

Akumulace antokyanů, cukrů a organických kyselin v bobulích modrých kultivarů Frankovky modré a Svatovavříneckého ve fenofázi zrání

663.222 663.253.34 547.973 547.98

Ing. RUDOLF BUDÍN, Moravské vinařské závody, k. p. Mikulov

U velké většiny u nás pěstovaných kultivarů révy vině se červené barvivo vyskytuje výlučně v buňkách slupek bobulí modrých a červených kultivarů. Tvoří se přímo ve slupkách účinkem světla, tedy nevniká do bobulí z listů jako cukr. Výjimku tvoří kultivary všeobecně známé Barvířky. Tyto kultivary mají vedle modře zbarvených slupek také zbarvenou dužninu, protože zde vniká barvivo z listů do bobulí. Zbarvení postupuje z vnitřní části bobule k jejímu povrchu. Slupky bobulí Barvířek se barví tak, jako ostatní modré a červené kultivary, tedy nezávisle na zbarvování dužniny. Chemicky není rozdíl mezi červeným barvivem kultivarů a barevnou dužninou a ostatními kultivary, kde je barvivo ve slupkách. V Československé socialistické republice studoval antokyanové pigmenty modrých kultivarů u nás pěstovaných (Frankovka modrá, Svatovavřínecké a Portugalské modré) Ing. A. Navara, CSc. v procesu zrání. Při zrání zjistil, že procentní zastoupení antokyanových pigmentů bylo stejné bez zřetele na jednotlivé ročníky v rámci jednoho kultivaru. Akumulace antokyanových pigmentů závisí lineárně na době. Obsah antokyanových pigmentů je závislý na kultivaru a na klimatických podmínkách.

Význam polyfenolů a extraktivních látek se zřetelem na kvalitu červených vín

Barevnost, červený projev červených vín, způsobují antokyanové pigmenty, které přecházejí při zpracování hroznů modrých kultivarů do moštů během procesu nalkvašování rozemletých hroznů společně s tříslovinami. Antokyanové pigmenty jsou v podstatě červené, modré a modrofialové rostlinné pigmenty. Jsou rozpustné ve vodě a ve zředěném alkoholu. Mění svůj barevný projev podle reakce prostředí, v němž se nacházejí.

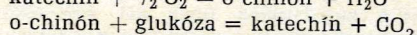
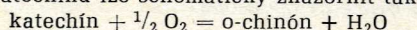
Jsou velmi rozšířeny zejména v krytosemenných rostlinách. Obsahují je rovněž květní orgány, kalíšní lístky, korunní plátky, tyčinky, pestíky, listy, nacházejí se i v mnoha hospodářských rostlinách atd. Intenzivně se akumulují v buňkách šťavnatých plodů mnohých rostlin během zrání.

Tyto pigmenty dávají zvláštní výraz také plodům červených a modrých kultivarů rodu *Vitis* a jsou z hlediska fyziologicko-biologického velmi důležité. Během procesu zrání bobulí modrých kultivarů se akumulují v buněčných vrstvách slupky a v okrajových vrstvách dužniny. Anto-

kyany se vyskytují v přírodě většinou ve formě glykozidické. To znamená, že původní barevná složka — aglykon (antokyanidin) — je vázán na příslušný cukr.

Další neméně důležitou skupinou látek jsou třísloviny, nacházející se v pevných částech bobule a také v samotné třápině. Nacházejí se ve všech nadzemních orgánech rostliny a může je produkovat jediné rostlinný organismus. Pro výrobu červených vín jsou nejdůležitější skupiny tříslovin nacházející se v celé latě hroznů. Kvalitativní složení, stejně jako množství tříslovin v červených vínech, závisí v první řadě na kultivaru.

Polyfenolové — a v širším slova smyslu všechny rostlinné fenolové sloučeniny — mají velký význam hlavně v rostlinné fyziologii a patologii. Lehce podléhají oxidačním procesům, a proto mají v rostlinné fyziologii úlohu přenašeče kyslíku, respektive plní funkci dýchacích katalyzátorů. Například předpokládanou úlohu katechínů lze schematičtěji znázornit takto:



Po odumření buněk podléhají fenolové sloučeniny sekundárním přeměnám za tvorby tříslovin a lignínu. V patologii rostlin se projevuje schopnost těchto sloučenin inhibovat růst hub, virů a bakterií. Je zajímavé, že se fenolové sloučeniny shromažďují na rostlině v místě napadení tkáně. Třísloviny představují přirozenou ochranu rostlin proti plísním, ale též i proti hmyzu.

