

SADRŽAJ SLOBODNIH AMINOKISELINA U MOŠTU I VINU PLAVAC

FREE AMINOACID CONTENT IN MUST AND WINE PLAVAC

V. Katalinić*, P. Maleš, M. Sanković

SAŽETAK

Sadržaj slobodnih aminokiselina određen je u vinu plavac na tri različita lokaliteta u godinama berbe 1986, 1987, 1988. Rezultati pokazuju značajne razlike među godinama berbe kao i među lokalitetima. Očit je vrlo visoki sadržaj prolina. Prisutan je u koncentraciji od 644.728 do 946.438 mg/l, čineći cca 74 % ukupnih slobodnih aminokiselina. Sadržaj slobodnih aminokiselina znatno je veći u moštu nego u vinu plavac. Postotak udjela ukupnih slobodnih aminokiselina u vinu je cca 35 % u odnosu na ukupni sadržaj slobodnih aminokiselina u moštu. Potrošnja slobodnih aminokiselina u tijeku alkoholne fermentacije je različita za pojedine aminokiseline (arginin se smanjuje za cca 95 %, prolin za cca 35 %).

Ključne riječi: plavac, mošt, vino, aminokiseline, prolin

UVOD

Sorta plavac mali (6) je autohtona dalmatinska sorta čiji se genocentar odlikuje specifičnim ekološkim uvjetima. Pokušaji širenja sorte plavac mali izvan područja srednje i južne Dalmacije nisu dali zadovoljavajuće rezultate.

Područje uzgoja sorte plavac mali (Slika 1) je obalno i otočno. U geomorfološkom pogledu to su brdovito-brežuljkasti tereni koji se spuštaju prema moru, te karakteristični terasasti tereni na obroncima. Tla uzgoja su pjeskovita, laka i sipka. Elementi klime su veoma povoljni. Srednje godišnje temperature zraka su $16,2^{\circ}\text{C}$ - $16,5^{\circ}\text{C}$. U vegetacijskom razdoblju srednje vrijednosti zraka su $20,8^{\circ}\text{C}$ - $21,5^{\circ}\text{C}$. Prosječna insolacija za vegetacijsko razdoblje je 2222,3 sata. Srednja godišnja vlažnost zraka je cca 59 %, a vrijednost bioklimatskog indeksa na području uzgoja je 6,5-7,6.

U populaciji sorte plavac mali javlja se nekoliko tipova. Svi tipovi su isključivo

vinske sorte čijom se preradom dobivaju kvalitetna i čuvena vina plavac što se odlikuju tamnocrvenom bojom, karakterističnom aromom i bouquet-om, visokim sadržajem ukupnog ekstrakta (30-40 g/l) i alkohola (12,5-14,5 vol. %).

Predmet istraživanja je određivanje sastava slobodnih aminokiselina u moštu i vinu plavac. Aminokiseline su bitne komponente grožđa (4,5) i vina (1,7,8) čiji ukupni sadržaj ovisi o sorti (2, 3, 10), vrsti kvasaca (9), regiji (2), načinu proizvodnje (3,5) i godini berbe (3). Obavljena istraživanja su doprinos boljem poznavanju autohtone dalmatinske sorte plavac mali.

Slika 1. - Rasprostranjenost plavca na području Dalmacije
Fig. 1. - Distribution of plavac in area of Dalmatia



■ - Površine pod sortom plavac mali

MATERIJAL I METODE

Kao sirovina korišteno je zdravo grožđe sorte plavac mali, ubrano u fazi tehnološke zrelosti s lokaliteta gdje se proizvode čuvena vina: Dingač, Postup i Faros. Grožđe je vinificirano u identičnim uvjetima uz sumporenje masulja sa 50 mg/kg SO₂ i maceraciju u trajanju od 4 dana nakon čega je odvojen samotok. Prvi pretok je obavljen u studenom, a drugi u ožujku. Sve vinifikacije urađene su u tri ponavljanja. Prosječni uzorci vina analizirani su nakon drugog pretoka.

