

Utjecaj skladištenja na kakvoću crnog vina Plavac mali

Šafranjević, Maša

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:809819>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-05**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Maša Šafranjević

UTJECAJ SKLADIŠTENJA NA KAKVOĆU CRNOG VINA PLAVAC MALI

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad, 2018.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija vina
Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 16. travnja 2018.
Mentor: izv. prof. dr. sc. *Anita Pichler*

Utjecaj skladištenja na kakvoću crnog vina Plavac mali

Maša Šafranjević, 437-DI

Sažetak: Vino je alkoholno piće dobiveno procesom fermentacije mošta ili masulja. Na kakvoću i organoleptička svojstva vina utječe nekoliko stotina različitih kemijskih spojeva. Način skladištenja vina ima veliki utjecaj na sastav i koncentraciju tih spojeva. Jedna od glavnih karakteristika za odabir vina od strane potrošača je aroma koja određuje kakvoću vina. Aroma vina potječe jednim dijelom iz grožđa, a dio nastaje odležavanjem i njegovanjem mladog vina. Još jedna bitna karakteristika je boja vina, gdje glavnu ulogu kod crnih vina imaju polifenolni spojevi. Posude za fermentaciju, izrađene su od različitih materijala (inox, drvo), različito utječu na zadržavanje ili gubitak tvari arome i tvari boje. Fermentacijom vina u inox tanku postiže se zadržavanje svježine i karakterističnog voćnog mirisa, dok fermentacijom vina u drvenoj dolazi do pojave drvenih i zemljanih aroma. U ovom radu ispitan je utjecaj skladištenja na osnovni kemijski sastav, tvari boje i arome u sorti vina Plavac mali dobivenog fermentacijom u dvije različite posude, drvenoj i inox tanku, nakon čega su uzorci skladišteni na temperaturi 25°C kroz dvanaest mjeseci. Rezultati su pokazali da upotreba drvene bačve doprinosi boljem razvoju aroma.

Ključne riječi: vino, aroma, boja, drvena bačva, inox tank

Rad sadrži: 52 stranica
14 slika
3 tablica
39 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1. prof. dr. sc. <i>Mirela Kopjar</i>	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. <i>Anita Pichler</i>	član-mentor
3. prof. dr. sc. <i>Nela Nedić Tiban</i>	član
4. doc. dr. sc. <i>Ante Lončarić</i>	zamjena člana

Datum obrane: 10. listopada, 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Tehnologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Wine tehnology

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII held on April 16, 2018.

Mentor: *Anita Pichler*, PhD associate prof.

The influence of storage time on red wine variety Plavac mali

Maša Šafranjević, 437-DI

Summary: Wine is an alcoholic beverage obtained by fermentation of pot or mullet. The quality and organoleptic properties of wine are influenced by several hundred different chemical compounds. Storage conditions have a great influence on the composition and concentration of these compounds. One of the main characteristics for the consumer's wine choice is the aroma that determines the quality of wine. The aroma of wine originates part from the grapes, and the other part is produced during fermentation and aging. Another important characteristic of the wine is its color, where the polyphenol compounds have the main role. Fermentation vessels, made of various materials (stainless steel, wood), have different effects on the retention or loss of aroma and color compounds. Wine fermented in stainless steel maintain its freshness and characteristic fruity aroma, while wine fermented in wooden barrel has more woody and earthy aroma. In this thesis, the influence of storage time on the chemical composition, aroma and color compounds in wine variety Plavac mali, obtained by fermentation in two different vessels, wooden barrel and stainless steel tank, stored for 12 months on 25 °C, has been studied.

Key words: wine, aroma, color, wooden barrel, stainless steel tank

Thesis contains: 52 pages
14 figures
3 tables
39 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Mirela Kopjar</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Anita Pichler</i> , PhD, associate prof. | supervisor |
| 3. <i>Nela Nedić Tiban</i> , PhD, prof. | member |
| 4. <i>Ante Lončarić</i> , PhD, assistant prof. | stand-in |

Defense date: October 10, 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, sestri Ines i Draženu na neizmjernej ljubavi, podršci, pomoći koju su mi pružili tijekom svih godina studiranja. Ovo je naš zajednički uspjeh. Također želim zahvaliti svim svojim prijateljima, kolegama i kolegicama koji su mi uljepšali sve ove godine studiranja i omogućili da mi studentski dani ostanu u lijepom sjećanju.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Aniti Pichler na velikoj pomoći, strpljenju i na uloženom trudu i vremenu pri izradi diplomskog rada. Jednako tako, veliko hvala i asistentici Ivani Ivić.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. GROŽĐE	4
Podrijetlo i botanička svojstva vinove loze.....	4
Mehanička i kemijska svojstva	5
2.2. VINO	6
Definicija i podjela vina	6
Sorte grožđa za proizvodnju vina	7
2.3. KEMIJSKI SASTAV VINA	9
Alkoholi	9
Ugljikohidrati	9
Kiseline	10
Aldehidi i ketoni.....	10
Esteri	11
Tvari arome	11
Enzimi	12
Fenolni spojevi.....	12
Mineralne tvari (pepeo)	13
Ekstrakt vina	14
Dušične tvari.....	14
Koloidi vina	15
Proteini	15
2.4. PROIZVODNJA VINA	16
Proizvodnja crnih vina	16
2.5. ODREĐIVANJE SASTOJAKA AROME PLINSKOM KROMATOGRAFIJOM	24
Plinska kromatografija.....	24
Spektrometrija masa	25
SPME analiza	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. ZADATAK	30
3.2. MATERIJAL I METODE	30
Vino sorte Plavac mali	30
Kemijska analiza vina.....	31
Analiza arome vina plinskom kromatografijom primjenom SPME analize.....	34
4. REZULTATI	37
5. RASPRAVA	43
6. ZAKLJUČCI	47
7. LITERATURA	49

Popis oznaka, kratica i simbola

SPME	Solid Phase Microextraction (mikroekstrakcija na čvrstoj fazi)
GC	Plinska kromatografija
GC/MS	Plinska kromatografija sa maseno – selektivnim detektorom
pH	Broj koji služi kao mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodenih otopina

1. UVOD

Vino je jedno od najpopularnijih i najstarijih pića koje se uzgaja i proizvodi u regijama diljem svijeta. Prva vina nastala su od sorte *Vitis vinifera*. Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, ploda biljke vinove loze. Osim od grožđa, vino se može raditi i od drugog voća i po sirovini dobivaju ime.

Crno vino radi se od crnog grožđa, za razliku od bijelog koje se može proizvesti i od bijelog i od crnog grožđa. Dobiva se vrenjem masulja – vinifikacijom, vrenjem i maceracijom masulja postiže se ekstrakcija boje iz pokožice u groždani sok. Osim tvari boje, za crna vina karakteristični su tanini koji stvaraju suhi osjećaj u ustima i pomažu očuvati crno vino. Najvažnije vinske sorte crnog grožđa u Republici Hrvatskoj su: Frankovka crna, Cabernet Sauvignon crni, Portugizac crni, Pinot crni, Zweigelt i Merlot crni.

Plavac mali je najpopularnija vinska sorta, a nakon graševine i malvazije je i najvažnija autohtona hrvatska sorta. Najviše se uzgaja u podregiji srednje i južne Dalmacije, a nastao je spontanom križanjem Crljenka kaštelanskog i Dobričića.

Zadatak ovoga rada je ispitati utjecaj skladištenja vina sorte Plavac mali. Ispitivanje se vršilo prije skladištenja i nakon godinu dana skladištenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. GROŽĐE

Bobičasti plod vinove loze, grožđe, je sirovina za proizvodnju vina. Plod grožđa je u obliku grozda koji se sastoji od dva elementa: stabljike i bobica. Grožđe se može koristiti za ljudsku ishranu, kao voće ili za preradu u vino, sušenje ili za proizvodnju nekih drugih prehrambenih proizvoda (Moreno i Peinado, 2012.; Maletić i sur., 2008.).

Podrijetlo i botanička svojstva vinove loze

Vinova loza (*Vitis vinifera* L.) je jedna od najstarijih poljoprivrednih kultura koja se razvila na području Europe i zapadne Azije. Rod *Vitis* pripada porodici *Vitaceae*, čiji se preci smatraju predstavnici rodova *Cissites* i *Paleovitis*, prema paleobotaničkim nalazima. Rasli su već u vremenu donje krede i iz tog doba potječe i najstariji dokaz o prisutnosti loza na području Hrvatske, fosil lista vrste *Vitis teutonica*, pronađen u Hrvatskom zagorju u okolini Radoboja. Odvajanjem kontinenta u tijeku kvartara došlo je do razdvajanja euroazijske i američke grupe roda *Vitis* koje i danas poznajemo (Maletić i sur., 2015.).

Hrvatska se nalazi u zoni s povoljnim klimatskim uvjetima za uzgoj vinove loze, te se povijest vinograda i uzgoja vinove loze u Hrvatskoj proteže još prije Kristova vremena. Do propadanja vinograda i velikog broja autohtonih sorti događa se u drugoj polovici 19. stoljeća, dolaskom američkih bolesti i filoksera. Znanstveni i stručni rezultati pokazuju da se u Hrvatskoj može pronaći veliki broj autohtonih sorti čak oko 130 (Ivandija, 2008.).