Vysoký inhibiční účinek na mikroorganismy mají antokyanidiny. Při jejich studiu mikrobiologickými metodami je však zapotřebí dodržovat takové podmínky, jako jsou v přírodním materiálu. Často se podmínky laboratorní kultivace liší od podmínek přírodních a v tom případě se stává, že uvedené látky své toxické vlastnosti neprojevují.

Odběr a zpracování hroznů pro analýzu

Na parcelách byly šachovnicově označeny keře kultivaru Frankovky a Svatovavříneckého, z nichž se ve stanovených časových intervalech odebíraly vzorky o váze 2–3 kg hroznů. Bobule hroznů se v první řadě důkladně

omyly destilovanou vodou a vysušily proudem studeného vzduchu.

Vysušené bobule se potom oddělily od třápiny a z bobulí se stáhla slupka tak, aby byla její vnitřní část obrácena na vnější stranu. To umožnilo, aby se mohly dobře odstranit i slizovité části dužniny od vlastní slupky. Slupky se rovněž dostatečně omyly destilovanou vodou a dosušovaly vzduchem teplým asi 30 °C. Vysušené slupky se důkladně rozešlely. Získaný jemný prášek se prosel na sítích a pro vlastní analýzu se použil nejjemnější podíl o velikosti zrněk asi 0,1 mm.

Pro získání výsledků bylo použito těchto metod:

- extrakce antokyanových pigmentů ze slupek izolovaných kultivarů Frankovky a Svatovavříneckého,
- stanovení stupně glykozidace antokyanů,
- stanovení cukrů v bobulích uvedených kultivarů,
- titrační stanovení kyselin uvedených kultivarů.

Z výsledků chemických analýz vyplynulo:

a) Bobule kultivaru Frankovky modré a Svatovavříneckého neobsahovaly diglykozidické antokyaniny v žádné době akumulacího procesu. Z oddělených monoglykozidických antokyanových pigmentů jsou uvolněné aglykony odvozeninami kyanidinu, delfinidinu, nikoli pelargonidinu. Z tabulky 1 je patrné, že kultivary syntetizují antokyanové pigmenty, které tvoří

3-monoglukozidické antokyanidiny

3-monoglukozid petunidinu

3-monoglukozid malvidinu

3-monoglukozid peonidinu

3-monoglukozid kyanidinu

3-monoglukozid malvidin acylovaný

3-monoglukozid peonidin acylovaný

Cukernou složkou je glukóza, acylová složka nebyla identifikována. Podstatnou část antokyanových barviv tvoří pigmenty D₁, D₂ a D₃, které jsem stanovil společně s tím, že nejfrekventovanějším z nich je D₂-kyanidin (46,82–49,51 %). Zjistil jsem, že procentní zastoupení antokyanů je překvapivě stále a není ovlivnitelné ekologickými faktory. Určité kvantitativní disproporce jsem zjistil v procesu uzrávání, což zřejmě souvisí s oxidací

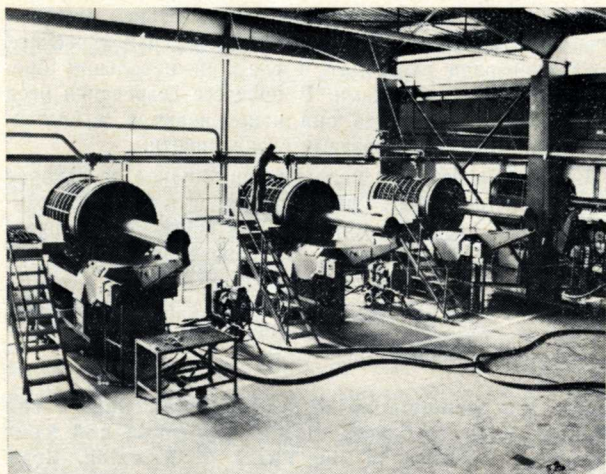
Tabulka 1. Akumulace antokyanů a cukrů v bobulích kultivarů Frankovky modré a Svatovavříneckého ve feno-fázi zrání

