

IZVORNI ZNANSTVENI RAD

Evaluacija najvažnijih organskih kiselina u grožđu pet klonskih kandidata *cv. Škrlet bijeli*

Ivana Vladimira Petric¹, Silvio Šimon², Veronika Kubanović¹, Jelena Gađa², Ivan Pejić²¹Hrvatski centar za poljoprivredu, hranu i selo, Zavod za vinogradarstvo, vinarstvo i voćarstvo, Jandrićeva 42, 10000 Zagreb, Hrvatska (ivana.petric@hcphs.hr)²Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Cilj ovog rada bio je odrediti različitosti kvalitete grožđa pet klonskih kandidata *cv. Škrlet bijeli* kroz dvije godine berbe na dvije lokacije, i to s obzirom na nakupljanje sadržaja vinske, jabučne i limunske kiseline. Sadržaj vinske kiseline kretao se od 5.38 do 10.29 g L⁻¹, jabučne od 0.77 do 4.15 g L⁻¹, a limunske kiseline od 0.08 do 0.28 g L⁻¹. Njihovi udjeli u grožđu određeni su spektrofotometrijskim metodama. Utvrđena je značajna varijabilnost između klonskih kandidata. Naročito se ŠK-32 istaknuo nakupljanjem jabučne i limunske kiseline, a istodobno i niskim sadržajem vinske kiseline, te je tako pokazao značajan potencijal za daljnju pojedinačnu klonsku selekciju.

Ključne riječi: grožđe, klonska selekcija, organske kiseline

Uvod

Danas u svijetu svaka država koja u svom nacionalnom razvojnom programu ima proizvodnju grožđa i vina, stavlja jaki naglasak na klonsku selekciju autohtonih sorata. Razlog tome je što sorte u pravilu najbolju kvalitetu daju u zemlji iz koje potječu i tako osiguravaju njezinu prepoznatljivost. Stoga je od iznimne važnosti klonska selekcija koja se provodi sa svrhom stvaranja populacije koja će omogućiti maksimalni gospodarski potencijal sorte, te rezultira preporukom određenog klona za masovniju kako vinogradarsku tako i vinarsku proizvodnju koja će biti ekonomski opravdana. Organske kiseline direktno utječu na fizikalnu, biokemijsku i mikrobiološku stabilnost vina (Ribéreau-Gayon, 2006), te svojim sadržajem daju svježinu i lepršavost okusu vina. Najzastupljenije organske kiseline u grožđu su vinska, jabučna i limunska kiselina, od kojih vinska i jabučna čine 90 % ukupnog udjela (Jakobson, 2006). Vinska kiselina teži spajanju s kalijem i/ili kalcijem u vinu čime nastaju tartarati (soli vinske kiseline) što vino čini nestabilnim, te je između ostalog, potrebno provesti stabilizaciju vina na tartarate (Minguez S. i Hernández P., 1998) kako bi konačni proizvod bio pripremljen za tržište. Organske kiseline pozitivno pridonose senzornom karakteru vina kada su harmonično ukomponirane s ostalim komponentama, međutim ukoliko im je sadržaj povišen vina se opisuju kao "oštra", "zelena", "nezrela" (Volschenk i sur., 2006). Da bi se ubrzao proces izdvajanja najperspektivnijih klonskih kandidata *cv. Škrlet bijeli*, 2005. i 2006. godine ispitivana je kvaliteta grožđa četiri klonska kandidata kroz sadržaj devet parametara, između ostalih: vinska, jabučna i limunska kiselina (Petric i sur., 2009). Cilj ovoga rada je bio nastaviti proučavanje klonskih kandidata *cv. Škrlet bijeli* kako bi se dobilo što više podataka o klonskim kandidatima na temelju čega će se pojedini izdvojiti za individualnu klonsku selekciju. Ispitivan je sadržaj najvažnijih organskih kiselina u grožđu pet odabranih klonskih kandidata da bi se utvrdilo ima li među njima značajne varijabilnosti. Vino Škrlet karakterizira svježina i lepršavost koju diktira sadržaj ukupne kiselosti u vinu, međutim ukoliko sadržaj organskih kiselina nepovoljno utječe na senzorna svojstva vina u smislu prenaplašene i oštre kiselosti, moguće je intervenirati provedbom kontrolirane

malolaktične fermentacije. Malolaktičnom fermentacijom oštra i opora jabučna kiselina prelazi u manje kiselu i blagu mliječnu kiselinu (Davis i sur., 1985). Prednost provedbe malolaktične fermentacije je smanjenje kiselosti u vinima koja imaju povišen sadržaj ukupnih kiselina (Davis i sur., 1985). Vina u kojima je proveden taj proces su mekša, zaobljenija i punija. Nakupljanje višeg udjela jabučne kiseline predstavljalo bi prednost potencijalnog klona u smislu mogućnosti intervencije provedbom kontrolirane malolaktične fermentacije tijekom vinifikacije s ciljem poboljšanja senzornih svojstva vina.