Rod *Vitis* čine još dva podroda *Muscadinia* i *Euvitis*. Za nas je posebno važan rod *Euvitis* koji se dijeli na 40 azijskih, 30 američkih i 1 euroazijsku vrstu. Euroazijska vrsta (*Vitis vinifera*) dijeli se na *Vitis vinifera* var. *silvestris* (europska divlja loza) i *Vitis vinifera* var. *sativa* (europska kultivirana loza). Za proizvodnju vina mora pripadati vrsti *Vitis vinifera* ili križancima *Vitis vinifera* s drugim vrstama roda *Vitis*. Američka loza koristi se kao podloga za europske vinove loze jer je otpornija na bolesti.

Osim vrste *Vitis vinifera* postoje i razni hibridi vinove loze, a najčešći su francusko-američki i američki hibridi, dobiveni namjernim cijepljenjem različitih sorti ili slučajnim oprašivanjem, koji su prilagodljiviji različitim klimatskim uvjetima i otporne na filokseru, peronosporu i ostale bolesti (Zorčić, 1996.).

Mehanička i kemijska svojstva

Vinova loza ima jasno razdvojene vegetativne i generativne organe. U vegetativne organe spadaju: korijen, stablo, list, pupoljak, mladica, zaperak, okce i vitice, a u generativne cvijet, grozd, bobica i sjemenka.

Udio pojedinih dijelova grozda iznimno je važan za količinu i kvalitetu, a karakterističan je za svaku pojedinu sortu vinove loze, ovisi o klimatskim uvjetima, podneblju, zemljišnim uvjetima, te zdravstvenom stanju i dozrelosti. Grozd nastaje zametanjem i razvojem bobica iz cvjetova, koje u sebi nose sjemenke. Sastoji se od peteljkovine (peteljka + peteljčice) i bobica. Bobica se sastoji od kožice (7 - 10%), mesa sa sokom (75 - 85%) i sjemenki (3 - 5%). Kožica ima veliki utjecaj na kemijski sastav jer nosi tvari arome, a kod crnih sorti grožđa i osnovne tvari boje crnih vina – antocijane. Kemijski sastav kožice sastoji se od 1 - 3% šećera, 3 - 7% kiselina, 1,5 - 5,2% dušičnih tvari i 0,3 - 3% pepela.

U bobici se može naći 2 - 7 sjemenki. Postoje i besjemene sorte grožđa, sorte u čijim bobicama nema sjemenki, koriste se za sušenje ili kao stolno grožđe. Sjemenka se sastoji od masne jezgre koju okružuje drvena ljuska obavijena taninskom kutikulom.

Meso predstavlja 70 - 90% težine bobice. Sastoji se od velikih stanica s finom celuloznom pektinskom membranom koja je ispunjena sokom-moštom. Na membrane otpada do 0,5% mase, a ostalo je čisti mošt. Meso bobice razlikuje se po sastavu i strukturi, pa se dijeli u tri zone:

- središnja zona, najbliža sjemenki,
- međuzona, najbogatija šećerima i vinskom kiselinom,
- periferna zona.

Po kemijskom sastavu sadrži 75 - 80% vode, 10 - 27% šećera, 0,5 - 1% kiselina, 0,1 - 0,4% tanina, 0,3 - 1% mineralne tvari, 0,02 - 0,15% dušične tvari i 0,3 - 0,65% celuloze.

Peteljkovina služi za opskrbu boba hranjivim tvarima i kao nosač boba. Sastoji se od peteljki i peteljčica. Sorte s manjom zastupljenošću peteljkovine imaju veće iskorištenje i znatan utjecaj na kvalitetu mošta i vina u konačnici (Zoričić, 1996.; Blesić i sur., 2013.; Prce, 2014.).

2.2. VINO

Definicija i podjela vina

Prema Zakonu o vinu (NN 14/2014.), vino je poljoprivredni prehrambeni proizvod, dobiven potpunim ili djelomičnim alkoholnim vrenjem masulja ili mošta, od svježeg i za preradu u vino pogodnoga grožđa.

Prema Zakonu o vinu, vina se dijele na:

a) Vina u užem smislu riječi:

- mirna vina,
- pjenušava vina,
- biser vina,
- gazirana vina.

b) Specijalna vina:

- desertna vina,
- aromatizirana vina,
- likerska vina

Prema boji vina se dijele na: bijela, ružičasta i crna.

Prema sadržaju neprevrelog šećera, vina se dijele na:

- mirna vina na: suha, polusuha, poluslatka i slatka,
- pjenušava, biser i gazirana vina: vrlo suha, suha, polusuha, poluslatka i slatka.

Prema kakvoći mirna vina dijele se na:

a) stolna vina

- stolno vino s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom,
- stolno vino bez oznake zemljopisnog podrijetla.

b) Kvalitetna vina

- kvalitetno vino s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom.

c) Vrhunska vina

- vrhunsko vino s kontroliranih i ograničenih vinorodnih područja,
- vrhunsko vino s kontroliranih i ograničenih specifičnih vinorodnih područja,
- predikatna vina s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom,
- kvalitetna i vrhunska vina koja su u podrumskim uvjetima čuvana pet ili više godina, a od toga najmanje tri godine u boci, mogu nositi oznaku "arhivsko vino" (Zakon o vinu, 2003.).

Sorte grožđa za proizvodnju vina

Sorte vinove loze dijele se na (NN 14/2014.):

- preporučene sorte, od kojih se preradom mogu dobiti vrhunska i kvalitetna vina s oznakom kontroliranog podrijetla,
- dopuštene sorte, koje se u određenim vinogorjima posebno ne ističu u proizvodnji vina, ali ne narušavaju kvalitetu već ga u određenim agroekološkim uvjetima dopunjuju,
- privremeno dopuštene sorte, koje su zatečene u pojedinim vinogorjima na dan stupanja na snagu ovoga Pravilnika, zbog svojih organoleptičkih i gospodarskih svojstava nisu predviđene ovim Pravilnikom. Njihov uzgoj je dopušten samo do njihovog biološkog iskorištenja.

Najvažnije vinske sorte u Republici Hrvatskoj:

KONTINENTALNA HRVATSKA

Bijela vina

- ❖ Graševina bijela
- ❖ Rizling Rajnski bijeli
- ❖ Chardonnay bijeli
- ❖ Traminac mirisavi
- ❖ Traminac crveni
- ❖ Pinot bijeli
- ❖ Pinot sivi
- ❖ Sauvignon bijeli
- ❖ Plemenka bijela

Crna vina

- ❖ Frankovka crna
- ❖ Cabernet Sauvignon crni
- ❖ Portugizac crni
- ❖ Pinot crni
- ❖ Zweigelt
- ❖ Merlot crni

PRIMORSKA HRVATSKA

Bijela vina

- ❖ Malvazija Istarska bijela
- ❖ Pošip bijeli
- ❖ Grk bijeli
- ❖ Maraština bijela
- ❖ Žilavka bijela
- ❖ Kujundžuša bijela
- ❖ Žlahtina bijela

Crna vina

- ❖ Plavac mali
- ❖ Babić crni
- ❖ Merlot crni
- ❖ Teran crni
- ❖ Cabernet Sauvignon crni
- ❖ Plavina crna
- ❖ Crljenak

2.3. KEMIJSKI SASTAV VINA

Alkoholi

Vino sadrži velik broj različitih alkohola, koji se dijele u dvije osnovne skupine, alifatske i aromatske. Alifatski alkoholi se dijele na jednovalentne (metanol i etanol) i viševalentne (glicerol, 2-3 butandiol, manit). Dopušteni udio alkohola u vinu kreće se od minimalno 8,5% vol. za stolna vina do maksimalno 15% vol. za vrhunska i kvalitetna vina.

Metanol (CH_3OH) je nusprodukt koji nastaje hidrolizom pektinskih tvari posredstvom enzima pektinesteraze. Prisutan je u vrlo malim količinama od oko 30 - 35 mg/l. Najviše metanola ima u crnim vinima jer imaju duži kontakt tekuće faze s krutom fazom za vrijeme maceracije.

Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) je glavni proizvod koji nastaje alkoholnom fermentacijom prirodnih šećera. Koliko će etanola nastati ovisi o udjelu šećera u moštu pa u iznimnim slučajevima, može se dodavati šećer saharoza, osim kod proizvodnje vrhunskih vina gdje nije dozvoljeno dodavanje saharoze. Prema Pravilniku o proizvodnji vina najniži sadržaj stvarnog alkohola u vinu koje se stavlja u promet, ovisno od kakvoće i zone proizvodnje varira između 8,5 i 11,5 vol.%.

Glicerol je treći najzastupljeniji spoj u vinima i najvažniji je nusprodukt fermentacije, a spada u viševalentne alkohole. Glicerol ima 3 ugljikova atoma i 3 hidroksilne skupine. Utječe na viskoznost, slatkoću i harmoničnost vina (Pichler, 2017.; Prce 2014.).