Pigment	A	B	C	D ₁	D ₂	D ₃	E	F
aglykon	x	delfinidin	petunidin	malvidin	kyanidin	peonidin	acylmalvidin	acylpeonidin
cukr	glukóza	glukóza	glukóza	glukóza	glukóza	glukóza	glukóza	glukóza
vazba	3-mono	3-mono	3-mono	3-mono	3-mono	3-mono	3-mono	3-mono
barva	slabě růžová	modro-fialová	červenofialová	červenofialová	červenofialová	červenofialová	slabě růžová	růžová
R _f	0,14	0,25	0,34	0,46	0,47	0,50	0,57	0,77

Tabulka 2. Procentní zastoupení pigmentu u kultivarů Frankovka modrá a Svatovavřínecké

Pigment	A	B	C	D ₁	D ₂	D ₃	E	F
Frankovka	7,90	10,83	12,69	49,51	49,51	49,51	7,87	8,35
Svatovavřínecké	9,56	12,44	13,08	46,82	46,82	46,82	9,00	9,20

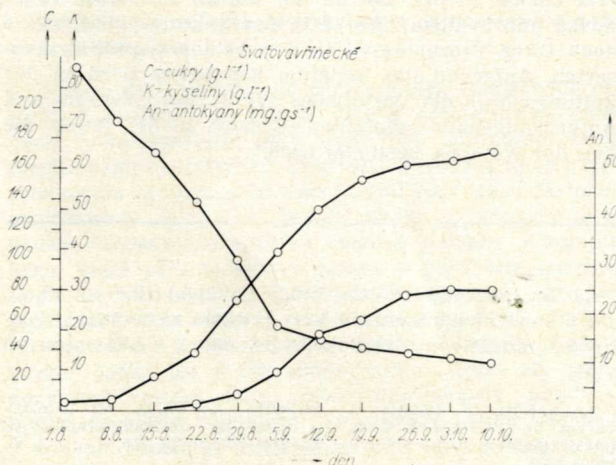
antokyanů během uzrávání bobulí. V počáteční fázi zrání tvoří podstatnou část pigmentu D_2 a v nepatrné míře byl přítomen pigment C a F.



Obr. 1. Lisovna a lisovací kapacity na zpracování modrých hroznů ve středisku „Ostrovec“, závod Velké Pavlovice



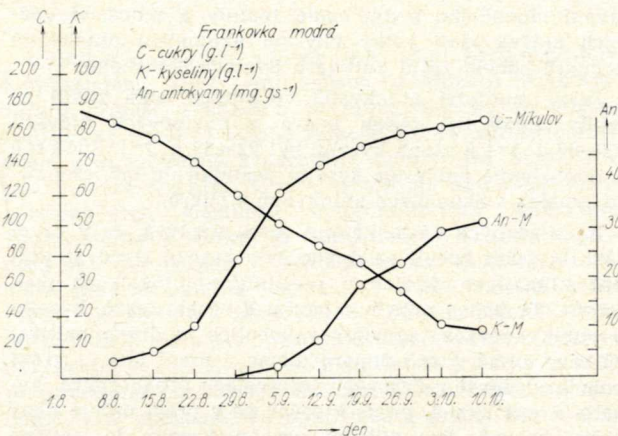
Obr. 2. Detail části hroznu a bobulí kultivaru Svatovavřínecké



Obr. 3

Postupně byly zjištěny ostatní pigmenty A, B, E, D_1 a D_3 . Postup akumulace antokyanů je uveden v grafu 1 a 2.

b) Buněčná šťáva bobulí obsahuje v první fázi zrání glukózu a fruktózu, jejichž obsah se postupně zvyšuje v poměru 1:1 až 1:1,3 ve prospěch fruktózy. Zvyšování koncentrace glukózy a fruktózy v časových intervalech uvádím v obr. 3 a 4.



Obr. 4

c) Ve šťávě bobulí modrých kultivarů Frankovky a Vavříneckého jsem zjistil v nejvyšší koncentraci kyselinu vinnou a kyselinu jablečnou. Během zrání jejich obsah klesá v závislosti na kultivaru, avšak zejména vlivem klimatických podmínek po dobu vegetačního intervalu. Kyselina vinná je nejstálější kyselinou a její obsah klesá pomaleji než obsah kyseliny jablečné. Je stanovitelná ve všech částech hroznů obou kultivarů. Kyselina jablečná podléhá mnohem intenzivnějšímu rozpadu během zrání než kyselina vinná. Přímou dekarboxylací se transformuje na kyselinu pyrohroznovou. Z údajů grafů 3 a 4 je vidět, jak postupovalo snižování obsahu kyselin u obou kultivarů současně s akumulací antokyanových pigmentů a cukrů. Tyto změny jsou v korelaci se změnou barevného tónu antokyanů z jasně červené až do modré barvy. Předpokládám, že je to v souvislosti se změnou struktury antokyanů. Tyto biochemické procesy postupují v rámci buněčného systému bobulí.

