo I., Coimbra M. A. (2007): Screening of variety- and pre-fermentation-related volatile compounds during ripening of white grapes to define their evolution profile. *Analytica chimica acta*, 597: 257-264.
42. Conde C., Silva P., Fontes N., Dias A. C. P., Tavares R. M., Sousa M. J., Agasse A., Delrot S., Geros H. (2007): Biochemical changes throughout grape berry

- development and fruit and wine quality. *Food*, 1: 1-22.
43. Conde C., Delrot S., Geros H. (2008): Physiological, biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening. *Journal of plant physiology*, 165: 1545-1562.
  44. Coombe B. G. (1987): Distribution of solutes within the developing grape berry in relation to its morphology. *American journal of enology and viticulture*, 38: 120-127.
  45. Coombe B. G., McCarthy M. G. (2000): Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening. *Australian journal of grape and wine research*, 6: 131-135.
  46. Crisosto C. H. (1994): Stone fruit maturity indices: a descriptive review. *Postharvest news and information*, 5: 65-69.
  47. Crisosto C. H., Kader A. A. (1994): Plum and fresh prune. <http://postharvest.ucdavis.edu/produce/producefacts>.
  48. Crisosto C. H., Garner D., Crisosto G. M., Bowerman E. (2004): Increasing 'Blackamber' plum (*Prunus salicina* Lindell) consumer acceptance. *Postharvest biology and technology*, 34: 237-244.
  49. Crisosto C. H., Mitcham E. J., Kader A. A. (2005): Plum. Recommendations for maintaining postharvest quality. <http://postharvest.ucdavis.edu/Produce/Producefacts/Fruit/plum.shtml>
  50. Crupi P., Coletta A., Antonacci D. (2010): Analysis of carotenoids in grapes to predict norisoprenoid varietal aroma of wines from Apulia. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58: 9647-9656.
  51. Dai Z. W., Vivin P., Barrieu F., Ollat N., Dlerot S. (2010): Physiological and modelling approaches to understand water and carbon fluxes during grape berry growth and quality development: a review. *Australian journal of grape and wine research*, 16: 70-85.
  52. Davies C., Robinson S. P. (1996): Sugar accumulation in grape berries. *Plant physiology*, 111: 275-283.
  53. de Dios P., Matilla A. J., Gallardo M. (2006): Flower fertilization and fruit development prompt changes in free polyamines and ethylene in damson plum

- (*Prunus insititia* L.). Journal of plant physiology, 163: 86-97.
54. Defilippi B. G., Manriquez D., Luengwilai K., Gonzales-Agüero M. (2009): Aroma volatiles: Biosynthesis and mechanisms of modulation during fruit ripening. *Advances in botanical research*, 50: 1-37.
  55. Defilippi B. G., San Juan W., Moya-Leon M. A., Infante R., Campos-Vargas R. (2009B): The aroma development during storage of Castelbrite apricots as evaluated by gas chromatography, electronic nose and sensory analysis. *Postharvest biology and technology*, 51: 212-219.
  56. Degenhardt J., Köllner T. G., Gershenzon J. (2009): Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Phytochemistry*, 70: 1621-1637.
  57. del Campo G., Berregi I., Iturriza N., Santos J. I. (2006): Ripening and changes in chemical composition of seven cider apple varieties. *Food science and technology international*, 12: 477-487.
  58. Deytieux-Belleau C., Vallet A., Doneche B., Geny L. (2008): Pectin methylesterase and polygalacturonase in the developing grape skin. *Plant physiology and biochemistry*, 46: 638-646.
  59. Diakou P., Moing A., Svanella L., Ollat N., Rolin D. B., Gaudillere M., Gaudillere J. P. (1997): Biochemical comparison of two grape varieties differing in juice acidity. *Australian journal of grape and wine research*, 3:1-10.
  60. Diamantidis G., Thomai T., Genitsariotis M., Nanos G., Bolla N., Sfakiotakis E. (2002): Scald susceptibility and biochemical/physiological changes in respect to low preharvest temperature in 'Starking Delicious' apple fruit. *Scientia horticulturae*, 92: 361-366.
  61. Diaz-Mula H. M., Zapata P. J., Guillen F., Castillo S., Martinez-Romero D., Valero D., Serrano M. (2008): Changes in physicochemical and nutritive parameters and bioactive compounds during development and on-tree ripening of eight plum cultivars: A comparative study. *Journal of the science of food and agriculture*, 88: 2499-2507.
  62. Dirinck P., De Pooter H., Schamp N. (1988): Aroma development in ripening fruits. In: „Flavor chemistry – Trends and developments“, Teranishi R., Buttery R. G. and Shahidi F. (eds.), ACS Symposium series 388, Toronto, 23-34.



63. Dirninger N., Schaeffer A., Humbert N. (1989): The flavour components of Mirabelle plums: Changes in aroma composition during ripening. *Sciences des aliments*, 9: 725-740.
64. Dixon J., Hewett E. W. (2000): Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review. *New Zealand journal of crop and horticultural science*, 28: 155-173.
65. Drawert F. (1963): Biochemisch-physiologische untersuchungen an traubenbeeren. *Vitis*, 4: 49-56.
66. Drkenda P. (2008): Ocjena kvaliteta sorte „Čačanska ljepotica“. Zbornik referatov 2. slovenskega sadjarskega kongresa z mednarodno udeležbo, Krško, 547-554.
67. Dudareva N., Pichersky E., Gershenzon J. (2004): Biochemistry of plant volatiles. *Plant physiology*, 135: 1893-1902.
68. Du Plessis C. S. (1984): Optimum maturity and quality parameters in grapes: A review. *South African journal of enology and viticulture*, 5: 35-42.
69. Duvetter T., Sila D. N., Van Buggenhout S., Jolie R., Van Loey A., Hendrickx M. (2009): Pectins in processed fruit and vegetables: Part I-Stability and catalytic activity of pectinases. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 8: 75-85.
70. Echeverria G., Graell J., Lopez M. L., Lara I. (2004B): Volatile production, quality and aroma-related enzyme activities during maturation of „Fuji“ apples. *Postharvest biology and technology*, 31: 217-227.
71. Engel K. H., Ramming D. W., Flath R. A., Teranishi R. (1988): Investigation of volatile constituents in nectarines. 2. Changes in aroma composition during nectarine maturation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 36: 1003-1006.
72. Fang Y., Meng J., Zhang A., Liu J., Xu T., Yu W., Chen S., Li H., Zhang Z., Wang H. (2011): Influence of shriveling on berry composition and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon grapes from Shanxi vineyards. *Journal of the science of food and agriculture*, 91: 749-757.
73. Fang Y., Qian M. C. (2006): Quantification of selected aroma-active compounds

- in Pinot Noir wines from different grape maturities. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54: 8567-8573.
74. FAOSTAT (2012): <http://faostat.fao.org>
  75. Fellman J. K., Rudell D. R., Mattinson D. S., Mattheis J. P. (2003): Relationship of harvest maturity to flavor regeneration after CA storage of „Delicious“ apples. *Postharvest biology and technology*, 27: 39-51.
  76. Ferrandino A., Duverney C., Di Stefano R. (2007): The evolution of apple volatiles during storage as influenced by fruit maturity. *Italian journal of food science*, 19: 375-389.
  77. Ferrandino A., Carlomagno A., Baldassarre S., Schubert A. (2012): Varietal and pre-fermentative volatiles during ripening of *Vitis vinifera* cv Nebbiolo berries from three growing areas. *Food chemistry*, 135: 2340-2349.
  78. Figueiredo A. C., Barroso J. G., Pedro L. G., Scheffer J. J. C. (2008): Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils. *Flavour and fragrance journal*, 23: 213-226.
  79. Filajdić M., Đuković J. (1973): Gas-chromatographic determination of volatile constituents in Yugoslav plum brandies. *Journal of the science of food and agriculture*, 24: 835-842.
  80. Fischer U. (2007): Wine aroma. In „Flavours and fragrances. Chemistry, bioprocessing and sustainability“. R. G. Berger (ed.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
  81. Fonseca S., Hackler L., Zvara A., Ferreira S., Balde A., Dudits D., Pais M. S., Puskas L. G. (2004): Monitoring gene expression along pear fruit development, ripening and senescence using cDNA microarrays. *Plant science*, 167: 457-469.
  82. Frehner M., Scalet M., Conn E. E. (1990): Pattern of the cyanide-potential in developing fruits. *Plant physiology*, 94: 28-34.
  83. Gao Z., Maurousset I., Lemoine R., Yoo S-D., van Nocker S., Loescher W. (2003): Cloning, expression, and characterization of sorbitol transporters from developing sour cherry fruit and leaf sink tissues. *Plant physiology*, 131: 1566-1575.
  84. Garcia E., Chacon J. L., Martinez J., Izquierdo P. M. (2003): Changes in volatile

- compounds during ripening in grapes of Airen, Macabeo and Chardonnay white varieties in La Mancha region (Spain). *Food science and technology international*, 9: 33-39.
85. Garcia-Marino N., de la Torre F., Matilla A. J. (2008): Organic acids and soluble sugars in edible and nonedible parts of damson plum (*Prunus domestica* L. subsp. *inititia* cv. Syriaca) fruits during development and ripening. *Food science and technology international*, 14: 187-193.
  86. Garde-Cerdan T., Lorenzo C., Lara J. F., Pardo F., Ancin-Azpilicueta C., Salinas M. R. (2009): Study of the evolution of nitrogen compounds during grape ripening. Application to differentiate grape varieties and cultivated systems. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57: 2410-2419.
  87. Garde-Cerdan T., Martinez-Gil A. M., Lorenzo C., Lara J. F., Pardo F., Salinas M. R. (2011): Implications of nitrogen compounds during alcoholic fermentation from some grape varieties at different maturation stages and cultivation systems. *Food chemistry*, 124: 106-116.
  88. Garijo P., Lopez R., Santamaria P., Ocon E., Olarte C., Sanz S., Gutierrez A. R. (2011): Presence of enological microorganisms in the grapes and the air of a vineyard during the ripening period. *European food research and technology*, 233: 359-365.
  89. Гавриловић М., Пауновић С. (1969): Проучавање и избор сорти шљива за гајење. *Југословенско воћарство*, 3, 7: 125-137.
  90. Genard M., Gouble B. (2005): ETHE. A theory of fruit climacteric ethylene emission. *Plant physiology*, 139: 531-545.
  91. Глишић И., Караклајић-Стајић Ж., Митровић О. (2011): Фенолошко-помолошке особине и органолептичка оцена плода нових сорти шљиве „Златка“ и „Позна плава“ у агроеколошким условима Чачка. *Воћарство*, 45: 15-22.
  92. Gomez E., Ledbetter C. A. (1997): Development of volatile compounds during fruit maturation: Characterization of apricot and plum x apricot hybrids. *Journal of the science of food and agriculture*, 74: 541-546.
  93. Gomez E., Martinez A. (1995): Changes in volatile compounds during maturation of some grape varieties. *Journal of the science of food and*

- agriculture, 67: 229-233.
94. Gomez-Miguez M. J., Gomez-Miguez M., Vicario I. M., Heredia F. J. (2007): Assesment of colour and aroma in white wines vinifications: Effects of grape maturity and soil type. *Journal of food engineering*, 79: 758-764.
  95. Gomez-Plaza E., Ledbetter C. (2010): The flavor of plums. In „Handbook of fruit and vegetables flavors“, Y. H. Hui (ed.). John Wiley & Sons, Inc.
  96. Gonzales-Agüero M., Troncoso S., Gudenschwager O., Campos-Vargas R., Moya-Leon M. A., Defilippi B. D. (2009): Differential expression levels of aroma-related genes during ripening of apricot (*Prunus armeniaca* L.). *Plant physiology and biochemistry*, 47: 435-440.
  97. Goulao L. F., Oliveira C. M. (2008): Cell wall modifications during fruit ripening: when a fruit is not the fruit. *Trends in food science and technology*, 19: 4-25.
  98. Goulao L. F., Santos J., de Sousa I., Oliveira C. M. (2007): Patterns of enzymatic activity of cell wall-modifying enzymes during growth and ripening of apples. *Postharvest biology and technology*, 43: 307-318.
  99. Graell J., Lopez M. L., Fuentes T., Echeverria G., Lara I. (2008): Quality and volatile emission changes of 'Mondial Gala' apples during on-tree maturation and postharvest storage in air or controlled atmosphere. *Food science and technology international*, 14: 285-294.
  100. Guerra M., Casquero P. A. (2008): Effect on harvest date on cold storage and postharvest quality of plum cv. Green Gage. *Postharvest biology and technology*, 47: 325-332.
  101. Guerra M., Casquero P. A. (2009): Site and fruit maturity influence on the quality of european plum in organic production. *Scientia horticultrae*, 122: 540-544.
  102. Guerra M., Casquero P. A. (2009A): Influence of delayed cooling on storability and postharvest quality of European plums. *Journal of the science of food and agriculture*, 89: 1076-1082.
  103. Guerra M., Sanz M. A., Casquero P. A. (2009): Influence of harvest dates on quality, storage capacity and sensory attributes of european plum cv. Green Gage. *Food science and technology international*, 15, 6: 527-534.

104. Гвозденовић Д., Давидовић М. (1987): Берба, чување и паковање воћа. Нолит, Београд.
105. Хацивуковић С. (1989): Статистика. Привредни преглед, Београд.
106. Haji T., Yaegaki H., Yamaguchi M. (2004): Varietal differences in the relationship between maturation characteristics, storage life and ethylene production in peach fruit. *Journal of Japanese society of horticultural sciences*, 73: 97-104.
107. Hartmann W. (1982): The importance of sugar content and pattern of plums for brandy production. XXI st International Horticultural Congress, Hamburg, vol I, Abst. No. 1159 a.
108. Hartmann W. (1984): Zucker und zuckeralkohole in pflaumen und zwetschken. *Mitteilungen Klosterneuburg*, 34, 252-257.
109. Hellin P., Manso A., Flores P., Fenoll J. (2010): Evolution of aroma and phenolic compounds during ripening of „Superior Seedless“ grapes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58: 6334-6340.
110. Hellman E. (2004): How to judge grape ripeness before harvest. Southwest regional vine and wine conference, Albuquerque.
111. Herrmann K. (1991): Die aromastoffe des obstes. Teil IV: Steinobst. *Erwerbsobstbau*, 33: 174-180.
112. Hierro N., Gonzalez A., Mas A., Guillamon J. M. (2006): Diversity and evolution of non-*Saccharomyces* yeast populations during wine fermentation: effect of grape ripeness and cold maceration. *FEMS yeast research*, 6: 102-111.
113. Holopainen J. K. (2004): Multiple functions of inducible plant volatiles. *Trends in plant science*, 9: 529-533.
114. Horvat R. J., Chapman G. W., Robertson J. A., Meredith F. I., Scorza R., Callahan A. M., Morgens P. (1990): Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 38: 234-237.
115. Houtman A. C., Marais J., Du Plessis C. S. (1980): The possibilities of applying present-day knowledge of wine aroma components: Influence of several juice factors on fermentation rate and ester production during fermentation. *South*

- African journal of enology and viticulture, 1: 27-33.
116. Houtman A. C., Marais J., Du Plessis C. S. (1980B): Factors affecting the reproducibility of fermentation of grape juice and of the aroma composition of wines. I. Grape maturity, sugar, inoculum concentration, aeration, juice turbidity and ergosterol. *Vitis*, 19: 37-54.
  117. Höhn E., Gasser F., Mattle S., Näpflin B., Ladner J. (2004): Zwetschgenqualität aus sicht der konsumentinnen und konsumenten. *Schweiz. Z. Obst-Weinbau*, 21, 10-13.
  118. Höhn E., Gasser F., Näpflin B., Ladner J. (2005): Consumer expectations and soluble solids, acidity and firmness of plums (*Prunus domestica* ‘Cacaks Beauty’). *Acta horticulturae*, 682: 665-672.
  119. Hunter J. J., Volschenk C. G., Marais J., Fouche G. W. (2004): Composition of Sauvignon blanc grapes as affected by pre-veraison canopy manipulation and ripeness level. *South African journal of enology and viticulture*, 25: 13-18.
  120. Hunter J. J., Archer E., Volschenk C. G. (2010): Vineyard management for environment valorization. *Proceedings VIII<sup>th</sup> international terroir congress*, Soave, Italy, 2010: 3-15.
  121. Huyskens-Keil S., Schreiner M. (2004): Quality dynamics and quality assurance of fresh fruits and vegetables in pre- and postharvest. In: *Production practices and quality assessment of food crops*, Vol. 3, „Quality handling and evaluation“, Dris R. and Jain S. M. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 401-449.
  122. Iaria D. L., Bruno L., Macchione B., Tagarelli A., Sindona G., Giannino D., Bitonti M. B., Chiappetta A. (2012): The aroma biogenesis-related *Olea europaea* alcohol dehydrogenase gene is developmentally regulated in the fruits of two *O. europaea* L. cultivars. *Food research international*, 49: 720-727.
  123. Infante R., Meneses C., Defilippi B. G. (2008): Effect of harvest maturity stage on the sensory quality of ‘Palsteyn’ apricot (*Prunus armeniaca* L.) after cold storage. *Journal of horticultural science and biotechnology*, 83:828-832.
  124. Infante R., Contador L., Rubio P., Mesa K., Meneses C. (2011A): Non-destructive monitoring of flesh softening in black-skinned Japanese plums