Ugljikohidrati

Šećeri su uz vodu količinom najzastupljeniji sastojci grožđa. U mnogim vinogradarskim i vinarskim krajevima, sadržaj šećera se smatra glavnim pokazateljem kvalitete grožđa. Čine ga monosaharidi, odnosno heksoze glukoza i fruktoza. Nedozrelo grožđe sadrži više glukoze, a prezrelo grožđe sadrži više fruktoze, što kod prerade u vino može biti od velikog značaja. Osim glukoze i fruktoze, grožđe sadrži i manje količine saharoze (najčešće 3 - 5 g/l) te nešto pentoza (oko 1 g/l).

Količina šećera zavisi od sorte, sazrijevanju, klimatskim uvjetima i primjeni određenih mjera u uzgoju. Sadržaj ukupnog šećera u grožđu najčešće se kreće između 160 i 250 g/l, odnosno 16 i 25% (Blesić i sur., 2013.).

Kiseline

Poslije šećera, kiseline predstavljaju najvažniju skupinu spojeva za okus vina. Kiselost vina se mjeri na dva načina: količinom ukupnih kiselina (ukupna titracijska kiselost) i realnom kiselošću, odnosno pH vrijednošću. Najvažnije kiseline su vinska, jabučna i limunska. U formiranju kiselosti grožđa učestvuju i druge organske kiseline kao što je limunska, mliječna i jantarna.

Prema Pravilniku o vinu, vino mora sadržavati najmanje 4,5 g/l, a najviše 14 g/l ukupnih kiselina izraženih kao vinska kiselina (Zakon o vinu, 2003.).

Kiseline imaju veliki utjecaj na kvalitetu vina i na njegovu tehnologiju. Grožđe sa dovoljno kiselina je lakše vinificirati, a vina se lakše stabiliziraju i čuvaju. Udio kiselina u grožđu i moštu se kreće od 5 - 15 g/l, a najviše ima vinske i jabučne kiseline.

Na kiselost grožđa utječu i hlapljive i nehlapljive kiseline. Najzastupljenija hlapljiva kiselina je octena kiselina, preveliki udio octene kiseline pokazatelj je procesa kvarenja vina. Vinska i limunska kiselina, vinu daju svježinu tzv. okus rastvora vinske kiseline. Za razliku od vinske, jabučna kiselina daje okus na zeleno voće, a malolaktičkom fermentacijom se prevodi po okus vina prihvatljivu mliječnu kiselinu (Blesić i sur., 2013.; Alpeza, 2008.).

Aldehidi i ketoni

Aldehidi i ketoni su reaktivni spojevi koji utječu na tvorbu karakteristične arome i bouquetu vina. Zbog svoje reaktivnosti, lako oksidiraju u karboksilne kiseline, a njihova aktivnost se inaktivira vezanjem sumporaste kiseline, što je jedan od razloga sumporenja bačvi. Vezanjem aldehida sa sumporastom kiselinom nastaju lako topljive kiseline koje imaju pozitivan utjecaj na vino, daju oštar miris koji podsjeća na voće. Najzastupljeniji aldehid je acetaldehid. Osim njega treba spomenuti etanal koji vinima daje miris svježe zelene jabuke i aromatski aldehid vanilin koji vinima daje ugodan miris vanilije.

Ketona u moštu i vinu ima malo (40 - 60mg/l), najzastupljeniji su aceton, acetoin i diacetil. Većina ima miris po svježem maslacu pa u koncentracijama većim od 1 mg/l mogu dati neželjenu aromu užeglosti (Vrdoljak, 2009.).

Esteri

Esteri predstavljaju važnu skupinu spojevi, važni su jer utječu na okus i aromu vina. To su spojevi alkohola i kiselina nastali esterifikacijom. Tzv. „voćni“ esteri nastaju tijekom alkoholne fermentacije i imaju svježije, privlačne, voćne arome, dok drugi esteri nastaju tijekom dozrijevanja vina. fermentacijski esteri se dijele na acetatne estere i etil estere masnih kiselina. Esteri su vrlo hlapljivi spojevi, osobito u neodgovarajućim uvjetima, te njihove koncentracije opadaju. Čuvanje vina na nižim temperaturama preduvjet je za očuvanje svježih i voćnih mirisa.

Esteri octene kiseline su etil acetat, propil acetat, izopropil acetat, izobutil acetat, izoamil acetat, 2-feniletil acetat, svi daju svježinu vinu i ugodnog su mirisa.

Esteri masnih kiselina su etil propionat, etil valerijat, etil heksanoat, etil oktanoat, etil dekanoat (Alpeza, 2008.; Pichler, 2017.).

Tvari arome

Tvari arome grožđa, mošta i vina čini više tisuća različitih spojeva, te stvaraju specifičnu aromu vina tzv. „bouquet“. Sadržaj aromatskih tvari ovisi o zrelosti grožđa, klimatskim uvjetima, zdravstvenom stanju, sortnoj pripadnosti, načinu uzgoja, sastavu tla, te o tehnologiji proizvodnje vina. Tvari arome se najvećim dijelom nalaze u pokožici bobice i zonama mesa ispod nje.

Arome u vinu možemo podijeliti na:

- primarne (sortne) arome koje sadrže spojeve prisutne u grožđu, a to su terpeniski spojevi (linalol, geraniol, nerol i dr.) i alkoholi sa 6 ugljikovih atoma (1-heksanol, 2-heksanol, trans i cis forme 2 i 3 heksen-1-ol),
- sekundarne (fermentativne) arome nastaju tijekom alkoholne i malolaktičke fermentacije, a predstavnici su acetatni i etilni esteri, te viši alkoholi (1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2 i 3 metil-1-butanol),
- tercijarne arome (bouquet) nastaju tijekom dozrijevanja i starenja vina, reakcijama hidrolize, esterifikacije, oksidacije aromatskih spojeva (sortnih i fermentativnih aroma).

Tvari arome određuju se instrumentalnim metodama: plinska kromatografija (GC) i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC), analitičkim metodama i senzorskim ocjenjivanjem (Blesić i sur., 2013.; Pichler, 2017., Vrdoljak, 2009.).

Enzimi

Kao organski biokatalizatori, enzimi su glavni pokretači kemijskih reakcija. Enzimi koji zaslužuju posebnu pažnju su enzimi oksidoreducirajućih reakcija i hidrolizirajući enzimi. Enzimi oksidoreducirajućih reakcija mogu predstavljati problem već na početku prerade grožđa, jer dovode do brzih oksidacijska koji rezultiraju promjenom boje mošta (posmeđivanje), ali i promjenom mirisa i okusa.

Hidrolizirajućim enzimima pripradaju saharaza i pektolitički enzimi. Saharaza sudjeluje u razgradnji saharoze na glukozu i fruktozu, a od velikog je značaja kod popravljivanja slatkoće mošta dodavanjem saharoze jer vrši razgradnju na glukozu i fruktozu koju koriste kvasci.

Pektolitički enzim pektaza je značajna za bistrenje vina. Pektaza razgrađuje pektinske tvari na metanol i poligalakturonsku kiselinu (Blesić i sur., 2013.).

Fenolni spojevi

Fenolni spojevi odgovorni su za boju vina, njihovu trpkost, gorčinu, a imaju i veliku ulogu u stvaranju ugodnih, ali i neugodnih mirisa. U grožđu i vinu nalazi se veliki broj fenolnih spojeva koji utječu na sazrijevanje i starenje vina (Blesić i sur., 2013.).

Fenolni spojevi dijele se u dvije velike skupine:

- flavonoide (flavan-3-oli, proantocijanidini, antocijani, flavonoli),
- neflavonoide (hidroksicimetne kiseline, hidroksi benzojeve kiseline, stilbeni).

Fenolne tvari lako oksidiraju u dodiru sa zrakom, a uz enzimsko djelovanje polifenoloksidaze dolazi do procesa posmeđivanja vina. Najznačajnije su taninske i bojane tvari koje potječu iz čvrstih dijelova grožđa.

Taninske tvari se nalaze u pokožici, sjemenkama i peteljkovini. Imaju sposobnost vezanja i taloženja proteina, što je važno kod bistrenja i taloženja mošta, odnosno vina. Tanini iz pokožice i sjemenke se međusobno razlikuju i različito utječu na osobine vina. Tanini iz pokožice daju trpkost vinima, dok tanini iz sjemenke donose gorčinu. Crna vina sadrže više tanina od bijelih. Poželjna količina tanina u vinima propisana je Pravilnikom o vinima i iznosi najviše do 0,5 g/l u bijelim, do 1,5 g/l ružičastim i do 4,0 g/l u crnim vinima.

Bojene tvari smještene su u kožici bobica. Klorofil prevladava u nezrelom grožđu i zrenjem prelazi u druge pigmente, ovisno o sorti i vrsti grožđa. Bijele sorte dobivaju žuti, zlatnožuti do jantarno žuti pigment, a crne sorte dobiju boju do crveno plave ili plavosive boje. Boju crnih sorti grožđa čine najvećim dijelom antocijani (Blesić i sur., 2013.; Vrdoljak, 2009.).

