

Utjecaj roka berbe i temperature maceracije na polifenolni sastav grožđa i vina sorte Frankovka (*Vitis vinifera* L.)

Sažetak

Rok berbe je važan čimbenik u proizvodnji crnih vina visoke kakvoće, prvenstveno zbog značajnog utjecaja na polifenolnu zrelost grožđa. Međutim, tehnologija prerade grožđa, također, ima važnu ulogu. Klasičnom se metodom prerade, koja podrazumijeva istovremeno protjecanje maceracije i alkoholne fermentacije, obično proizvode vina s većom koncentracijom polifenolnih spojeva, posebice flavanola, koji mogu utjecati i na izraženiju gorčinu i astringentnost. Primjenom se postupka hladne maceracije masulja mogu proizvesti vina s više antocijana, koji pridonosi intenzitetu boje te izraženije arome uslijed bolje ekstrakcije sortnih aroma i prekursora arome. Istovremeno, zbog nižih temperatura, dolazi do manje ekstrakcije grubih flavanola.

Primarni je cilj i svrha ovog istraživanja bilo utvrditi utjecaj roka berbe i temperature maceracije na polifenolni sastav grožđa i kakvoću vina sorte Frankovka u proizvodnim uvjetima vinogradarske podregije Podunavlje, vinogorja Srijem. Istraživanje je provedeno 2011. godine, pri čemu su analizirani ukupni fenoli, flavonoidi, flavanoli i antocijani, sastav pojedinačnih organskih kiselina te osnovni kemijski sastav vina.

Različiti su rokovi berbe utjecali na sastav i koncentraciju polifenolnih spojeva. U grožđu su Frankovke iz drugog roka berbe (5.10.) izmjerene veće koncentracije ukupnih polifenola i antocijana. Utvrđeno je da su rok berbe i tip maceracije utjecali na razlike u osnovnom kemijskom sastavu vina te koncentracijama fenolnih spojeva. U vinima je prvog roka berbe (20.09.) utvrđen veći sadržaj ekstrakta bez šećera, pepela, FAN-a i ukupne kiselosti, kao i vrijednosti ukupnih polifenola, ukupnih antocijana i ukupnih flavanola u odnosu na drugi rok berbe, neovisno o provedenom tipu maceracije. U vinima dobivenim klasičnom metodom utvrđena je veća koncentracija vinske kiseline. Prema većem se sadržaju ukupnih antocijana izdvojilo vino hladne maceracije iz prvog roka berbe.

Ključne riječi: rok berbe, polifenolna zrelost, hladna maceracija, antocijani, Frankovka

Uvod

Dozrijevanje grožđa uključuje mnogobrojne fiziološke i biokemijske procese koji omogućuju razvoj optimalnih fizikalno-kemijskih svojstava grožđa namijenjenog preradi ili potrošnji. Promjene koje nastupaju od šare do pune zrelosti grožđa ne nastupaju istovremeno. Svaki se spoj, ili grupa spojeva, razvija drugačije i pod utjecajem je genetičkih, klimatskih i geografskih čimbenika, kao i tehnoloških postupaka tijekom proizvodnje (Esteban i sur., 2001; Jones i Davis, 2000). Proces dozrijevanja određuje kakvoću grožđa, a rok berbe je važan čimbenik u daljnjoj proizvodnji kvalitetnog vina.

Općenito, poznato je nekoliko tipova zrelosti koje se uglavnom vremenski ne preklapaju, poput fiziološke (klijavost sjemenke), industrijske (maksimalna težina grožđa i koncentracija šećera) i tehnološke (optimalna svojstva grožđa za određeni tip vina) (Robredo i sur., 1991). Rok berbe se tradicionalno utvrđivao praćenjem ukupne suhe tvari (nakupljanje šećera u grožđu) ili praćenjem smanjenja kiselina u grožđu (titracijske kiseline i/ili pH vrijednost) (Jackson i Lombard, 1992). Međutim, općenito je prihvaćeno da navedeni parametri nisu dovoljni za precizno predviđanje sastava vina, pogotovo ako znamo da brzina nakupljanja većine ključnih spojeva iz grožđa ne prati nakupljanje šećera, nego ovisi o genotipu loze i okolišu (Jackson i Lombard,

¹ Dr.sc. Ana-Marija Jagatić Korenika , Dr.sc. Marin Mihaljević Žulj , Ivana Puhelek, dipl.ing.agr., Izv. prof. dr.sc. Ana Jromel, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb

² Naletilić, Ivan, mag.ing

1992). Proteklih se nekoliko desetljeća intenzivno prati fenolna zrelost, odnosno koncentracija i struktura polifenola te njihova ekstraktibilnost tijekom vinifikacije. Fenolna se zrelost definira kao optimalni stupanj sposobnosti polifenolnih tvari da prijeđu iz krutog dijela masulja u tekućicu te formiraju stabilne spojeve. Polifenoli utječu na značajna svojstva vina kao što su struktura, gorčina, astringencija i boja (Escribano-Bailon i sur., 2001), a proučavaju se i zbog potencijalno blagotvornog učinka na ljudsko zdravlje (Hertog i sur., 1997).