Aminokiseline su analizirane na automatskom analizatoru aminokiselina Biotronik LC 2000 na koloni DC-6A tripuferski sistem. Detekcija odijeljenih aminokiselina obavljena je pomoću ninhidrina. Za kvantizaciju primjenjena je metoda vanjskih standarda. Asignacija aminokiselina bazirana je na retercionim vremenima aminokiselina vanjskog standarda, a koncentracija izračunavana iz omjera površine pikova pojedinе aminokiseline u uzorku i standardu. Kod određivanja slobodnih aminokiselina, uzorak vina ili mošta (5ml) uparen je do suha na rotacionom uparivaču. Suha tvar je otopljena u 2 ml nitratnog pufera (0,2 M, pH = 2,2). Otopina je filtrirana (Millipore 0,45 µm) i podvrugnuta analizi.

REZULTATI I DISKUSIJA

U ispitivanim uzorcima vina i mošta, primjenom kromatografije s jonskom izmjenom, određeno je 17 aminokiselina i to: asparaginska kiselina (ASP), treonin (THR), serin (SER), glutaminska kiselina (GLU), prolin (PRO), glicin (GLY), alanin (ALA), cistin (CYS), valin (VAL), metionin (MET), izoleucin (ILE), leucin (LEU), tirozin (TYR), fenilalanin (PHE), lizin (LYS), histidin (HIS) i arginin (ARG).

Na tablici 1 prikazan je sadržaj slobodnih aminokiselina u uzorcima vina plavac koja su proizvedena vinifikacijom grožđa sorte plavac mali s tri lokaliteta za godinu berbe 1986. Na tablicama 2 i 3 navedeni su podaci za godine berbe 1987 i 1988. Očite su oscilacije u sadržaju slobodnih aminokiselina među pojedinim lokalitetima za istu godinu berbe.

Tablica 1 Koncentracija slobodnih aminokiselina u vinu plavac, berba 1988.
(mg/l)

Table 1 Free aminoacid concentrations in wine plavac, vintage 1986. (mg/l)

| AMINOKI-SELINE | LOKALITETI | | | \bar{X} | σ_n |
|----------------|------------|----------|---------|-----------|------------|
| | POSTUP | DINGAČ | FAROS | | |
| Asp | 18.296 | 20.115 | 13.299 | 17.237 | 2.882 |
| Thr | 3.767 | 3.806 | 3.909 | 3.827 | 0.060 |
| Ser | 7.621 | 8.054 | 11.578 | 9.084 | 1.772 |
| Glu | 17.123 | 21.315 | 27.920 | 22.119 | 4.444 |
| Pro | 906.257 | 870.280 | 779.200 | 851.912 | 53.472 |
| Gly | 12.106 | 14.217 | 17.852 | 14.725 | 2.373 |
| Ala | 22.013 | 23.080 | 29.719 | 24.937 | 3.409 |
| Cys | 4.658 | 5.065 | 5.969 | 5.231 | 0.548 |
| Val | 5.234 | 5.415 | 3.818 | 4.822 | 0.714 |
| Met | 3.211 | 3.410 | 2.150 | 2.924 | 0.553 |
| Ile | 2.156 | 1.985 | 1.088 | 1.743 | 0.468 |
| Leu | 4.351 | 3.850 | 1.357 | 3.186 | 1.309 |
| Tyr | 7.314 | 7.020 | 5.495 | 6.610 | 0.797 |
| Phe | 5.746 | 5.126 | 3.861 | 4.911 | 0.784 |
| Lys | 44.376 | 46.326 | 51.388 | 47.363 | 2.955 |
| His | 5.743 | 7.180 | 12.809 | 8.577 | 3.049 |
| Arg | 14.366 | 15.328 | 11.031 | 13.575 | 1.841 |
| Total | 1084.338 | 1061.572 | 982.443 | 1042.784 | 43.668 |

Tijekom ispitivanih godina najveći ukupni sadržaj slobodnih aminokiselina utvrđen je na lokalitetu Postup. Karakteristično je da uzorci vina s ovog lokaliteta sadrže veće koncentracije prolina u odnosu na lokalitete Dingač i Faros. Isto tako postoje razlike u sadržaju slobodnih aminokiselina među uzorcima vina s istog lokaliteta ovisno o godini berbe, što je vjerojatno posljedica klimatskih uvjeta u razdoblju dozrijevanja jer su ostali agrotehnički čimbenici ostali nepromijenjeni. Ukupni sadržaj slobodnih aminokiselina najveći je u uzorcima vina plavac berba 1987, s prosječnom koncentracijom od 1230,386 mg/l.