Antocijani nalaze se u pokožici bobice crnog grožđa, mali broj sorti sadrži antocijane i u soku, odnosno crveno obojeni sok. U vino prelaze tokom maceracije, postupak u proizvodnji crnih vina. Sazrijevanjem i starenjem vina antocijani se vežu sa drugim fenolnim spojevima i nastaju crveno obojeni polimeri koji su otporniji na oksidaciju ili na utjecaj sumporovog dioksida (Blesić i sur., 2013.).

Glavni predstavnici derivata oksicimetnih kiselina su kininska, kafeinska i kumarinska kiselina. Javljaju se u vezanom i slobodnom obliku, a njihovo prisustvo u vinu uzrokuje posmeđivanje i promjenu boje vina (Vrdoljak, 2009.).

Mineralne tvari (pepeo)

Mineralne tvari u vinovu lozu dospjevaju iz zemljišta i prenosi ih do svojih organa pa tako i u bobice. Količina mineralnih tvari ima posebnu ulogu u alkoholnoj fermentaciji jer utječe na rad vinskih kvasaca. Količina mineralnih tvari u grožđu kreće se oko 1,5 - 5 g/l. Vodeći minerali grožđa su kalij, kalcij, magnezij, željezo, bakar i cink (Blesić i sur., 2013.).

Mineralnim tvarima ili pepelom nazivamo anorganski ostatak nastao ispravljanjem vode na vodenoj kupelji i žarenja suhe tvari vina. Količina pepela u vinu ovisi o sorti vinove loze, kakvoći i zrelosti grožđam sastavu tla, mikro i makroklimatskim uvjetima, te tehnologiji prerade grožđa u vino. Crna vina sadrže više pepela jer se dio tvari ekstrahira tijekom

fermentacije masulja. Vino u kojem ima više mineralnih tvari ima bolju aromu i bouquet (Vrdoljak, 2009.).

Ekstrakt vina

Puno je faktora koji utječu na sadržaj ekstrakta. Klimatski uvjeti tijekom vegetacije utječu na sadržaj ekstrakta, tako u sunčanim i toplim godinama ima više ekstrakta te vrsta tla kao i položaj vinograda, tehnologija prerade i duljina maceracije, jačina prešanja utječu na sadržaj ekstrakta (Prce, 2014.).

Ekstrakte prema međunarodnoj konvenciji za unifikaciju metoda analize vina od 1957. možemo podijeliti na tri vrste ekstrakta:

- ukupni suhi ekstrakt koji predstavlja skup svih tvari vina koje nisu hlapive pod specifičnim fizikalnim uvjetima, a to su: ugljikohidrati, nehlapive kiseline, tvari boje, viši alkoholi, mineralne tvari, polifenoli,
- nereducirani ekstrakt (ekstrakt bez šećera) predstavlja ukupni suhi ekstrakt umanjen za sadržaj ukupnih šećera u vinu,
- reducirani ekstrakt predstavlja ukupni suhi ekstrakt umanjen za 1 g ako je sadržaj šećera preko 1 g/l.

Osim ova tri navedena ekstrakta izračunava se još i ekstrakt bez šećera i nehlapive kiseline koji predstavlja nereducirani ekstrakt umanjen za vrijednost nehlapivih kiselina izraženih kao vinska (Pichler, 2017.).

Dušične tvari

Spojevi s dušikom iz mošta prelaze u vino. Količina dušičnih spojeva u vinu ovisi o sorti vinove loze, stupnju zrelosti, tlu i gnojidbi. U moštu i vinu nalaze se kao organski ili anorganski spojevi, tu spadaju: proteini, amidi, amini, biološki amini, heksozamini, polipeptidi, nukleinski dušik (Prce, 2014.).

Dušične tvari su prisutne u malim količinama, ali mogu utjecati na boju, aromu, okus, bistroću i postojanost vina. Ukoliko su prisutne u većim količinama mogu uzrokovati zamućenje vina, a i dobar su izvor dušika bakterijama uzročnicima kvarenja vina (Vrdoljak, 2009.).

Koloidi vina

Koloidi su po prirodi proteini i pektinske tvari čija je veličina čestica između 1 - 100 μm . Nepovoljno djeluju na organoleptička svojstva vina jer uzrokuju zamućenje i povećanje viskoznosti.

Koloidi se dijele na liofilne i liofobne. Liofilni koloidi zbog sposobnosti vezanja vode povećavaju kiselost vina, liofobni su osjetljivi prema elektrolitima pa i mala promjena pH dovodi do njihove koagulacije. Liofobni koloidi sadrže uglavnom kompleksne spojeve željeza, fosfora i bakra (Molnar, 2017.).

Proteini

Proteini su makromolekule građene od slijeda aminokiselina koje su povezane peptidnim vezama. Molekularna masa proteina je oko 10 000 (Mihovilović, 2016.).

Proteini koji potječu iz grožđa i kvasaca su najčešći uzrok nestabilnosti vina. Prelaskom proteina iz topljivog u netopljivi oblik dolazi do zamućenja vina i nastaje talog, zbog toga ih je potrebno ukloniti ili stabilizirati u vinu.

Stabilnost proteina u vinu ovisi o porijeklu proteina, kemijskom sastavu vina, temperaturi skladištenja, ali i o sorti grožđa, načinu uzgoja, regiji uzgoja i metodi vinifikacije. Stabilnost vina se postiže uklanjanjem proteina iz vina, koriste se različiti adsorbenski, najčešće bentonit (Pozderović i sur., 2010.).

2.4. PROIZVODNJA VINA

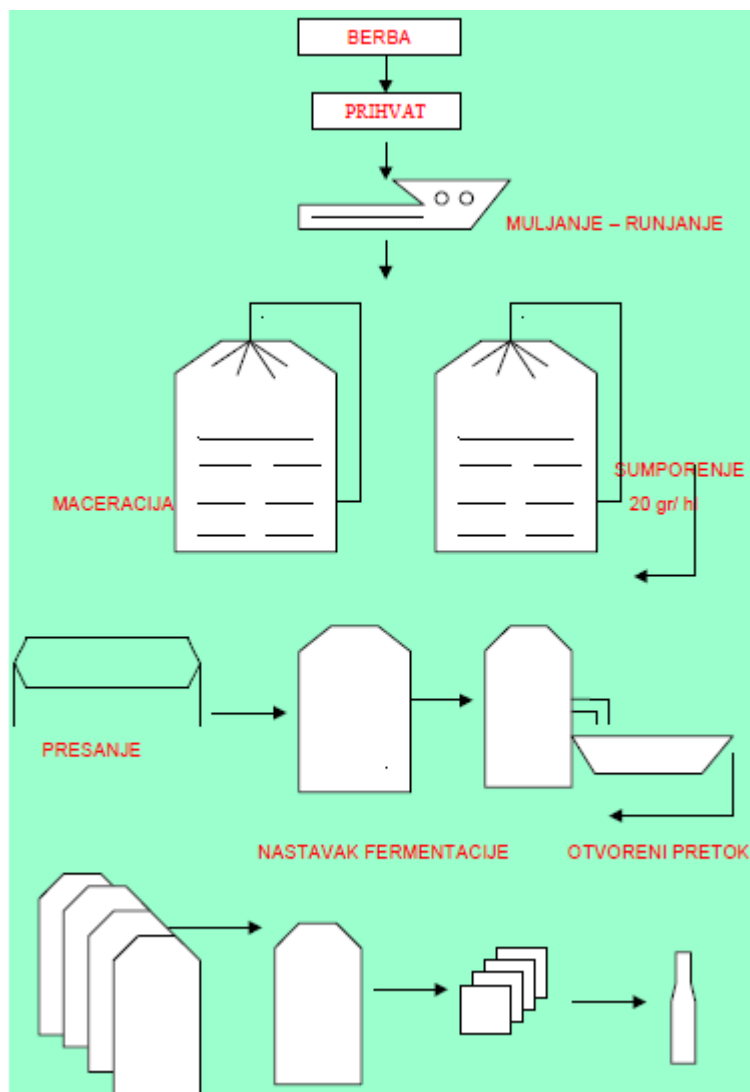
Tehnologija proizvodnje vina je veoma složen proces koji zahtjeva dosta uloženog truda, ljubavi i vremena. Treba obratiti posebnu pažnju na tehnologiju proizvodnje vina jer nepravilnim postupcima ili greškama prilikom prerade grožđa može doći do kvarenja vina ili dobijemo vino sa mana i nedostacima. Tehnologija proizvodnje bijelih vina se znatno razlikuje od tehnologije proizvodnje crnih vina. Crna vina podnose manje i veće tehnološke „propuste“ u odnosu na bijela vina, te toleriraju veću količinu oksidacije. Također crna vina se dobivaju jačom ili slabijom maceracijom, mogu se čuvati u drvenim bačvama, imaju izraženiju boju i poslužuju se na višim temperaturama (Grgić, 2017.).