Za kakvoću crnog vina iznimno važne grupe polifenola su flavonoidi koji predstavljaju prvu liniju obrane od mikrobioloških patogena, insekata i biljojeda te štetnog djelovanja UV zračenja (Jackson, 2008), a obuhvaćaju različite vrste spojeva poput flavona, flavonola, flavanona, flavanonola, flavana, flavanola, antocijana, kalkona i dihidrokalkona (Baderschneider i Winterhalter, 2001).

Antocijani su nosioci boje crnog grožđa i vina, a koncentrirani su u kožici bobice. Njihova sinteza započinje tijekom šare i postepeno se nakupljaju u kožici za vrijeme procesa dozrijevanja (Bautista-Ortin i sur., 2006; Cholet i Darne, 2004), pri čemu je malvidin-3-glukozid najzastupljeniji u većini kultivara grožđa (Cholet i Darne, 2004; Ryan i Revilla, 2003). Koncentracija antocijana je pod utjecajem mnogobrojnih čimbenika, može se i smanjiti neposredno pred berbu (Ryan i Revilla, 2003) i/ili uslijed prezrelosti grožđa (Fournand i sur., 2006). Ekstrakcija antocijana iz grožđa u vino ne ovisi samo o njihovoj koncentraciji nego i o sposobnosti kožice da ih oslobodi. Navedeno je posljedica degradacije stanične stijenke od strane pektolitičkih enzima (Ortega-Regules i sur., 2006). Poznato je da grožđe bogato antocijanima nužno ne daje i vino intenzivne boje. Uzimajući u obzir činjenicu da se antocijani ekstrahiraju u vino tijekom procesa maceracije/fermentacije, znanje o njihovoj ekstraktibilnosti može doprinijeti kvaliteti upravljanja u ovoj fazi vinifikacije i predviđanju boje vina.

Iskustvo pokazuje da se vina sa stabilnijom bojom i intenzivnijim ljubičastim tonovima dobivaju od zrelijeg grožđa. Ova činjenica bi morala biti u korelaciji s promjenama polifenolnog sastava u grožđu tijekom posljednje faze dozrijevanja (Esteban i sur., 2001; Jones i Davis, 2000). Cilj je ovog istraživanja bilo odrediti optimalni rok berbe, koji je u direktnoj korelaciji sa stupnjem zrelosti grožđa te polifenolnim sastavom i senzornim svojstvima vina, kao i utjecaj tipa maceracije na isto. Istraživanje je od praktične vrijednosti jer rezultati mogu pomoći u određivanju trenutka optimalne tehnološke zrelosti, što bi bio i najbolji termin za berbu crnog grožđa kao i primjenu određene tehnologije proizvodnje. Analize su provedene na grožđu i vinu kulture Frankovka, nakon dva roka berbe u jednoj proizvodnoj godini.

Materijali i metode

Pokus je postavljen u berbi 2011. godine na sorti Frankovka u vinogradima Iločkih podruma d.d. u podregiji Podunavlje, vinogorju Srijem (zona C1). Frankovka je jedna je od vodećih vinskih sorata crnog grožđa u nekim podregijama kontinentalne Hrvatske, poglavito u Slavoniji, na Plešivici i u Moslavini, dok je u ostalima (Prigorje-Bilogora, Podunavlje, Pokuplje i Zagorje-Međimurje) manje zastupljena, iako je na tom cijelom području zbog redovite i dobre rodnosti, a naročito zbog izvrsne kakvoće vina, svrstana među preporučene. Preporučena je sorta i u Istri (gdje je poznata kao Borgonja) te Hrvatskom primorju.

Kvantitativne promjene u sastavu ukupnih fenola i antocijana sorte Frankovka određene su pri dva stupnja zrelosti. Prvi je rok berbe obavljen 20.09., u trenutku tehnološke zrelosti, a određen je uobičajenim parametrima poput koncentracije šećera, ukupnih kiselina, vizualnog izgleda i okusa grožđa. Drugi je rok bio 15 dana kasnije, 05.10.

U svakom je roku berbe odvojen reprezentativni uzorak grožđa od 300 bobica. Bobice su sakupljene nasumično u pet repeticija s više različitih trsova – osunčanih, kao i onih u hladu, s vrha, sredine i dna zone grožđa na trsu te s različitih dijelova većeg broja nasumično odabranih

grozdova. U kožici, sjemenkama i soku bobice analizirana je koncentracija ukupnih polifenola, flavonoida, flavanola i antocijana spektrofotometrijski. Grožđe iz oba roka berbe zasebno je vinificirano po klasičnoj tehnologiji za proizvodnju crnih vina i uz primjenu hladne maceracije.

Vinifikacijski je dio pokusa postavljen u četiri varijante: varijanta A – prvi rok berbe + klasična fermentacija, varijanta B – prvi rok berbe + hladna maceracija, varijanta C – drugi rok berbe + klasična fermentacija, varijanta D – drugi rok berbe + hladna maceracija.