Materijal i metode

2000. godine kroz program klonske selekcije izabrano je i precijepjeno 80 klonskih kandidata *cv. Škrlet bijeli* od kojih su se neki tijekom godina istraživanja izdvojili kao ozbiljni kandidati za pojedinačnu klonsku selekciju (Šimon i sur., 2008). Ispitivani su uzorci pet klonskih kandidata: *cv. Škrlet bijeli* ŠK-11, ŠK-32, ŠK-60, ŠK-74 i ŠK-77, na dvije lokacije (Repušnica i Popovača, vinogorje Voloder-Ivanić Grad, podregija Moslavina) tijekom dvije godine (2005. i 2006.). Tijekom berbe 2005. godine selekcijski nasad navršio je četiri godine. Ispitivano je ukupno 74 uzorka koji su obuhvatili pet klonskih kandidata (svaki klonski kandidat zastupljen je s tri do pet trsova, na dvije lokacije) u dvije godine berbe. Uzorkovano je deset nasumično odabranih grozdova po trsu, slijedilo je prešanje te filtriranje soka (Soyer i sur., 2003). U ovako pripremljenim uzorcima određen je sadržaj vinske, jabučne i limunske kiseline spektrofotometrijskim metodama na sekvencionalnom automatiziranom analizatoru Easychem Plus (Sequential Automatic Analyzer, Alliance Instruments, Austrija). Za određivanje jabučne i limunske kiseline primjenjeni su Boehringer Mannheim enzimatski kitovi, a za određivanje vinske kiseline spektrofotometrijska metoda temeljena na reakciji s metavanadatom (Kupina, 1999). Statistička obrada podataka provedena je analizom varijance i LSD testom (Statistica 7.1.).

Rezultati i rasprava

Rezultati sadržaja vinske, jabučne i limunske kiseline (g L^{-1}) u grožđu pet klonskih kandidata, na lokacijama Popovača i Repušnica i dvije godine berbe prikazani su u Tablici 1. Rasponi sadržaja organskih kiselina kretali su se za vinsku kiselinu od 5.38 do 10.29 g L^{-1} , za jabučnu kiselinu od 0.77 do 4.15 g L^{-1} , te za limunsku kiselinu od 0.08 do 0.28 g L^{-1} . Dobivenim rezultatima nakupljanja vinske kiseline u grožđu istaknula su se dva klonska kandidata: ŠK-32 je imao značajno niži sadržaj vinske kiseline u odnosu na ŠK-74 i ŠK-77, na lokaciji Popovača u 2005. godini, dok je 2006. godine ŠK-60 imao značajno viši sadržaj u odnosu na ostala četiri kandidata na lokaciji Repušnica. Obradom podataka nakupljanja jabučne kiseline, ŠK-32 istaknuo se značajno višim sadržajem od ŠK-60 na lokaciji Popovača u 2005. godini, dok se u 2006. godini, na istoj lokaciji, ŠK-32 značajno razlikuje većim sadržajem jabučne kiseline od preostala četiri klonska kandidata. ŠK-60 se značajno razlikuje u nižem sadržaju jabučne kiseline od preostala četiri klonska kandidata u 2005. godini na lokaciji Repušnica, dok se u 2006. godini na istoj lokaciji ŠK-32 značajno razlikuje od ŠK-11 i ŠK-60 i to povišenim udjelom jabučne kiseline. Nakupljanje višeg udjela jabučne kiseline predstavlja pozitivno svojstvo klona ŠK-32 jer omogućuje poboljšanja senzornih svojstva vina provedbom kontrolirane malolaktične fermentacije tijekom nepovoljnih godina. Obradom podataka nakupljanja limunske kiseline dobiveni rezultati prikazuju da je klonski kandidat ŠK-32 imao značajno veći sadržaj limunske kiseline u odnosu na ŠK-11 u 2005. godini na lokaciji Popovača, dok je u 2006. godini na istoj lokaciji, klonski kandidat ŠK-32 imao značajno veći sadržaj limunske kiseline od preostala četiri klonska kandidata. Klonski kandidat ŠK-11 imao je značajno viši sadržaj

limunske kiseline od ŠK-60, ŠK-74 i ŠK-77 na lokaciji Repušnica u 2005. godini, dok je u 2006. godini klonski kandidat ŠK-77 imao značajno veći sadržaj limunske kiseline od ŠK-60, na istoj lokaciji.