Tablica 2 Koncentracija slobodnih aminokiselina u vinu plavac, berba 1987.
(mg/l)

Table 2 Free aminoacid concentrations in wine plavac, vintage 1987.
(mg/l)

| AMINOKI-SELINA | LOKALITETI | | | \bar{X} | σ_n |
|----------------|------------|----------|----------|-----------|------------|
| | POSTUP | DINGAČ | FAROS | | |
| Asp | 50.179 | 33.767 | 32.756 | 38.901 | 7.986 |
| Thr | 69.518 | 59.492 | 62.057 | 63.689 | 4.253 |
| Ser | 31.590 | 30.841 | 28.420 | 30.284 | 1.353 |
| Glu | 21.569 | 12.094 | 18.035 | 17.233 | 3.910 |
| Pro | 946.438 | 647.501 | 780.150 | 791.363 | 122.298 |
| Gly | 27.025 | 21.921 | 26.350 | 25.099 | 2.264 |
| Ala | 24.758 | 23.038 | 24.765 | 24.187 | 0.812 |
| Cys | 1.204 | 1.201 | 2.155 | 1.520 | 0.449 |
| Val | 13.882 | 14.528 | 10.128 | 12.846 | 1.940 |
| Met | 2.358 | 2.544 | 2.670 | 2.524 | 0.128 |
| Ile | 11.713 | 10.023 | 8.333 | 10.023 | 1.380 |
| Leu | 35.704 | 27.199 | 24.180 | 29.028 | 4.879 |
| Tyr | 21.978 | 17.405 | 17.420 | 18.934 | 2.152 |
| Phe | 29.817 | 30.213 | 24.313 | 28.114 | 2.693 |
| Lys | 81.238 | 96.345 | 84.087 | 87.223 | 6.554 |
| His | 28.068 | 33.051 | 28.340 | 29.820 | 2.288 |
| Arg | 21.218 | 17.420 | 20.160 | 19.599 | 1.600 |
| Total | 1418.257 | 1078.583 | 1194.319 | 1230.386 | 140.997 |

U svim analiziranim uzorcima vina dominira aminokiselina prolin. Pronađene koncentracije znatno su veće od 200 mg/l što je ustanovljeni limit za vina od grožđa (3). Prosječna koncentracija prolina je 851,912 mg/l, 791,363 mg/l i 780,744 mg/l u godinama berbe 1986, 1987. i 1988, odnosno 81,62%, 64,03% i 80,42 % od ukupnog sadržaja slobodnih aminokiselina. Slijedeća aminokiselina po zastupljenosti je lizin.

Tablica 3 Koncentracija slobodnih aminokiselina u vinu plavac, berba 1988.
(mg/l)

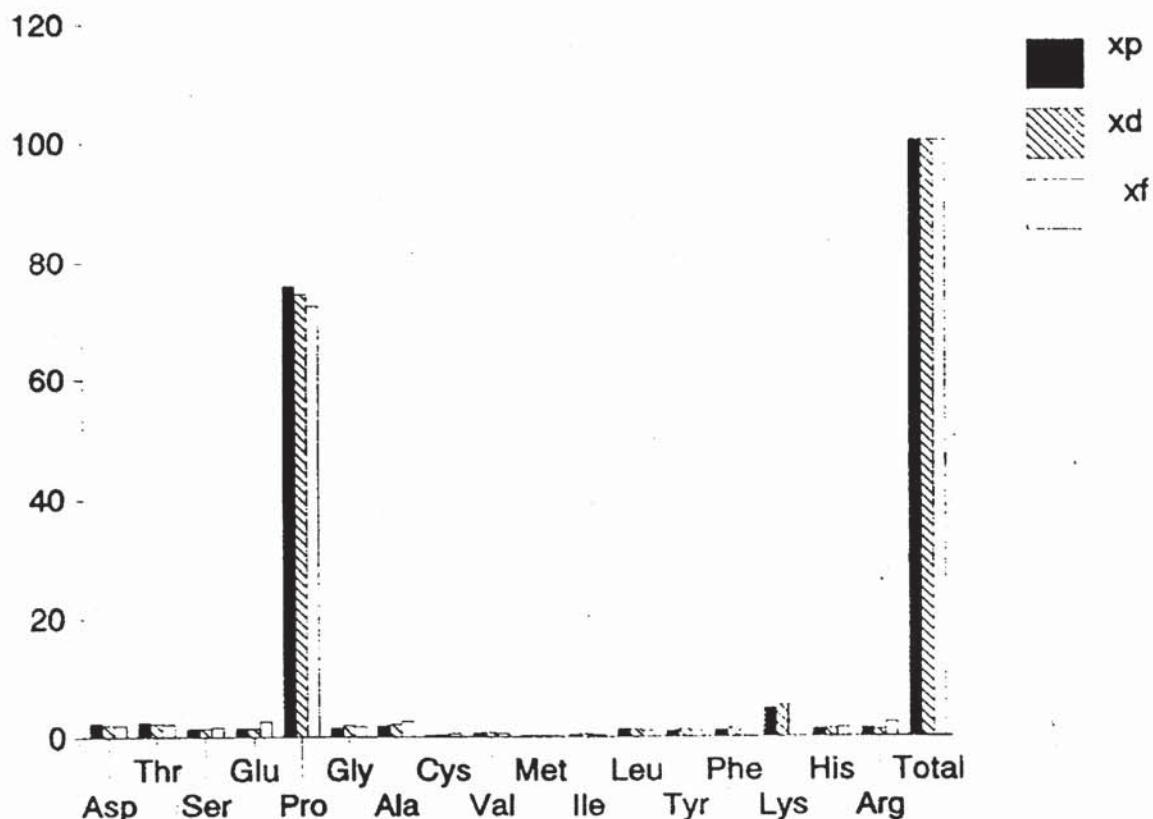
Table 3 Free aminoacid concentration in wine plavac, vintage 1988. (mg/l)