Klasična je fermentacija podrazumijevala pokretanje alkoholne fermentacije odmah na masulju u vinifikatorima od 7000 L i to dodavanjem selekcioniranog kvasca *S.cerevisiae* Lalvin 2056 na temperaturi 28 °C u trajanju od 6 dana te još 4 dana pri 26 °C. Po završetku fermentacije vino je sulfiritano i pretočeno. Kod hladne maceracije masulj je maceriran dva dana na 15 °C u vinifikatorima od 7000 litara, zatim je pokrenuta alkoholna fermentacija sa selekcioniranim kvascima *S.cerevisiae* Lalvin 2056 na temperaturi od 28 °C tijekom 6 dana. Po završetku fermentacije vino je sulfiritano i pretočeno, pri čemu su uzeti i uzorci za kemijsku analizu vina.

Osnovni je kemijski sastav vina određen prema metodama O.I.V.-a. Ukupni su antocijani i polifenoli određeni spektrofotometrijski, a pojedinačne organske kiseline primjenom tekućinske kromatografije. Dobiveni su rezultati srednje vrijednosti tri mjerenja.

Statistička je analiza podataka provedena analizom varijance (ANOVA) uz korištenje *The SAS System for Windows 9.0* (2002, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

Određivanje polifenolnih spojeva u grožđu i vinu Ekstrakcija polifenolnih spojeva iz kožice

Na uzorak mase 5 g dodaje se 20 mL ekstrakcijskog otapala (70% etanol, 1% mravlja kiselina, 29% voda). Ekstrakcijska se smjesa ostavlja na maceraciji 24 sata. Smjesa se centrifugira, dobiveni supernatant se odvaja, a na preostali se talog dodaje 10 mL ekstrakcijskog otapala. Dobivena se smjesa sonicira 30 min te se nakon toga ostavlja na magnetskoj mješalici 30 min. Smjesa se centrifugira, a dobiveni supernatant se odvaja. Supernatanti se zatim spajaju.

Ekstrakcija polifenolnih spojeva iz sjemenke

Prije početka same ekstrakcije potrebno je odvojiti kožicu od mesa, a sjemenku od pulpe. Kožice i sjemenke se moraju dobro osušiti, očistiti od ostatka mesa te samljeti, dok se pulpa homogenizira pomoću blendera. Usitnjene se sjemenke (1 g) prenose u tikvicu u koju se zatim dodaje 10 mL 80% (v/v) otopine acetona u vodi. Tikvica se zatvara, ostavlja preko noći. Sutradan se stavlja u ultrazvučnu kupelji na 15 min., nakon čega se miješa na magnetskoj mješalici 30 minuta. Uzorak se centrifugira 10 minuta.

Ukupni su polifenoli određeni Folin-Ciocalteu reagensom, službenom AOAC metodom (Ough i Amerine, 1988). Koncentracija je ukupnih polifenola određena pomoću kalibracijskog pravca s galnom kiselinom i izražena u mg/L ekvivalenta galne kiseline.

Ukupni su antocijani određivani metodom izbjeljivanja bisulfitom, prema Ribèreau-Gayon (1965) Korišten je spektrofotometar tvrtke Jana (Njemačka), model SPECORD 400.

Ukupni su flavanoli određivani metodom s vanilinom, pri čemu su dobivene vrijednosti izražene u ekvivalentima katehina mg/L (Ivanova i sur. 2010)

Ukupni su flavonoidi određeni metodom temeljenoj na reakciji natrijevog nitrita i aluminijevog klorida s flavonoidima u alkalnoj otopini prema metodi Ivanova i sur. 2010.

Pojedinačne se organske kiseline grožđa, mošta i vina određuju pomoću HPLC-a. Neposredno prije same analize uzorak je potrebno pročitati od alkohola (ako ih ima) te šećera i to pomoću anionskog izmjenjivača metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi (SPE – *solid phase extraction*). Pripremljeni uzorak se injektira u tekućinski kromatograf pri valnoj duljini $\lambda=210$ nm, a koristi se C-18 kolona (zorbax eclipse XDB-C18, 4,6×150mm, 5µm). Tada prema polarnosti na C-18 koloni izlaze te se detektiraju organske kiseline sljedećim redoslijedom: vinska, jabučna, mliječna, limunska, pri čemu se određuje i njihov kvantitativni sastav.

Rezultati i rasprava

Polifenolni spojevi u vinu potječu iz različitih dijelova grožđa, prvenstveno iz kože, sjemenke i peteljke (Soleas i sur., 1997), a njihove su koncentracije u pojedinim dijelovima bobice prikazane u tablici 1. Iz navedenih se rezultata može zaključiti da se sadržaj ukupnih fenola značajno povećao tijekom 15 dana nakon prvog roka berbe, što je u skladu s činjenicama da je njihova koncentracija, između ostalog, pod utjecajem okolinskih i klimatskih uvjeta te stupnja zrelosti (Ribéreau-Gayon i sur., 2000). Analiza je ukupnih fenola ukazala na njihovu podjednaku koncentraciju u kožici i soku bobice dok je značajno veća koncentracija zabilježena u sjemenkama.