Na základě výsledků, získaných v letech 1980 a 1981 lze uvést, že celý proces akumulace antokyanů u Frankovky modré je možno rozdělit do tří fází:

1. fáze přípravná — v našich lokálně-ekologických podmínkách je definuje časový interval 14. srpen až 5. září,
2. fáze lineární syntézy a akumulace antokyanů — v časovém intervalu 5. září až 15. října,
3. fáze postupné stagnace syntézy a akumulace antokyanů — v časovém intervalu po 15. říjnu. Její součástí je též velmi často degradace antokyanů, nejčastěji oxidací na flobafény.

Z hlediska pěstitelského je nejdůležitější druhá fáze v uvedeném časovém rozpětí, kterou silně ovlivňují klimatické faktory — množství srážek, suma teplot a suma hodin trvání slunečního svitu.

d) První příznaky zabarvování bobulí kultivarů Svatovavříneckého byly během sledovaných dvou let pozorovány v intervalu 8. až 15. srpna. Proces akumulace antokyanů u sledovaného kultivarů Svatovavříneckého se také skládá ze tří časových fází, úplně shodně s kultivarem Frankovka modrá, pouze časově je kultivar Svatovavříneckého ranější, a proto je i syntéza antokyanů dřívejší:

1. fáze přípravná — v časovém intervalu od 3. do 18. srpna,
2. fáze lineární akumulace antokyanových pigmentů — v časovém intervalu od 18. srpna do 12. října,
3. fáze postupné stagnace syntézy antokyanů — v časovém intervalu po 12. říjnu. Její součástí je také degradace antokyanů.

Třetí fáze bývá časově nejkratší, přičemž intenzita akumulace je podstatně nižší. Podotýkám, že suma hodin trvání slunečního svitu, suma teploty a množství vodních srážek mají velký vliv na akumulaci antokyanů a cukrů během zrání kultivaru Svatovavříneckého.

První množství antokyanů ve slupce jsem zjistil až tehdy, když byl obsah cukru v dužinových štávkách $23-63 \text{ g.l}^{-1}$ a obsah kyselin byl $22-53 \text{ g.l}^{-1}$. Společně s intenzivním poklesem kyselin postupovala též intenzivní syntéza a akumulace antokyanů a cukrů.

Z dosažených výsledků pro praxi vyplývá, že v první fázi — zrání bobulí se doporučuje časově sledovat průběh klimaticko-půdních a pěstitelsko-biologických podmínek. Ty přímo ovlivňují tvorbu a obsah cukrů, kyselin a antokyanových pigmentů v bobulích modrých kultivarů révy vinné. Proto doporučujeme v první fázi — zrání bobulí, sledovat v časových intervalech obsah cukrů, kyselin a antokyanů, podle kterých se v praxi určuje doba sběru hroznů. Pro zjištění obsahu kyselin je nejlépe použít metodu titračního stanovení kyselin. Pro stanovení cukrů je vhodná metoda stanovení redukcí cukrů podle Schoorla (titrační metoda). Pro stanovení polyfenolů je nejlépe dostupná a v praxi ověřená metoda podle Neubauera-Löwenthala. V současné době má každý technik-vinař možnost využít uvedených metod pro stanovení obsahu cukrů, kyselin, antokyanů a podle toho v praxi stanovit dobu sběru hroznů u jednotlivých kultivarů. Obsah cukru je možno přímo ve vinici zjistit také refraktometricky. Pro stanovení jednotlivých komponentů lze využít i ostatních dostupných metod. Pro vinař-pěstitel to znamená v praxi určení optimální zralosti hroznů a tím i nejvhodnější dobu sběru hroznů.

Budin, R.: Akumulace antokyanů, cukrů a organických kyselin v bobulích modrých kultivarů Frankovky modré a Svatovavříneckého ve fenofázi zrání. Kvas. prům. 30, 1984, č. 3, s. 55—58.