Tablica 1. Udjeli vinske, jabučne i limunske kiseline (g L^{-1}) u grožđu pet klonskih kandidata na lokacijama Popovača i Repušnica tijekom 2005. i 2006. godine

Lokacija / godina	Klonski kandidat	Vinska kiselina $^1 \pm \text{SD}$	g L^{-1}	Jabučna kiselina $^1 \pm \text{SD}$	g L^{-1}	Limunska kiselina $\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$
Popovača 2005	ŠK-11	7.41 \pm 0.50 ab		2.17 \pm 0.30 bc		0.12 \pm 0.01 c
	ŠK-32	6.97 \pm 0.15 b		2.95 \pm 0.63 a		0.18 \pm 0.02 a
	ŠK-60	7.74 \pm 0.33 ab		2.32 \pm 0.41 b		0.15 \pm 0.03 bc
	ŠK-74	8.24 \pm 0.41 a		2.77 \pm 0.47 ab		0.16 \pm 0.02 ab
	ŠK-77	8.00 \pm 0.43 a		2.53 \pm 0.36 abc		0.12 \pm 0.02 abc
Repušnica 2005	ŠK-11	7.04 \pm 0.36 bc		3.43 \pm 0.28 a		0.24 \pm 0.02 a
	ŠK-32	7.61 \pm 0.29 b		3.73 \pm 0.38 a		0.21 \pm 0.02 ab
	ŠK-60	8.46 \pm 1.15 a		2.74 \pm 0.40 b		0.19 \pm 0.01 b
	ŠK-74	7.62 \pm 0.24 abc		3.61 \pm 0.09 a		0.20 \pm 0.01 b
	ŠK-77	6.64 \pm 0.54 c		3.64 \pm 0.22 a		0.19 \pm 0.01 b
Popovača 2006	ŠK-11	7.32 \pm 0.45 ad		1.11 \pm 0.22 b		0.14 \pm 0.03 b
	ŠK-32	6.79 \pm 0.43 bcd		1.71 \pm 0.17 a		0.21 \pm 0.01 a
	ŠK-60	7.79 \pm 0.38 a		0.92 \pm 0.12 b		0.12 \pm 0.05 b
	ŠK-74	7.50 \pm 0.35 ab		0.91 \pm 0.15 b		0.11 \pm 0.00 b
	ŠK-77	7.38 \pm 0.56 ac		1.11 \pm 0.16 b		0.11 \pm 0.01 b
Repušnica 2006	ŠK-11	7.15 \pm 0.96 b		1.81 \pm 0.24 b		0.21 \pm 0.03 ab
	ŠK-32	6.61 \pm 0.42 b		2.39 \pm 0.23 a		0.18 \pm 0.03 bcd
	ŠK-60	8.69 \pm 0.98 a		1.90 \pm 0.41 b		0.17 \pm 0.02 d
	ŠK-74	6.45 \pm 0.37 b		2.25 \pm 0.43 ab		0.21 \pm 0.05 ac
	ŠK-77	6.50 \pm 1.08 b		2.20 \pm 0.43 ab		0.24 \pm 0.04 a

Vrijednosti označene istim slovom statistički nisu značajno različite ($p < 0.05$)

Klonski kandidat ŠK-60 je tijekom 2005. i 2006. godine na lokaciji Repušnica i tijekom 2006. godine na lokaciji Popovača imao najviše vrijednosti sadržaja vinske kiseline. Klonski kandidat ŠK-32 imao je najniže vrijednosti sadržaja vinske kiseline 2005. i 2006. godine na lokaciji Popovača. Najveća odstupanja između godina u nakupljanju jedne od ispitivanih kiselina dobivena je kroz sadržaj jabučne kiseline. Po značajno većim vrijednostima sadržaja jabučne kiseline isticao se klonski kandidat ŠK-32 na obje lokacije i u obje godine ispitivanja. Klonski kandidat ŠK-60 je imao niski sadržaj jabučne kiseline na lokaciji Repušnica u 2006. godini. Značajno višim vrijednostima udjela limunske kiseline isticao se klonski kandidat ŠK-32 na lokaciji Popovača u 2005. i 2006. godini dok je ŠK-11 imao najviše vrijednosti udjela limunske kiseline na lokaciji Repušnica u 2005 godini.