Flavonoidi su najvažnija i najopsežnija grupa polifenola (Iland i sur., 2011) koja sudjeluje u formiranju strukture i boje vina, a jako su ovisni o izloženosti suncu i temperaturama (Caldwell, i sur., 2007). Dobiveni rezultati ukazuju na manju koncentraciju flavonoida u kožici u drugom roku berbe dok se koncentracija flavonoida u soku povećala u odnosu na prvi rok berbe. Koncentracija i sastav flavanola, kao najzastupljenijih flavonoida u grožđu, ovisi o mnogo čimbenika, kao što su kultivar, godina, ekološki uvjeti i rok berbe (Rodríguez Montealegre i sur., 2006; Moreno-Arribas i Polo, 2009). Unutar bobice najviše ih ima u sjemenkama – u vakuolama sjemenke opne, zatim kožici, dok su u mesu nađeni samo u tragovima (Adams, 2006; Downey i sur., 2006; Moreno-Arribas i Polo, 2009). Flavanoli se mogu naći u obliku slobodnih monomera (katehini), oligomera i polimera koje nazivamo proantocijanidini ili kondenzirani tanini. Tanini sjemenke se akumuliraju od oplodnje do šare ili nešto duže, nakon čega njihova koncentracija i ekstraktibilnost opadaju (Downey i sur., 2006), što nije potvrđeno i u ovom istraživanju s obzirom da je koncentracija bila veća u drugom roku berbe (tablica 1). Tijekom dozrijevanja grožđa i sušenja sjemenki oni su sve više polimerizirani, a time im se smanjuje i gorčina (Keller, 2010). Navedeno upućuje na bolja senzorna svojstva vina kasnije branog grožđa. Tanini u kožici nastaju većim dijelom tijekom razvoja cvijeta i bobice sve do šare ili neposredno prije nje (Adams, 2006; Downey i sur., 2003; Kennedy i sur., 2001). Kao rezultat toga, koncentracija, ali ne i apsolutna količina tanina, opada tijekom rasta bobice, odnosno dozrijevanja grožđa. Istaknuto je potvrđeno i ovim istraživanjem (tablica 1). Budući da se tijekom dozrijevanja bobice smanjuje koncentracija tanina s najmanjom molekulskom masom, moguće je objasniti zašto se s optimalnom dozrelošću grožđa povećava i kakvoća tanina za proizvodnju vina (Kennedy, 2008).

Tablica 1. Pojedine grupe polifenolnih spojeva u kožici, soku i sjemenkama bobica sorte Frankovka (mg/g ekstrakta), kod dva roka berbe (I, II)

	Kožica	Sok	Sjemenke
Ukupni fenoli *			
I. rok berbe	43,08 ^a	42,28 ^a	398,78 ^a
II. rok berbe	48,07 ^b	49,25 ^b	678,26 ^b
Flavonoidi **			
I. rok berbe	20,65 ^a	22,95 ^b	195,43 ^a
II. rok berbe	18,46 ^b	24,79 ^a	169,27 ^b
Flavanoli ***			
I. rok berbe	4,26 ^a	1,62 ^b	37,58 ^b
II. rok berbe	3,35 ^b	3,42 ^a	47,45 ^a
Ukupni antocijani ****			
I. rok berbe	16,32 ^b		
II. rok berbe	27,18 ^a		

Srednje vrijednosti označene različitim slovima su signifikantno različite prema LSD testu za $p = 0,05$; *kao ekvivalent galne kiseline; ** kao ekvivalent katehina; *** kao ekvivalent katehina; **** kao ekvivalent malvidin-3-glukozida.

Promjena koncentracije ukupnih antocijana u kožici bobica, s obzirom na rok berbe, prikazana je u tablici 1. Dobiveni rezultati pokazuju rast koncentracije antocijana do drugog roka berbe, što ga čini boljim izborom jer, osim što, formiraju boju u interakciji s nekim aromatskim spojevima koji mogu doprinijeti aromi grožđa i vina (Vidal i sur., 2004; He i sur., 2010). Osim kultivara i dozrelosti grožđa, na koncentraciju i sastav antocijana veliki utjecaj imaju i godina, ekološki uvjeti, agrotehnika i ampelotehnika (Downey i sur., 2006; Guidoni i sur., 2008; Revilla i sur., 2010), zbog čega se u literaturi navode vrlo različite vrijednosti njihovih koncentracija. Osim toga, slično kao i kod flavanola, postoje velike varijacije u analitičkim protokolima i načinu ekstrakcije te jedinicama u kojima se vrijednosti izražavaju (mg/kg svježeg ili sušenog grožđa, g/bobica, μ g malvidin-3-glukozida/cm² kožice). Istraživanja su ekstraktibilnosti antocijana tijekom dozrijevanja grožđa oprečna – dok se prema nekim autorima ona povećava (Ribereau-Gayon i sur., 2003), drugi nisu potvrdili isto tijekom akumulacije šećera od 163 do 275 g/L (Fournand i sur., 2006). Rio Segade i sur. (2008) navode najveće koncentracije ukupnih antocijana u kožici bobica kultivara Ferrol i Sousón (1446-2422 mg/kg), a najniže kod kultivara Merenzao i Brancellao (307-629 mg/kg).