Proizvodnja crnih vina

Osim po boji, crna vina se razlikuju od bijelih vina i po kemijskom sastavu, okusu i mirisu. Kod crnog vina potrebno je alkoholno vrenje obaviti zajedno sa čvrstim sastojcima grožđa u pravilu bez peteljki, stoga je potrebno posvetiti pažnju pregledu grožđa u cilju uklanjanja oštećenih ili biljnim bolestima zahvaćenih bobica.

Crna vina dobiju se postupkom maceracije i alkoholne fermentacije mošta, a osnovni cilj je izdvajanje bojila iz stanica kožice u groždani sok. Izdvajanje bojila postiže se vrenjem i maceracijom masulja. Masulj je zgnječeno grožđe koje sadrži krutu fazu (pokožica, sjemenke i meso) i tekuću fazu (groždani sok) (Blesić i sur., 2013.; Vrdoljak, 2009.).

Prerada grožđa u mošt odnosno vino (**Slika 1**), sastoji se od tri osnovne faze: berbe i prerade grožđa, alkoholnog vrenja mošta i formiranja prave kakvoće vina.



Slika 1 Shema proizvodnje crnih vina (Web 1)

Berba grožđa

Prerada grožđa u vino počinje berbom i vrlo je važna za kvalitetu i senzorska svojstva vina. Grožđe treba brati u trenutku tehničke zrelosti grožđa, kada prestaje povećavanje sadržaja šećera u soku grožđa. Tehnička zrelost se određuje mjerenjem sadržaja šećera i ukupnih kiselina u grožđu. Berbu je najbolje provoditi po suhom vremenu jer dobivamo kvalitetniji mošt, pospješuje se početak vrenja i sama berba je puno lakša (Web 2; Web 3).

Muljanje i runanje grožđa

Prva faza kojom započinje prerada grožđa u vino je muljanje. Danas se muljanje obavlja motornim ili ručnim muljačama, dok se nekada grožđe gazilo i gnječilo nogama. Muljanjem se grožđe gnječi (**slika 2**) da bi se oslobodio mošt, a runjenjem se bobica odvaja od peteljke. Peteljka se odvaja jer sadrži tanine koji vinu daju trpak i gorak okus. Nakon muljanja i runjanja mošt se prebacuje u posude za fermentaciju, te se dodaje sumpor koji je ključan za daljnji tijek vinifikacije (Tomas i Kolovrat, 2011.).



Slika 2 Ručna muljača sa odvajanjem peteljki (Web 4)

Sumporenje masulja

Masulj je potrebno zaštititi od oksidacije. Ukoliko se prerađuje trulo grožđe, potrebno je sumporiti s 15 - 25 g/hl K-metabisulfita ili više, ovisno koliko je grožđe trulo. Osim u tom slučaju, sumporenje treba obaviti i u toplijim krajevima gdje fermentacija i procesi kvarenja mogu započeti već u vinogradu i tijekom transporta. Ukoliko se radi o zdravom grožđu doze sumpora su manje 10 - 20 g/hl (vinifikacija s prešama).

Uloga sumpora je spriječiti djelovanje oksidacijskih enzima koji štetno djeluju na tamno obojenje mošta, a kasnije i vina, te spriječava djelovanje štetnih mikroorganizama (divljih kvasaca, bakterija) dok ne počne fermentacija sa željenim-plemenitim kvascima.

Sumporni dioksid ima višestruko djelovanje, djeluje kao antiseptik i antioksidans, a veže se i s pojedinim sastojcima vina, pa utječe i na okus i miris vina. Pozitivno djeluje na selekciju kvasaca, ostaju otporniji i bolji, pa se vrenje provede do kraja. Na vezivanje sumpornog

dioksida utječe temperatura mošta i vina, a ovisi i o količini ukupnih kiselina, pH i stupnju oksidacije (Jakobi, 2015.).

Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija (vrenje mošta) je jedna od osnovnih faza za dobivanje vina (**slika 3**), procesom alkoholne fermentacije šećeri iz grožđa se pretvaraju u alkohol etanol. Kvasci (gljivice alkoholne fermentacije) koji se nalaze na pokožici bobice, dolaskom u tekućinu u kojoj je rastvoren šećer počinju razlagati šećer na alkohol i druge spojeve.

Alkoholna fermentacija je zapravo složen niz biokemijskih reakcija koje kontroliraju enzimi kvasaca. Glavni proizvodi alkoholne fermentacije su etanol i ugljikov dioksid, a pored njih nastaje čitav niz sporednih proizvoda od kojih neki doprinose kvaliteti vina, dok su neki nepoželjni.

Glavni faktori koji utječu na alkoholnu fermentaciju su temperatura, koncentracija šećera, koncentracija sumporovog dioksida i dostupnosti kisika. Optimalna temperatura za rast vinskog kvasca je 25 - 30°C, pri toj temperaturi kvasac najbrže djeluje. Niska temperatura grožđa može otežati početak fermentacije. Pri temperaturi od 25°C fermentacija započinje nakon 12 sati, kod 17 - 18°C nakon 24 sata, a kod 15°C tek nakon 5 - 6 dana. Kontrola temperature je od iznimne važnosti za normalan tijek alkoholne fermentacije (Blesić i sur., 2013.; Kontrec, 2017.).

Alkoholna fermentacija mošta provodi se u dvije odvojene faze:

- glavno (burno) vrenje
- naknadno (tiho) vrenje.

Kod glavnog vrenja razlikujemo toplo vrenje na 15 - 18°C (max. 20°C) u trajanju od 5 - 10 dana i hladno vrenje na 10 - 15°C u trajanju od 7 - 14 dana. Naknadno vrenje odvija se na temperaturi od 15°C u trajanju od 3 - 6 tjedana. Suvremena tehnologija danas preporuča tzv. hladno vrenje jer je iskorištenje šećera bolje i dobivaju se skladnija vina s više aromatičnih i buketnih tvari, te manje hlapljivih kiselina (Prce, 2014.).



Slika 3 Alkoholno vrenje (Web 5)

Drvene bačve

Hrast je, gotovo bez iznimke, jedina vrsta drveta koja se koristi za izradu drvenih bačvi i skladištenje vrhunskih vina. Drvo hrast je jako bitno jer vino iz njega povlači dodatne tanine koji utječu na okus i aromu vina. U šumi Limousin u Francuskoj, hrast vrlo brzo raste i izuzeno je aromatično te daje vinu okus „po hrastu“. Američki hrast daje vinu sladak okus, a Njemački hrast ima slabu poroznost pa daje vinu delikatne arome. Najsporije raste hrast koji dolazi iz šume Tronca iz Francuske i mnogi ga smatraju najboljim.

Drvena bačva izrađena od drveta hrast daje vinu bogatiji i kompleksniji okus i teksturu. Osim toga utječe i na starenje vina koje započinje čim vino dospije u bačvu gdje započinje apsorbarati kisik kroz dužice na bačvi. Kisik polagano reagira sa spojevima u vinu uzrokujući polagano dozrijevanje vina. Ako predugo ostane u bačvi, vino gubi boju i voćne arome, a okus postaje „prazan“ (Web 6).

Inox tank - bačve

Izrađuju se od plemenitog nehrđajućeg čelika, običnog čelika i aluminijsa. Prednost ovih cisterni u odnosu na drvene su ekonomičnost, iskorištenje prostora (mogu biti u obliku valjka ili četvrtaste), otpornost na kiseline u vinu, koroziju, jednostavno održavanje i trajnost neograničena.

Dobra kakvoća vina postiže se držanjem vina u inox bačvama, ali ipak ne treba zanemariti kakvoću vina koja se može dobiti držanjem vina u drvenoj bačvi.

Održavanje inox bačve je vrlo jednostavno, ispiru se blagim neutralnim sredstvima za čišćenje koji nisu na bazi klora. Vinski kamenac s površine skida se pod mlazom tekuće vode, sterilizacija se obavlja vodenom parom, ne smije se upotrebljavati sumporni dioksid ni sumporasta kiselina za dezinfekciju (Web 7).

Maceracija masulja

Maceracija je izdvajanje pojedinih sastojaka (antocijani, tvari arome, tanini, vitamini, itd.) iz krutih dijelova grožđa (kožica, sjemenke, peteljka). Ovisno o karakteristikama grožđa i tipu vina koji želimo dobiti maceracija može biti duža i kraća. Kratka maceracija se provodi za mlada crna vina namijenjena brzom potrošnji, takva vina imaju finu aromu i manju koncentraciju polifenolnih sastojaka. Duža maceracija provodi se za vina namijenjena starenju, odnosno vina koja imaju veću količinu tanina i bolju strukturu. Postoji nekoliko načina maceriranja:

- klasična maceracija,
- maceracija zagrijavanjem,
- karbonska maceracija,
- flash ekspanzija,
- delastage (oksidacijom).