| AMINOKI-SELINE | LOKALITETI | | | \bar{X} | σ_n |
|----------------|------------|---------|----------|-----------|------------|
| | POSTUP | DINGAČ | FAROS | | |
| Asp | 20.190 | 5.856 | 16.011 | 14.019 | 6.019 |
| Thr | 18.760 | 3.072 | 6.071 | 9.301 | 6.800 |
| Ser | 14.350 | 3.363 | 12.470 | 10.061 | 4.798 |
| Glu | 17.860 | 9.416 | 40.177 | 22.484 | 12.977 |
| Pro | 927.057 | 644.728 | 770.446 | 780.744 | 115.490 |
| Gly | 14.320 | 21.710 | 13.783 | 16.604 | 3.617 |
| Ala | 21.980 | 17.854 | 30.495 | 23.443 | 5.263 |
| Cys | 3.021 | 4.710 | 9.255 | 5.662 | 2.633 |
| Val | 6.048 | 0.937 | 5.311 | 4.099 | 2.256 |
| Met | 2.980 | 1.194 | 3.885 | 2.686 | 1.118 |
| Ile | 3.450 | 3.358 | 2.337 | 3.048 | 0.504 |
| Leu | 8.127 | 5.719 | 6.056 | 6.634 | 1.065 |
| Tyr | 8.980 | 10.871 | 9.291 | 9.714 | 0.828 |
| Phe | 6.596 | 7.929 | 5.378 | 6.634 | 1.042 |
| Lys | 48.380 | 11.695 | 35.248 | 31.774 | 15.177 |
| His | 12.420 | 0.000 | 10.538 | 7.653 | 5.466 |
| Arg | 17.260 | 0.697 | 48.281 | 22.079 | 19.723 |
| Total | 1151.779 | 753.109 | 1025.033 | 976.640 | 166.315 |

Prosječne relativne vrijednosti sastava slobodnih aminokiselina za razdoblje istraživanja po lokalitetima prikazane su na slici 2. Na slici 3 prikazane su prosječne relativne vrijednosti svih analiziranih uzoraka vina plavac. Smatramo da se po zastupljenosti slobodne aminokiseline mogu podijeliti u nekoliko grupa. U prvoj grupi je prolin s cca 74 % ukupnog sadržaja slobodnih aminokiselina. Druga grupa obuhvaća lizin, treonin, alanin, asparaginsku kiselinu, glutaminsku kiselinu, glicin i arginin. Treću grupu čine serin, histidin, fenilalanin, leucin i tirozin. Slobodne aminokiseline druge i treće grupe nađene su u količini od 1-6 %. U četvrtoj grupi su preostale aminokiseline s prosječnim udjelom manjim od 1 %.