Kemijski sastav vina Frankovka

Dobiveni rezultati osnovnog kemijskog sastava ukazuju na dobru kakvoću vina i male razlike između dva roka berbe. Manje se koncentracije alkohola, ekstrakta i pepela pri drugom roku berbe mogu objasniti lošijim vremenskim uvjetima u razdoblju koje joj je prethodilo. Provedeni tretmani hladne maceracije, također, nisu pridonijeli značajnijim razlikama između analiziranih vina.

Tablica 2. Osnovni kemijski sastav vina Frankovka berba 2011.

	A	B	C	D
Alkohol (vol%)	13,13 ^a	12,87 ^a	12,78 ^a	12,16 ^b
Šećer reducirajući (g/L)	4,8 ^a	4,2 ^a	4,7 ^a	4,7 ^a
Ekstrakt bez šećera (g/L)	22,6 ^a	21,3 ^a	20,8 ^b	20,1 ^b
Ukupna kiselost (kao vinska g/L)	5,10 ^a	5,17 ^a	4,87 ^a	4,95 ^a
Hlapiva kiselost (kao octena g/L)	0,28 ^a	0,38 ^a	0,28 ^a	0,30 ^a
pH	3,5 ^a	3,6 ^a	3,5 ^a	3,6 ^a
Pepeo (g/L)	2,75 ^a	2,70 ^a	2,38 ^a	2,53 ^a
FAN (mg/L)	63,77 ^a	61,26 ^a	44,36 ^b	42,19 ^b

A-prvi rok berbe + klasična fermentacija; B- prvi rok berbe + hladna maceracija; C- drugi rok berbe + klasična fermentacija; D- drugi rok berbe + hladna maceracija; Srednje vrijednosti označene različitim slovima su signifikantno različite prema LSD testu za $p = 0,05$;

Koncentracija se ukupnih organskih kiselina smanjuju tijekom dozrijevanja grožđa, a posebno jabučna kiselina (Mira de Orduña, 2010) koja je supstrat procesa disanja bobice i ovisna je o zrelosti i temperaturama, što potvrđuju i dobiveni rezultati prema kojima je njena koncentracija manja nakon drugog roka berbe (tablica 3).

Tablica 3: Koncentracija pojedinačnih organskih kiselina (g/L) u vinu Frankovka berba 2011.

	A	B	C	D
Vinska kiselina	4,89 ^a	3,90 ^b	4,91 ^b	4,24 ^b
Jabučna kiselina	0,55 ^b	0,2 ^b	0,2 ^b	0,17 ^b
Mliječna kiselina	1,36 ^a	1,17 ^b	0,76 ^a	1,17 ^b
Limunska kiselina	0,3 ^a	0,3 ^a	0,4 ^a	0,3 ^a
Jantarna kiselina	0,25 ^a	0,25 ^a	0,18 ^b	0,15 ^b

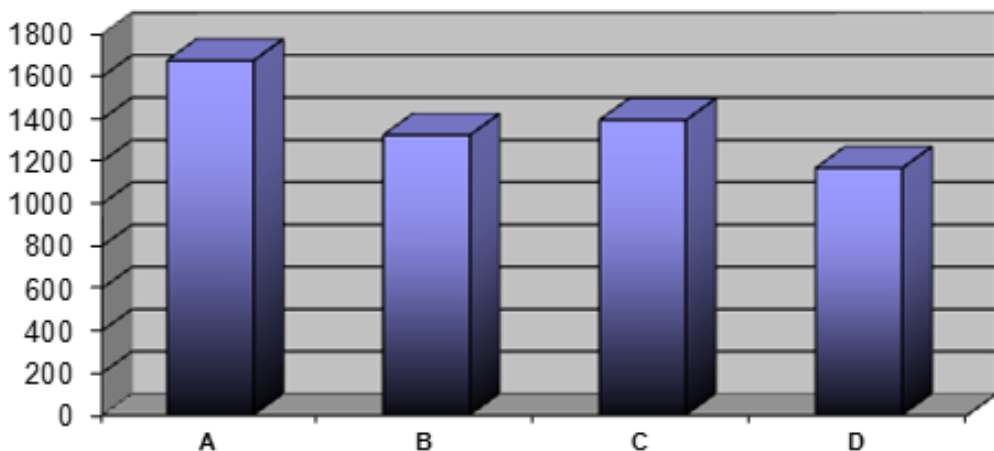
A-prvi rok berbe + klasična fermentacija; B- prvi rok berbe + hladna maceracija; C- drugi rok berbe + klasična fermentacija; D- drugi rok berbe + hladna maceracija; Srednje vrijednosti označene različitim slovima su signifikantno različite prema LSD testu za $p = 0,05$;

Temeljem dobivenih rezultata puno je veća razlika između provedenih tretmana maceracije utvrđena u prvom roku berbe, dok su kod drugog roka berbe dobivene razlike zanemarive.