Klasična maceracija provodi se na temperaturi između 20 i 25°C. Vrenje teče tiho, a vina su harmoničnija okusom i mirisom svojstvenih sorti. Postoje različiti tipovi posuda za fermentaciju, a dijele se na otvorene i zatvorene, te na one sa uzdignutim i potopljenim tropom („klobuk“). Otvoreni tip posude ima određenih prednosti jer je kontakt mošta sa zrakom velik, pa je fermentacija i maceracija bolja. Učinak ovisi o učestalosti potapanja klobuka što dovodi do ekstrakcije svih sastojaka. Površina tropa nije zaštićena pa dolazi do gubitka alkohola i kontaminacije štetnim mikroorganizmima. Stoga je potrebno, čim dođe do tihog vrenja, otočiti mošt. Potapanje klobuka moguće je obaviti ručno ili pomoću pumpe (polijevanje). Umjesto potapanja klobuka moguća je varijanta „potopljeni klobuk“, trop cijelo

vrijeme u kontaktu s moštom. Nedostatak ove varijante je zbijenost klobuka (uslijed dizanja CO₂), tako da je ispiranje iz unutrašnjosti tropa otežano. Stoga je potrebno bar jedanput dnevno promiješati klobuk. Danas se maceracija većinom provodi u zatvorenim posudama (Kontrec, 2017.).

Vakumska Flash ekspanzija provodi se na temperaturi od 80 - 90°C, 2 - 3 minute. Nakon toga bobice se brzo hlade pod visokim vakuumom, uslijed čega dolazi do pucanja bobica i cijedenja sastojaka u mošt.

Delastage je postupak u kojem se iz posude pretače mošt u fermentaciji i ulijeva u privremeni spremnik. Klobuk se nakon toga ostavlja da se ocijedi na dnu posude kroz jedan sat. Mošt se zatim ponovno vraća u posudu miješaju masulj i tijekom faze ocjeđivanja potiče se ekstrakcija fenolnih spojeva. Ocjeđivanjem se prozračuje mošt i potiče produkcija acetaldehida, te kemijskim putem nastaju stabilni obojani pigmenti antocijani-tanini (Pichler, 2017.).

Otakanje mošta i prešanje masulja

Otakanje se sastoji od odvajanja vina od tropa u posudu gdje će se dovršiti alkoholna i eventualno kasnije i malolaktička fermentacija. Posude moraju biti sasvim pune i zatvorene. Nakon odvajanja vina iz posude, slijedi faza vađenja ocijeđenog masulja i prešanja da se izdvoji preostalo vino. Ta se operacija može izvesti ručno ali se radi o napornom poslu pa su konstruirane pumpe koje prepumpavaju masulj u prešu. Prešanje mora vremenski biti što kraće da bi se izbjegla nepoželjna oksidacija masulja i mošta.

Postizanje pritiska ovisi o konstrukciji preše (**Slika 4**). Prešanje se može provesti bez prekida (kontinuirano) i s prekidom u radu (diskontinuirano). Jako prešanje, prešanje s povećanim pritiskom ide na štetu kakvoće mošta, a kasnije i vina. Kontinuirane preše su se upotrebljavale u drugoj polovici prošlog stoljeća. Njihova prednost bila je u tome da tijekom prešanja nije dolazilo do prekida u radu i mogla se preraditi velika količina grožđa, ali zbog stvaranja velikog pritiska tijekom prešanja kvaliteta mošta je bila loša. Zbog toga su zamijenjene diskontinuiranim prešama.

Diskontinuirane preše prema načinu rada dijele se na: mehaničke, hidrauličke, hidropreše, pneumatske preše i vakuum preše (vinifikacija s prešama, Grgić, 2017.).



Slika 4 Preša za grožđe (Web 8)

Malolaktička fermentacija

Malolaktička fermentacija je reakcija u kojoj jabučna kiselina pod utjecajem bakterija mliječne kiseline se prevodi u mliječnu kiselinu. Svojom količinom jabučna kiselina je najzastupljenija kiselina u grožđu i vinu nakon vinske kiseline. Ova kiselina vinima daje grub i neharmoničan okus, sličan okusu zelenog voća. U područjima s toplijom klimom proces pretvaranja jabučne u mliječnu kiselinu se odvija spontano. Pretvaranjem jabučne u mliječnu kiselinu dolazi do smanjenja ukupne kiselosti vina što doprinosi ukupnoj kvaliteti i stabilnosti vina.

Malolaktička fermentacija može početi tijekom alkoholne fermentacija, ali se najčešće javlja pri završetku ili neposredno prije završetka. Poseban utjecaj na vrijeme početka i odvijanja malolaktičke fermentacije imaju temperatura, kiselost vina, koncentracija alkohola i sumporov dioksid. Optimalna temperatura za provedbu malolaktičke fermentacije je između 20 i 25°C (Blesić i sur., 2013.).

Malolaktička fermentacija se smatra tehnologijom crnih vina, dok kod tehnologije bijelih vina i dalje postoji dvojba o provedbi malolaktičke fermentacije. Bijela vina iz područja s hladnijom klimom su se uvijek razlikovala od onih iz toplijih područja, jer sadrže veću količinu kiseline. Stoga je reduciranje ukupne kiselosti vina postao važan dio tehnologije u proizvodnji bijelih vina hladnijih vinogradarskih zona (Zorčić, 1996.).

2.5. ODREĐIVANJE SASTOJAKA AROME PLINSKOM KROMATOGRAFIJOM

Plinska kromatografija

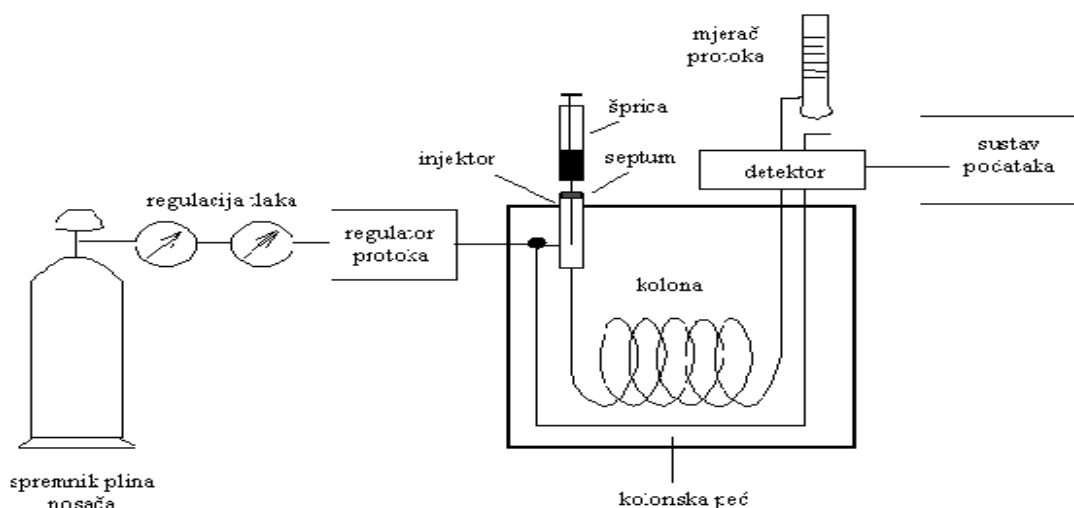
Plinska kromatografija razvila se 1941. godine na prijedlog A.J.P. Martin i R.L.M. Synge koji su predložili da se zamjeni tekuća mobilna faza plinskom uz argument da bi se u plinu bolje raspršivale čestice nego u tekućini, što bi dovelo do brže separacije i bolje učinkovitosti kolone. Analiza hlapivih komponenata plinskom kromatografijom je izuzetno važna kod klasifikacije vina (Blažević, 2016.).

Plinska kromatografija koristi se za odvajanje, kvantitativnu analizu i izolaciju komponenata smjese, te za utvrđivanje čistoće tvari te pomoć pri identifikaciji. Kromatografska analiza ima dvije faze: nepokretnu (stacionarnu) i pokretnu (mobilnu).

Obzirom na nepokretnu fazu, metodu dijelimo na:

- plinsko - adsorpcijsku (GSC),
- plinsko - razdjelnu (GLC).

Plinski kromatograf (**slika 5**) sastoji se od: izvora plina nositelja, regulatora tlaka i protoka, injektora, kromatografske kolone, detektora i pisaača (Web 9).



Slika 5 Shematski prikaz plinskog kromatografa (Web 10)

Plin nosioc mora biti kemijski inertan, koriste se helij, dušik i vodik. Izbor plina određen je tipom detektora koji se upotrebljava. Opremljen je regulatorima i mjeracima tlaka koji reguliraju protok plina.

Injektor je uređaj za unošenje uzorka koji se spojen s kolonom. Može biti izravni, prenosni, kolonski i sa isparivačem. Kromatografska kolona je smještena u termostatiranoj pećnici s mogućnošću zagrijavanja i kontrole temperature. Dijelimo ih na preparativne i analitičke kolone. Može biti izrađena od različitih materijala: metal, plastika, staklo i kvarc. Detektori mogu biti univerzalni i selektivni. Univerzalni detektor daje odziv za svaki sastojak u eluatu osim za mobilnu fazu, a selektivni daje odziv na određene grupe sastojaka u eluatu. Danas je pisač zamjenilo osobno računalo gdje se podaci spremaju i po potrebi ispisuju (Primorac, 2015.).

