

Drying grapes under controlled conditions with the aim of producing prošek, traditional Dalmatian sweet wine

Prosušivanje grožđa u kontroliranim uvjetima s ciljem dobivanja prošeka, tradicionalnog dalmatinskog desertnog vina

Ivana TOMAZ^{1,2}, Nina BULJEVIĆ¹, Karla GULAN¹, Iva ŠIKUTEN^{1,2}, Darko PREINER^{1,2} (✉), Jelena GULAN³, Ante GOSPIĆ³, Edi MALETIĆ^{1,2}

¹ University of Zagreb Faculty of Agriculture, Department of viticulture and enology, Svetošimunska 25, 10 000 Zagreb

² University of Zagreb Faculty of Agriculture, Centre of Excellence for Biodiversity and Molecular Plant Breeding, Svetošimunska 25, 10 000 Zadar

³ Agricultural, food and veterinary high school Stanko Ožanić, Ul. Dr. Franjo Tuđman 24/h, 23 000 Zadar

✉ Corresponding author: dpreiner@agr.hr

Received: May 23, 2024; accepted: March 23, 2025

ABSTRACT

Prošek, a traditional dessert wine, is made from overripe, dried grapes grown in Coastal Croatia. The characteristic of prošek is the production from grapes that are partially dried on the vine or after harvest, which allows for an increase in the concentration of total soluble solids and other compounds found in the must. This research aimed to determine the phenolic composition of grapes from grapevine varieties Plavac mali and Plavina, which were dried in two ways, under conventional conditions in a greenhouse and under controlled conditions in a drying room. The analysis of polyphenolic compounds was performed using high-performance liquid chromatography. The results showed that the levels of total flavonol glycosides, phenolic acids, stilbenes, and flavonols increased in both treatments, and in the case of total anthocyanins, the concentration increased in the greenhouse, while it decreased in the drying room.

Keywords: dessert wines, Prošek, grape drying methods, phenolic compounds

SAŽETAK

Prošek, tradicionalno desertno vino, se proizvodi od tehnološki prezrelog, prosušenog grožđa uzgojenog u primorskoj Hrvatskoj. Specifičnost prošeka je proizvodnja od grožđa koje je djelomično prosušeno na trsu ili nakon berbe što omogućava povećanje koncentracije šećera i ostalih spojeva koji se nalaze u soku bobica. Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi sadržaj fenolnog sastava grožđa sorata 'Plavac mali' i 'Plavina' koje je prosušeno na dva načina, u konvencionalnim uvjetima u plasteniku i u kontroliranim uvjetima u sušari. Analiza sadržaja fenolnih spojeva je obavljena metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. Rezultati su pokazali da se prosušivanjem u obje varijante razina ukupnih flavanol glikozida, fenolnih kiselina, stilbena i flavanola povećavala, a u slučaju ukupnih antocijana u plasteniku se koncentracija povećala, dok se u sušari smanjila.

Ključne riječi: desertna vina, prošek, metode prosušivanja grožđa, fenolni spojevi

DETAILED ABSTRACT

Prošek is a traditional Croatian dessert wine, historically produced from overripe and dehydrated grapes cultivated along the Dalmatian coast. The process of grape drying, whether conducted under natural or controlled environmental conditions, is a critical enological intervention that influences the concentration of sugars, organic acids, and phenolic compounds, all of which are essential determinants of wine quality and typicity. This study aimed to evaluate the impact of two distinct drying methodologies on the phenolic profile of two native Croatian grape cultivars, Plavac mali and Plavina.

Grapes were harvested at full technological maturity from an experimental vineyard near Zadar, Croatia. At the time of harvest, the total soluble solids (TSS) for Plavac mali and Plavina were 91 °Oe and 87 °Oe, respectively. Post-harvest, two drying regimes were applied: (i) traditional drying under greenhouse conditions and (ii) accelerated dehydration in a drying room maintained at 40 °C. The duration of the drying process varied substantially, with greenhouse drying spanning 32 days, and chamber drying achieving comparable desiccation in only 6 days.

Both treatments led to a pronounced concentration of TSS due to water loss. In Plavac mali, TSS levels reached 609 g/L following greenhouse drying and 539 g/L via chamber drying. Corresponding concentrations in Plavina were 474 g/L and 442 g/L, respectively. These findings confirm the effectiveness of both drying modalities in achieving the desired must concentration, with greenhouse drying providing a slight advantage in sugar accumulation.

Phenolic composition was assessed using high-performance liquid chromatography (HPLC), identifying a total of 40 compounds categorized into five phenolic subclasses: anthocyanins, flavonol glycosides, phenolic acids, stilbenes, and flavan-3-ols. Overall, the drying process enhanced the concentration of these compounds. However, the final concentrations of individual classes are dependent on both varietal characteristics and drying methods.

Anthocyanin content was particularly sensitive to the drying technique. In both cultivars, higher anthocyanin concentrations, especially of malvidin-3-O-glucoside, were observed under greenhouse conditions, while drying room drying led to reduced levels, presumably due to thermal degradation and polymerization. Other anthocyanins, such as delphinidin-3-O-glucoside and peonidin-3-O-glucoside, exhibited analogous trends.