Koncentracija je vinske kiseline relativno stabilna vezano za se temperaturu dozrijevanja, rezultati potvrđuju podjednaku koncentraciju nakon oba roka berbe. Prisutnost mliječne kiseline u vinu ukazuje na protjecanje spontane malolaktične fermentacije, pri čemu mliječno-kiselinske bakterije transformiraju oštru jabučnu u blažu mliječnu kiselinu, koja doprinosi boljem okusu crnih vina. Koncentracija je mliječne kiseline u zdravom vinu najčešće u rasponu od 0,5 do 2,5 g/L, unutar navedenog raspona se nalaze i dobiveni rezultati.

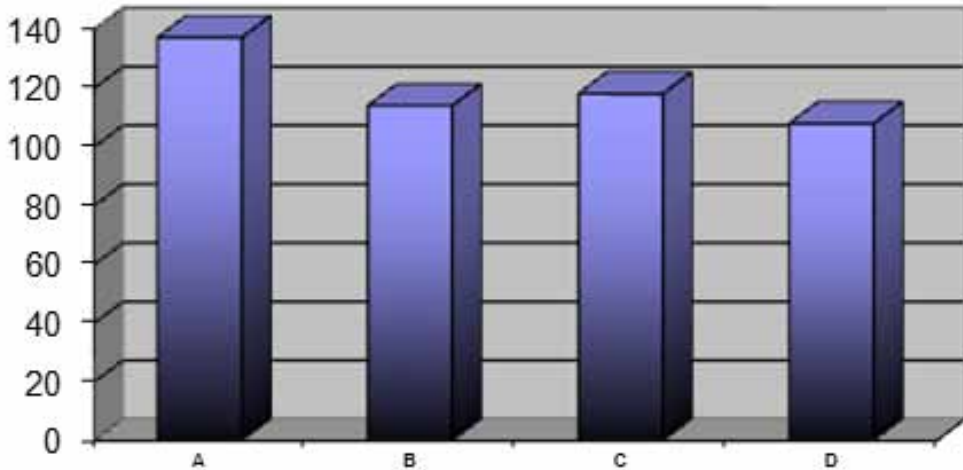
Limunska je kiselina prirodni sastojak grožđa i vina najčešće u koncentracijama do 0,7 g/L, koja se povećava uslijed infekcije *Botrytisom*. Njena ukupna koncentracija u vinu ne smije biti veća od 1 g/L i to zbog potencijalnog negativnog djelovanja bakterija. Rezultati su pokazali da je njena koncentracija podjednaka bez obzira na datum branja grožđa i tip maceracije.

Jantarna kiselina nastaje u biljnoj stanici nepotpunom oksidacijom glukoze te djelomično i kao nusprodukt alkoholne fermentacije. Stabilna je kiselina i ne mijenja se tijekom dozrijevanja vina. Koncentracije su u vinu prosječno 1 g/L (0,5-1,5 g/L), što je više od rezultata u vinu Frankovka, kod kojeg je koncentracija bila i manja nakon drugog roka berbe.

Graf 1: Koncentracija ukupnih polifenola (mg/L) u vinu Frankovka 2011.

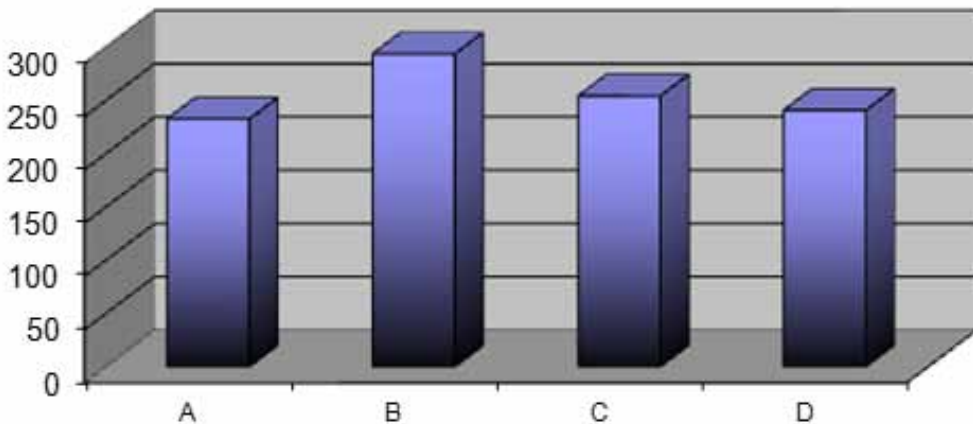
Iz grafa 1. je vidljivo da se količina ukupnih polifenola smanjila s kasnijim rokom berbe i uslijed hladne maceracije masulja. Dobiveni su rezultati manji od raspona vrijednosti (2402 - 3183 mg/L) pronađenim u hrvatskim crnim vinima (Katalinić i sur., 2004). Koncentracije su ukupnih fenola u vinima manje nakon primjene hladne maceracije u odnosu na klasičnu maceraciju, što je vezano uz slabiju ekstrakciju flavanola uslijed nižih temperatura. Istaknuto je prikazano u grafu 2. Navedeno potvrđuju i navodi drugih istraživača (Ramey i sur., 1986).