- 'Angeleno' and 'Autumn beaut' on-tree and postharvest. *Postharvest biology and technology*, 61: 35-40.
125. Infante R., Rubio P., Contador L., Noferini M., Costa G. (2011): Determination of harvest maturity of D'Agén plums using the chlorophyll absorbance index. *Ciencia e investigación agraria*, 38: 199-203.
  126. Iyer M. M., Sacks G. L., Padilla-Zakour O. I. (2010): Impact of harvesting and processing conditions on green leaf volatile development and phenolics in Concord grape juice. *Journal of food science*, 75: 297-304.
  127. Iyer M. M., Sacks G. L., Padilla-Zakour O. I. (2012): Assessment of the validity of maturity metrics for predicting the volatile composition of Concord grape juice. *Journal of food science*, 77: 319-325.
  128. Izzo R., Scartazza A., Masia A., Galleschi L., Quartacci M. F., Navari-Izzo F. (1995): Lipid evolution during development and ripening of peach fruits. *Phytochemistry*, 39: 1329-1334.
  129. Јанковић М., Машовић С. (2000): Технологија хлађења и смрзавања шљиве. Тематски зборник Првог међународног научног симпозијума „Производња, прерада и пласман шљиве и производа од шљиве“, Коштунићи, 265-274.
  130. Јанковић М., Стевановић С. (2007): Паковање шљива у модификованој атмосфери – МАП. *Воћарство*, 41, 160: 147-152.
  131. Jayasena V., Cameron I. (2008): °Brix/acid ratio as a predictor of consumer acceptability of Crimson Seedless table grapes. *Journal of food quality*, 31: 736-750.
  132. Јовић С. (1991): Утицај начина прераде грожђа и винификације на садржај метанола и важнијих виших алкохола у вину. Докторска дисертација. Технолошки факултет, Нови Сад.
  133. Kader A. A. (1999): Fruit maturity, ripening, and quality relationships. *Acta horticulturae*, 485: 203-208.
  134. Kader A. A. (2008): Flavor quality of fruits and vegetables. *Journal of the science of food and agriculture*, 88: 1863-1868.
  135. Kakiuchi N., Ohmiya A. (1991): Changes in the composition and content of

- volatile constituents in peach fruits in relation to maturity at harvest and artificial ripening. *Journal of Japanese society of horticultural sciences*, 60: 209-216.
136. Kalua C. M., Boss P. K. (2009): Evolution of volatile compounds during the development of Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 57: 3818-3830.
  137. Kalua C. M., Boss P. K. (2010): Comparison of major volatile compounds from Riesling and Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.) from fruitset to harvest. *Australian journal of grape and wine research*, 16: 337-348.
  138. Khan A. S., Singh Z., Abbasi N. A., Swinny E. E. (2008): Pre- or post-harvest application of putrescine and low temperature storage affect fruit ripening and quality of 'Angelino' plum. *Journal of the science of food and agriculture*, 88: 1686-1695.
  139. Klee H. J. (2010): Improving the flavor of fresh fruits: genomics, biochemistry, and biotechnology. *New phytologist*, 187: 44-56.
  140. Kotseridis Y., Baumes R. L., Bertrand A., Skouroumounis G. K. (1999): Quantitative determination of  $\beta$ -ionone in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of chromatography A*, 848: 317-325.
  141. Kovacs E., Kallay T. (2007a): Quality change of plums as function of ripening and cultivars. *Acta horticulturae*, 734: 217-223.
  142. Kovacs E., Kallay T. (2007b): The effect of harvest time on storability of plum (*Prunus domestica* 'Stanley'). *Acta horticulturae*, 734: 441-447.
  143. Krammer G., Winterhalter P., Schwab M., Schreier P. (1991): Glycosidically bound aroma compounds in the fruits of *Prunus* species: apricot (*P. armeniaca* L.), Peach (*P. persica* L.), Yellow plum (*P. domestica* L. ssp. *Syriaca*). *Journal of agricultural and food chemistry*, 39: 778-781.
  144. Krapfenbauer G., Sämam H., Karner M., Gössinger M. (2007): Einfluss verschiedener parameter bei der ernte und verarbeitung von obstmaischen auf den methanol-gehalt sowie auf sensorische parameter von obstdestillaten. *Mitteilungen Klosterneuburg*, 57: 94-107.
  145. Kristl J., Slekovec M., Tojnko S., Unuk T. (2011): Extractable antioxidants and non-extractable phenolics in the total antioxidant activity of selected plum



- cultivars (*Prunus domestica* L.): Evolution during on-tree ripening. Food chemistry, 125: 29-34.
146. Kunzek H., Kabbert R., Gloyna D. (1999): Aspects of material science in food processing: changes in plant cell walls of fruits and vegetables. Zeitschrift für lebensmittel untersuchung und forchung A, 208: 233-250.
  147. Kvikliene N., Kviklys D., Viškelis P. (2006): Changes in fruit quality during ripening and storage in the apple cultivar 'Auksis'. Journal of fruit and ornamental plant research, 14 (Suppl. 2): 195-202.
  148. Leaute R. (1990): Distillation in alambic. American journal of enology and viticulture, 41, 1: 90-103.
  149. Lelievre J. M., Latche A., Jones B., Bouzayen M., Pech J. C. (1997): Ethylene and fruit ripening. Physiologia plantarum 101: 727-739.
  150. Le Moigne M., Symoneaux R., Jourjon F. (2008): How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training. Food quality and preference, 19: 672-681.
  151. Lin S., Walsh C. S. (2008): Studies of the „tree factor“ and its role in the maturation and ripening of 'Gala' and 'Fuji' apples. Postharvest biology and technology, 48: 99-106.
  152. Lippert F., Blanke M. M. (2004): Effect of mechanical harvest and timing of 1-MCP application on respiration and fruit quality of European plums *Prunus domestica* L. Postharvest biology and technology, 34: 305-311.
  153. Lysiak G., Walkowiak-Tomczak D. (2010): The quality of plum fruits after storage dependent of quality parameters during harvest. Ecological chemistry and engineering A, 17, 10; 1361-1367.
  154. Luisa Hernandez M., Padilla M. N., Dolores Sicardo M., Mancha M., Martinez-Rivas J. M. (2011): Effect of different environmental stresses on the expression of oleate desaturase genes and fatty acid composition in olive fruit. Phytochemistry, 72: 178-187.
  155. Lurie S., Ben-Arie R. (1983): Microsomal membrane changes during the ripening of apple fruit. Plant physiology, 73: 636-638.

156. Љекочевић М. (1992): Утицај врста и сорти коштичавог воћа на могући садржај цијановодоничне киселине и бензалдехида у ракијама. Магистарска теза. Пољопривредни факултет, Земун.
157. Мајсторовић Г. (1958): Истраживање најпогоднијег момента бербе плодова шљива Црвене ранке и Пожегаче за прераду у ракију. Архив за пољопривредне науке, 11, 31: 63-72.
158. Мајсторовић Г. (1963): Утицај степена зрелости плодова Пожегаче на квалитет суве шљиве са нарочитим обзиром на промене органских материја у току сушења. Храна и исхрана, 4, 9: 493-516.
159. Мајсторовић Г. (1969): Прерада шљиве у ракију. Завод за издавање уџбеника СРС, Београд.
160. Мајсторовић Г., Пантелић М. (1972): Кретање садржаја у семену, коштици и мезокарпу шљиве Пожегаче. Југословенско воћарство, 6: 505-515.
161. Marais J. (1983): Terpenes in the aroma of grapes and wines: A review. South African journal of enology and viticulture, 4: 49-58.
162. Marais J. (1987): Terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. cv. Gewürztraminer as affected by grape maturity and cellar practices. Vitis, 26: 231-245.
163. Marais J., van Wyk C. J. (1986): Effect of grape maturity and juice treatments on terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. Cv. Weisser Riesling and Bukettraube. South African journal of enology and viticulture, 7: 26-35.
164. Marais J., van Wyk C. J., Rapp A. (1992): Effect of sunlight and shade on norisoprenoid levels in maturing Weisser Riesling and Chenin blanc grapes and Weisser Riesling Wines. South African journal of enology and viticulture, 10: 13-32.
165. Martinez J., Millan C., Ortega J. M. (1989): Growth of natural flora during the fermentation of inoculated musts from 'Pedro Ximenez' grapes. South African journal of enology and viticulture, 10: 31-35.
166. Martinez-Gil A. M., Garde-Cerdan T., Lorenzo C., Lara J. F., Pardo F., Salinas M. R. (2012): Volatile compounds formation in alcoholic fermentation from grapes collected at 2 maturation stages: Influence of nitrogen compounds and

- grape variety. *Journal of food science*, 71: 71-79.
167. Mathieu S., Terrier N., Procureur J., Bigey F., Günata Z. (2005): A carotenoid cleavage dioxygenase from *Vitis vinifera* L.: functional characterization and expression during grape berry development in relation to C<sub>13</sub>-norisoprenoid accumulation. *Journal of experimental botany*, 56: 2721-2731.
  168. Matsui K., Minami A., Hornung E., Shibata H., Kishimoto K., Ahnert V., Kindl H., Kajiwarra T., Feussner I. (2006): Biosynthesis of fatty acid derived aldehydes is induced upon mechanical wounding and its products show fungicidal activities in cucumber. *Phytochemistry*, 67: 649-657.
  169. Mattheis J. P., Fellman J. K. (1999): Preharvest factors influencing flavor of fresh fruit and vegetables. *Postharvest biology and technology*, 15: 227-232.
  170. Mattheis J. P., Fellman J. K., Chen P. M., Patterson M. E. (1991): Changes in headspace volatiles during physiological development of Bisbee Delicious apple fruit. *Journal of agricultural and food chemistry*, 39: 1902-1906.
  171. Mattheis J. P., Buchanan D. A., Fellman J. K. (1992): Volatile compounds emitted by sweet cherries (*Prunus avium* Cv. Bing) during fruit development and ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 40: 471-474.
  172. Mehinagic E., Royer G., Symoneaux R., Jourjon F., Prost C. (2006): Characterization of odor-active volatiles in apples: influence of cultivars and maturity stage. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54: 2678-2687.
  173. Mendez M. P., Cleary M., Dokoozlian N. (2008): Understanding extended berry maturation: Implications of fruit sugar content on aroma precursors and green aromas in red wine grapes. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> annual national viticulture research conference, Davis, California*, 54-55.
  174. Mendes-Pinto M. M. (2009): Carotenoid breakdown products the-norisoprenoids-in wine aroma. *Archives of biochemistry and biophysics*, 483: 236-245.
  175. Menz G., Vriesekoop F. (2010): Physical and chemical changes during maturation of Gordal Sevillana Olives (*Olea europaea* L., cv. Gordal Sevillana). *Journal of agricultural and food chemistry*, 58: 4934-4938.
  176. Милатовић Д., Ђуровић Д., Зеџ Г. (2011): Испитивање стоних сорти шљиве на подручју Београда. *Воћарство*, 45: 101-108.

177. Милетић Р., Петровић Р. (1996): Помолошке особине плодова гајених сорти шљиве у долини Тимока. Југословенско воћарство, 30: 263-269.
178. Miletić N., Popović B., Mitrović O., Kandić M. (2012): Phenolic content and antioxidant capacity of fruits of plum cv. „Stanley“ (*Prunus domestica* L.) as influenced by maturity stage and on-tree ripening. Australian journal of crop science, 6:681-687.
179. Милетић Р., Петровић Р., Церовић Р. (2001): Продуктивне и помолошко-технолошке особине сорте Стенли у условима суше. Тематски зборник Југословенског саветовања са међународним учешћем „Производња, прерада и пласман шљиве и производа од шљиве“, Коштунићи, 43-49.
180. Милетић Р., Николић Р., Митић Н., Ракићевић М., Благојевић М. (2007): Утицај падавина и наводњавања на помолошко-технолошке особине плодова и приносе сорти шљиве. Воћарство, 41: 113-119.
181. Милетић Р., Ракићевић М., Пешаковић М., Караклајић-Стајић Ж. (2010): Особине плодова сорти шљиве у зависности од времена бербе. Зборник радова XV Саветовања о биотехнологији, Чачак, 15: 399-404.
182. Милетић Р., Пешаковић М., Луковић Ј., Пауновић С. М., Караклајић-Стајић Ж. (2011): Оцена квалитета плодова неких сорти шљиве према критеријумима крупноће и масе. Зборник радова XVI Саветовања о биотехнологији, Чачак, 16: 287-291.
183. Милосављевић М., Јовић С. (1999): Грожђе и вино. АГЕНА, Београд.
184. Miranda-Lopez R., Libbey L. M., Watson B. T., McDaniel M. R. (1992): Odor analysis of Pinot Noir Wines from grapes of different maturities by gas chromatography – olfactometry technique (Osme). Journal of food science, 57: 985-993.
185. Мишић П. Д. (1996): Шљива. Партенон, Институт за истраживања у пољопривреди „Србија“, Београд.
186. Мишић П. Д., Ранковић М. (2002): Шљиварство Југославије. Југословенско воћарство, 36, 139/140: 89-100.
187. Митровић О., Гавриловић-Дамњановић Ј., Поповић Б., Кандић М. (2006): Карактеристике чачанских сорти шљиве погодних за сушење. Воћарство, 40: 255-261.

188. Митровић О., Златковић Б., Кандић М., Гавриловић-Дамњановић Ј., Поповић Б., Милинковић В. (2009): Технолошке карактеристике плода неких нових сорти шљиве за сушење. Воћарство, 43: 101-106.
189. Mizutani F., Hirota R., Amano S., Hino A., Kadoya K. (1991): Changes in cyanogenic glycoside content and  $\beta$ -cyanoalanine synthase activity in flesh and seeds of japanese plum (*Prunus salicina* Lindl.) during development. Journal of Japanese society of horticultural sciences, 59: 863-867.
190. Moing A., Svanella L., Monet R., Rothan C., Just D., Diakou P., Gaudillere J. P., Rolin D. (1998): Organic acid metabolism during the fruit development of two peach cultivars. Acta horticulturae, 465:425-432.
191. Montesano M. (2002): Molecular characterization of plant defense responses to *Erwinia carotovora*. Academic dissertation, Faculty of science, Helsinki.
192. Morandi B., Manfrini L., Losciale P., Zibordi M., Corelli-Grappadelli L. (2010): The positive effect of skin transpiration in peach fruit growing. Journal of plant physiology, 167: 1033-1037.
193. Moreno J., Medina M., Garcia M. D. (1988): Optimization of the fermentation conditions of musts from Pedro Ximenez grapes grown in Southern Spain. Production of higher alcohols and esters. South African journal of enology and viticulture, 9: 16-20.
194. Murayama H., Takahashi T., Honda R., Fukushima T. (1998): Cell wall changes in pear fruit softening on and off the tree. Postharvest biology and technology, 14: 143-149.
195. Nath P., Prabodh K. T., Vidhu A. S., Aniruddha P. S. (2006). Role of ethylene in fruit ripening. In: „Ethylene actions in plants“, Khan N. A. (ed.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 151-184.
196. Ненадовић-Мратинић Е., Милатовић Д., Ђуровић Д. (2007): Биолошке особине сорти шљиве комбинованих својстава. Воћарство, 41, 157/158: 31-35.
197. Nicolini G., Larcher R., Versini G. (2004): Status of yeast assimilable nitrogen in Italian grape must and effects of variety, ripening and vintage. Vitis, 43: 89-96.
198. Nikänen L., Nikänen I. (1991): Distilled beverages. In „Volatile compounds in

- food beverages“, Marse H. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 547-580.
199. Никетић-Алексић Г. (1988): Технологија воћа и поврћа. Научна књига, Пољопривредни факултет, Београд.
  200. Никићевић Н. (1991): Могућности смањивања садржаја метанола у шљивовици. Магистарска теза. Пољопривредни факултет, Београд.
  201. Никићевић Н. (2000): Прилог изучавању важнијих ароматичних састојака шљиве Пожегаче и ракије шљивовице. Докторска дисертација. Пољопривредни факултет, Београд.
  202. Никићевић Н., Пауновић Р. (2013): Технологија јаких алкохолних пића. Пољопривредни факултет, Београд.
  203. Никићевић Н., Тешевић В. (2010): Производња воћних ракија врхунског квалитета. Пољопривредни факултет, НИК-PRESS, Београд.
  204. Николић Д., Кесеровић З., Магазин Н., Пауновић С., Милетић Р., Николић М., Миливојевић Ј. (2012): Стање и перспективе развоја воћарства у Србији. Зборник радова и апстраката 14. конгреса воћара и виноградара Србије са међународним учешћем, Врњачка Бања, 3-22.
  205. Nunes C., Rato A. E., Barros A. S., Saraiva J. A., Coimbra M. A. (2009a): Search for suitable maturation parameters to define the harvest maturity of plums (*Prunus domestica* L.): A case study of candied plums. Food chemistry, 112: 570-574.
  206. Nunes C., Santos C., Pinto G., Silva S., Lopes-da-Silva J. A., Saraiva J. A., Coimbra M. A. (2009b): Effects of ripening on microstructure and texture of „Ameixa d’Elvas“ candied plums. Food chemistry, 115: 1094-1101.
  207. Official journal of the European Union (2008): Regulation (EC) No 110/2008 of the European parliament and of the council on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89, 39: 16-54.
  208. Огашановић Д. (1985): Упоредно проучавање биохемијских особина важнијих сорти шљиве (*Prunus domestica* L.). Докторска дисертација. Пољопривредни факултет, Земун.
  209. Огашановић Д. (1990): Ваљевка – нова сорта шљиве за сушење.