Tablica 2. Interakcije klon*lokacija u odnosu na ispitivane parametre za 2005. i 2006 godinu

	Vinska kiselina		Jabučna kiselina		Limunska kiselina	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006
Klonski kandidati	P<0.0101	P<0.0011	P<0.0018	P<0.0013	P<0.0001	P<0.0677 (=N.S)
lokacija	P<0.3047 (=N.S.)	P<0.2440 (=N.S)	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0043	P<0.0001
Popovača	7.708	7.357	3.373	2.056	0.207	0.197
Repušnica	7.536	7.257	2.545	1.155	0.149	0.141
Int. Kk×L	P<0.0081	P<0.0718 (=N.S)	P<0.2476 (=N.S)	P<0.1763 (=N.S)	P<0.0002	P<0.0011

U istraživanju je ustanovljeno postojanje značajnih interakcija klon*lokacija u odnosu na vinsku i limunsku kiselinu za 2005. godinu te limunsku kiselinu za 2006. godinu (Tablica 2.). Istim je ustanovljeno nepostojanje značajnih interakcija klon*lokacija obzirom na sadržaj vinske kiseline za 2006. godinu. Interakcija klon*lokacija u odnosu na jabučnu kiselinu za istraživane godine nije statistički značajna što možemo tumačiti da na sadržaj jabučne kiseline u grožđu ne utječe niti lokacija niti godina. U konačnici, ovaj rad pridonosi opširnijem istraživanju o klonskoj selekciji sorte *Škrlet bijeli* kojoj je cilj izdvojiti klonske kandidate za individualnu klonsku selekciju.

Zaključak

Na osnovu evaluacije rezultata sadržaja vinske, jabučne i limunske kiseline među ispitivanim klonskim kandidatima autohtone hrvatske sorte *Škrlet bijeli*, na dvije lokacije u dvije godine, može se zaključiti da se naročito istaknuo ŠK-32 višim nakupljanjem jabučne i limunske kiseline, a istodobno i niskim sadržajem vinske kiseline. Klonski kandidat ŠK-32 stoga je najzanimljiviji kandidat za individualnu klonsku selekciju.

Literatura

- Davis C.R., Wibowo D., Eschenbruch R., Lee T.H., Fleet G.H. (1985) Practical Implications of Malolactic Fermentation: A Review. *American Journal of Enology and Viticulture*. Vol. 36, No. 4
- Jacobson J. L. (2006) Introduction to Wine Laboratory Practices and Procedures. Vineyard to Harvest :118- 161, New York, USA, Springer Science+Business Media, Inc
- Kupina S. A., Pohl C. A., Gannotti J. L. (1999) Determination of Tartaric, Malic, and Citric Acids in Grape Juice and Wine Using Gradient Ion Chromatography. *American Journal of Enology and Viticulture*. Vol. 42, No. 1
- Minguez S., Hernández P. (1998) Tartaric Stabilization of Red, Rosé, and White Wines With L(+)-Calcium Tartrate Crystal Seeding. *American Journal of Enology and Viticulture* 49:2:177-182
- Office International de la Vigne et du Vin (2007), Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis, Paris
- Petric I.V., Šimon S., Kubanović V., Ugarković J., Pejić I.: Grape Chemical Composition Evaluation of autochthonous Croatian Cultivar cv. *Škrlet bijeli* Clonal Candidates. Proceedings of 32nd World Vine and Wine Congress of the OIV, p., Zagreb, Croatia, June 25-30.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (2006) Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine and Stbilization ond Treatments. Organic Acids in Wine: 3-49, England, John Wiley & Sons, Ltd
- Soyer Y., Koca N., Karadeniz F.(2003) Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices. *Journal of Food Composition and Analysis* 16: 629-636
- Šimon S., Petric I.V., Pejić I.: 2008. Performance of clonal candidates cv. *Škrlet bijeli* (*Vitis vinifera* L.) in regard of differences environments. *Cereal research communications*. 36: 3. 1607-1610.
- Volschenk H., van Vuuren H.J.J., Viljoen-Bloom M. (2006) Malic Acid in Wine: Origin, Function and Metabolism during Vinification. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 27: 123-136.

Evaluation of Major Grape Organic Acids of Five Clonal Candidates cv. Škrlet bijeli

Abstract

The aim of this work was to determine diversity of grape quality of five clonal candidates of cv. *Škrlet bijeli* during two harvest years on two locations in regards to accumulation of tartaric, malic and citric acids. Content of tartaric acid ranged from 5.38 to 10.29 g L⁻¹, malic acid from 0.77 to 4.15 g L⁻¹ and citric acid from 0.08 to 0.28 g L⁻¹. Their content in grapes was determined by spectrophotometric methods. Significant variability was identified within clonal candidates. Especially ŠK-32 was prominent in accumulation of malic and citric acid and at the same time with low content of tartaric acid, demonstrating significant potential for further individual clonal selection.

Keywords: grape, clonal selection, organic acids