Graf 2: Koncentracija flavanola u vinu Frankovka berba 2011.



Koncentracije su se ukupnih antocijana u vinima Frankovke kretale u rasponu od 232,83 do 294,08 mg/L – što je unutar raspona od 69,7 – 398 mg/L dobivenog analizom nekih hrvatskih crnih vina (Katalinić i sur., 2004). Najveća je koncentracija zabilježena u vinu dobivenom od grožđa u tehnološkoj zrelosti uz primjenu hladne maceracije što potvrđuje navode o njihovoj većoj ekstrakciji pri nižim temperaturama maceracije (Jackson, 2008).

Graf 3: Koncentracije ukupnih antocijana (mg/L) vina Frankovka berba 2011.



Iz svih se dobivenih rezultata može zaključiti da su bez obzira na veće koncentracije polifenola, konkretno i ukupnih antocijana, kod drugog roka berbe u grožđu sorte Frankovka, svi ostali parametri poput osnovnog kemijskog sastava i odnosa grupa polifenolnih spojeva u vinu optimalni u vinima dobivenim od grožđa iz prvog roka berbe, iz faze tehnološke zrelosti. Pri tome je varijanta hladne maceracije pokazala bolji polifenolni sastav vina u odnosu na vino dobiveno klasičnom preradom. S obzirom na nepovoljne ekološke uvjete u periodu prije drugog roka berbe istraživanje bi se svakako trebalo nastaviti i na taj način potvrditi rok berbe i tehnologiju proizvodnje vina Frankovka.

Literatura

- Adams D. O. (2006). Phenolics and Ripening in Grape Berries. *Am. J. Enol. Vitic.* 57: 249-256.
- Baderschneider, B., i Winterhalter, P. (2001): Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from Riesling wine and screening for antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(6), 2788–2798.
- Bautista-Ortín, A.B., Fernández-Fernández, J.L., López Roca, J.M., Gómez Plaza, E., (2006). The effect of grape ripening stage on red wine color. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 40, 15–24.
- Caldwell, M. M., Bornman, J. F., Ballare, C. L., Flint, S. D., & Kulandaivelu, G. (2007). Terrestrial ecosystems, increased solar ultraviolet radiation, and interactions with other climate change factors. *Photochemical and Photobiological Science*, 6, 252–266.
- Cholet, C., Darne, G., (2004). Evolution of the contents in soluble phenolic compounds, in: proanthocyanin tannins and in anthocyanins of shot grape berries of *Vitis vinifera* L. during their development. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 38, 171–180.
- Downey, M. O., Dokoozlian, N. K., Krstic, M. P. (2006). Cultural Practice and Environmental Impacts on the Flavonoid Composition of Grapes and Wine: A Review of Recent Research. *Am. J. Enol. Vitic.* 57: 257-268.
- Escribano-Bailón, T., Álvarez-García, M., Rivas-Gonzalo, J.C., Heredia, F.J., Santos-Buelga, C., (2001). Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-O-glucoside and (+)-catechin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 49, 1213–1217.
- Esteban, M. A., Villanueva, M. J., & Lissarrague, J. R. (2001). Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv. Tempranillo (*Vitis vinifera* L) grape berries during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 409–420
- Fournand, D., Vicens, A., Sidhoum, L., Souquet, J.-M., Moutounet, M., Cheynier, V., (2006). Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 54, 7331–7338.
- Guidoni, S., Ferrandino, A., Novello, V. (2008). Effects of seasonal and agronomical practices on skin anthocyanin profile of Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* 59: 22-29.
- He, F., Mu, L., Yan, G.L., Liang, N.N., Pan, Q.H., Wang, Y., Reeves, M.J., Duan, C.Q. (2010). Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. *Molecules* 15: 9057-9091.
- Hertog, M.G., Sweetnam, P.M., Fehily, A.M., Elmwood, P.C., Kromhout, D., (1997). Antioxidant flavonols and ischemic heart disease in a Welsh population of men: caerphilly study. *American Journal of Clinical Nutrition* 65, 1489–1494.
- Iland P., Dry, P., Proffitt T., Tyerman S., (2011): The Grapevine: from the science to the practice of growing vines for wine, Patrick Iland Wine Promotions, Adelaide, Australia
- Ivanova, Violeta, Stefova, Marina i Chinnici, F. (2010). Determination of polyphenol contents in Macedonian grapes and wines by standardized spectrophotometric methods. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (1),45-59.
- Jackson R.S. (2008.) *Wine science – Principles and applications.* Elsevier Inc., London
- Jackson, D.I. & Lombard, P.B. (1992). Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality – A review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44, 409–430.
- Jones, G.V., & Davis, R.E. (2000). Climatic influences on grapevine phenology, grape composition, and wine production and quality for Bordeaux, France. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51, 249–261.
- Katalinić, V., Miloš, M., Modun, D., Musić, I., Boban, M. (2004). Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin. *Food Chemistry* 86, 593–600.
- Kennedy, J. A., Hayasaka, Y., Vidal, S., Waters, E. J., Jones G. P. (2001). Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J. Agric. Food Chem.* 49: 5348-5355.
- Kennedy, J. A. (2008). Grape and wine phenolics: Observations and recent findings. *Cien. Inv. Agr.* 35: 107-120.
- Keller, M. (2010). The science of grapevines: Anatomy and physiology. Academic Press: San Diego, Kalifornija, SAD
- Mira de Orduña, R. (2010). Climate change associated effects on grape and wine quality and production, *Food Research International*, 43(7-43):1844-1855.
- Moreno-Arribas, M. V. i Polo, M. C. (2009). *Wine chemistry and biochemistry.* Springer science+Business media, LLC, New York, USA.
- Ough, C.S. i Amerine, M.A. (1980): *Methods for analysis of must and wines.* 2nd ed. New York, John Wiley & Sons: 377. str.
- Revilla, E., Carrasco, D., Benito, A., Arroyo-García, R. (2010). Anthocyanin composition of several wild grape accessions. *Am. J. Enol. Vitic.* 61: 536-543.
- Ribèreau-Gayon (1965), Stonestreet, *Bull. Soc. Chim.* 9, 188.

- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2000): Handbook of enology - Volume 2: The chemistry of wine stabilization and treatments. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, Engleska.
- Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D., (2003). Quimica del vino. Estabilizacion y tratamientos. In: Compuestos fenolicos en Tratado de Enologia, vol. 2. Hemisferio Sur, Buenos Aires.
- Rio Segade, Susana; Soto Vazquez, Elvira; Diaz Losada, Emilia (2008). Influence of ripeness grade on accumulation and extractability of grape skin anthocyanins in different cultivars. Journal of Food Composition and Analysis 21, 599– 607.
- Robredo, L.M., Junquera, B., Gonzalez-SanJose, M.L., & Barron, L.J. (1991). Biochemical events during ripening of grape berries. Italian Journal of Food Science, 3, 173–180.
- Rodriguez Montealegre R., Romero Peces R., Chacón Vozmediano J.L., Martínez Gascueña J., García Romero E. (2006): Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate, Journal of Food Composition and Analysis, 19, 6–7, 687-693.
- Ryan, J.M., Revilla, E., (2003). Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening. Journal of Agriculture and Food Chemistry 51, 3372–3378.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965): Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. Am. J. Enol. Vitic. 16: 144-158.
- Soleas J.G., Diamandis E.P., Goldberg D.M. (1997): Wine as a Biological Fluid: History, Production and Role in Disease Prevention. Journal of Clinical Laboratory Analysis 11:287-313.
- Vidal, S., Francis, L., Williams, P., Kwiatkowski, M., Gawel, R., Cheynier, V., Waters, E. (2004). The mouth-feel properties of polysaccharides and anthocyanins in a wine like medium. Food Chem. 85: 519-525.

Scientific study

Effects of harvest time and maceration temperature on polyphenolic content of Frankovka (*Vitis vinifera* L.) grapes and wines

Summary

The phenolic maturity of grapes is greatly affected by the harvest time which is, along with wine technology, one of the most important factors in the production of high quality red wine. The traditional production of red wine that combines simultaneous fermentation with maceration process results in wine enriched with polyphenolic compounds, especially flavanols that can contribute to greater bitterness and astringency. Applying cold maceration before fermentation can result in wine with more anthocyanins that influence the colour intensity and result in more intensive aroma due to more sufficient extraction of primary aromas and aroma precursors. At the same time, lower temperatures reduce the extraction of harsh flavanols. The objective of this research was to determine the influence of harvesting date and maceration temperature on polyphenolic maturity and the quality of Frankovka grapes and wines in the winegrowing area of Srijem, the sub region of Podunavlje. The study was carried out on the 2011 vintage. Total phenols, flavonoids, flavanols, anthocyanins, individual organic acids and general wine composition were analyzed. Different harvesting dates affected both polyphenolic composition and concentration. Based on the results, we have determined that the highest concentration of total phenols and anthocyanins was on the second harvesting date (5 October). Harvest date and different maceration type affected the general and polyphenol composition of wine. Wines produced from grapes picked on the first harvesting date (20 September) had higher levels of extract without sugar, ash, FAN and total acidity, as well as total phenols, flavanols and anthocyanins concentrations, regardless of the type of maceration. Wine produced using the traditional method had higher concentration of tartaric acid. The wine produced from grapes picked on the first harvesting date on which cold maceration was applied had higher levels of total anthocyanins.

Key words: harvesting date, phenolic maturity, cold maceration, anthocyanins, Frankovka