- Југословенско воћарство, 24, 91/92: 13-16.
210. Огашановић Д., Ранковић М., Мишић П. Д., Обрадовић Ж. (2000): Стање и тенденције у подизању засада и производњи шљиве у Југославији. Тематски зборник Првог међународног научног симпозијума „Производња, прерада и пласман шљиве и производа од шљиве“, Коштунићи, 55-66.
  211. Огашановић Д., Ранковић М., Пауновић С., Митровић О., Стаменковић С. (2005): Милдора – нова сорта шљиве за сушење. Воћарство, 39, 151: 251-256.
  212. Опарница Ч., Јовановић М. (2000): Утицај интензитета резидбе на помолошко-технолошке особине важнијих сорти шљива. Тематски зборник 1. Међународног научног симпозијума „Производња, прерада и пласман шљиве и производа од шљиве“, Коштунићи, 233-242.
  213. Orruno E., Apenten R. O., Zabetakis I. (2001): The role of  $\beta$ -glucosidase in the biosynthesis of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone in strawberry (*Fragaria x ananasa* cv. Elsanta). Flavour and fragrance journal, 16: 81-84.
  214. Ortega-Regules A., Ros-Garcia J. M., Bautista-Ortin A. B., Lopez-Roca J. M., Gomez-Plaza E. (2008): Changes in skin cell wall composition during the maturation of four premium wine grapes varieties. Journal of science of food and agriculture, 88: 420-428.
  215. Ortiz A., Graell J., Lara I. (2011B): Preharvest calcium sprays improve volatile emission at commercial harvest of „Fuji Kiku-8“ apples. Journal of agricultural and food chemistry, 59: 335-341.
  216. Ozcan G., Barringer S. (2011): Effect of enzymes on strawberry volatiles during storage, at different ripeness level, in different cultivars, and during eating. Journal of food science, 76: 324-333.
  217. Пантелић М. (1965): Утицај подлоге на динамику угљених хидрата и органских киселина у плоду шљиве пожегаче на пароподзолу и оподзољеној смоници. Докторска дисертација. Пољопривредни факултет, Земун.
  218. Пантелић М. (1970): Кретање слободне јабучне киселине у плоду шљиве Пожегаче. Агрономски гласник, 32: 207-212.

219. Park S. K., Morrison J. C., Adams D. O., Noble A. C. (1991): Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of Muscat of Alexandria grapes during development. *Journal of agricultural and food chemistry*, 39: 514-518.
220. Paul V., Pandey R. (2010): Role of internal atmosphere on fruit ripening and storability – a review. *Journal of food science and technology*, 47, 1: 1-28.
221. Пауновић Р. (1991/2): Утицај изазивача и услова извођења алкохолне ферментације воћног кљука на састав воћних ракија. *Архив за пољопривредне науке*, 52: 171-176.
222. Пауновић Р. (1998): Утицај односа шећера и пектина на потенцијални садржај метанола у ракији. *Зборник радова IV саветовања индустрије алкохолних и безалкохолних пића и сирћета, Врњачка Бања*, 27-33.
223. Пауновић Р., Даничић М. (1967): *Винарство и технологија јаких алкохолних пића. Задружна књига, Београд.*
224. Пауновић Р., Никићевић Н. (1989): Порекло цијановодоничне киселине, бензалдехида и етил карбамата у воћним ракијама. *Зборник радова Пољопривредног факултета*, 34: 109-124.
225. Пауновић С., Гавриловић М., Мишић П. Д. (1972): Биолошко-привредне особине најбољих хибрида и клонова шљиве. *Југословенско воћарство*, 5, 17/18: 357-364.
226. Пауновић С., Грковић Љ. (1956): Прилог проучавању трајашности свежих плодова шљиве пожегаче. *Архив за пољопривредне науке*, 9, 24: 81-89.
227. Pech J. C., Bouzayen M., Latche A. (2008): Climacteric fruit ripening: Ethylene-dependent and independent regulation of ripening pathways in melon fruit. *Plant science*, 175: 114-120.
228. Perez A. G., Rios J. J., Sanz C., Olias J. M. (1992): Aroma components and free amino acids in strawberry variety Chandler during ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 40: 2232-2235.
229. Perez A. G., Olias R., Luaces P., Sanz C. (2002): Biosynthesis of strawberry aroma compounds through amino acid metabolism. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50: 4037-4042.
230. Pesis E. (2005): The role of the anerobic metabolites, acetaldehyde and ethanol,



- in fruit ripening, enhancement of fruit quality and fruit deterioration. *Postharvest biology and technology*, 37: 1-19.
231. Petrović S., Leposavić A., Ogašanović D., Popović B. (2007): Profitability of plum production and processing under the conditions of Western Serbia. *Acta horticulturae*, 734: 407-412.
  232. Pieper, H. J., Bruchmann E. E., Kolb E. (1977): *Technologie der obstbrennerei*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
  233. Pineau B., Trought M. C. T., Stronge K., Beresford M. K., Wohlers M. W., Jaeger S. R. (2011): Influence of fruit ripeness and juice chaptalisation on the sensory properties and degree of typicality expressed by Sauvignon Blanc wines from Marlborough, New Zealand. *Australian journal of grape and wine research*, 17: 358-367.
  234. Pisarnitskii A. F. (2001): Formation of wine aroma: Tones and imperfections caused by minor components (review). *Applied biochemistry and microbiology*, 37: 552-560.
  235. Plich H. (2006): Ethylene production and storage potential in 'Čacanska najbolja' plums. *Journal of fruit and ornamental plant research*, 14 (Suppl. 2): 229-236.
  236. Poll L., Petersen M. B., Nielsen G. S. (2003): Influence of harvest year and harvest time on soluble solids, titrateable acid, anthocyanin content and aroma components in sour cherry (*Prunus cerasus* L. cv. Stevnsbær). *European food research and technology*, 216: 212-216.
  237. Ponce N. M. A., Ziegler V. H., Stortz C. A., Sozzi G. O. (2010): Compositional changes in cell wall polysaccharides from Japanese plum (*Prunus salicina* Lindl.) during growth and on-tree ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58: 2562-2570.
  238. Поповић Б. (2007): Технолошка својства шљива и карактеристике шљивовица сорте Чачанска родна и њених родитеља. Магистарска теза. Пољопривредни факултет, Београд.
  239. Поповић Б., Никићевић Н., Гавриловић-Дамњановић Ј., Митровић О., Огашановић Д. (2006): Карактеристике шљивовица произведених од чачанских сората шљива. *Воћарство*, 40: 263-271.

240. Поповић Б., Никићевић Н., Гавриловић-Дамњановић Ј., Митровић О., Срећковић М., Огашановић Д. (2008): Утицај сорте шљиве на принос ракије шљивовице. Воћарство, 42, 163/164: 111-118.
241. Поповић Б., Никићевић Н., Тешевић В., Срећковић М., Гавриловић-Дамњановић Ј., Митровић О. (2008А): Утицај интензитета резидбе на карактеристике шљивовица сорте Чачанска родна. Зборник научних радова XXIII саветовања Унапређење производње воћа и грожђа, Гроцка, 14, 5: 63-73.
242. Поповић Б., Никићевић Н., Тешевић В., Митровић О., Кандић М., Милетић Н. (2012): Квалитет шљивовица од сората шљиве комбинованих својстава. Воћарство, 46: 23-31.
243. Popović B., Paunović S., Mitrović O., Kandić M., Nikićević N., Tešević V. (2013): Standard and sensory quality of plum brandies produced from top-quality fruits of „Čačanska rodna“. Acta horticulturae, 981: 755-760.
244. Porta H., Rocha-Sosa M. (2002): Plant lipoxygenases. Physiological and molecular features. Plant physiology, 130: 15-21.
245. Poulton J. E. (1990): Cyanogenesis in plants. Plant physiology, 94: 401-405.
246. Poupault P., Courtin V. (2010): Incidence de la date de recolte sur l' expression des terroirs et le profil aromatique des vins de Sauvignon en Touraine. Proceedings VIII international terroire congress, Soave, Italy, 2010: 16-21.
247. Prillinger F., Madner A. (1969): Die aromastoffe im wein in abhängigkeit vom reifenzustand der trauben. Mitteilungen Klosterneuburg, 19: 361-368.
248. Quady A. K., Guymon J. F. (1973): Relation of maturity, acidity, and growing region of 'Thompson Seedless' and 'French Colombard' grapes to wine aroma and quality of brandy distillate. American journal of enology and viticulture, 24, 4: 166-175.
249. Радовановић В. (1986): Технологија вина. Грађевинска књига, Београд.
250. Rankine B. C., Pockock K. F. (1969):  $\beta$ -phenethanol and n-hexanol in wines: Influence of yeast strain, grape variety and other factors; and taste thresholds. Vitis, 8: 23-37.

251. Rapp A. (1998): Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung*, 42: 351-363.
252. Rapp A., Versini G. (1996): Influence of nitrogen compounds in grapes on aroma compounds of wines. *Viticulture and enology sciences*, 53: 193-203.
253. Рашић Ј. (1954): Прилог изучавању алкохолне ферментације шљива при њиховој преради у шљивовицу. Зборник радова Пољопривредног факултета, 1: 33-48.
254. Rato A. E. (2003): Ethylene production and respiration rate in 'Green Gage' plums (*Prunus domestica* L.). In: „Biology and Biotechnology of the Plant Hormone Ethylene III“, Vendrell, et al. (eds), IOS Press, Netherlands, 449-450.
255. Redgwell R. J., MacRae E., Hallet I., Fischer M., Perry J., Harker R. (1997): In vivo and in vitro swelling of cell walls during fruit ripening. *Planta*, 203: 162-173.
256. Renouf V., Claisse O., Lonvaud-Funel A. (2005): Understanding the microbial ecosystem on the grape berry surface through numeration and identification of yeast and bacteria. *Australian journal of grape and wine research*, 11: 316-327.
257. Ribereau-Gayon P., Dubordieu D., Doneche B., Lonvaud A. (2000): Handbook of enology, vol. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
258. Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (2000A): Handbook of enology, vol. 2. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
259. Rizzolo A., Eccher Zerbini P., Grassi M., Cambiaghi P., Bianchi G. (2006): Effects of 1-methylcyclopropene on aroma compounds in Big Top nectarines after shelf life. *Journal of food quality*, 29: 184-202.
260. Robertson G. L., Eschenbruch R., Cresswell K. J. (1980): Seasonal changes in the pectic substances of grapes and their implication in juice extraction. *American journal of enology and viticulture*, 31:162-164.
261. Robinson S. P., Davies C. (2000): Molecular biology of grape berry ripening. *Australian journal of grape and wine research*, 6: 175-188.
262. Roufet M., Bayonove C. L., Cordonnier R. E. (1987): Etude de la composition lipidique du raisin, *Vitis vinifera* L.: Evolution au cours de la maturation et localisation dans la baie. *Vitis*, 26: 85-97.

263. Sadras V. O., Petrie P. R. (2012): Predicting the time course of grape ripening. *Australian journal of grape and wine research*, 18: 48-56.
264. Salinas M. R., Zalacain A., Pardo F., Alonso G. L. (2004): Stir bar sorptive extraction applied to volatile constituents evolution during *Vitis vinifera* ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52: 4821-4827.
265. Sanchez-Perez R., Belmonte F. S., Borch J., Dicenta F., Moller B. L., Jorgensen K. (2012): Prunasin hydrolase during fruit development in sweet and bitter almonds. *Plant physiology*, 158: 1916-1932.
266. Sanchez-Perez R., Jorgensen K., Olsen C. E., Dicenta F., Moller B. L. (2008): Bitterness in almonds. *Plant physiology*, 146: 1040-1052.
267. Schneider V.: Aromatic and phenolic ripeness, 1-7. [www.Schneider-Oenologie.com](http://www.Schneider-Oenologie.com)
268. Scholten G., Kacprowski M. (1995): Häufige qualitätsmängel in obstbränden leicht vermeidbar. *Kleinbrennerei*, 6: 130-133.
269. Schultz H. R. (2002): Vineyard management and fruit ripening and flavor development. 31<sup>st</sup> Annual New York Wine Industry workshop.
270. Schwab W., Davidovich-Rikanati R., Lewinsohn E. (2008): Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. *The plant journal*, 54: 712-732.
271. Serradilla M. J., Martin A., Hernandez A., Lopez-Corrales M., Lozano M., de Guia Cordoba M. (2010): Effect of the commercial ripening stage and postharvest storage on microbial and aroma changes of „Ambrunes“ sweet cherries. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58: 9157-9163.
272. Sharaf A., Ahmed F. A., El-Saadany S. S. (1989): Biochemical changes in some fruits at different ripening stages. *Food chemistry*, 31: 19-28.
273. Sila D. N., Van Buggenhout S., Duvetter T., Fraeye I., De Roeck A., Van Loey A., Hendrickx M. (2009): Pectins in processed fruit and vegetables: Part II- Structure – function relationships. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 8: 86-104.
274. Singh S. P., Singh Z., Swinny E. E. (2009): Sugars and organic acids in Japanese plums (*Prunus salicina* Lindell) as influenced by maturation, harvest date, storage temperature and period. *International journal of food science and technology*, 44: 1973-1982.

275. Службени гласник РС (2010): Правилнику о категоријама, квалитету и декларисању ракије и других алкохолних пића, 73: 1-28.
276. Службени лист СФРЈ (1987): Правилник о методама узимања узорака и вршења хемијских и физичких анализа алкохолних пића, 70: 1646-1663.
277. Souty M., Andre P. (1975): Composition biochimique et qualite des peches. *Annales de technologie agricole*, 24: 217-236.
278. Sozzi G. (2004): Strategies for the regulation of postharvest fruit softening by changing cell wall enzyme activity. In: „Postharvest treatment and technology“, Dris R. and Jain S. M. (eds.), Kluwer Academic Publishers, 135-172.
279. Станчевић А. (1988): Тридесетосмогодишњи резултати времена цветања, сазревања и родности шљиве Пожегаче. *Југословенско воћарство*, 22, 84/85: 211-217.
280. Станчевић А. (1994): Стенлеј – незаменљива сорта шљиве за аридне крајеве наше земље. Зборник радова Међународног научног симпозијума „Будућност воћарства у Југославији“, Вучје, 281-291.
281. Статистички годишњак Републике Србије (2012). Републички завод за статистику, Београд.
282. Styger G., Prior B., Bauer F. F. (2011): Wine flavor and aroma. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 38: 1145-1159.
283. Swain E., Li C. P., Poulton J. E. (1992): Development of the potential for cyanogenesis in maturing black cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) fruits. *Plant physiology*, 98: 1423-1428.
284. Sweetman C., Deluc L. G., Cramer G. R., Christopher M. F., Soole K. L. (2009): Regulation of malate metabolism in grape berry and other fruits. *Phytochemistry*, 70: 1329-1344.
285. Swiegers J. H., Bartowsky E. J., Henschke P. A., Pretorius I. S. (2005): Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian journal of grape and wine research*, 11: 139-173.
286. Tanner H., Brunner H. R. (1987): *Getränke-analytik*. Verlag Heller, Schwäbisch Hall.
287. Tanner H., Brunner H. R. (1998): *Obstbrennerei heute*. Verlag Heller,

Schwäbisch Hall.