Flavonol glycosides, notably quercetin-3-O-glucoside, increased under both drying regimens, although a subsequent decline was noted in chamber-dried samples, suggesting possible heat-induced breakdown during prolonged exposure. Among phenolic acids, caftaric acid predominated.

Stilbenes, including resveratrol-3-O-glucoside and viniferin, exhibited variable responses. In Plavina, concentrations increased regardless of drying method, whereas in Plavac mali, a notable decrease under drying room conditions indicated higher thermal sensitivity. Flavan-3-ols, including catechin, generally accumulated during dehydration. However, a decline in catechin was observed in Plavac mali under high-temperature conditions, which may be attributed to oxidative polymerization. Gallocatechin and epicatechin levels rose consistently in both cultivars.

Principal component analysis (PCA) revealed distinct groupings based on cultivar and drying modality, underscoring the influence of both factors on the evolution of phenolic composition. While drying room conditions offer logistical advantages in terms of time and regulated conditions, they may compromise the retention of thermolabile phenolics. Conversely, greenhouse drying, despite its longer duration and vulnerability to external conditions, better preserves key quality-related compounds.

These results contribute to a deeper understanding of pre-fermentation grape processing for Prošek production. Nevertheless, further vinification trials are required to elucidate how these phenolic modifications influence the sensory and chemical characteristics of the final wine.

UVOD

Prema Izmjeni Liste tradicionalnih izraza za vino („Narodne Novine“, br. 75/13.), prošek je desertno vino Dalmacije koje se proizvodi od tehnološki prezrelog, prosušenog grožđa čiji mošt sadrži minimalno 150 °Oe šećera. Proizvodi se od grožđa autohtonih sorata vinove loze koje karakterizira visoka kvaliteta. Također, poželjno je da korištene sorte nisu podložne truljenju te da imaju čvrstu kožicu bobice (Preiner i sur., 2014.). Važan korak u proizvodnji prošeka je dehidracija grožđa prije vinifikacije, sušenjem na suncu ili u kontroliranim uvjetima na temperaturi ne većoj od 40 °C (Budić-Leto i sur., 2017.). Različiti su načini i uvjeti u kojima se grožđe prosušuje, što za cilj ima povisiti koncentraciju šećera kako bi se omogućilo postizanje željene koncentracije alkohola i ostatka šećera u budućem prošek (Andabaka i sur., 2023.).

S obzirom na to da dehidracija koja se provodi u prirodnim uvjetima ovisi o klimatskim faktorima te o mogućem utjecaju mikroorganizama na grožđe (Serratosa i sur., 2008.), tradicionalne tehnike sušenja se zamjenjuju kontroliranim uvjetima koji osiguravaju brže, ujednačenije i higijenski uvjete procesa sušenja (Doymaz, 2006.). U različitim vinogradarskim regijama se provodi dehidracija grožđa za proizvodnju vina, kako bi se koncentrirale topljive krute tvari i proizvela vina bogata šećerima, fenolnim spojevima kao i okusom (Moreno i sur., 2008.).

U grožđu, polifenoli predstavljaju skupinu spojeva s velikom raznolikošću kemijskih struktura i stupnjeva složenosti. Mogu se podijeliti na flavonoide (antocijanine, flavanole (flavan-3-ole), flavonole, flavanone, flavanonole, flavone) i ostale skupine u koje se ubrajaju hidroksibenzojeve i hidroksicimetne kiseline, te stilbene. Sadržaj polifenola utječe na organoleptička svojstva vina (boju i okus), a time i na kvalitetu vina te pozitivno djeluje na ljudsko zdravlje (Gutiérrez-Escobar i sur., 2021.). Budući da tijekom procesa sušenja grožđe gubi značajan sadržaj vode, pa bi stoga trebalo doći do postepenog porasta sadržaja svih komponenti grožđa. Međutim, dehidracijom se povećava sadržaj šećera te se mijenja kemijski sastav polifenola (De Torres i sur.,

2010.), pa je konačni rezultat određenih polifenolnih spojeva ravnoteža između povećanja i smanjenja njihovih sadržaja. Neki polifenoli mogu sudjelovati u različitim vrstama reakcija uključujući neenzimsko posmeđivanje i enzimске oksidacijske reakcije koje uključuju polifenol oksidaze ili peroksidaze, čime se smanjuje njihov sadržaj. Dok drugi mogu povećati svoj sadržaj hidrolizom viših oligomera kao što su procijanidini (Serratosa i sur., 2008.).

Cilj ovog rada bio je analizirati polifenolni sastav grožđa sorata 'Plavac mali' i 'Plavina' neposredno nakon berbe, u sredini sušenja i na kraju sušenja kao i utvrditi moguće razlike sastava i sadržaja pojedinačnih polifenola tijekom prosušivanja u konvencionalnim uvjetima (plastenik) i kontroliranim uvjetima (sušara) u svrhu proizvodnje prošeka.