Kod plinske kromatografije, mobilna faza je u plinskom stanju, a stacionarna faza je kruti adsorbens ili tekućina nanosena na kruti nosač. Za odvajanje komponenata mogu se primijeniti tri tehnike odjeljivanja: frontalna, istiskivanje i eluiranje (ispiranje).

Prilikom eluiranja, određena količina ispitivane smjese uvodi se u struju inertnog plina u kromatografsku kolonu. Prolaskom kroz kolonu, smjesa se razdjeljuje na mobilnu i stacionarnu fazu. Plin nositelj ispire se iz kolone, pa je stoga olakšano kvalitativno i kvantitativno određivanje komponenata (Vrdoljak, 2009.).

Da bi rezultati analize bili zadovoljavajući, uzorak mora biti odgovarajuće veličine i unesen kao „čep“ plina. Sporo unošenje (injektiranje) uzorka dovodi do slabog razdvajanja komponenata uzorka. Injektiranje provodi se pomoću mikrošprice za injektiranje plinskog ili tekućeg uzorka kroz silikonsku gumu na početak kolone gdje dolazi do rasprskivanja i isparavanja uzorka. Kako bi se postiglo razdvajanje komponenata potrebno je kontrolirati temperaturu kolone. Danas se u plinskoj kromatografiji upotrebljavaju deseci različitih detektora, ali prednost imaju uređaju koji su osjetljiviji na veći broj odjeljivanih sastojaka (Primorac, 2007.).

Spektrometrija masa

Spektrometri su instrumenti koji daju podatke o molekularnoj masi. Razlikujemo nekoliko vrsta spektara, a to su: infracrveni spektar, utraljubičasti spektar, spektar nuklearne – magnetske rezonancije, spektar masa i spektar elektron – spinske rezonancije.

Spektrometar masa je uređaj u kojem se molekule bombardiraju snopom elektrona bogatih energijom. Molekule se ioniziraju i dolazi do cijepanja molekula u mnogo fragmenata, od kojih su neki pozitivno nabijeni. Svaka vrsta iona ima određenu masu i naboj, za većinu iona naboj je $e - 1$. Niz iona analizira se tako da se dobije signal za svaku vrijednost m/e koja je prisutna, m/e predstavlja masu iona. Najviši signal naziva se osnovni signal, njegov intenzitet označava se sa 100. Dijagram koji pokazuje relativne intenzitete signala naziva se spektar masa (Vrdoljak, 2009.).

Današnji spektrometri su različiti po izvedbi i stupnju složenosti zbog nastanka spektara na različite načine. Sastavni dijelovi spektrometra su (**slika 6**): izvor zračenja, selektor valnih duljina, kiveta za uzorak, pretvornik zračenja, sustav za očitavanje signala (detektor), procesor signala (računalo) i pisač (Web 11).



Slika 6 Spektrometar (Web 11)

SPME analiza

Osnovni dio SPME analize predstavlja SPME šprica, koja podsjeća na kromatografsku špricu, s razlikom što sadrži vlakno smješteno unutar igle šprice. Proces mikroekstrakcije zasniva se na preraspodjeli analita između vlakna i matriksa uzorka.

SPME analiza je tehnika u kojoj se analiti raspodjeljuju između tri faze: uzorka, plinovite faze i vlakno. Vlaknom se pri tome ne izvlači cjelokupna količina analita prisutna u uzorku, ali se

odgovarajućom kalibracijom može koristiti za kvantifikaciju. Danas je u upotrebi tridesetak različitih tipova vlakana od različitih vrsta polimera i njihove debljine.

SPME analiza se sastoji od dvije odvojene faze, faze desorpcije i faze ekstrakcije. Za uspješan postupak potrebno je obje faze optimizirati. Na desorpciju utječe temperatura injektora, brzina protoka nosećeg plina i vrijeme desorpcije, dok na ekstrakciju utječu brzina, osjetljivost, točnost i preciznost.

SPME tehnika pokazala se vrlo efikasnom za određivanje ostataka pesticida u uzorcima vode, poela su intenzivnija istraživanja pa je primjenu dobila i u analizi uzoraka sa znatno kompleksnijim matriksom kao što su povrće, voće, voćni sokovi, vino, med, zemljište itd. (Đurović, 2011.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj skladištenja na osnovni kemijski sastav, tvari boje i arome u sorti vina Plavac mali. Vino Plavac mali dobiveno je fermentacijom u dvije različite posude, drvenoj i inox bačvi. U tu svrhu se u navedenom vinu odredio kemijski sastav, sadržaj tvari boje i arome te su se usporedili. Nakon toga uzorci su skladišteni na temperaturama 25°C kroz dvanaest mjeseci. Nakon provedenog skladištenja, u uzorcima je određen kemijski sastav, sadržaj tvari boje i arome te se isti usporedio s početnim, neskladištenim uzorcima crnog vina. Polifenoli, antocijani i antioksidacijska aktivnost odredili su se pomoću spektrometra, a osnovni kemijski sastav prema Pravilniku o fizikalno – kemijskim metodama analize, NN 106/2004. Određivanje kvantitativnog udjela aromatičnih sastojaka provodilo se primjenom instrumentalne plinske kromatografije i mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME). U radu je korišten plinski kromatograf tvrtke Agilent 7890 B s maseno – selektivnim detektorom Agilent 5977.

3.2. MATERIJAL I METODE

Vino sorte Plavac mali

Plavac mali (**Slika 7**) oduvijek se smatrao hrvatskom autohtonom sortom, nastao spontanom križanjem Tribidraga (Crljenka kaštelanskog) i Dobričića. Pretpostavlja se da je postao značajan zbog veće otpornosti na pepelnicu, a u predfiloksernom vremenu bio je jedna od najvažnijih sorata u Dalmaciji. Plavac mali bio je glavna sorta za dobivanje „vatrenih“ crnih vina te se sadio na krševitim i suhim položajima po cijeloj srednjoj i južnoj Dalmaciji. Vino Plavca malog prvo je vino sa zaštitom zemljopisnog podrijetla u Republici Hrvatskoj.

Plavac mali najviše se uzgaja u podregiji srednje i južne Dalmacije, osobito u vinogradima na Braču, Hvaru, Pelješcu i Korčuli, ali i na otoku Krku te u podregijama sjeverne Dalmacije i Dalmatinske zagore. Uzgaja se na 1715,84 ha vinograda i svrstava se na treće mjesto prema zastupljenosti u sortimentu Republike Hrvatske.

Zreo grozd je malen do srednje velik, stožast, srednje zbijen, kratke crvenkaste do koljenca odrvenjele peteljke. Bobice su srednje velike, okrugle, mekog, sočnog mesa i neobojenog soka. Kožica je tamnoplava – crna, debela, čvrsta. Oplodnja je redovita, dozrijeva

neujednačeno pa se na jednom grozdu može naći zelenih i prosušanih bobica. Dozrijeva vrlo kasno.

Vina dobivena od sorte Plavac mali su puna, zaobljena, mekana, užitnog okusa i fine nježne arome, sadrže od 12 do 13,5% vol. alkohola. Prikladan je za dobivanje vrhunskih vina, kao i predikatnih i desertnih vina. Prema starijim literarnim navodima, vrlo je prikladan za proizvodnju prošeka pa bi se takva proizvodnja trebala poticati.

Jedna je od rijetkih sorti čija populacija nije ugrožena. Sorta se nalazi u Kolekciji autohtonih sorata vinove loze u Zagrebu i u kolekciji Instituta za jadranske kulture i meloraciju krša u Splitu (Ivandija, 2008.; Maletić i sur., 2015.; Andabaka i sur., 2016.).



Slika 7 Plavac mali (Web 12)

Kemijska analiza vina

Određivanje ukupnih polifenola

Koncentracija ukupnih fenola određena je Folin – Ciocalteu metodom, mjerenjem apsorbanije pri valnoj duljini od 765 nm (Ough i Amerine, 1988.). Sadržaj polifenolnih spojeva interpoliran je pomoću kalibracijske krivulje galne kiseline i izražen u mg galne kiseline/l uzorka.

Određivanje sadržaja antocijana

Za određivanje antocijana primijenjena je pH – diferencijalna metoda. Metoda se zasniva na strukturnoj transformaciji kromofora antocijana u ovisnosti o promjeni pH. Antocijani podliježu reverzibilnoj strukturnoj transformaciji s promjenom pH koja se manifestira promjenom spektra apsorbancije. pH – diferencijalna metoda za određivanje antocijana omogućava točno mjerenje ukupnih antocijana, bez obzira na prisutnost polimeriziranih, degradiranih pigmenata i drugih tvari koje bi mogle smetati.