Slika 2 Prosječni sastav slobodnih amino kiselina za tri godine berbe u vinu plavac s lokalitete Postup, Dingač i Faros (%)

Figure 2 Average of free aminoacid content for three vintages in wine Plavac on the localities Postup, Dingač and Faros (%)



Xp - locality Postup 1986-1988

Xd - locality Dingač 1986-1988

Xf - locality Faros 1986-1988

Sadržaj slobodnih aminokiselina u moštu grožđa sorte plavac mali, berba 1987 dan je na tablici 4. Ukoliko ih usporedimo s podacima na tablici 2, očito je da mošt sadrži znatno više kiseline nego vino plavac. Najzastupljenija aminokiselina u moštu je prolin s cca 35 % od ukupnog sadržaja slobodnih aminokiselina. Slijedeće aminokiseline po zastupljenosti su arginin s cca 11,71 % i 'glutaminska kiselina s cca 8,89%.

Mošt sadrži oko tri puta više aminokiselina nego vino plavac. Kao što je prikazano na slici 4. u tijeku alkoholne fermentacije kvasci troše slobodne aminokiseline ali s različitim afinitetom (5). Tako na primjer, u tijeku fermentacije

Višnja Katalinić, P. Maleš, M. Sanković: Sadržaj slobodnih aminokiselina u moštu i vinu plavac

nestaje oko 40 % prolina dok je gubitak arginina oko 96 %. Očito je da arginin, koji često služi kao indikator nutritivnog statusa dušika u vinu (2), kvasci vrlo lako metaboliziraju.

Tablica 4 Koncentracija slobodnih aminokiselina u moštu plavac, berba 1987. (mg/l)

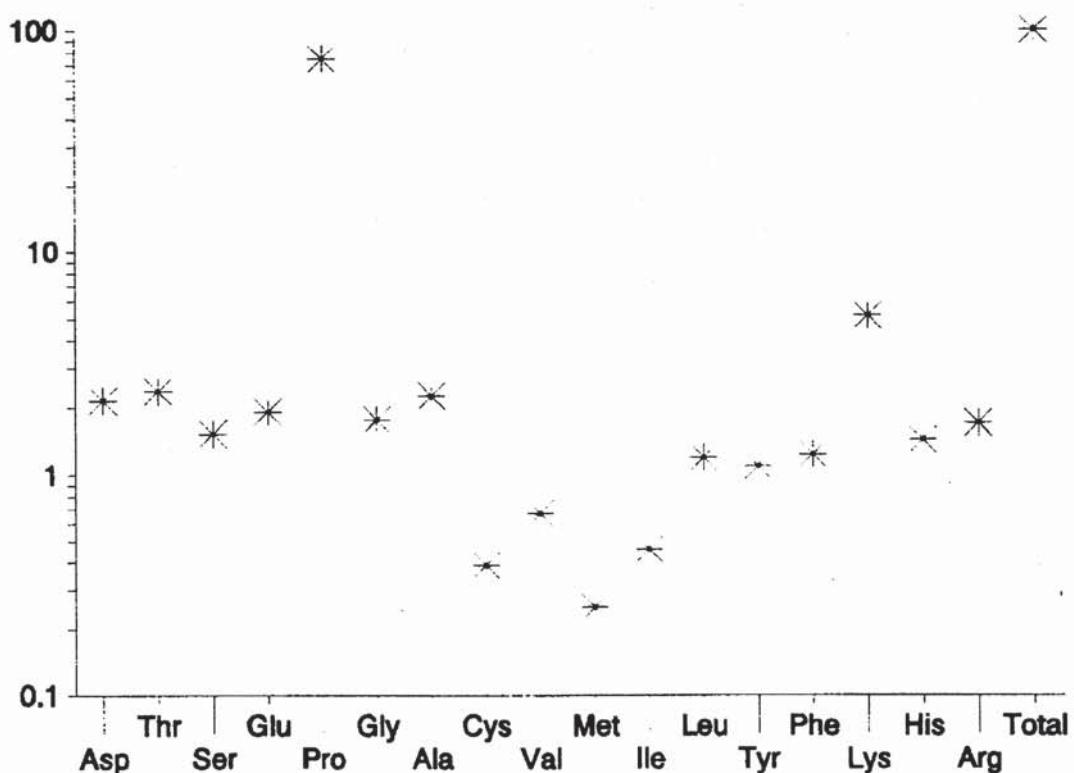
Table 4 Free aminoacid concentrations in must plavac, vintage 1987. (mg/l)