288. Taylor M. A., Rabe E., Jacobs G., Dodd M. C. (1995): Effect of harvest maturity on pectic substances, soluble solids and gel breakdown in cold stored 'Songold' plums. *Postharvest biology and technology*, 5: 285-294.
289. Tešević V., Nikićević N., Jovanović A., Đoković D., Vujisić Lj., Vučković I., Bonić M. (2005): Volatile components from old plum brandies. *Food technology and biotechnology*, 43: 367-372.
290. Tieman D. M., Loucas H. M., Kim J. Y., Clark D. G., Klee H. J. (2007): Tomato phenylacetaldehyde reductases catalyze the last step in the synthesis of the aroma volatile 2-phenylethanol. *Phytochemistry*, 68: 2660-2669.
291. Ties P., Barringer S. (2012): Influence of lipid content and lipoxygenase on flavor volatiles in the tomato peel and flesh. *Journal of food science*, 77: 830-837.
292. Трајковић Ј., Барас Ј., Мирић М., Шилер С. (1983): Анализе животних намирница. ТМФ, Београд.
293. Trought M. C. T., Bramley R. G. V. (2010): Vineyard variability in Marlborough, New Zealand: characterising spatial and temporal changes in fruit composition and juice quality in the vineyard. *Australian journal of grape and wine research*, 17: 79-89.
294. Щербец Б. Л. (1983): Прогнозирование оптимальных сроков сбора плодов. *Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии*, 5: 27-29.
295. Usenik V., Kastelec D., Veberič R., Štampar F. (2008): Quality changes during ripening of plums (*Prunus domestica* L.). *Food chemistry*, 111, 830-836.
296. Usenik V., Štampar F., Veberič R. (2009): Anthocyanins and fruit colour in plums (*Prunus domestica* L.) during ripening. *Food chemistry*, 114, 529-534.
297. Valero D., Martinez-Romero D., Valverde J. M., Guillen F., Serrano M. (2003): Quality improvement and extension of shelf life by 1-methylcyclopropene in plum as affected by ripening stage at harvest. *Innovative food science and emerging technologies*, 4: 339-348.

298. Van Buggenhout S., Sila D. N., Duvetter T., Van Loey A., Hendrickx M. (2009): Pectins in processed fruit and vegetables: Part III-Texture engineering. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 8: 105-117.
299. Vangdal E., Flatland S. (2010): Criteria for picking plums (*Prunus domestica* L.) at the optimum maturity stage for the fresh fruit market. *Acta horticulturae*, 874: 125-130.
300. Vangdal E., Flatland S., Nordbø R. (2007): Fruit quality changes during marketing of new plum cultivars (*Prunus domestica* L.). *Horticultural science (Prague)*, 34, 3: 91-95.
301. Vasiliev A. A., Cherkaev G. V., Nikitina M. A. (2003): Novel approach to fragrances with a green odour. *Chemistry and computational simulation. Butlerov communications*, 3: 33-43.
302. Величковић М., Јовановић М., Опарница Ч. (1988): Динамика пораста плодова и летораста у шљиве Пожегаче и Стенлеја у зависности од начина резидбе. *Југословенско воћарство*, 22: 219-222.
303. Величковић М., Вулић Т., Опарница Ч., Радивојевић Д. (2004): Помолошке и технолошке особине плодова сорти шљиве из различитих региона Србије. *Архив за пољопривредне науке*, 65: 117-123.
304. Veličković M., Radivojević D., Oparnica Č., Nikićević N., Živković M., Đorđević N., Vajs V., Tešević V. (2013): Volatile compounds in medlar fruit (*Mespilus germanica* L.) at two ripening stages. *Hemijaska industrija*, 67: 437-441.
305. Velišek J., Pudil F., Davidek J., Kubelka V. (1982): The neutral volatile components of Czechoslovak plum brandy. *Zeitschrift für lebensmittel untersuchung und forschung*, 174: 463-466.
306. Вереш М. (1981): Прилог познавању дејства пектолитичких и мацерационих препарата на плоду шљиве Пожегаче у циљу добијања сока и каше од шљиве. Докторска дисертација. Технолошки факултет, Нови Сад.
307. Вереш М. (1991): Основи конзервисања намирница. Пољопривредни факултет, Београд, Научна књига, Београд.
308. Vincente A. R., Saladie M., Rose J. K. C., Labavitch J. M. (2007): The linkage between cell wall metabolism and fruit softening: looking to the future. *Journal*

- of the science of food and agriculture, 87: 1435-1448.
309. Vicente A. R., Ortugno C., Powell A. L., Greve L. C., Labavitch J. M. (2007A): Temporal sequence of cell wall disassembly events in developing fruits. 1. Analysis of raspberry (*Rubus idaeus*). Journal of agricultural and food chemistry, 55: 4119-4124.
  310. Vicente A. R., Ortugno C., Rosli H., Powell A. L., Greve L. C., Labavitch J. M. (2007B): Temporal sequence of cell wall disassembly events in developing fruits. 1. Analysis of blueberry (*Vaccinium* Species). Journal of agricultural and food chemistry, 55: 4125-4130.
  311. Vorwerk S., Somerville S., Somerville C. (2004): The role of plant cell wall polysaccharide composition in disease resistance. Trends in plant science, 9: 203-209.
  312. Wang Y., Yang C., Liu C., Xu M., Li S., Yang L., Wang Y. (2010): Effects of bagging on volatiles and polyphenols in „Wanmi“ peaches during endocarp hardening and final fruit rapid growth stages. Journal of food science, 75: 455-460.
  313. Wind J., Smeekens S., Hanson J. (2010): Sucrose: Metabolite and signaling molecule. Phytochemistry, 71: 1610-1614.
  314. Yamada K., Kojima T., Bantog N., Shimoda T., Hitoshi M., Shiratake K., Yamaki S. (2007): Cloning of two isoforms of soluble acid invertase of Japanese pear and their expression during fruit development. Journal of plant physiology, 164: 746-755.
  315. Zhang B., Shen J., Wei W., Xi W., Xu C., Ferguson I., Chen K. (2010): Expression of genes associated with aroma formation derived from the fatty acid pathway during peach fruit ripening. Journal of agricultural and food chemistry, 58: 6157-6165.
  316. Zhang X., Jiang Y., Peng F., He N., Li Y., Zhao D. (2007): Changes in aroma components in Hongdeng sweet cherry during fruit development. Agricultural sciences in China, 6: 1376-1382.



317. Zheng L., Poulton J. E. (1995): Temporal and spatial expression of amygdalin hydrolase and (R) –(+)-mandelonitrile lyase in black cherry seeds. *Plant physiology*, 109: 31-39.
318. Златковић Б. (2003): Технологија прераде и чувања воћа. Пољопривредни факултет, Београд-Земун.
319. Zoecklein B. W. (2001): Grape sampling and maturity evaluation for growers grape sampling. <http://www.fst.vt.edu/zoecklein/index.html>
320. Zuzunaga M., Serrano M., Martinez-Romero D., Valero D., Riquelme F. (2001): Comparative study of two plum (*Prunus salicina* Lindl.) cultivars during growth and ripening. *Food science and technology international*, 7: 123-130.

## ПРИЛОГ А

Табела А1. Индекси динамике чврстине плода шљиве (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	246,03	138,29	95,52	100,00	-
	2009	302,83	184,54	127,45	100,00	-
Чачанска родна	2008	148,87	130,66	144,23	100,00	-
	2009	224,92	169,98	132,80	100,00	-
Чачанска родна I	2008	152,87	162,23	112,98	100,00	-
	2009	144,60	128,81	120,63	100,00	-
Стенлеј	2008	298,66	228,97	166,76	92,32	100,00
	2009	467,48	417,06	270,66	244,39	100,00
Пожегача	2008	186,40	128,78	116,98	100,00	-
	2009	181,21	151,65	145,45	100,00	-

Табела А2. Индекси динамике масе плода шљиве (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	87,83	94,28	94,57	100,00	-
	2009	92,81	97,14	101,89	100,00	-
Чачанска родна	2008	98,40	89,37	106,11	100,00	-
	2009	109,42	112,83	115,51	100,00	-
Чачанска родна I	2008	84,98	87,31	93,63	100,00	-
	2009	93,27	105,43	106,08	100,00	-
Стенлеј	2008	80,55	82,80	86,65	105,51	100,00
	2009	107,36	100,38	94,52	106,76	100,00
Пожегача	2008	94,26	95,06	106,96	100,00	-
	2009	103,73	91,29	93,83	100,00	-

Табела А3. Индекси динамике масе коштице (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	104,11	108,22	102,05	100,00	-
	2009	104,52	100,00	96,13	100,00	-
Чачанска родна	2008	111,93	105,50	103,67	100,00	-
	2009	111,30	105,22	111,30	100,00	-
Чачанска родна I	2008	87,01	84,42	96,75	100,00	-
	2009	101,55	103,88	105,43	100,00	-
Стенлеј	2008	100,00	95,79	98,42	104,21	100,00
	2009	105,56	98,89	95,56	110,00	100,00
Пожегача	2008	91,57	90,36	93,98	100,00	-
	2009	106,41	96,15	97,44	100,00	-

Табела А4. Индекси динамике удела коштице у плоду (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	118,70	115,01	107,93	100,00	-
	2009	112,54	103,21	94,17	100,00	-
Чачанска родна	2008	107,20	114,79	96,30	100,00	-
	2009	101,95	92,86	96,10	100,00	-
Чачанска родна I	2008	100,70	96,73	104,44	100,00	-
	2009	109,05	98,49	99,50	100,00	-
Стенлеј	2008	123,67	119,80	116,73	99,59	100,00
	2009	98,57	98,57	101,22	103,26	100,00
Пожегача	2008	96,38	95,25	88,24	100,00	-
	2009	102,12	104,24	102,59	100,00	-

Табела А5. Индекси динамике садржаја растворљиве суве материје (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	74,80	74,67	84,53	100,00	-
	2009	66,03	79,20	84,38	100,00	-
Чачанска родна	2008	68,11	72,03	79,48	100,00	-
	2009	66,12	80,67	79,42	100,00	-
Чачанска родна I	2008	80,23	92,52	90,56	100,00	-
	2009	63,80	85,70	94,80	100,00	-
Стенлеј	2008	52,61	66,61	75,01	84,14	100,00
	2009	59,62	75,70	83,33	100,64	100,00
Пожегача	2008	84,53	86,21	94,23	100,00	-
	2009	86,92	93,36	107,91	100,00	-

## ПРИЛОГ Б

Табела Б1. Индекси динамике садржаја растворљиве суве материје (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	2008	76,16	72,85	87,42	100,00	-
лепотица	2009	75,80	82,80	95,54	100,00	-
Чачанска	2008	71,18	76,47	88,82	100,00	-
родна	2009	68,78	84,66	84,13	100,00	-
Чачанска	2008	83,04	91,30	91,30	100,00	-
родна I	2009	64,38	86,30	94,98	100,00	-
Стенлеј	2008	62,09	71,56	78,20	87,20	100,00
	2009	65,33	80,40	89,95	114,21	100,00
Пожегача	2008	84,18	86,22	96,43	100,00	-
	2009	87,70	93,58	106,42	100,00	-

Табела Б2. Индекси динамике садржаја укупних шећера (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	2008	72,80	68,62	89,54	100,00	-
лепотица	2009	64,68	72,12	92,57	100,00	-
Чачанска	2008	86,77	105,29	113,23	100,00	-
родна	2009	70,80	101,82	98,18	100,00	-
Чачанска	2008	77,72	81,89	80,50	100,00	-
родна I	2009	66,02	88,67	93,53	100,00	-
Стенлеј	2008	57,24	70,39	86,64	91,78	100,00
	2009	67,13	86,16	96,54	101,73	100,00
Пожегача	2008	80,29	85,66	94,62	100,00	-
	2009	84,69	89,80	94,90	100,00	-

Табела Б3. Индекси динамике садржаја инвертних шећера (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	2008	89,80	87,48	93,20	100,00	-
лепотица	2009	72,91	81,04	94,58	100,00	-
Чачанска	2008	90,50	92,42	107,58	100,00	-
родна	2009	80,78	102,95	101,42	100,00	-
Чачанска	2008	86,83	82,14	84,63	100,00	-
родна I	2009	78,02	100,00	106,04	100,00	-
Стенлеј	2008	80,00	81,48	90,74	98,52	100,00
	2009	81,16	93,53	97,09	105,81	100,00
Пожегача	2008	93,81	98,06	98,06	100,00	-
	2009	79,63	93,17	98,59	100,00	-

Табела Б4. Индекси динамике садржаја сахарозе (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	45,77	38,44	83,75	100,00	-
	2009	46,63	52,62	87,03	100,00	-
Чачанска родна	2008	97,05	135,06	126,20	100,00	-
	2009	51,92	94,64	88,31	100,00	-
Чачанска родна I	2008	66,27	81,67	75,30	100,00	-
	2009	48,92	56,72	75,62	100,00	-
Стенлеј	2008	29,67	57,86	82,49	84,12	100,00
	2009	46,58	74,28	95,68	95,68	100,00
Пожегача	2008	63,33	70,12	90,32	100,00	-
	2009	93,27	84,04	88,65	100,00	-

Табела Б5. Индекси динамике садржаја укупних киселина (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	134,52	121,43	104,76	100,00	-
	2009	136,36	120,45	104,55	100,00	-
Чачанска родна	2008	130,67	121,33	114,67	100,00	-
	2009	162,16	141,89	121,62	100,00	-
Чачанска родна I	2008	151,61	129,03	124,19	100,00	-
	2009	179,37	150,79	106,35	100,00	-
Стенлеј	2008	150,00	134,62	125,00	107,69	100,00
	2009	147,06	121,57	109,80	105,88	100,00
Пожегача	2008	170,37	144,44	114,81	100,00	-
	2009	116,67	116,67	103,85	100,00	-

Табела Б6. Индекси динамике вредности рН (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	89,20	93,07	97,51	100,00	-
	2009	87,75	91,74	98,58	100,00	-
Чачанска родна	2008	88,50	93,05	96,26	100,00	-
	2009	88,19	92,31	96,70	100,00	-
Чачанска родна I	2008	85,85	91,71	93,90	100,00	-
	2009	83,46	88,55	96,44	100,00	-
Стенлеј	2008	85,36	83,37	94,29	95,53	100,00
	2009	82,29	87,03	93,02	95,51	100,00
Пожегача	2008	88,07	90,10	94,92	100,00	-
	2009	91,05	93,35	96,93	100,00	-

Табела Б7. Индекси динамике вредности односа шећер/киселине (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	54,11	56,50	85,45	100,00	-
	2009	47,45	59,88	88,58	100,00	-
Чачанска родна	2008	66,43	86,75	98,73	100,00	-
	2009	43,65	71,80	80,71	100,00	-
Чачанска родна I	2008	50,22	63,49	64,84	100,00	-
	2009	36,83	58,81	87,97	100,00	-
Стенлеј	2008	38,15	52,31	69,48	85,22	100,00
	2009	45,64	70,88	87,93	96,08	100,00
Пожегача	2008	47,12	59,31	82,42	100,00	-
	2009	72,57	76,98	91,35	100,00	-

Табела Б8. Коефицијенти корелације за параметре квалитета шљиве у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коефицијенти корелације (r)						
		PCM	Укупни шећери	Инвертни шећери	Сахароза	Укупне киселине	pH	Однос шећер / киселине
Чачанска лепотица	2008	<b>0,87</b>	<b>0,88</b>	<b>0,80</b>	<b>0,89</b>	<b>- 0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,95</b>
	2009	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,96</b>	<b>- 0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
Чачанска родна	2008	<b>0,99</b>	<b>0,56</b>	<b>0,81</b>	0,00	<b>- 0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,94</b>
	2009	<b>0,94</b>	<b>0,74</b>	<b>0,70</b>	<b>0,82</b>	<b>- 0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>
Чачанска родна 1	2008	<b>0,95</b>	<b>0,83</b>	<b>0,68</b>	<b>0,86</b>	<b>- 0,97</b>	<b>0,99</b>	<b>0,91</b>
	2009	<b>0,95</b>	<b>0,93</b>	<b>0,75</b>	<b>0,98</b>	<b>- 0,97</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
Стенлеј	2008	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,97</b>	<b>0,96</b>	<b>- 0,99</b>	<b>0,93</b>	<b>0,99</b>
	2009	<b>0,91</b>	<b>0,90</b>	<b>0,85</b>	<b>0,90</b>	<b>- 0,93</b>	<b>0,99</b>	<b>0,95</b>
Пожегача	2008	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	<b>0,92</b>	<b>0,98</b>	<b>- 0,99</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>
	2009	<b>0,79</b>	<b>0,99</b>	<b>0,92</b>	0,47	<b>- 0,94</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>

## ПРИЛОГ В

Табела В1. Индекси динамике садржаја укупних пектинских материја (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	101,69	92,89	97,42	100,00	-
	2009	85,28	75,73	94,10	100,00	-
Чачанска родна	2008	118,08	144,69	136,08	100,00	-
	2009	93,84	94,25	114,84	100,00	-
Чачанска родна I	2008	107,78	104,76	89,75	100,00	-
	2009	86,60	87,18	94,11	100,00	-
Стенлеј	2008	97,26	79,68	90,57	96,77	100,00
	2009	91,25	104,01	97,86	105,24	100,00
Пожегача	2008	91,41	97,90	92,33	100,00	-
	2009	108,81	105,41	103,40	100,00	-