MATERIJALI I METODE

Uzorkovanje i prosušivanje grožđa

U provedenom istraživanju korišteno je grožđe sorata 'Plavina' i 'Plavac mali' iz pokusnog nasada Baštica kraj Zadra. Pokusni nasad Baštica pripada vinogradarskoj podregiji Sjeverna Dalmacija, a nalazi se unutar vinogorja Benkovac – Stankovci. Vinograd je podignut 2008. godine na podlozi Kober 5BB, površina nasada iznosi 0,75 ha, razmak sadnje između redova iznosi 2,20 m, a razmak unutar reda je 1,10 m.

Grožđe je ručno pobrano 21. rujna 2022. godine, u fazi pune zrelosti. Sadržaj šećera u grožđu prilikom berbe iznosio je 87 °Oe kod 'Plavine', a kod 'Plavca malog' 91 °Oe. Grožđe je prosušivano na dva načina, u konvencionalnim uvjetima u plasteniku te u kontroliranim uvjetima u sušari. Sušenje grožđa provedeno u ventiliranom plasteniku sa zasjenjenim krovom se odvijalo bez kontrole temperature i vlage zraka tijekom 32 dana. Grozdovi su bili položeni na lijesu u jednom sloju s međusobnim razmakom. Drugi dio grožđa se prosušivao u kontroliranim uvjetima, u sušari, u trajanju od šest dana. Grožđe je bilo posloženo na rešetke s odgovarajućim razmakom, u komori EUCLID, tip TS 250 (proizvođač Euclid Vinkovci, Hrvatska) pri 40 °C.

Određivanje sadržaja šećera

Tijekom prosušivanja, analiziran je sadržaj šećera u grožđu uzimanjem 100 bobica s nasumičnih grozdova pomoću ručnog refraktometra. Sadržaj šećera analiziran je u tri termina: prije sušenja, u srednjoj fazi sušenja te na kraju postupka prosušivanja.

Određivanje sadržaja polifenolnih spojeva

Analiza polifenolnih spojeva provela se prema metodi Tomaz i sur. (2016.). Odvagano je 150 g zamrznutih bobica na koje je dodano 5 mL vodene otopine askorbinske kiseline koncentracije 200 g/L. Homogenizacija bobica provedena je u prisutnosti suhog leda te je iz dobivenog homogenata uzeto 5 g uzorka. Sadržaj pojedinačnih polifenola u dobivenim ekstraktima određen je primjenom kromatografije visoke djelotvornosti u sustavu obrnutih faza pomoću tekućinskog kromatografa.

REZULTATI I RASPRAVA

Prosušivanjem dolazi do povećanja sadržaja šećera zbog ukoncentriravanja sadržaja bobica tijekom gubitka vode. U plasteniku je sušenje trajalo 32 dana, dok je u sušari trajalo 6 dana. Razlog sporijeg rasta sadržaja šećera u grožđu koje se sušilo u plasteniku je povećana vlažnost zraka (kiša i jutarnja magla). Prosušivanjem i koncentriranjem sadržaja bobice, sadržaj šećera 'Plavca malog' je s početnih 200 g/L porastao na 609 g/L u plasteniku, a u sušari na 539 g/L. Kod 'Plavine' sadržaj šećera s početnih 190 g/L je u plasteniku porastao na 474 g/L, dok je u sušari porastao na 442 g/L.

Metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti analizirani su pojedinačni polifenolni spojevi u grožđu, a najzastupljeniji su prikazani u Tablici 1. Ukupno je identificirano 40 fenolnih spojeva koji pripadaju sljedećim skupinama: antocijani (12 spojeva), flavanol glikozidi (8 spojeva), fenolne kiseline (9 spojeva), stilbeni (2 spoja) i flavan-3-oli (9 spojeva). Kod skupine antocijana najzastupljeniji spoj kod obje sorte bio je malvidin-3-O-glukozid. Kod 'Plavca malog' i 'Plavine' opaženo je postupno povećavanje sadržaja malvidin-3-O-glukozida u plasteniku, dok se prosušivanjem u sušari