| AMINOKI- SELINE | LOKALITETI | | | \bar{X} | σ_n |
|--------------------|------------|----------|----------|-----------|------------|
| | POSTUP | DINGAČ | FAROS | | |
| Asp | 187.698 | 189.089 | 185.382 | 187.390 | 1.529 |
| Thr | 125.952 | 155.285 | 143.280 | 141.506 | 12.041 |
| Ser | 126.418 | 135.472 | 130.472 | 130.787 | 3.703 |
| Glu | 294.459 | 346.079 | 315.079 | 318.539 | 21.215 |
| Pro | 1355.368 | 1139.557 | 1350.488 | 1281.804 | 100.604 |
| Gly | 100.857 | 109.088 | 102.387 | 104.111 | 3.575 |
| Ala | 164.710 | 176.844 | 165.842 | 169.132 | 5.473 |
| Cys | 6.007 | 6.007 | 6.018 | 6.011 | 0.005 |
| Val | 100.597 | 100.983 | 101.063 | 100.881 | 0.203 |
| Met | 16.764 | 24.888 | 20.097 | 20.583 | 3.334 |
| Ile | 93.255 | 100.778 | 94.870 | 96.301 | 3.234 |
| Leu | 160.309 | 179.355 | 180.350 | 173.338 | 9.222 |
| Tyr | 16.669 | 25.892 | 17.342 | 19.968 | 4.198 |
| Phe | 102.120 | 109.075 | 105.087 | 105.427 | 2.850 |
| Lys | 187.854 | 194.316 | 185.853 | 189.341 | 3.611 |
| His | 116.168 | 124.679 | 116.240 | 119.029 | 3.995 |
| Arg | 405.059 | 438.871 | 415.068 | 419.666 | 14.181 |
| Total | 3560.264 | 3556.258 | 3634.918 | 3583.813 | 36.173 |

Slika 3 Prosječni relativni udio sastava slobodnih aminokiselina u vinu plavac

Figure 3 Average relative content of free aminoacids in wine plavac

X %



ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata provedenih istraživanja aminokiselinskog sastava mošta i vina plavac mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- Apsolutno dominira slobodna aminokiselina u analiziranim uzorcima vina plavac je prolin. Prosječni relativni udio prolina je cca 74 % od ukupnog sadržaja slobodnih aminokiselina u vinu.

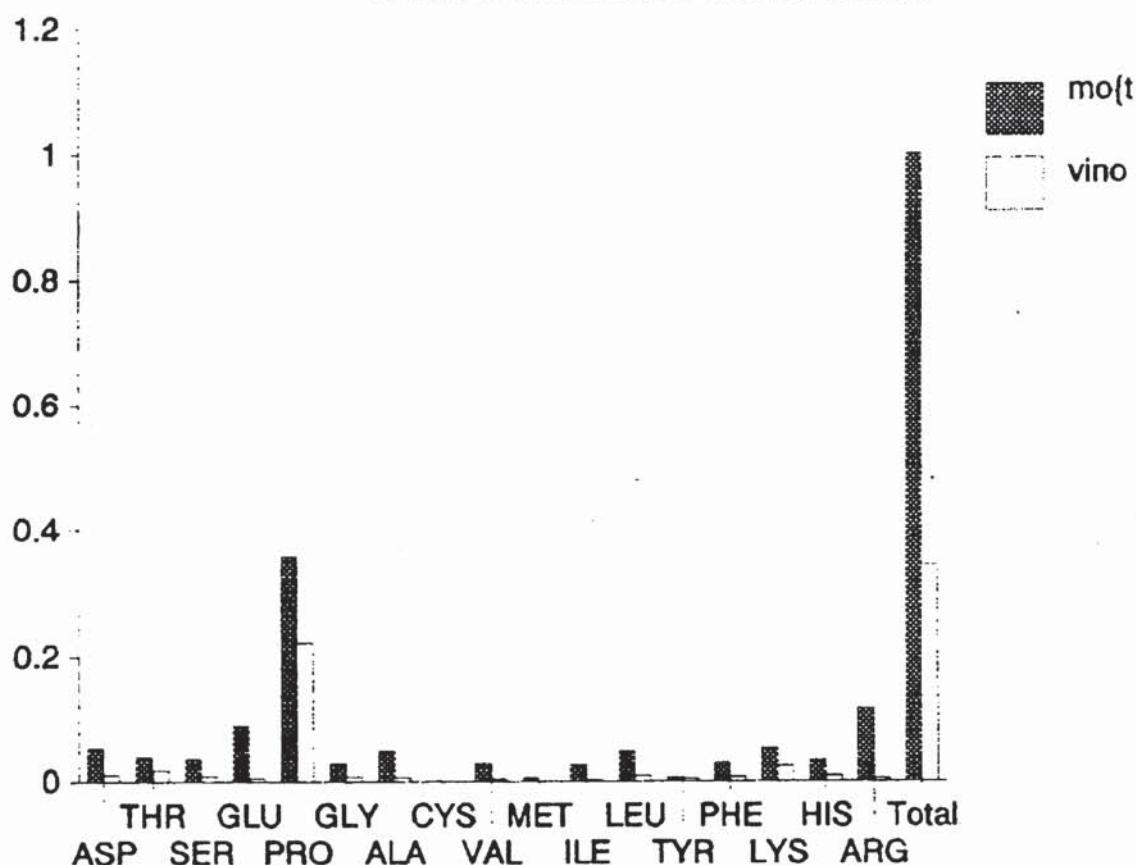
- Koncentracija slobodnih aminokiselina u vinu plavac varira ovisno u lokalitetu i godini berbe. Razlike u sadržaju slobodnih aminokiselina u uzorcima vina s istog lokaliteta ali u različitim godinama berbe vjerojatno su posljedica klimatskih uvjeta u razdoblju dozrijevanja.