Табела В2. Индекси динамике садржаја пектининске киселине (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	75,15	79,94	100,00	100,00	-
	2009	55,58	45,90	65,35	100,00	-
Чачанска родна	2008	68,20	101,99	89,79	100,00	-
	2009	75,08	77,65	91,96	100,00	-
Чачанска родна I	2008	128,00	113,58	87,26	100,00	-
	2009	69,16	71,26	86,12	100,00	-
Стенлеј	2008	57,23	60,29	74,39	110,87	100,00
	2009	50,81	58,30	73,82	101,75	100,00
Пожегача	2008	69,90	93,33	100,60	100,00	-
	2009	80,22	78,59	98,06	100,00	-

Табела В3. Индекси динамике садржаја пектинске киселине (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	66,98	63,81	59,05	100,00	-
	2009	142,17	118,07	133,73	100,00	-
Чачанска родна	2008	78,67	68,41	69,67	100,00	-
	2009	71,58	38,95	61,05	100,00	-
Чачанска родна I	2008	115,38	67,31	65,38	100,00	-
	2009	51,70	57,28	89,80	100,00	-
Стенлеј	2008	78,63	67,18	64,89	176,34	100,00
	2009	92,05	61,36	146,59	101,14	100,00
Пожегача	2008	100,68	93,92	91,22	100,00	-
	2009	94,63	91,28	95,97	100,00	-



Табела В4. Индекси динамике садржаја протопектина (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	120,73	103,38	99,56	100,00	-
	2009	102,58	93,39	111,18	100,00	-
Чачанска родна	2008	183,82	210,69	203,90	100,00	-
	2009	107,79	110,02	134,41	100,00	-
Чачанска родна I	2008	94,93	100,75	92,24	100,00	-
	2009	103,77	102,62	100,57	100,00	-
Стенлеј	2008	130,39	96,05	105,64	78,35	100,00
	2009	138,17	160,03	122,41	109,56	100,00
Пожегача	2008	103,79	101,19	87,31	100,00	-
	2009	126,58	122,16	107,13	100,00	-

Табела В5. Индекси динамике вредности односа пектининска киселина /протопектин (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	62,71	77,97	101,69	100,00	-
	2009	53,73	49,25	58,21	100,00	-
Чачанска родна	2008	36,84	48,25	43,86	100,00	-
	2009	69,84	69,84	68,25	100,00	-
Чачанска родна I	2008	135,48	112,90	95,16	100,00	-
	2009	67,57	70,27	86,49	100,00	-
Стенлеј	2008	43,59	62,82	70,51	142,31	100,00
	2009	37,07	36,21	60,34	93,10	100,00
Пожегача	2008	67,74	91,94	116,13	100,00	-
	2009	63,79	63,79	91,38	100,00	-

Табела В6. Индекси динамике вредности односа укупни пектини/протопектин (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	84,02	89,94	97,63	100,00	-
	2009	83,14	81,40	84,88	100,00	-
Чачанска родна	2008	64,14	68,35	66,67	100,00	-
	2009	86,71	85,55	84,97	100,00	-
Чачанска родна I	2008	113,25	104,22	96,99	100,00	-
	2009	83,87	84,95	93,55	100,00	-
Стенлеј	2008	74,47	82,98	85,64	123,40	100,00
	2009	65,92	65,02	79,82	95,96	100,00
Пожегача	2008	88,44	97,11	105,78	100,00	-
	2009	85,63	86,23	96,41	100,00	-

Табела В7. Коefицијенти корелације садржаја пектина, фракција пектина и односа појединих фракција пектина и момента бербе

Сорта	Година	Коefицијенти корелације (r)					
		Укупне пектинске материје	Пектининска киселина	Пектинска киселина	Протопектин	Однос пектининска кис / протопектин	Однос укупни пектини / протопектин
Чачанска лепотица	2008	- 0,09	<b>0,95</b>	<b>0,55</b>	- <b>0,89</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>
	2009	<b>0,73</b>	<b>0,77</b>	- <b>0,72</b>	0,23	<b>0,74</b>	<b>0,73</b>
Чачанска родна	2008	- 0,41	<b>0,69</b>	<b>0,58</b>	- <b>0,65</b>	<b>0,83</b>	<b>0,81</b>
	2009	<b>0,51</b>	<b>0,97</b>	<b>0,55</b>	0,01	<b>0,75</b>	<b>0,71</b>
Чачанска родна I	2008	- <b>0,63</b>	- <b>0,81</b>	- 0,25	0,21	- <b>0,88</b>	- <b>0,86</b>
	2009	<b>0,96</b>	<b>0,92</b>	<b>0,67</b>	- <b>0,51</b>	<b>0,88</b>	<b>0,83</b>
Стенлеј	2008	0,44	<b>0,90</b>	<b>0,52</b>	- <b>0,70</b>	<b>0,79</b>	<b>0,75</b>
	2009	<b>0,51</b>	<b>0,96</b>	- 0,11	- <b>0,84</b>	<b>0,96</b>	<b>0,97</b>
Пожегача	2008	<b>0,62</b>	<b>0,87</b>	- 0,13	- 0,44	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>
	2009	- <b>0,99</b>	<b>0,89</b>	<b>0,74</b>	- <b>0,98</b>	<b>0,94</b>	<b>0,95</b>

## ПРИЛОГ Г

Табела Г1. Индекси динамике антоцијана, укупних фенола и антиоксидативне активност плодова шљива сорте Стенлеј у зависности од степена зрелости (база је последњи моменат бербе = 100%)

Параметар	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Антоцијани (mg/100 g)	2008	21,73	62,58	82,05	148,18	100,00
	2009	19,70	56,18	76,21	80,39	100,00
Укупни феноли (mg/100 g)	2008	75,27	81,85	102,99	118,00	100,00
	2009	105,74	102,64	92,81	129,79	100,00
Антиоксидативни капацитет k ( $\times 10$ ) s <sup>-1</sup>	2008	81,29	57,82	74,83	66,33	100,00
	2009	83,23	102,40	125,15	61,08	100,00

Табела Г2. Коефицијенти корелације за параметре квалитета шљиве у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коефицијенти корелације (r)		
		Антоцијани (mg/100 g)	Укупни феноли (mg/100 g)	Антиоксидативни капацитет k ( $\times 10$ ) s <sup>-1</sup>
Стенлеј	2008	<b>0,82</b>	<b>0,78</b>	0,42
	2009	<b>0,95</b>	0,17	-0,05

## ПРИЛОГ Д

Табела Д1. Индекси динамике циклохексан оксида у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	29,10	-	100,00	100,00	-	-
	2009	142,53	132,09	148,25	150,14	106,14	98,62	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	70,64	72,62	53,96	79,73	101,01	115,99	100,00	100,00	-	-
	2009	131,24	130,72	127,80	113,83	127,96	135,82	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна1	2008	113,93	-	-	141,43	99,98	129,93	100,00	100,00	-	-
	2009	149,98	229,93	199,02	162,92	101,02	108,80	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	97,39	104,01	28,41	178,55	474,95	271,83	100,79	106,94	100,00	100,00
	2009	116,10	229,92	85,48	257,83	80,67	208,30	59,58	195,22	100,00	100,00
Пожегача	2008	149,23	137,18	104,33	98,17	123,29	124,94	100,00	100,00	-	-
	2009	153,98	156,32	147,95	170,40	129,57	149,66	100,00	100,00	-	-

Табела Д2. Индекси динамике 2Е-хексенала у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	59,03	71,97	100,00	100,00	-	-
	2009	169,76	137,56	138,53	134,89	108,74	112,55	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	110,70	119,33	74,67	101,70	137,35	170,25	100,00	100,00	-	-
	2009	118,04	132,59	101,50	127,54	106,78	122,52	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна1	2008	138,25	-	88,14	149,91	105,09	130,94	100,00	100,00	-	-
	2009	164,62	162,45	156,57	141,45	103,90	97,59	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	129,94	170,04	78,30	210,59	472,39	399,92	99,66	130,15	100,00	100,00
	2009	91,87	252,12	74,75	210,63	74,12	179,19	57,77	178,41	100,00	100,00
Пожегача	2008	166,63	147,38	132,18	111,00	128,10	132,47	100,00	100,00	-	-
	2009	161,84	154,00	168,92	176,77	128,99	135,49	100,00	100,00	-	-

Табела Д3. Индекси динамике 2Е-хексенола у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-	48,96	-	100,00	-	-
	2009	269,26	482,64	134,12	112,81	80,00	147,06	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-
	2009	-	101,08	103,48	141,09	71,63	139,80	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна1	2008	81,71	-	-	-	56,20	100,45	100,00	100,00	-	-
	2009	161,73	58,77	139,81	140,20	82,79	53,60	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	-	-	-	-	-	-	-	67,61	-	100,00
	2009	167,93	313,01	203,18	258,53	133,51	265,78	74,93	144,88	100,00	100,00
Пожегача	2008	120,74	149,90	83,58	94,02	83,60	111,34	100,00	100,00	-	-
	2009	262,40	415,03	280,15	153,40	121,76	167,45	100,00	100,00	-	-



Табела Д7. Индекси динамике октанала у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	26,10	57,51	100,00	100,00	-	-
	2009	84,42	87,12	68,65	64,56	49,95	84,91	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	-	-	108,13	132,07	200,88	140,94	100,00	100,00	-	-
	2009	102,46	99,48	118,81	112,06	95,73	114,19	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна1	2008	118,60	-	106,96	122,74	106,59	124,42	100,00	100,00	-	-
	2009	128,90	97,83	139,71	118,39	142,08	103,22	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	52,67	91,93	58,04	101,78	37,56	104,23	51,83	84,40	100,00	100,00
Пожегача	2008	100,92	280,35	105,06	137,07	112,36	128,21	100,00	100,00	-	-
	2009	101,45	169,24	106,60	129,54	121,37	106,49	100,00	100,00	-	-

Табела Д8. Индекси динамике бензенацеталдехида у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	92,56	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-
Чачанска родна	2008	-	119,67	-	139,50	-	139,50	-	100,00	-	-
	2009	63,39	96,31	116,57	114,01	61,38	90,71	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна1	2008	56,41	-	100,79	82,77	31,37	56,26	100,00	100,00	-	-
	2009	101,84	166,30	387,22	266,95	202,34	222,78	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Пожегача	2008	-	-	-	88,44	-	-	-	100,00	-	-
	2009	-	256,77	-	198,50	-	139,17	-	100,00	-	-

Табела Д9. Индекси динамике линалола у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	78,70	92,91	113,47	97,51	111,72	47,25	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	-	-	-	153,30	-	103,07	-	100,00	-	-
	2009	177,67	27,24	161,41	100,11	110,98	170,25	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна1	2008	-	-	127,09	-	49,83	52,59	100,00	100,00	-	-
	2009	115,34	-	291,92	222,47	-	126,86	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	-	205,82	-	-	-	-	-	-	-	100,00
	2009	-	53,56	-	63,38	-	-	-	69,91	100,00	100,00
Пожегача	2008	155,04	-	174,81	202,18	136,54	154,63	100,00	100,00	-	-
	2009	143,55	193,06	173,96	181,18	138,52	138,33	100,00	100,00	-	-

Табела Д10. Индекси динамике нонанала у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	74,76	51,07	100,00	100,00	-	-
	2009	74,52	99,07	95,96	85,46	84,19	85,37	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	55,09	62,53	120,93	175,44	168,15	161,26	100,00	100,00	-	-
	2009	39,20	43,22	110,17	88,72	116,15	99,70	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна I	2008	77,06	-	75,91	81,13	88,98	97,50	100,00	100,00	-	-
	2009	75,52	54,03	103,32	108,39	90,63	104,71	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	43,96	37,54	51,90	47,16	246,29	115,43	87,88	64,51	100,00	100,00
	2009	22,52	35,10	43,27	73,05	31,32	69,37	34,37	88,09	100,00	100,00
Пожегача	2008	97,95	69,23	77,87	88,66	127,43	115,64	100,00	100,00	-	-
	2009	66,69	106,62	96,86	141,23	93,20	94,44	100,00	100,00	-	-

Табела Д11. Индекси динамике  $\alpha$ -терпинеола у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-	74,73	-	100,00	-	-
	2009	150,56	103,93	150,56	97,34	125,32	158,73	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	65,84	92,62	-	50,84	79,93	62,55	100,00	100,00	-	-
	2009	73,18	78,36	53,16	49,79	126,10	40,40	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна I	2008	80,09	-	80,53	85,33	105,85	102,01	100,00	100,00	-	-
	2009	94,08	184,65	85,42	110,00	76,94	116,00	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	75,47	-	55,13	43,23	-	-	151,14	74,02	100,00	100,00
	2009	23,85	30,59	24,92	31,21	12,31	24,51	10,24	23,08	100,00	100,00
Пожегача	2008	137,12	292,68	143,14	236,31	90,22	137,39	100,00	100,00	-	-
	2009	51,89	114,42	66,32	88,25	47,20	63,43	100,00	100,00	-	-

Табела Д12. Индекси динамике С6 једињења у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	58,74	66,87	100,00	100,00	-	-
	2009	167,43	147,03	133,71	132,77	104,42	113,47	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна	2008	101,80	114,15	70,53	101,02	128,51	162,57	100,00	100,00	-	-
	2009	108,41	128,29	100,40	125,68	103,55	122,01	100,00	100,00	-	-
Чачанска родна I	2008	127,55	-	80,46	133,78	97,42	122,73	100,00	100,00	-	-
	2009	162,66	155,34	154,81	140,50	102,19	94,11	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	123,41	130,02	76,47	165,69	460,28	307,52	100,97	105,27	100,00	100,00
	2009	89,65	234,71	76,52	199,50	74,30	175,25	57,27	165,06	100,00	100,00
Пожегача	2008	162,11	142,18	127,96	109,40	124,51	131,27	100,00	100,00	-	-
	2009	161,61	160,11	168,06	172,68	126,80	135,55	100,00	100,00	-	-

Табела Д13. Индекси динамике ароматичних материја у плодовима (база је последњи моменат бербе = 100%) – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Параметар	Година	Степен зрелости									
		I		II		III		IV		V	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска	2008	-	-	-	-	61,61	60,88	100,00	100,00	-	-
лепотица	2009	139,31	136,09	125,44	118,59	99,29	105,49	100,00	100,00	-	-
Чачанска	2008	96,81	105,88	73,91	109,36	134,40	159,42	100,00	100,00	-	-
родна	2009	96,27	113,62	100,34	119,11	101,89	117,89	100,00	100,00	-	-
Чачанска	2008	118,17	-	80,64	122,41	95,01	117,24	100,00	100,00	-	-
родна I	2009	145,17	139,46	148,07	136,65	100,11	98,08	100,00	100,00	-	-
Стенлеј	2008	113,00	114,00	80,96	136,83	437,27	260,10	101,00	93,81	100,00	100,00
	2009	74,72	175,16	69,09	159,15	64,23	141,09	52,00	138,37	100,00	100,00
Пожегача	2008	144,58	124,67	115,61	106,34	125,13	126,22	100,00	100,00	-	-
	2009	137,43	147,10	152,16	162,63	117,84	124,41	100,00	100,00	-	-



Табела Д14. Коефицијенти корелације за С6 једињења и укупна С6 једињења шљиве у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Сорта	Година	Коефицијент корелације (r)											
		циклохексан оксид		2Е-хексенал		2Е-хексенол		хексанол		ΣС6 једињења			
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК		
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	<b>- 0,89</b>	<b>- 0,76</b>	<b>- 0,98</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,85</b>	<b>- 0,79</b>	- 0,31	<b>- 0,69</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,99</b>		
Чачанска родна	2008	<b>0,76</b>	<b>0,78</b>	0,15	0,04	<b>0,77</b>	- 0,26	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	0,29	0,08		
	2009	<b>- 0,83</b>	<b>- 0,55</b>	<b>- 0,77</b>	<b>- 0,92</b>	<b>0,72</b>	- 0,03	<b>0,88</b>	<b>0,76</b>	<b>- 0,73</b>	<b>- 0,88</b>		
Чачанска родна I	2008	0,14	<b>- 0,97</b>	<b>- 0,59</b>	<b>- 0,99</b>	0,33	<b>0,86</b>	<b>0,61</b>	<b>0,99</b>	- 0,44	<b>- 0,98</b>		
	2009	<b>- 0,68</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,93</b>	<b>- 0,94</b>	<b>- 0,87</b>	0,12	<b>- 0,86</b>	0,09	<b>- 0,93</b>	<b>- 0,91</b>		
Стенлеј	2008	0,07	- 0,17	- 0,04	- 0,29	0,35	<b>0,89</b>	0,12	<b>0,69</b>	- 0,02	- 0,22		
	2009	- 0,43	<b>- 0,85</b>	- 0,01	<b>- 0,95</b>	<b>- 0,81</b>	<b>- 0,95</b>	<b>0,53</b>	- 0,42	- 0,22	<b>- 0,97</b>		
Пожегача	2008	<b>- 0,74</b>	<b>- 0,57</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,73</b>	- 0,46	<b>- 0,68</b>	- 0,47	<b>0,83</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,70</b>		
	2009	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,80</b>	<b>- 0,92</b>	<b>- 0,81</b>	<b>- 0,89</b>	<b>- 0,86</b>	<b>- 0,78</b>	<b>- 0,67</b>	<b>- 0,92</b>	<b>- 0,88</b>		