isti smanjuje. Ostali zastupljeniji spojevi iz ove skupine, delfidin-3-O-glukozid, petunidin-3-O-glukozid, peonidin-3-O-glukozid, također su pokazali isti trend povećanja sadržaja u plasteniku, a u sušari smanjenje. U istraživanju Marquez i sur. (2012.) sušenjem grožđa u sušari pri 40 °C, također je zabilježeno smanjenje sadržaja ukupnih antocijana. Razlog smanjenja je vjerojatno termička razgradnja antocijana i/ili reakcija polimerizacije s drugim antocijaninima, taninima ili flavanolima. U slučaju flavanol glikozida najzastupljeniji spoj kod obje analizirane sorte bio je kvercetin-3-O-glukozid. Uzimajući u obzir ukupni sadržaj flavanol glikozida kod obje sorte dolazi do povećanja sadržaja u plasticima, dok u sušari dolazi do početnog povećanje nakon čega slijedi smanjenje sadržaja. Iz skupine fenolnih kiselina, kod obje sorte je najzastupljenija kaftarinska kiselina. Naspram tome, prosušivanjem u oba uvjeta sadržaj prokatehinske i vanilijske kiseline je značajno porastao. Razlog porasta sadržaja navedenih fenolnih kiselina može biti posljedica termičke razgradnje pojedinih antocijana. Razgradnjom peonidin-3-O-glukozida i malvidin-3-O-glukozida kao produkt nastaje vanilijska kiselina, dok prokatehinska kiselina nastaje razgradnjom cijanidin-3-O-glukozida (Tomaz i sur., 2019.). Također, Carmona-Jiménez i sur. (2018.) su dobili slične rezultate, gdje su prosušivanjem grožđa sadržaji pojedinih fenolnih kiselina porasli između dva do pet puta. Iz skupine stilbena detektirani su resveratrol-3-O-glukozid i viniferin. Kod 'Plavca malog' na kraju sušenja u plasteniku došlo je do porasta sadržaja stilbena, dok je u sušari došlo do njegovog smanjenja, a u plasteniku se on smanjio. Kod 'Plavine' na kraju sušenja je vidljivo povećanje sadržaja u oba načina sušenja. Do razgradnje stilbena može doći zbog dugog izlaganja višim temperaturama tijekom procesa sušenja (Olivati i sur., 2019.), što je razlog manjim krajnjim sadržajima stilbena u sušari kod 'Plavca malog'. Najzastupljeniji spoj iz skupine flavan-3-ola je katehin do čijeg povećanja sadržaja dolazi u svim slučajevima uz izuzetak 'Plavca malog' prosušenog u sušari. Kod drugih spojeva iz ove skupine, kao što su galokatehin, epikatehin, procijanidin B1 i procijanidin B2, također dolazi do povećanja sadržaja na kraju sušenja.

Tablica 1. Sadržaj fenolnih spojeva (rezultati su izraženi u mg/kg bobica grožđa)

	Harvest Berba		Middle of drying process/Sredina sušenja				End of drying process/Kraj sušenja			
	Plavac mali	Plavina	Plavac mali		Plavina		Plavac mali		Plavina	
			Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara
Delphinidin-3-O-glucoside Delfinidin-3-O-glukozid	21,6 ^a	3,4 ^b	20,01 ^a	14,2 ^b	4,2 ^c	2,8 ^d	21,6 ^a	6,3 ^c	7,2 ^b	0,2 ^d
Cyanidin-3-O-glucoside Cijanidin-3-O-glukozid	3,7 ^a	0,0 ^b	3,6 ^a	1,8 ^b	0,4 ^c	0,2 ^d	4,5 ^a	0,0 ^c	1,5 ^b	0,0 ^c
Petunidin-3-O-glucoside Petunidin-3-O-glukozid	38 ^a	9,2 ^b	37,3 ^a	26,2 ^b	12,8 ^c	8,5 ^d	42,7 ^a	14,2 ^c	19,1 ^b	0,9 ^d
Peonidin-3-O-glucoside Peonidin-3-O-glukozid	23,4 ^a	8,8 ^b	27,5 ^a	17,0 ^b	10,9 ^c	9,0 ^d	40,4 ^a	6,1 ^c	17,1 ^b	1,2 ^d
Malvidin-3-O-glucoside Malvidin-3-O-glukozid	231,3 ^a	142,3 ^b	217,9 ^a	195,2 ^b	171,2 ^c	124,6 ^d	288,1 ^a	152,5 ^c	217,7 ^b	48,1 ^d
Delphinidin-3-O-acetylglucoside Delfinidin-3-O-acetilglukozid	0,0 ^a	0,0 ^b	0,7 ^b	0,8 ^a	0,0 ^c	0,0 ^c	1,2 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
Peonidin-3-O-acetylglucoside Peonidin-3-O-acetilglukozid	5,1 ^a	0,2 ^b	5,6 ^a	5,7 ^a	0,4 ^b	0,0 ^c	5,7 ^a	2,6 ^b	1,2 ^c	0,0 ^d
Malvidin-3-O-acetylglucoside Malvidin-3-O-acetilglukozid	10,0 ^b	11,7 ^a	9,7 ^c	12,7 ^b	13,2 ^a	8,0 ^d	12,1 ^b	11,9 ^b	13,1 ^a	3,2 ^c
Malvidin-3-O-cafeoylglucoside Malvidin-3-O-kafeoilglukozid	3,2 ^a	1,0 ^b	4,5 ^a	3,1 ^b	2,3 ^c	0,4 ^d	5,1 ^a	2,9 ^b	1,2 ^c	0,0 ^d
Cyanidin-3-O-coumarylglucoside Cijanidin-3-O-kumarilglukozid	0,9 ^a	0,9 ^a	1,3 ^b	0,8 ^c	1,9 ^a	0,0 ^d	1,6 ^b	0,0 ^c	1,9 ^a	0,0 ^c
Peonidin-3-O-coumarylglucoside Peonidin-3-O-kumarilglukozid	69,7 ^a	72,6 ^a	73,3 ^c	89,9 ^a	82,4 ^b	50,6 ^d	89,4 ^a	85,2 ^b	83,8 ^b	32,6 ^c
Malvidin-3-O-coumarylglucoside Malvidin-3-O-kumarilglukozid	8,5 ^a	3,7 ^b	8,3 ^b	8,8 ^a	5,7 ^c	2,4 ^d	12,4 ^a	4,7 ^c	6,7 ^b	1,3 ^d
Total anthocyanins Ukupni antocijani	416,3 ^a	253,9 ^b	409,9 ^a	376,0 ^b	305,5 ^c	206,4 ^d	524,9 ^a	286,4 ^c	372,5 ^b	87,7 ^d