Barevnost červených vín způsobují antokyanové pigmenty, které při zpracování modrých hroznů přecházejí do moštu při nakvašování spolu s tříslovinami. V procesu zrání bobulí modrých kultivarů se akumulují v buněčných vrstvách slupky a v okrajových vrstvách dužniny.

Autor sledoval akumulaci antokyanů a cukrů v bobulích kultivarů Frankovky modré a Svatovavříneckého ve fázi zrání, jakož i jejich procentní zastoupení v obou kultivarech. Na základě získaných výsledků doporučil ve fázi zrání bobulí sledovat v časových intervalech obsah cukrů, kyselin a antokyanů, podle nichž se v praxi určuje doba sběru hroznů.

Будин, Р.: Накопление антоцианов, сахаров и органических кислот в виноградных ягодах синих культиваров «Франковка модра и Сватовавринецке» в течение фенотазы созревания. Квас. прим. 30, 1984, № 3, стр. 55—58.

Цвет красных вин возникает под действием антоциановых пигментов, которые в течение переработки синих ягод винограда переходят в сок при начальном брожении вместе с танидами. В процессе созревания ягод синих сортов винограда они накапливаются в клеточных слоях кожуры и краевых слоях мякоти.

Автор исследовал накопление антоцианов и сахаров в ягодах культивара «Франковка модра и Сватовавринецке» фазе созревания, также как и процентное представление в обоих сортах. На основе полученных результатов он рекомендовал в фазе созревания исследовать в данных интервалах времени содержание сахаров, кислот и антоцианов, по которому на практике определяется срок уборки винограда.

Budin, R.: Accumulation of Anthocyanins, Sugars and Organic Acids in Grapes of Blue Franconia and Saint Lawrence Varieties in the Phase of Ripening. Kvas. prům. 30, 1984, № 3, p. 55—58.

The colour of red wines cause anthocyanin pigments that come into must together with tannins at the start of fermentation of blue grapes. Anthocyanin pigments are accumulated in the cells of grape skin and in outside layers of the pulp. The accumulation of anthocyanin and sugars in grapes of Blue Franconia variety and Saint Lawrence variety in the phase of ripening was observed. Also quantities of anthocyanins and sugars in both varieties were compared. The results showed that it is necessary to determine levels of sugars, acids and anthocyanins at time intervals during ripening of grapes. The time of grape picking can be determined according to the quantities of these compounds in grapes.

Budin, R.: Akkumulierung der Anthozyane, Zucker und organischen Säuren in den Beeren der blauen Rebsorten Frankovka und Svatovavrinecké in der Reifungsphase. Kvas. prům. 30, 1984, Nr. 3, S. 55—58.

Die Farbigekeit der Rotweine wird durch die Anthozyan-Pigmente verursacht, die bei der Verarbeitung blauer Trauben im Laufe der Angärung zusammen mit den Gerbstoffen in den Most übergehen. Diese farbbildenden Substanzen akkumulieren im Prozeß der Reifung der Beeren blauer Rebsorten in den Zellschichten der Beerenschale und in den peripheren Fruchtfleischschichten.

Der Autor verfolgte die Akkumulation den Anthozyane und Zucker in den Beeren der blauen Rebsorten Frankovka und Svatovavrinecké in der Reifungsphase, sowie auch ihren Prozentanteil in den beiden geprüften Rebsorten. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wird in der Reifungsphase die Verfolgung des Zucker-, Säuren- und Anthozyangehalts empfohlen, wonach in der Praxis die Zeit der Weinlese bestimmt wird.

Stanovenie histamínu vo vínach vysokotlakovou kvapalinovou chromatografiou

Princípom stanovenia, ktoré sa podrobne popisuje, je oddelenie histamínu pasážou vína cez katex. Eluuje sa 4 M MCl. Reakciou s fluoreskamínom sa získa fluoreskujúca zlúčenina, ktorá sa kvantitatívne stanovuje vysokotlakovou kvapalinovou chromatografiou v inverznej fáze so spektrofotometrickou detekciou. Metóda nadvä-

zuje na pracovný postup, ktorý používal Gaetani et al. pri stanovení histamínu v krvi [citácia sa uvádza]. Práhovým množstvom detekcie je $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ histamínu vo víne.

COLAGRANDE, O., CASOLI, A., BONATTI, A., SILVA, A.: Détermination de l'histamine dans les vins par chromatographie en phase liquide à haute pression. Feuilles vertes No. 768, 4 s. O. I. V., Paris 1983.

Minárik