Табела Д15. Коефицијенти корелације за остале ароматичне материје шљиве у зависности од степена зрелости – СК (са коштицама) и БК (без коштица)

Сорта	Година	Коефицијент корелације (r)													
		хептанал		бензалдеhid		октанал		бензенацеталдеhid		линалол		нонанал		α-терпинеол	
		СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК	СК	БК
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	2009	<b>- 0,77</b>	<b>- 0,55</b>	- 0,40	<b>0,55</b>	0,17	<b>0,52</b>	0,05	<b>- 0,81</b>	<b>0,50</b>	- 0,15	<b>0,72</b>	0,04	<b>- 0,94</b>	0,22
Чачанска родна	2008	0,47	0,14	<b>0,61</b>	-	<b>0,62</b>	<b>0,62</b>	0,05	- 0,40	-	<b>0,50</b>	<b>0,50</b>	0,24	<b>0,54</b>	0,19
	2009	<b>0,87</b>	<b>0,70</b>	<b>0,74</b>	-	- 0,39	0,06	0,26	- 0,16	<b>- 0,97</b>	<b>0,64</b>	<b>0,69</b>	<b>0,87</b>	<b>0,62</b>	0,26
Чачанска родна I	2008	- 0,02	0,04	- 0,26	-	<b>- 0,94</b>	<b>- 0,83</b>	0,23	0,39	<b>0,51</b>	<b>0,99</b>	<b>0,93</b>	<b>0,89</b>	<b>0,83</b>	<b>0,81</b>
	2009	- 0,28	<b>0,74</b>	- 0,01	-	<b>- 0,56</b>	<b>- 0,80</b>	- 0,18	- 0,43	- 0,36	0,29	<b>0,63</b>	<b>0,68</b>	0,12	<b>- 0,83</b>
Стенлеј	2008	0,40	<b>0,64</b>	-	<b>- 0,71</b>	- 0,05	- 0,44	-	- 0,14	- 0,29	- 0,36	0,29	<b>0,67</b>	0,41	<b>0,82</b>
	2009	<b>- 0,60</b>	<b>0,91</b>	<b>0,70</b>	<b>0,71</b>	<b>0,59</b>	- 0,02	-	-	<b>0,71</b>	0,43	<b>0,75</b>	<b>0,93</b>	<b>0,58</b>	<b>0,63</b>
Пожегача	2008	0,14	- 0,05	<b>0,94</b>	-	0,10	<b>- 0,88</b>	<b>- 0,87</b>	<b>0,50</b>	<b>- 0,82</b>	0,38	0,35	<b>0,79</b>	<b>- 0,80</b>	<b>- 0,99</b>
	2009	0,44	0,29	- 0,26	-	0,14	<b>- 0,95</b>	- 0,04	<b>- 0,99</b>	<b>- 0,71</b>	<b>- 0,98</b>	<b>0,81</b>	- 0,41	<b>0,67</b>	- 0,41

## ПРИЛОГ Б

Табела Б1. Индекси динамике потенцијалних приноса меких (база је последњи моменат бербе = 100%) и коефицијенти корелације (r) потенцијалних приноса и степена зрелости плода шљиве – шљиве са коштицама

Сорта	Година	Степен зрелости					r
		I	II	III	IV	V	
Чачанска лепотица	2008	72,29	68,26	89,30	100,00	-	<b>0,88</b>
	2009	64,38	77,67	92,77	100,00	-	<b>0,98</b>
Чачанска родна	2008	86,45	104,45	113,45	100,00	-	<b>0,57</b>
	2009	70,76	102,18	98,37	100,00	-	<b>0,73</b>
Чачанска родна 1	2008	77,71	73,13	80,36	100,00	-	<b>0,83</b>
	2009	65,77	88,74	93,54	100,00	-	<b>0,93</b>
Стенлеј	2008	56,53	69,67	86,08	91,79	100,00	<b>0,98</b>
	2009	67,18	86,22	96,48	101,55	100,00	<b>0,90</b>
Пожегача	2008	80,39	85,84	95,12	100,00	-	<b>0,99</b>
	2009	84,63	89,62	94,77	100,00	-	<b>0,99</b>

Табела Б2. Индекси динамике потенцијалних приноса меких (база је последњи моменат бербе = 100%) и коефицијенти корелације (r) потенцијалних приноса и степена зрелости плода шљиве – шљиве без коштица

Сорта	Година	Степен зрелости					r
		I	II	III	IV	V	
Чачанска лепотица	2008	72,80	68,63	89,56	100,00	-	<b>0,88</b>
	2009	-	-	-	-	-	-
Чачанска родна	2008	86,79	105,32	113,26	100,00	-	<b>0,55</b>
	2009	-	-	-	-	-	-
Стенлеј	2008	57,23	70,40	86,82	91,76	100,00	<b>0,98</b>
	2009	-	-	-	-	-	-

## ПРИЛОГ Е

Табела Е1. Индекси динамике потенцијалних садржаја метанола (база је последњи моменат бербе = 100%) и коефицијенти корелације (r) потенцијалних садржаја метанола и степена зрелости плода шљиве

Сорта	Година	Степен зрелости					r
		I	II	III	IV	V	
Чачанска	2008	140,25	136,38	109,25	100,00	-	<b>- 0,96</b>
лепогица	2009	133,16	104,48	101,42	100,00	-	<b>- 0,88</b>
Чачанска	2008	135,03	136,73	120,63	100,00	-	<b>- 0,93</b>
родна	2009	131,50	91,38	116,14	100,00	-	<b>- 0,51</b>
Чачанска	2008	137,80	126,30	110,87	100,00	-	<b>- 0,99</b>
родна 1	2009	130,27	98,93	101,33	100,00	-	<b>- 0,75</b>
Стенлеј	2008	169,45	112,26	103,01	104,01	100,00	<b>- 0,80</b>
	2009	136,44	121,02	102,20	101,10	100,00	<b>- 0,91</b>
Пожегача	2008	113,71	114,66	98,35	100,00	-	<b>- 0,85</b>
	2009	128,11	117,72	108,35	100,00	-	<b>- 0,99</b>

## ПРИЛОГ Ж

Табела Ж1. Индекси динамике стварних приноса меких ракија (база је последњи моменат бербе = 100%) и коефицијенти корелације (r) стварних приноса и степена зрелости плода шљиве – шљиве са коштицама

Сорта	Година	Степен зрелости					r
		I	II	III	IV	V	
Чачанска	2008	64,88	74,74	93,81	100,00	-	<b>0,99</b>
лепотица	2009	54,82	79,79	92,10	100,00	-	<b>0,98</b>
Чачанска	2008	64,00	75,58	91,51	100,00	-	<b>0,99</b>
родна	2009	63,44	87,89	92,66	100,00	-	<b>0,93</b>
Чачанска	2008	76,41	80,05	84,73	100,00	-	<b>0,94</b>
родна 1	2009	69,47	85,05	85,20	100,00	-	<b>0,95</b>
Стенлеј	2008	55,67	69,36	79,62	92,69	100,00	<b>0,99</b>
	2009	59,28	72,46	83,85	99,14	100,00	<b>0,98</b>
Пожегача	2008	69,54	85,16	94,70	100,00	-	<b>0,97</b>
	2009	73,90	85,63	101,11	100,00	-	<b>0,94</b>

### ПРИЛОГ 3

Табела 31. Индекси динамике садржаја метанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	147,44	113,02	103,26	100,00	-
	2009	86,73	88,03	83,33	100,00	-
Чачанска родна	2008	103,11	105,03	82,40	100,00	-
	2009	133,02	104,07	98,75	100,00	-
Чачанска родна I	2008	122,60	113,52	130,60	100,00	-
	2009	103,68	107,74	99,61	100,00	-
Стенлеј	2008	127,66	84,32	69,82	101,92	100,00
	2009	95,57	85,74	78,36	109,02	100,00
Пожегача	2008	112,30	112,78	107,93	100,00	-
	2009	67,71	74,22	72,92	100,00	-

Табела 32. Индекси динамике садржаја бензалдехида у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	87,21	58,72	99,42	100,00	-
	2009	53,53	79,52	91,53	100,00	-
Чачанска родна	2008	77,06	102,16	90,48	100,00	-
	2009	92,98	119,73	109,80	100,00	-
Чачанска родна I	2008	72,76	78,14	125,09	100,00	-
	2009	68,83	79,90	100,97	100,00	-
Стенлеј	2008	66,23	70,82	89,84	96,39	100,00
	2009	82,76	85,40	85,62	102,71	100,00
Пожегача	2008	74,07	115,34	114,29	100,00	-
	2009	80,83	85,27	104,84	100,00	-

Табела 33. Индекси динамике садржаја HCN у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	82,76	66,21	83,10	100,00	-
	2009	84,03	100,69	133,33	100,00	-
Чачанска родна	2008	109,31	100,00	91,38	100,00	-
	2009	117,43	115,63	113,03	100,00	-
Чачанска родна I	2008	112,44	199,48	169,43	100,00	-
	2009	78,72	80,11	88,18	100,00	-
Стенлеј	2008	80,08	80,08	79,67	40,25	100,00
	2009	143,71	112,95	102,25	114,63	100,00
Пожегача	2008	63,38	99,74	149,35	100,00	-
	2009	54,77	68,15	88,10	100,00	-

Табела 34. Индекси динамике садржаја виших алкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	153,05	136,35	106,01	100,00	-
	2009	176,55	137,08	120,51	100,00	-
Чачанска родна	2008	150,15	106,51	107,93	100,00	-
	2009	190,06	113,09	114,19	100,00	-
Чачанска родна I	2008	119,24	98,66	87,64	100,00	-
	2009	148,87	112,83	106,24	100,00	-
Стенлеј	2008	185,59	158,86	146,85	137,84	100,00
	2009	158,27	110,55	100,94	107,33	100,00
Пожегача	2008	139,73	123,37	120,70	100,00	-
	2009	126,60	116,49	109,51	100,00	-

Табела 35. Индекси динамике садржаја укупних киселина у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	97,46	128,99	133,55	100,00	-
	2009	157,17	106,36	103,74	100,00	-
Чачанска родна	2008	48,96	102,74	81,49	100,00	-
	2009	102,75	95,75	49,70	100,00	-
Чачанска родна I	2008	53,36	75,34	104,49	100,00	-
	2009	44,27	55,09	102,99	100,00	-
Стенлеј	2008	30,17	31,43	52,72	44,40	100,00
	2009	62,13	78,75	117,27	91,01	100,00
Пожегача	2008	130,40	114,03	76,13	100,00	-
	2009	165,49	157,75	112,68	100,00	-

Табела 36. Индекси динамике садржаја естара у (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	295,66	278,47	126,46	100,00	-
	2009	146,97	143,18	93,76	100,00	-
Чачанска родна	2008	76,62	86,80	50,52	100,00	-
	2009	205,99	198,65	191,87	100,00	-
Чачанска родна I	2008	200,87	83,23	153,78	100,00	-
	2009	115,60	76,06	124,68	100,00	-
Стенлеј	2008	74,75	70,09	84,45	116,39	100,00
	2009	129,32	127,56	90,80	125,35	100,00
Пожегача	2008	153,25	108,87	57,92	100,00	-
	2009	102,20	93,20	119,60	100,00	-

Табела 37. Индекси динамике садржаја укупних алдехида у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	66,67	100,00	66,67	100,00	-
	2009	70,61	78,19	56,87	100,00	-
Чачанска родна	2008	75,00	93,76	56,26	100,00	-
	2009	101,04	97,40	125,39	100,00	-
Чачанска родна I	2008	127,26	72,72	109,08	100,00	-
	2009	115,66	69,28	81,33	100,00	-
Стенлеј	2008	122,22	83,33	122,22	116,65	100,00
	2009	175,67	69,58	96,30	136,51	100,00
Пожегача	2008	200,85	166,67	83,33	100,00	-
	2009	67,48	45,67	93,77	100,00	-

Табела 38. Индекси динамике садржаја фурфурала у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	107,94	43,32	79,54	100,00	-
	2009	34,77	62,32	56,89	100,00	-
Чачанска родна	2008	85,27	133,46	79,75	100,00	-
	2009	93,18	98,66	152,71	100,00	-
Чачанска родна I	2008	48,64	65,01	112,45	100,00	-
	2009	91,12	94,79	162,74	100,00	-
Стенлеј	2008	43,58	39,59	42,15	83,81	100,00
	2009	41,08	60,65	44,86	106,29	100,00
Пожегача	2008	47,04	153,46	171,36	100,00	-
	2009	14,62	36,53	78,52	100,00	-

Табела 39. Индекси динамике садржаја испарљивих компонената у (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	184,27	170,42	111,56	100,00	-
	2009	159,12	134,44	106,12	100,00	-
Чачанска родна	2008	112,51	98,66	83,16	100,00	-
	2009	177,27	131,78	124,88	100,00	-
Чачанска родна I	2008	124,21	88,72	108,67	100,00	-
	2009	111,65	85,32	111,26	100,00	-
Стенлеј	2008	111,09	98,25	103,51	110,64	100,00
	2009	136,44	110,09	99,53	111,46	100,00
Пожегача	2008	146,05	116,26	85,01	100,00	-
	2009	116,05	106,45	114,14	100,00	-

Табела 310. Индекси динамике садржаја испарљивих компонената без киселина у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	188,41	172,40	110,51	100,00	-
	2009	159,31	137,26	106,36	100,00	-
Чачанска родна	2008	118,34	98,28	83,31	100,00	-
	2009	190,66	138,25	138,40	100,00	-
Чачанска родна I	2008	144,65	92,59	109,87	100,00	-
	2009	132,60	94,72	113,83	100,00	-
Стенлеј	2008	130,82	114,54	115,89	126,79	100,00
	2009	147,78	114,88	96,82	114,58	100,00
Пожегача	2008	147,91	116,52	86,06	100,00	-
	2009	110,22	100,40	114,31	100,00	-



Табела 311. Коефицијенти корелације за параметре квалитета шљивовице у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коефицијенти корелације (r)									
		Метанол	Бензалдеhid	HCN	Виши алкохоли	Укупне киселине	Естри	Укупни алдехиди	Фурфурал	Испарљиве компоненте	Испарљиве комп. – кис.
Чачанска	2008	<b>- 0,94</b>	<b>0,51</b>	<b>0,58</b>	<b>- 0,99</b>	0,19	<b>- 0,95</b>	0,40	- 0,01	<b>- 0,97</b>	<b>- 0,97</b>
лепотица	2009	<b>0,53</b>	<b>0,98</b>	<b>0,60</b>	<b>- 0,99</b>	<b>- 0,87</b>	<b>- 0,91</b>	0,38	<b>0,86</b>	<b>- 0,99</b>	<b>- 0,99</b>
Чачанска	2008	- 0,40	<b>0,65</b>	<b>- 0,64</b>	<b>- 0,84</b>	<b>0,69</b>	0,21	0,24	- 0,05	<b>- 0,57</b>	<b>- 0,63</b>
родна	2009	<b>- 0,83</b>	0,12	<b>- 0,90</b>	<b>- 0,85</b>	- 0,28	<b>- 0,84</b>	0,25	0,35	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,94</b>
Чачанска	2008	<b>- 0,50</b>	<b>0,70</b>	- 0,18	<b>- 0,68</b>	<b>0,92</b>	<b>- 0,56</b>	- 0,26	<b>0,88</b>	- 0,45	<b>- 0,65</b>
родна 1	2009	<b>- 0,65</b>	<b>0,94</b>	<b>0,95</b>	<b>- 0,90</b>	<b>0,92</b>	0,01	- 0,22	0,36	- 0,09	<b>- 0,60</b>
Стенлеј	2008	- 0,28	<b>0,96</b>	0,00	<b>- 0,97</b>	<b>0,85</b>	<b>0,80</b>	- 0,10	<b>0,88</b>	- 0,26	<b>- 0,65</b>
	2009	0,42	<b>0,88</b>	<b>- 0,78</b>	<b>- 0,78</b>	<b>0,67</b>	<b>- 0,54</b>	- 0,32	<b>0,84</b>	<b>- 0,75</b>	<b>- 0,75</b>
Пожегача	2008	<b>- 0,91</b>	<b>0,52</b>	<b>0,58</b>	<b>- 0,97</b>	<b>- 0,73</b>	<b>- 0,70</b>	<b>- 0,90</b>	0,41	<b>- 0,84</b>	<b>- 0,84</b>
	2009	<b>0,85</b>	<b>0,87</b>	<b>0,99</b>	<b>- 0,99</b>	<b>- 0,96</b>	0,23	<b>0,75</b>	<b>0,99</b>	<b>- 0,71</b>	- 0,30