Tablica 1. Nastavak

	Harvest Berba		Middle of drying process/Sredina sušenja				End of drying process/Kraj sušenja			
			Plavac mali		Plavina		Plavac mali		Plavina	
	Plavac mali	Plavina	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara
Myricetin-3-O-glucoside Miricetin-3-O-glukozid	0,0 ^a	0,0 ^b	0,4 ^a	0,2 ^b	0,0 ^c	0,0 ^c	0,6 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
Myricetin-3-O-glucuronide Miricetin-3-O-glukuronid	3,2 ^a	1,6 ^b	8,0 ^a	7,4 ^b	3,8 ^c	1,8 ^d	8,5 ^b	8,5 ^b	10,1 ^a	0,3 ^c
Quercetin-3-O-galactoside Kvercetin-3-O-galaktozid	0,0 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,2 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,2 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
Quercetin-3-O-glucoside Kvercetin-3-O-glukozid	57,2 ^a	6,9 ^b	39,1 ^b	76,2 ^a	17,0 ^c	16,7 ^c	74,0 ^a	54,2 ^b	23,8 ^c	12,7 ^d
Quercetin-3-O-glucuronide Kvercetin-3-O-glukuronid	0,0 ^b	1,3 ^a	0,0 ^c	0,0 ^c	0,9 ^a	0,5 ^b	0,0 ^c	0,0 ^c	1,8 ^a	0,3 ^b
Kaempferol-3-O-glucoside Kemferol-3-O-glukozid	3,7 ^a	3,8 ^a	4,0 ^a	4,0 ^a	3,8 ^b	3,8 ^b	4,2 ^a	4,0 ^b	3,8 ^{bc}	3,8 ^c
Kaempferol-3-O-glucuronide Kemferol-3-O-glukuronid	6,5 ^a	1,8 ^b	9,3 ^b	9,7 ^a	2,0 ^c	2,0 ^c	10,8 ^a	5,0 ^b	2,7 ^d	3,4 ^c
Isorhamnetin-3-O-glucoside Izoramnetin-3-O-glukozid	1,0 ^b	1,4 ^a	0,3 ^d	1,3 ^b	1,5 ^c	1,3 ^c	0,3 ^d	1,2 ^a	0,8 ^b	0,4 ^c
Total flavanol glycoside Ukupni flavanol glikozidi	71,7 ^a	16,7 ^b	61,1 ^b	99,0 ^a	29,1 ^c	26,0 ^d	98,7 ^a	72,8 ^b	43,0 ^c	20,9 ^d
Caftaric acid Kaftarinska kiselina	36,5 ^b	52,8 ^a	11,3 ^c	36,3 ^b	9,6 ^d	53,1 ^a	15,4 ^d	63,1 ^a	38,3 ^c	49,8 ^b
Cutaric acid Kutarinska kiselina	3,0 ^a	3,0 ^a	1,2 ^c	2,6 ^a	1,0 ^d	2,2 ^b	1,0 ^d	3,0 ^a	2,7 ^b	1,9 ^c
Caffeic acid Kafeinska kiselina	0,4 ^a	0,3 ^b	0,1 ^d	0,3 ^c	0,6 ^a	0,4 ^b	0,1 ^d	0,3 ^c	0,8 ^b	0,9 ^a
Fertaric acid Fertarinska kiselina	2,6 ^b	3,4 ^a	4,1 ^a	3,7 ^b	1,5 ^c	1,5 ^c	3,3 ^c	3,5 ^a	3,3 ^b	0,7 ^c