- Mošt plavca je znatno bogatiji slobodnim aminokiselinama nego vino. Naj-

zastupljenija slobodna aminokiselina u moštu plavca je prolin.

- U tijeku alkoholne fermentacije kvasci troše slobodne aminokiseline ali s različitim afinitetom.

Slika 4 Slobodne aminokiseline u moštu i vinu plavac, berba 1987.
Prosječne vrijednosti s tri lokaliteta prikazane su kao postotci ukupnog sadržaja slobodnih aminokiselina u moštu.
Figure 4 Free aminoacid content in must and wine plavac, vintage 1987.
Average values from three localities are expressed as a percentage
of total free aminoacid content in must.



SUMMARY

The free aminoacid content was determined in the wine plavac from three different localities of the vintages 1986, 1987 and 1988. Results show significant

differences between vintages and between localities. The extremely high proline content is evident. It is present in the concentration of 644,728 to 946,438 mg/l, accounting for cca 74 % of total free aminoacids. The free aminoacid content in must is significantly higher than in wine. Percentage of total free aminoacid content in wine is cca 35 % compared to total free aminoacid content in must. Consumption of free aminoacids during alcoholic fermentation is different for each aminoacid (arginine decreases by cca 95 %, proline by cca 35 %).

Key words: plavac, must, wine, aminoacids, proline

LITERATURA

- Amerine, M.A., Berg, H.W., Kunkee R.E., Ough C.S., Singleton, V.L., and Webb A.D.**
The Technology of Wine Making, 4th ed., Avi Publishing Co., Westport, Conn., 1979.
- Amerine, M.A., Ough C.S.**, Methods for analysis of musts and wines, John Willy and Sons, New York, 1980.
- Botella, M.A., Perez-Rodriguez L., Donecq B., Valpuesta V.**, Aminoacid content of fino and oloroso sherry wines, Am. J. Enol. Vitic., Vol 41, No 1: 12-15, 1990.
- Kliewer, W.M.**, Free aminoacids and other nitrogenous fractions in wine grapes, J. Food. Sci. 35: 17-21, 1970.
- Leone, A.M., La Notte E., Lamparelli F.**, The free amino acids and the higher alcohols when making wine by use of maceration. I.: The free amino acids, Vini d'Italia 18: 391-401, 1976.
- Maleš, P.**, Plavac, Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Split, 1981.
- Ough, C.S.**, Proline content of grapes and wines, Vitis 7: 321- 331, 1968.
- Ough, C. S. and Stashak, R.M.**, Further studies on proline concentration in grapes and wines, Am. J. Enol. Vitic, 25: 7-12, 1974.

Adresa autora - Author's address:

Višnja Katalinić

P. Maleš

M. Sanković

Institut za jadranske kulture i melioraciju krša Split, Sveučilište u Splitu, Hrvatska
Institute for adriatic plants and carst melioration Split, University of Split, Croatia

Primljeno: 10. 09. 1992.