## ПРИЛОГ И

Табела И1. Индекси динамике садржаја метанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	142,46	97,84	115,09	100,00	-
	2009	93,35	90,76	85,03	100,00	-
Чачанска родна	2008	86,37	94,37	74,67	100,00	-
	2009	125,32	107,96	97,29	100,00	-
Чачанска родна I	2008	106,07	100,18	113,57	100,00	-
	2009	165,44	175,58	159,45	100,00	-
Стенлеј	2008	122,81	70,52	64,15	103,11	100,00
	2009	89,01	85,17	66,84	111,87	100,00
Пожегача	2008	101,34	106,14	110,17	100,00	-
	2009	70,77	87,94	88,86	100,00	-

Табела И2. Индекси динамике садржаја 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	109,78	72,78	138,44	100,00	-
	2009	42,56	71,99	102,97	100,00	-
Чачанска родна	2008	135,02	116,30	155,08	100,00	-
	2009	94,62	103,98	109,05	100,00	-
Чачанска родна I	2008	123,27	106,99	78,04	100,00	-
	2009	198,40	165,65	109,23	100,00	-
Стенлеј	2008	298,45	219,95	172,78	158,95	100,00
	2009	92,19	89,70	59,25	140,19	100,00
Пожегача	2008	125,93	122,12	142,15	100,00	-
	2009	100,80	109,85	103,88	100,00	-

Табела И3. Индекси динамике садржаја 2-метил-1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	188,91	189,30	127,27	100,00	-
	2009	152,59	131,82	117,62	100,00	-
Чачанска родна	2008	156,32	102,26	94,83	100,00	-
	2009	279,94	134,78	138,41	100,00	-
Чачанска родна I	2008	134,92	90,54	78,95	100,00	-
	2009	164,12	112,88	119,54	100,00	-
Стенлеј	2008	189,82	154,32	136,26	132,03	100,00
	2009	169,39	137,03	105,23	111,88	100,00
Пожегача	2008	135,41	147,37	131,27	100,00	-
	2009	135,93	118,30	122,27	100,00	-

Табела И4. Индекси динамике садржаја 1-бутанола у (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	-	-	-	-
Чачанска родна	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	54,24	58,53	100,00	-
Чачанска родна I	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	-	-	-	-
Стенлеј	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	-	47,81	79,88	100,00
Пожегача	2008	-	-	-	-	-
	2009	67,10	50,54	48,97	100,00	-

Табела И5. Индекси динамике садржаја 2/3-метил-1-бутанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	133,69	97,71	112,52	100,00	-
	2009	127,18	124,48	113,39	100,00	-
Чачанска родна	2008	144,71	104,90	133,80	100,00	-
	2009	136,73	102,98	107,07	100,00	-
Чачанска родна I	2008	92,58	95,68	81,33	100,00	-
	2009	135,99	106,68	103,88	100,00	-
Стенлеј	2008	161,53	126,23	132,83	123,83	100,00
	2009	154,24	117,19	95,64	107,51	100,00
Пожегача	2008	108,45	93,94	116,09	100,00	-
	2009	115,40	117,24	110,18	100,00	-

Табела И6. Индекси динамике садржаја 1-хексанола у (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	39,50	36,67	115,28	100,00	-
	2009	99,99	77,88	88,28	100,00	-
Чачанска родна	2008	32,09	33,79	82,57	100,00	-
	2009	61,75	339,78	97,19	100,00	-
Чачанска родна I	2008	97,55	82,99	127,23	100,00	-
	2009	60,36	49,75	87,11	100,00	-
Стенлеј	2008	119,11	90,41	109,12	235,21	100,00
	2009	276,04	273,50	98,34	112,13	100,00
Пожегача	2008	625,87	127,71	68,08	100,00	-
	2009	50,21	21,66	81,46	100,00	-

Табела И7. Индекси динамике садржаја укупних виших алкохола у (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	134,35	104,18	123,56	100,00	-
	2009	91,76	100,78	108,96	100,00	-
Чачанска родна	2008	137,27	106,73	135,08	100,00	-
	2009	120,37	111,24	110,56	100,00	-
Чачанска родна I	2008	107,94	96,65	81,65	100,00	-
	2009	165,03	131,81	107,84	100,00	-
Стенлеј	2008	192,23	148,37	140,22	145,99	100,00
	2009	131,29	111,78	80,43	122,39	100,00
Пожегача	2008	133,11	116,78	131,42	100,00	-
	2009	100,57	100,43	103,56	100,00	-

Табела И8. Индекси динамике садржаја укупних виших алкохола без 1-хексанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	135,77	105,19	123,68	100,00	-
	2009	91,67	101,04	109,20	100,00	-
Чачанска родна	2008	141,99	110,00	137,44	100,00	-
	2009	121,67	106,17	110,85	100,00	-
Чачанска родна I	2008	108,29	97,11	80,10	100,00	-
	2009	169,03	134,95	108,63	100,00	-
Стенлеј	2008	201,19	155,47	144,03	135,07	100,00
	2009	126,15	106,04	79,79	122,75	100,00
Пожегача	2008	121,72	116,52	132,88	100,00	-
	2009	107,89	111,88	106,77	100,00	-

Табела И9. Индекси динамике садржаја укупних виших алкохола без 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	146,33	119,49	116,30	100,00	-
	2009	134,46	125,76	114,16	100,00	-
Чачанска родна	2008	139,24	98,35	117,59	100,00	-
	2009	164,38	123,65	113,12	100,00	-
Чачанска родна I	2008	103,74	93,82	82,63	100,00	-
	2009	138,05	104,46	106,72	100,00	-
Стенлеј	2008	164,05	129,37	131,58	142,56	100,00
	2009	162,22	129,26	97,18	108,30	100,00
Пожегача	2008	142,32	109,93	117,66	100,00	-
	2009	100,31	89,16	103,17	100,00	-

Табела И10. Индекси динамике садржаја етилацетата у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	432,26	366,50	170,58	100,00	-
	2009	195,33	184,96	85,30	100,00	-
Чачанска родна	2008	89,91	104,28	35,08	100,00	-
	2009	494,30	298,48	381,36	100,00	-
Чачанска родна I	2008	220,70	91,08	165,37	100,00	-
	2009	126,31	61,21	137,42	100,00	-
Стенлеј	2008	54,73	46,41	73,76	82,78	100,00
	2009	97,56	115,69	93,89	134,32	100,00
Пожегача	2008	146,41	117,38	69,60	100,00	-
	2009	150,91	144,55	149,20	100,00	-

Табела И11. Индекси динамике садржаја ацеталдехида у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	90,55	69,04	100,00	-
Чачанска родна	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	99,59	125,77	100,00	-
Чачанска родна I	2008	-	72,03	-	100,00	-
	2009	-	-	-	100,00	-
Стенлеј	2008	-	-	-	57,13	100,00
	2009	110,46	101,95	95,10	100,46	100,00
Пожегача	2008	88,04	76,39	107,35	100,00	-
	2009	131,99	106,78	98,12	100,00	-

Табела И12. Индекси динамике садржаја укупних испарљивих компонената у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	175,74	141,57	131,95	100,00	-
	2009	104,80	112,59	104,84	100,00	-
Чачанска родна	2008	127,28	107,67	115,58	100,00	-
	2009	135,30	119,45	122,91	100,00	-
Чачанска родна I	2008	125,69	94,84	94,78	100,00	-
	2009	153,70	114,92	111,28	100,00	-
Стенлеј	2008	152,49	118,65	119,01	127,70	100,00
	2009	127,10	112,02	82,23	123,26	100,00
Пожегача	2008	135,32	115,95	115,49	100,00	-
	2009	111,37	109,49	112,70	100,00	-

Табела И13. Индекси динамике односа садржаја изоамилалкохола и изобутанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	70,73	51,57	88,50	100,00	-
	2009	83,41	94,47	96,31	100,00	-
Чачанска родна	2008	92,39	102,54	140,61	100,00	-
	2009	48,92	76,26	77,34	100,00	-
Чачанска родна I	2008	68,89	105,93	103,33	100,00	-
	2009	82,96	94,44	86,67	100,00	-
Стенлеј	2008	85,12	81,82	97,52	93,80	100,00
	2009	91,01	85,39	90,64	95,88	100,00
Пожегача	2008	80,39	63,92	88,63	100,00	-
	2009	85,04	99,15	90,17	100,00	-

Табела И14. Индекси динамике односа садржаја изобутанола и 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	171,15	259,62	92,31	100,00	-
	2009	355,56	180,56	113,89	100,00	-
Чачанска родна	2008	117,14	88,57	62,86	100,00	-
	2009	300,00	128,57	128,57	100,00	-
Чачанска родна I	2008	109,57	85,11	102,13	100,00	-
	2009	83,87	67,74	109,68	100,00	-
Стенлеј	2008	63,16	70,53	78,95	83,16	100,00
	2009	181,25	150,00	175,00	78,13	100,00
Пожегача	2008	104,76	119,05	90,48	100,00	-
	2009	135,29	111,76	117,65	100,00	-

Табела И15. Индекси динамике односа садржаја изоамилалкохола и 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	121,48	134,23	81,21	100,00	-
	2009	300,00	172,73	110,39	100,00	-
Чачанска родна	2008	107,14	90,00	85,71	100,00	-
	2009	142,50	97,50	97,50	100,00	-
Чачанска родна I	2008	75,29	89,41	104,31	100,00	-
	2009	69,05	64,29	95,24	100,00	-
Стенлеј	2008	53,91	57,39	76,96	77,83	100,00
	2009	167,86	130,95	161,90	77,38	100,00
Пожегача	2008	86,79	77,36	81,13	100,00	-
	2009	114,63	107,32	104,88	100,00	-

Табела И16. Индекси динамике односа садржаја изобутанола и изоамилалкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	140,00	191,43	111,43	100,00	-
	2009	119,57	106,52	104,35	100,00	-
Чачанска родна	2008	107,84	98,04	68,63	100,00	-
	2009	205,56	130,56	130,56	100,00	-
Чачанска родна I	2008	145,95	94,59	97,30	100,00	-
	2009	121,62	105,41	116,22	100,00	-
Стенлеј	2008	117,07	121,95	102,44	107,32	100,00
	2009	110,81	118,92	110,82	105,41	100,00
Пожегача	2008	125,64	156,41	112,82	100,00	-
	2009	116,28	100,00	109,30	100,00	-

Табела И17. Индекси динамике односа садржаја 1-бутанола и изоамилалкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Година	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	-	-	-	-
Чачанска родна	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	53,33	56,67	100,00	-
Чачанска родна I	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	-	-	-	-
Стенлеј	2008	-	-	-	-	-
	2009	-	-	50,00	75,00	100,00
Пожегача	2008	-	-	-	-	-
	2009	58,82	43,14	43,14	100,00	-

Табела И18. Коefицијенти корелације за параметре квалитета шљивовице у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коefицијенти корелације (r)											
		Метанол	1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Х	Укупни ВА	Укупни ВА – 1-Х	Укупни ВА – 1-П	Етил- ацетат	Ацет- алдех.	Ук. испарљ. компоненте
Чачанска	2008	<b>- 0,70</b>	0,22	<b>- 0,93</b>	-	<b>- 0,69</b>	<b>0,86</b>	<b>- 0,64</b>	<b>- 0,67</b>	<b>- 0,95</b>	<b>- 0,98</b>	-	<b>- 0,97</b>
лепотица	2009	0,18	<b>0,97</b>	<b>- 0,99</b>	-	<b>- 0,94</b>	0,04	<b>0,70</b>	<b>0,69</b>	<b>- 0,98</b>	<b>- 0,91</b>	<b>0,81</b>	- 0,49
Чачанска	2008	0,25	- 0,36	<b>- 0,79</b>	-	<b>- 0,62</b>	<b>0,95</b>	<b>- 0,56</b>	<b>- 0,62</b>	<b>- 0,67</b>	- 0,16	-	<b>- 0,82</b>
родна	2009	<b>- 0,88</b>	0,45	<b>- 0,87</b>	<b>0,96</b>	<b>- 0,81</b>	- 0,13	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,85</b>	<b>- 0,95</b>	<b>- 0,85</b>	<b>0,76</b>	<b>- 0,90</b>
Чачанска	2008	- 0,10	<b>- 0,68</b>	<b>- 0,62</b>	-	0,13	0,36	- 0,46	- 0,46	- 0,31	<b>- 0,61</b>	-	<b>- 0,67</b>
родна 1	2009	<b>- 0,80</b>	<b>- 0,97</b>	<b>- 0,86</b>	-	<b>- 0,87</b>	<b>0,87</b>	<b>- 0,97</b>	<b>- 0,97</b>	<b>- 0,83</b>	- 0,01	-	<b>- 0,91</b>
Стенлеј	2008	- 0,08	<b>- 0,98</b>	<b>- 0,97</b>	-	<b>- 0,90</b>	0,28	<b>- 0,90</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,78</b>	<b>0,93</b>	-	<b>- 0,80</b>
	2009	0,45	0,36	<b>- 0,90</b>	<b>0,97</b>	<b>- 0,80</b>	<b>- 0,86</b>	- 0,41	- 0,30	<b>- 0,85</b>	0,22	<b>- 0,63</b>	- 0,37
Пожегача	2008	0,00	- 0,43	<b>- 0,78</b>	-	- 0,04	<b>- 0,80</b>	<b>- 0,71</b>	- 0,46	<b>- 0,85</b>	<b>- 0,75</b>	<b>0,63</b>	<b>- 0,95</b>
	2009	<b>0,95</b>	- 0,24	<b>- 0,90</b>	<b>0,53</b>	<b>- 0,89</b>	<b>0,78</b>	0,11	<b>- 0,75</b>	0,27	<b>- 0,79</b>	<b>- 0,86</b>	<b>- 0,69</b>

Табела И19. Коefицијенти корелације за параметре квалитета шљивовице у зависности од степена зрелости

Сорта	Година	Коefицијент корелације (r)				
		ИА/ИБ	ИБ/1-П	ИА/1-П	ИБ/ИА	1-Б/ИА
Чачанска	2008	<b>0,73</b>	<b>- 0,63</b>	<b>- 0,69</b>	<b>- 0,61</b>	-
лепотица	2009	<b>0,95</b>	<b>- 0,95</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,94</b>	-
Чачанска	2008	0,36	- 0,41	- 0,35	- 0,41	-
родна	2009	<b>0,95</b>	<b>- 0,85</b>	<b>- 0,76</b>	<b>- 0,91</b>	<b>0,95</b>
Чачанска	2008	<b>0,68</b>	- 0,15	<b>0,89</b>	<b>- 0,71</b>	-
родна 1	2009	<b>0,74</b>	<b>0,66</b>	<b>0,89</b>	<b>- 0,74</b>	-
Стенлеј	2008	<b>0,84</b>	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>- 0,83</b>	-
	2009	<b>0,81</b>	<b>- 0,81</b>	<b>- 0,76</b>	<b>- 0,80</b>	<b>0,97</b>
Пожегача	2008	<b>0,71</b>	<b>- 0,54</b>	<b>0,60</b>	<b>- 0,63</b>	-
	2009	<b>0,64</b>	<b>- 0,81</b>	<b>- 0,96</b>	<b>- 0,66</b>	<b>0,62</b>



## ПРИЛОГ Ј

Табела Ј1. Индекси динамике стварних приноса меких ракија (база је последњи моменат бербе = 100%) и коефицијенти корелације (r) стварних приноса и степена зрелости плода шљиве – испасиране шљиве

Сорта	Изазивачи врења	Степен зрелости					r
		I	II	III	IV	V	
Чачанска лепотица	Елифитна МФ	70,20	77,27	93,75	100,00	-	<b>0,98</b>
	Coj A. White	73,34	76,38	92,43	100,00	-	<b>0,97</b>
Чачанска родна	Елифитна МФ	64,77	87,26	90,11	100,00	-	<b>0,94</b>
	Coj A. White	66,13	83,78	92,03	100,00	-	<b>0,98</b>
Стенлеј	Елифитна МФ	55,56	70,30	82,84	89,63	100,00	<b>0,99</b>
	Coj A. White	55,99	71,93	83,78	88,98	100,00	<b>0,98</b>

## ПРИЛОГ К

Табела К1. Индекси динамике садржаја метанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	Епиф. МФ	117,34	87,32	98,72	100,00	-
лепотица	A. White	92,96	128,16	107,22	100,00	-
Чачанска	Епиф. МФ	108,26	115,81	114,67	100,00	-
родна	A. White	129,46	109,71	122,77	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	125,10	111,03	80,99	95,06	100,00
	A. White	103,03	92,07	67,29	93,95	100,00