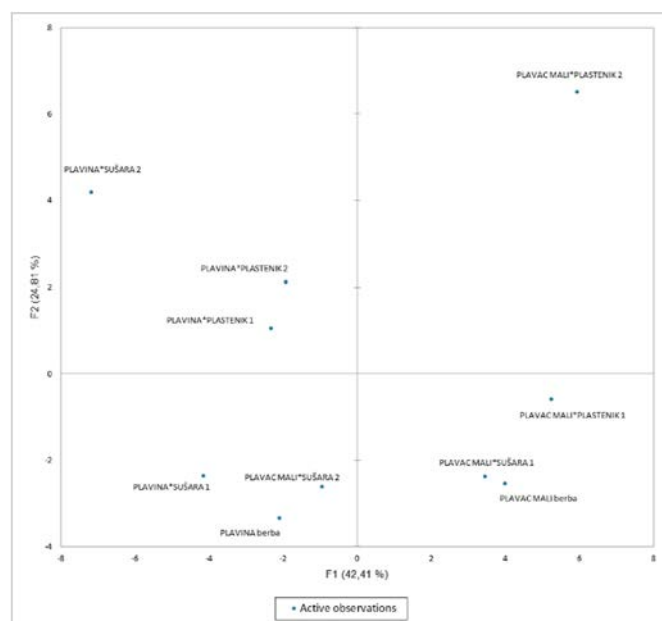
Tablica 1. Nastavak

	Harvest Berba		Middle of drying process/Sredina sušenja				End of drying process/Kraj sušenja			
			Plavac mali		Plavina		Plavac mali		Plavina	
	Plavac mali	Plavina	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara
Coumaric acid Kumarinska kiselina	4,0 ^a	2,0 ^b	2,7 ^b	3,5 ^a	1,8 ^d	1,9 ^c	6,4 ^a	2,8 ^c	4,5 ^b	2,6 ^d
Ferulic acid Ferulinska kiselina	0,5 ^a	0,3 ^b	0,3 ^d	0,7 ^a	0,3 ^c	0,7 ^b	0,3 ^b	0,3 ^c	0,3 ^c	0,4 ^a
Gallic acid Galna kiselina	0,0 ^b	7,2 ^a	0,0	0,0 ^a	0,0	0,0 ^b	0,8 ^a	0,4 ^b	0,0 ^c	0,0 ^c
Procatechinic acid Prokatehinska kiselina	14,2 ^b	18,1 ^a	18,6 ^c	17,0 ^d	26,2 ^a	22,7 ^b	36,0 ^a	21,4 ^d	26,4 ^c	31,9 ^b
Vanillic acid Vanilijska kiselina	4,6 ^b	7,7 ^a	5,5 ^c	16,2 ^b	0,9 ^d	22,7 ^a	22,6 ^d	32,1 ^b	27,6 ^c	37,6 ^a
Total phenolic acids Ukupne fenolne kiseline	65,7 ^b	94,9 ^a	43,6 ^c	80,4 ^b	41,7 ^c	105,2 ^a	86,0 ^c	126,8 ^a	103,8 ^b	125,6 ^a
Resveratrol-3-O-glucoside Resveratrol-3-O-glukozid	12,5 ^a	10,0 ^b	10,2 ^b	11,3 ^a	10,4 ^b	9,1 ^c	17,5 ^a	3,9 ^d	14,6 ^b	13,4 ^c
Viniferin Viniferin	0,8 ^b	1,1 ^a	3,0 ^b	1,9 ^c	4,1 ^a	0,0 ^d	8,9 ^b	3,1 ^c	0,0 ^d	10,6 ^a
Total stilbenes Ukupni stilbeni	13,2 ^a	11,2 ^b	13,1 ^b	13,2 ^b	14,5 ^a	9,1 ^c	26,4 ^a	7,0 ^d	14,6 ^c	24,0 ^b
Epigallocatechin-galate Epigalokatehin-galat	16,6 ^a	0,0 ^b	22,4 ^a	0,0 ^c	0,4 ^{bc}	0,7 ^b	35,8 ^a	0,0 ^d	6,9 ^c	7,7 ^b
Galocatechin Galokatehin	32,0 ^b	52,3 ^a	42,9 ^c	69,0 ^b	87,9 ^a	90,7 ^a	65,4 ^c	82,7 ^b	99,6 ^a	83,4 ^b
Epigallocatechin Epigalokathin	13,1 ^b	16,6 ^a	11,6 ^c	14,9 ^b	26,5 ^a	27,1 ^a	12,5 ^d	20,6 ^c	25,3 ^a	23,3 ^b
Procyanidin B1 Procijanidin B1	25,5 ^b	31,2 ^a	30,0 ^c	33,6 ^b	38,9 ^a	38,8 ^a	52,5 ^b	47,3 ^c	42,7 ^d	55,6 ^a

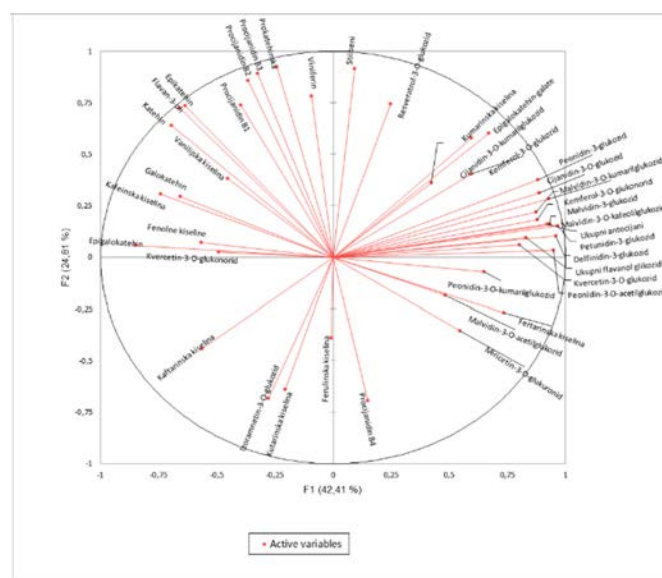
Tablica 1. Nastavak

	Harvest Berba		Middle of drying process/Sredina sušenja				End of drying process/Kraj sušenja			
			Plavac mali		Plavina		Plavac mali		Plavina	
	Plavac mali	Plavina	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara	Greenhouse Plastenik	Drying room Sušara
Catechin Katehin	144,4 ^b	246,2 ^a	132,7 ^d	149,7 ^c	436,3 ^a	323,0 ^b	303,5 ^c	119,0 ^d	400,9 ^b	535,6 ^a
Procyanidin B3 Procijanidin B3	11,6 ^b	15,2 ^a	15,7 ^c	15,2 ^c	22,5 ^a	18,8 ^b	28,7 ^a	20,1 ^d	23,5 ^c	27,6 ^b
Procyanidin B4 Procijanidin B4	5,6 ^b	6,2 ^a	5,4 ^c	7,0 ^b	1,7 ^d	7,3 ^a	3,2 ^b	13,1 ^a	1,7 ^c	1,3 ^d
Procyanidin B2 Procijanidin B2	11,5 ^b	22,5 ^a	24,1 ^b	25,4 ^b	60,5 ^a	24,6 ^b	67,4 ^b	45,5 ^d	62,5 ^c	76,8 ^a
Epicatechin Epikatehin	55,0 ^b	103,5 ^a	78,2 ^c	74,6 ^c	177,4 ^a	107,3 ^b	142,7 ^c	91,9 ^d	184,1 ^b	228,4 ^a
Total flavan-3-ols Ukupni flavan-3-oli	315,1 ^b	493,7 ^a	365,1 ^d	389,4 ^c	852,2 ^a	638,2 ^b	711,7 ^c	440,2 ^d	847,2 ^b	1039,7 ^a

Analiza glavnih komponenti (engl. Principal components analysis, PCA) je provedena kako bi se ocijenila ukupna varijabilnost fenolnih profila 'Plavca malog' i 'Plavine' prije, tijekom i nakon prosušivanja grožđa u plasteniku i sušari, a u analizu su uključene koncentracije pojedinačnih polifenolnih spojevi, kao i ukupne koncentracije pojedinih grupa polifenolnih spojeva. Rezultati su prikazani na grafikonu 1, koji prikazuje distribuciju uzoraka u prostoru definiranom s dva kanonička faktora (objašnjavajući 67,22% varijabilnosti). Prikazani su i vektori koji objašnjavaju smjer varijabli u istom prostoru. U četvrtom kvadrantu se nalaze uzorci 'Plavca malog' prije sušenja te tijekom sušenja u plasteniku i sušari. Navedeni uzorci su se izdvojili po većem sadržaju antocijana, odnosno malvidin-3-O-acetilglukozida i peonidin-3-O-kumarilglukozida, te miricetin-3-O-glukonoroida, fertarinske kiseline i procijanidina B4. Uzorak 'Plavca malog' nakon sušenja u plasteniku se potpuno odvojio od ostalih uzoraka po sadržaju epigalokatehin-galata, resveratrol-3-O-glukozida, cijanidin-3-O-kumarilglukozida, kemferol-3-O-glukozida i kumarinske kiseline. U drugom kvadrantu izdvojeni su tri uzorka 'Plavine' tijekom sušenja u plasteniku te nakon prosušivanja u plasteniku i u sušari. Na izdvajanje je utjecao njihov sadržaj ukupnih flavan-3-ola i ukupnih fenolnih kiselina, te pojedinačnih fenola iz navedenih grupa. U trećem kvadrantu se nalaze uzorci 'Plavine' prije sušenja i tijekom sušenja u sušari te 'Plavac mali' nakon sušenja u sušari. Grupiranje navedenih uzoraka je utjecaj spojeva iz skupine fenolnih kiselina, kao što su kaftarinska, kutarinska i ferulinska, te izoramnetin-3-O-glukozida. Kao u radu Olivati i sur. (2019.), PCA pokazuje razliku između svježeg grožđa i onog nakon prosušivanja. Na to su kod 'Plavine' najviše utjecali spojevi iz skupina flavan-3-ola i fenolnih kiselina, a kod 'Plavca malog' su to spojevi iz skupine antocijana, stilbena i fenolnih kiselina. Osim toga, uzorci su se razdvojili i po sortama na što su utjecali spojevi iz svih analiziranih skupina polifenola, čime se rezultati podudaraju s istraživanjem Andabake i sur. (2022.). Također, vidljivo je da je 'Plavac mali' nakon sušenja u sušari sličan 'Plavini' prije sušenja na što u najvišoj mjeri utječe sadržaj pojedinih fenolnih kiselina te izoramnetin-3-O-glukozid.



(A)



(B)

Figure 1. Results of PCA analysis with scatter plot representing the analyzed samples (A) and related vector diagram (B) explaining the variability

Grafikon 1. Rezultati PCA analize s prikazom uzoraka u prostoru (A) i pripadajućim vektorskim dijagramom (B) koji objašnjavaju varijabilnost

ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju promatrani su učinci sušenja grožđa 'Plavca malog' i 'Plavine' u konvencionalnim uvjetima u plasteniku i u kontroliranim uvjetima u sušari u svrhu proizvodnje prošeka, te utjecaj sušenja na pojedinačne polifenolne spojeve. Prosušivanjem grožđa i u sušari i u plasteniku uslijed dehidracije dolazi do rasta sadržaja šećera i nakupljanja topljivih krutih tvari. Dobiveni rezultati prikazuju promjene u sadržaju svih promatranih skupina polifenola, tako se prosušivanjem u obje varijante razina ukupnih flavanol glikozida, fenolnih kiselina, stilbena i flavanola povećavala, a u slučaju ukupnih antocijana u plasteniku se koncentracija povećala, dok se u sušari smanjila. U slučaju prosušivanja grožđa u sušari, uslijed povišene temperature dolazi do termičke razgradnje antocijana, pri čemu, kao produkti, nastaju pojedine fenolne kiseline. Budući da istraživanje nije obuhvaćalo analizu prošeka dobivenog preradom prosušenog grožđa, potrebno je daljnje istraživanje kako bi se ispitala pogodnost navedenog za proizvodnju prošeka.