Табела К2. Индекси динамике садржаја бензалдехида у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	Епиф. МФ	71,95	76,83	126,83	100,00	-
лепотица	A. White	66,67	96,15	128,21	100,00	-
Чачанска	Епиф. МФ	157,84	106,86	103,92	100,00	-
родна	A. White	114,29	70,54	143,75	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	78,34	66,36	60,83	84,79	100,00
	A. White	77,42	65,81	73,55	94,84	100,00

Табела К3. Индекси динамике садржаја HCN у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска	Епиф. МФ	117,36	134,03	150,00	100,00	-
лепотица	A. White	200,00	234,72	134,72	100,00	-
Чачанска	Епиф. МФ	60,00	120,00	120,83	100,00	-
родна	A. White	134,03	166,67	133,33	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	66,21	49,66	66,21	82,76	100,00
	A. White	100,00	66,67	133,33	100,69	100,00

Табела К4. Индекси динамике садржаја виших алкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	80,43	89,08	88,81	100,00	-
	A. White	146,94	124,79	118,22	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	220,95	154,17	138,40	100,00	-
	A. White	230,55	160,69	166,64	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	154,91	115,79	103,67	93,06	100,00
	A. White	170,56	129,15	108,88	98,84	100,00

Табела К5. Индекси динамике садржаја укупних киселина у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	78,30	96,48	83,52	100,00	-
	A. White	68,66	67,85	101,11	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	121,68	117,79	153,41	100,00	-
	A. White	76,51	82,32	78,75	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	83,48	69,90	84,63	92,24	100,00
	A. White	124,86	94,95	135,53	107,06	100,00

Табела К6. Индекси динамике садржаја естара у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	238,78	101,90	113,06	100,00	-
	A. White	86,24	95,85	130,50	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	135,11	76,67	56,66	100,00	-
	A. White	122,85	65,24	91,03	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	97,36	68,22	106,18	96,09	100,00
	A. White	75,02	56,86	79,59	91,84	100,00

Табела К7. Индекси динамике садржаја укупних алдехида у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	90,90	72,72	77,26	100,00	-
	A. White	77,78	88,88	111,10	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	84,62	69,23	76,92	100,00	-
	A. White	63,64	90,90	109,10	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	77,78	77,78	111,10	155,54	100,00
	A. White	100,00	125,01	125,01	112,50	100,00

Табела К8. Индекси динамике садржаја фурфурала у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	73,76	63,12	137,98	100,00	-
	A. White	93,65	135,37	139,48	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	116,11	139,79	131,32	100,00	-
	A. White	68,81	68,47	145,27	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	55,88	66,20	38,74	79,77	100,00
	A. White	42,69	39,33	48,84	90,37	100,00

Табела К9. Индекси динамике садржаја испарљивих компонената у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	107,25	91,34	92,64	100,00	-
	A. White	130,49	115,61	118,98	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	196,61	135,74	122,01	100,00	-
	A. White	196,26	135,71	145,49	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	129,63	96,68	102,10	94,49	100,00
	A. White	136,94	104,62	101,53	97,42	100,00

Табела К10. Индекси динамике садржаја испарљивих компонената без киселина у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	108,79	91,06	93,13	100,00	-
	A. White	135,23	119,27	120,34	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	200,29	136,62	120,46	100,00	-
	A. White	204,74	139,49	150,21	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	133,49	98,92	103,56	94,68	100,00
	A. White	137,75	105,27	99,26	96,78	100,00

Табела К11. Коefицијенти корелације за параметре квалитета шљивовице у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коefицијенти корелације (r)									
		Метанол	Бензалдеhid	HCN	Виши алкохоли	Укупне киселине	Естри	Укупни алдехиди	Фурфурал	Испарљиве компоненте	Испарљиве комп. – кис.
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	- 0,47	<b>0,75</b>	- 0,10	<b>0,91</b>	<b>0,62</b>	- <b>0,82</b>	0,23	<b>0,65</b>	- 0,45	- 0,47
	A. White	0,06	<b>0,76</b>	- <b>0,82</b>	- <b>0,97</b>	<b>0,90</b>	<b>0,60</b>	<b>0,86</b>	0,24	- <b>0,87</b>	- <b>0,90</b>
Чачанска родна	Епиф. МФ	- 0,46	- <b>0,84</b>	<b>0,55</b>	- <b>0,97</b>	- 0,17	- 0,48	<b>0,53</b>	- 0,42	- <b>0,95</b>	- <b>0,95</b>
	A. White	- <b>0,74</b>	0,13	- <b>0,64</b>	- <b>0,93</b>	<b>0,81</b>	- 0,23	<b>0,84</b>	<b>0,61</b>	- <b>0,91</b>	- <b>0,91</b>
Стенлеј	Епиф. МФ	- <b>0,63</b>	<b>0,63</b>	<b>0,83</b>	- <b>0,85</b>	<b>0,78</b>	0,36	<b>0,60</b>	<b>0,69</b>	- <b>0,68</b>	- <b>0,72</b>
	A. White	- 0,05	<b>0,81</b>	0,23	- <b>0,90</b>	- 0,35	<b>0,81</b>	- 0,16	<b>0,91</b>	- <b>0,79</b>	- <b>0,78</b>

## ПРИЛОГ Л

Табела Л1. Индекси динамике садржаја метанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	109,06	75,73	90,02	100,00	-
	A. White	90,21	145,20	97,36	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	99,20	123,40	113,70	100,00	-
	A. White	140,68	136,56	153,94	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	129,43	116,02	76,95	99,87	100,00
	A. White	97,17	94,34	64,96	103,77	100,00

Табела Л2. Индекси динамике садржаја 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	108,00	106,96	147,18	100,00	-
	A. White	148,24	135,89	140,81	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	91,49	97,15	72,68	100,00	-
	A. White	129,91	160,41	110,35	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	113,57	103,42	127,16	117,08	100,00
	A. White	95,24	90,32	122,21	95,20	100,00

Табела Л3. Индекси динамике садржаја 2-метил-1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	99,67	103,75	137,47	100,00	-
	A. White	196,56	156,05	135,49	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	280,46	177,88	151,57	100,00	-
	A. White	388,48	246,58	257,19	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	235,87	152,16	122,28	113,97	100,00
	A. White	226,44	138,81	118,61	111,46	100,00

Табела Л4. Индекси динамике садржаја 1-бутанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	-	-	-	-	-
	A. White	-	-	-	-	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	-	-	-	-	-
	A. White	-	-	-	-	-
Стенлеј	Епиф. МФ	-	-	-	97,70	100,00
	A. White	-	-	-	95,03	100,00

Табела Л5. Индекси динамике садржаја 2/3-метил-1-бутанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	91,54	97,80	94,87	100,00	-
	A. White	135,31	138,86	95,61	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	169,58	128,67	120,37	100,00	-
	A. White	231,31	171,23	183,26	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	144,32	117,10	109,20	97,65	100,00
	A. White	158,48	120,47	111,77	103,63	100,00

Табела Л6. Индекси динамике садржаја 1-хексанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	80,84	98,69	164,71	100,00	-
	A. White	73,52	145,32	151,01	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	167,69	56,53	58,02	100,00	-
	A. White	238,43	65,76	125,91	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	132,93	73,72	138,51	120,40	100,00
	A. White	102,04	59,81	101,56	97,02	100,00

Табела Л7. Индекси динамике садржаја укупних виших алкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	96,66	101,30	120,07	100,00	-
	A. White	148,63	141,83	117,26	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	150,23	118,00	100,32	100,00	-
	A. White	209,11	171,96	158,33	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	147,11	112,13	119,11	108,23	100,00
	A. White	140,76	105,53	114,19	101,27	100,00

Табела Л8. Индекси динамике садржаја укупних виших алкохола без 1-хексанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	97,61	101,46	117,38	100,00	-
	A. White	151,94	141,67	115,77	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	149,33	121,17	102,50	100,00	-
	A. White	207,51	177,76	160,10	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	149,27	117,98	116,16	106,38	100,00
	A. White	146,13	111,87	115,95	101,86	100,00

Табела Л9. Индекси динамике садржаја укупних виших алкохола без 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	92,71	99,33	110,63	100,00	-
	A. White	148,75	143,81	109,38	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	198,30	135,06	122,94	100,00	-
	A. White	273,90	181,40	197,58	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	159,33	115,31	116,18	105,01	100,00
	A. White	161,96	112,61	110,46	104,10	100,00

Табела Л10. Индекси динамике садржаја етилацетата у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	559,31	123,84	92,49	100,00	-
	A. White	90,97	119,11	86,08	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	112,65	117,17	68,39	100,00	-
	A. White	93,41	111,56	107,74	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	76,05	67,62	68,49	67,28	100,00
	A. White	43,66	39,87	78,84	74,25	100,00

Табела Л11. Индекси динамике садржаја ацеталдехида у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	71,32	59,16	71,68	100,00	-
	A. White	114,81	71,23	71,57	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	-	-	-	-	-
	A. White	-	-	-	-	-
Стенлеј	Епиф. МФ	90,23	76,58	-	76,82	100,00
	A. White	71,01	63,55	93,99	83,86	100,00



Табела Л12. Индекси динамике садржаја укупних испарљивих компонената у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	122,24	101,55	117,33	100,00	-
	A. White	144,73	138,67	114,38	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	148,64	117,97	98,97	100,00	-
	A. White	207,16	171,75	156,75	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	141,21	108,44	112,82	104,87	100,00
	A. White	133,34	100,68	111,66	99,27	100,00

Табела Л13. Индекси динамике односа садржаја изоамилалкохола и изобутанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	91,73	94,24	69,06	100,00	-
	A. White	68,77	89,33	70,75	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	60,40	72,40	79,20	100,00	-
	A. White	59,58	69,17	71,25	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	61,24	76,87	89,25	85,67	100,00
	A. White	69,89	86,62	94,05	92,94	100,00

Табела Л14. Индекси динамике односа садржаја изобутанола и 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	92,86	103,03	94,29	100,00	-
	A. White	132,50	115,00	96,25	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	306,25	181,25	206,25	100,00	-
	A. White	296,97	151,52	230,30	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	207,27	147,27	96,36	96,36	100,00
	A. White	238,30	155,32	97,87	117,02	100,00

Табела Л15. Индекси динамике односа садржаја изоамилалкохола и 1-пропанола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	84,62	91,28	64,62	100,00	-
	A. White	91,58	102,48	67,82	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	186,08	132,91	167,09	100,00	-
	A. White	178,21	106,41	166,67	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	126,79	113,10	85,72	83,33	100,00
	A. White	166,93	133,86	91,34	108,66	100,00

Табела Л16. Индекси динамике односа садржаја изобутанола и изоамилалкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	108,33	105,56	144,44	100,00	-
	A. White	146,15	112,82	143,59	100,00	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	165,00	137,50	125,00	100,00	-
	A. White	166,67	142,86	140,48	100,00	-
Стенлеј	Епиф. МФ	160,61	127,27	112,12	115,15	100,00
	A. White	143,24	116,22	105,41	108,11	100,00

Табела Л17. Индекси динамике односа садржаја 1-бутанола и изоамилалкохола у ракији (база је последњи моменат бербе = 100%)

Сорта	Изазивач врења	Степен зрелости				
		I	II	III	IV	V
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	-	-	-	-	-
	A. White	-	-	-	-	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	-	-	-	-	-
	A. White	-	-	-	-	-
Стенлеј	Епиф. МФ	-	-	-	100,00	100,00
	A. White	-	-	-	93,33	100,00

Табела Л18. Коефицијенти корелације за параметре квалитета шљивовице у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазив. врења	Коефицијенти корелације (г)											
		Метанол	1-П	2-М-1-П	1-Б	2/3-М-1-Б	1-Х	Укупни ВА	Укупни ВА – 1-Х	Укупни ВА – 1-П	Етил-ацетат	Ацет-алдех.	Ук. испарљ. компоненте
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	- 0,19	0,20	0,35	-	<b>0,76</b>	<b>0,53</b>	0,45	0,44	<b>0,67</b>	- <b>0,85</b>	<b>0,66</b>	- <b>0,55</b>
	A. White	- 0,07	- <b>0,78</b>	- <b>0,98</b>	-	- <b>0,87</b>	0,40	- <b>0,97</b>	- <b>0,98</b>	- <b>0,96</b>	- 0,07	- 0,36	- <b>0,97</b>
Чачанска родна	Епиф. МФ	- 0,08	0,01	- <b>0,97</b>	-	- <b>0,96</b>	- 0,49	- <b>0,92</b>	- <b>0,94</b>	- <b>0,94</b>	- <b>0,51</b>	-	- <b>0,92</b>
	A. White	- <b>0,58</b>	- <b>0,68</b>	- <b>0,94</b>	-	- <b>0,91</b>	- <b>0,61</b>	- <b>0,97</b>	- <b>0,97</b>	- <b>0,92</b>	0,25	-	- <b>0,97</b>
Стенлеј	Епиф. МФ	- <b>0,60</b>	- 0,20	- <b>0,90</b>	-	- <b>0,91</b>	- 0,11	- <b>0,86</b>	- <b>0,92</b>	- <b>0,87</b>	<b>0,54</b>	-	- <b>0,84</b>
	A. White	0,15	0,18	- <b>0,87</b>	-	- <b>0,90</b>	0,29	- <b>0,81</b>	- <b>0,87</b>	- <b>0,83</b>	<b>0,92</b>	<b>0,81</b>	- <b>0,74</b>

Табела Л19. Коефицијенти корелације за параметре квалитета шљивовице у зависности од степена зрелости

Сорта	Изазивач врења	Коефицијент корелације (г)				
		ИА/ИБ	ИБ/1-П	ИА/1-П	ИБ/ИА	1-Б/ИА
Чачанска лепотица	Епиф. МФ	- 0,07	<b>0,72</b>	0,16	0,08	-
	A. White	<b>0,65</b>	- <b>0,91</b>	- 0,07	- <b>0,62</b>	-
Чачанска родна	Епиф. МФ	<b>0,98</b>	- <b>0,90</b>	- <b>0,77</b>	- <b>0,99</b>	-
	A. White	<b>0,91</b>	- <b>0,76</b>	- <b>0,56</b>	- <b>0,95</b>	-
Стенлеј	Епиф. МФ	<b>0,94</b>	- <b>0,86</b>	- <b>0,72</b>	- <b>0,91</b>	-
	A. White	<b>0,91</b>	- <b>0,84</b>	- <b>0,82</b>	- <b>0,88</b>	-

## БИОГРАФИЈА АУТОРА

Бранко Т. Поповић рођен је 12. маја 1966. године у Чачку. Основну школу и Гимназију завршио је у Чачку. На Пољопривредном факултету у Земуну, Одсеку за прехранбену технологију, Групи конзервисања и врења дипломирао је 1992. године са просечном оценом 9,42.

Од 1993. до 1998. године радио је у ПИК-у „Таково“ у Горњем Милановцу, као технолог у производњи јаких алкохолних пића, у Фабрици водке и Подруму ракије, са највећим капацитетима за производњу воћних ракија на Балкану.

Од 1998. године запослен је у Институту за воћарство у Чачку. У току 2003. године, обавио је двомесечну специјализацију на Одсеку за технологију врења Института за прехранбену технологију Универзитета у Хохенхајму – Немачка.

Одбранио је магистарску тезу под називом „Технолошка својства шљива и карактеристике шљивовица сорте Чачанска родна и њених родитеља“ 2007. године на Пољопривредном факултету у Земуну, Универзитета у Београду.

Учествовао је у реализацији 4 пројекта финансирана средствима Министарства просвете, науке и технолошког развоја РС, на задацима везаним за унапређење технолошког поступка производње и квалитета нашег националног јаког алкохолног пића - шљивовице.

Члан је Научног воћарског друштва Србије.

Члан је бројних националних и међународних комисија за сензорно оцењивање јаких алкохолних пића.

До сада је као аутор и коаутор објавио 63 библиографске јединице.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а БРАНКО ПОПОВИЋ

број уписа 1291/1

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„УТИЦАЈ СТЕПЕНА ЗРЕЛОСТИ ПЛОДОВА СОРТИ ШЉИВЕ НА ХЕМИЈСКИ  
САСТАВ И СЕНЗОРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕПЕЧЕНИЦЕ”

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, април 2014. године

Б. Поповић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора БРАНКО ПОПОВИЋ

Број уписа 1291/1

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада „УТИЦАЈ СТЕПЕНА ЗРЕЛОСТИ ПЛОДОВА СОРТИ ШЉИВЕ НА ХЕМИЈСКИ САСТАВ И СЕНЗОРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕПЕЧЕНИЦЕ”

Ментор ПРОФ. ДР НИНОСЛАВ НИКИЋЕВИЋ

Потписани/а БРАНКО ПОПОВИЋ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, април 2014. године

Б. Поповић

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„УТИЦАЈ СТЕПЕНА ЗРЕЛОСТИ ПЛОДОВА СОРТИ ШЉИВЕ НА ХЕМИЈСКИ САСТАВ И СЕНЗОРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕПЕЧЕНИЦЕ”

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, април 2014. године

Б. Поповић