LITERATURA

- Andabaka, Ž., Anzulović, K., Preiner, D., Stupić, D., Marković, Z., Maletić, E., Kontić, J. K., Tomaz, I., Šikuten, I. (2023) Dinamika prosušivanja i promjene kakvoće grožđa sorte 'Plavina' u kontroliranim uvjetima proizvodnje prošeka. *Glasnik zaštite bilja*, 46 (3), 96-103. DOI: <https://doi.org/10.31727/gzb.46.6.10>
- Andabaka, Ž., Stupić, D., Tomaz, I., Marković, Z., Karoglan, M., Zdunić, G., Kontić, J. K., Maletić, E., Šikuten, I., Preiner, D. (2022) Characterization of Berry Skin Phenolic Profiles in Dalmatian Grapevine Varieties. *Applied Science*, 12, 7822. DOI: <https://doi.org/10.3390/app12157822>
- Budić-Leto, I., Zdunić, G., Gajdoš-Kljusurić, J., Mucalo, A., Vrhovšek, U. (2017) Differentiation between Croatian dessert wine Prošek and dry wines based on phenolic composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, 62, 211-216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.05.015>
- Carmona-Jiménez, J., García-Moreno, M. V., García-Barroso, C. (2018) Effect of Drying on the Phenolic Content and Antioxidant Activity of Red Grape Pomace. *Plant Foods for Human Nutrition*, 73, 74-81. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11130-018-0658-1>
- De Torres, C., Díaz-Maroto, M. C., Hermosín-Gutiérrez, I., Pérez-Coello, M. S. (2010) Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles and phenolics composition of grape skin. *Analytica Chimica Acta*, 660, 188-182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.005>
- Doymaz, I. (2006) Drying kinetics of black grapes treated with different solutions. *Journal of Food Engineering*, 76, 212-217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.05.009>
- Gutiérrez-Escobar, R., Aliaño-González, M. J., Cantos-Villar, E. (2021) Wine Polyphenol Content and Its Influence on Wine Quality and Properties: A Review. *Molecules*, 26, 718. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26030718>
- Marquez, A., Serratos, M. P., Lopez-Toledano, A., Merida, J. (2012) Colour and phenolic compounds in sweet red wines from Merlot and Tempranillo grapes chamber-dried under controlled conditions. *Food Chemistry*, 130, 111-120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.010>
- Moreno, J. J., Cerpa-Calderón, F., Cohen, S. D., Fang, Y., Qian, M., Kennedy, J. A. (2008) Effect of postharvest dehydration on the composition of pinot noir grapes (*Vitis vinifera* L.) and wine. *Food Chemistry*, 109 (4), 755-762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.035>
- Narodne Novine, br. 75/13. Izmjena liste tradicionalnih izraza za vino. Zagreb: Narodne Novine, 2013. Available at: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_75_1513.html [Accessed 17 January 2024]
- Olivati, C., de Oliveira Nishiyama, Y. P., de Souza, R. T., Janzantti, N. S., Mauro, M. A., Gomes, E., Hermosín-Gutiérrez, I., da Silva, R., Lago-Vanzela, E. S. (2019). Effect of the pre-treatment and the drying process on the phenolic composition of raisins produced with a seedless Brazilian grape cultivar. *Food Research International*, 116, 190-199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.012>
- Preiner, D., Kontić, J. K., Maletić, E., Marković, Z., Tomaz, I. (2014) Sadržaj polifenola u prošek od hrvatskih autohtonih sorata vinove loze. *Glasnik zaštite bilja*, 37 (5), 75-80.
- Serratos, M. P., Lopez-Toledano, A., Merida, J., Medina, M. (2008) Changes in Color and Phenolic Compounds during the Raising of Grapes Cv. Pedro Ximenez. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56, 2810-2816. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf073278k>
- Tomaz, I., Maslov, L., Stupić, D., Preiner, D., Ašperger, D., Kontić, J. K. (2016) Solid-liquid Extraction of Phenolics from Red Grape Skins. *Acta Chimica Slovenica*, 63 (2), 287-297. DOI: <https://doi.org/10.17344/acsi.2015.2181>
- Tomaz, I., Šikuten, I., Preiner, D., Andabaka, Ž., Huzanić, N., Lesković, M., Kontić, J. K., Ašperger, D. (2019) Stability of polyphenolic extracts from red grape skins after thermal treatments. *Chemical Papers*, 73, 195-203. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0573-9>