Antocijani su određivani metodom prema Giusti i Wrolstadu (2001.) s malom modifikacijom. Otpipetirano je 0,2 mL ekstrakta uzorka u dvije kivete, u jednu je dodano 1 ml pufera pH 1, a u drugu 1 ml pufera pH 4,5. Nakon stajanja od 15 min uzorcima je pomoću spektrofotometra izmjerena absorbanca pri valnim duljinama od 508 nm i 700 nm. Sadržaj antocijana je izračunat prema slijedećoj formuli:

$$C_{(\text{antocijana})}(\text{mg/kg}) = (A \times M \times \text{FR} \times 1000) / \epsilon \times l$$

gdje je:

A – absorbanca uzorka, a izračunava se prema izrazu:

$$A = (A_{508} - A_{700})_{\text{pH } 1} - (A_{508} - A_{700})_{\text{pH } 4,5}$$

M – 449,2

FR – faktor razrjeđenja

E – molarna absorptivnost; 26 900

l – duljina kivete; 1 cm

(M i ϵ su uzeti za dominantnu vrstu antocijana, odnosno za cijanidin-3-glukozida).

Određivanje degradacije antocijana

Antocijani s bisulfitom tvore bezbojan kompleks. Boja koja nastaje polimerizacijom antocijana otporna je na djelovanje bisulfita. Apsorbanca uzorka tretiranog bisulfitom, na 420 nm predstavlja stupanj posmeđivanja. Degradacija antocijana odnosno smanjenje intenziteta crvene boje (A_{508}) i povećanje posmeđivanja (A_{420}) se izračunava prema formuli:

Gustoća boje kontrolnog uzorka (tretiranog vodom):

$$\text{Gustoća boje} = [(A_{420} - A_{700}) + (A_{508} - A_{700})] \times \text{FR}$$

Boja nastala polimerizacijom (uzorak tretiran bisulfitom):

$$\text{Boja nastala polimerizacijom} = [(A_{420} - A_{700}) + (A_{508} - A_{700})] \times \text{FR}$$

FR – faktor razrjeđenja

% boje nastale polimerizacijom = boja nastala polimerizacijom/gustoća boje x 100.

Određivanje antioksidacijske aktivnosti

Antioksidacijska aktivnost određena je primjenom ABTS metode. U ovoj metodi prati se raspadanje radikala ABTS koji nastaje oksidacijom 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazilin-6-sulfonat) djelovanjem fenolnih tvari. U odsutnosti fenolnih tvari, ABTS je relativno stabilan, ali brzo reagira u prisustvu donora H⁺ te prelazi u nebojeni oblik ABTS-a. Absorbanca se mjeri pri valnoj duljini od 734 nm. Antioksidacijska aktivnost izračunata je iz kalibracijske krivulje uz trolox kao standard (Pichler i sur., 2015.).

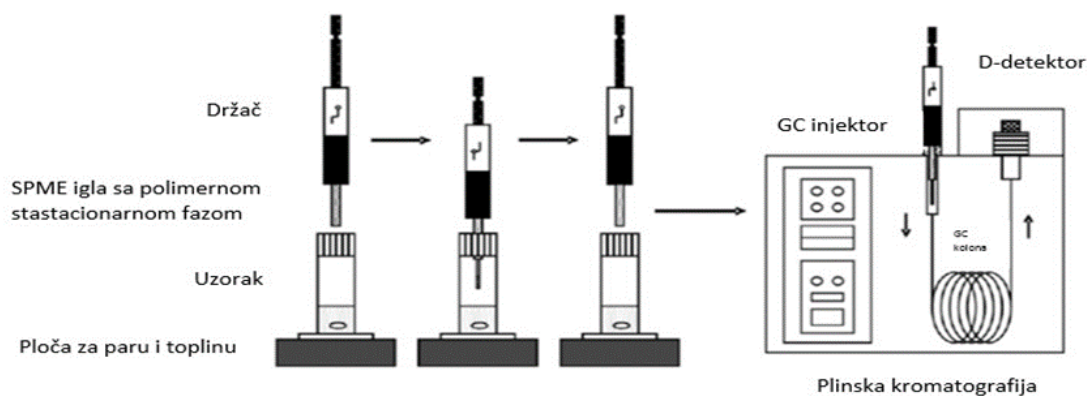
Određivanje ukupnih flavonoida

Za određivanje ukupnih flavonoida primjenjena je metoda prema Kim, Jeong i Lee (2003.) s modifikacijom (Blasa i sur., 2005.). za kalibraciju su uzete različite koncentracije kvercetina (5 – 114 µg/ml), a linearnost je 0,9953 (R²). Ukratko, 1 ml otopine vina (1 mg/ml) je pomiješan s 0,3 ml NaNO₂ (5%), a nakon 5 min je dodano 0,3 ml AlCl₃ (10%). Uzorci vina su pomiješani i 6 minuta kasnije neutralizirani s 2 ml otopine NaOH (1M). Absorbanca je izmjerena za sve uzorke pri 510 nm, a kvantifikacija izvedena koristeći kalibracijsku krivulju. Rezultati su izraženi u mg ekvivalenata kvercetina (QE)/100 g vina, kao srednja vrijednost triju ponavljanja.

Analiza arome vina plinskom kromatografijom primjenom SPME analize

Priprema uzorka

Za ekstrakciju hlapivih sastojaka korištena je tehnika mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME). Osnova SPME aparature je igla unutar koje se na polimernu stacionarnu fazu adsorbiraju tvari arome. U bočicu od 10 ml odvagalo se 5 g uzorka vina. Radi bolje adsorpcije sastojaka arome dodaje se 1 g NaCl. Zatvorena bočica se stavlja na vodenu kupelj uz stalno miješanje uzorka magnetskom miješalicom, vrši se ekstrakcija sastojaka arome na polimernu stacionarnu fazu (punilo od polidimetilsiloksana-divinilbenzena) debljine 65 μm . Uzorak se miješa 5 minuta na vodenoj kupelji (40°C) radi zasićenja nadprostora sa svrhom bolje adsorpcije aromatičnih sastojaka nakon čega se ispušta igla u nadprostor uzorka. Adsorpcija se provodi na temperaturi od 40°C (vodena kupelj) u trajanju od 45 minuta. Po završetku adsorpcije igla s adsorbiranim tvarima odmah se stavlja u injektor plinskog kromatografa te slijedi njihova toplinska desorpcija (**Slika 8**). Određivanje kvantitativnog udjela aromatičnih sastojaka vina provedeno je primjenom instrumentalne plinske kromatografije. U radu je korišten plinski kromatograf tvrtke Agilent 7890 B s maseno – selektivnim detektorom Agilent 5977 A.



Slika 8 Korištenje SPME držača za uzorkovanje i analizu

Uvjeti rada plinskog kromatografa:

Parametri ekstrakcije:

- temperatura ekstrakcije: 40°C
- vrijeme ekstrakcije: 45 minuta,

- tip mikroekstrakcijske igle: 65 μm PDMS/DVB (Supelco).

GC – MS analitički uvjeti:

Kolona: HP5; 60 m x 0,25 mm x 0,25 mm (Agilent),

- početna temperatura: 40°C (2 min),
- temperaturni gradijent: 6°C/min,

Plin nosač: helij (čistoće 5,0) s protokom 1 ml/min pri 40°C,

- konačna temperatura: 230°C,
- temperatura injektora: 250°C,
- temperatura detektora: 280°C,
- desorpcija uzorka u injektor: 7 min.

U izradi kromatografske analize korišten je splitless mod.

4. REZULTATI

Tablični prikaz rezultata

Tablica 1 Kemijska analiza vina sorte Plavac mali prije i nakon skladištenja u inox tanku (IT) i drvenoj bačvi (DB)

	Prije skladištenja		Nakon skladištenja	
	Plavac mali (IT)	Plavac mali (DB)	Plavac mali (IT)	Plavac mali (DB)
Udio suhe tvari (%)	8	8	8	8
Ukupne kiseline (g/l)	3,825	3,413	3,83	3,693
Slobodni sumpor (mg/l)	31,36	26,88	54,12	63,52
Ukupni sumpor (mg/l)	36,48	29,44	87,68	95,83
Pepeo (g/l)	4,432	4,516	4,432	4,516
Prirodni šećeri (g/l)	3,80	1,40	3,80	1,40
Alkohol (vol. %)	14,21	14,35	14,21	14,16
Ekstrakt (g/l)	28,8	25,8	28,8	25,8

*IT – vino nastalo fermentacijom u inox tanku,

*DB – vino nastalo fermentacijom u drvenoj bačvi.

Tablica 2 Tvari boje vina sorte Plavac mali prije skladištenja i nakon godinu dana skladištenja u inox tanku (IT) i drvenoj bačvi (DB)

	IT	IT-S	DB	DB-S
Antioksidacijska aktivnost (mg/100 g)	55,59	96,18	90,63	112,066
Flavonoidi (mg/l)	1155,02	831,48	1310,51	844,253
Polifenoli (mg/l)	2120,41	1501,64	2387,40	1639,97
Antocijani (mg/l)	30,69	67,15	56,55	67,15
Degradacija antocijana (%)	74,12	54,27	62,45	66,255

*IT – vino nastalo fermentacijom u inox tanku; IT-S – skladišteno u boci kroz godinu dana,

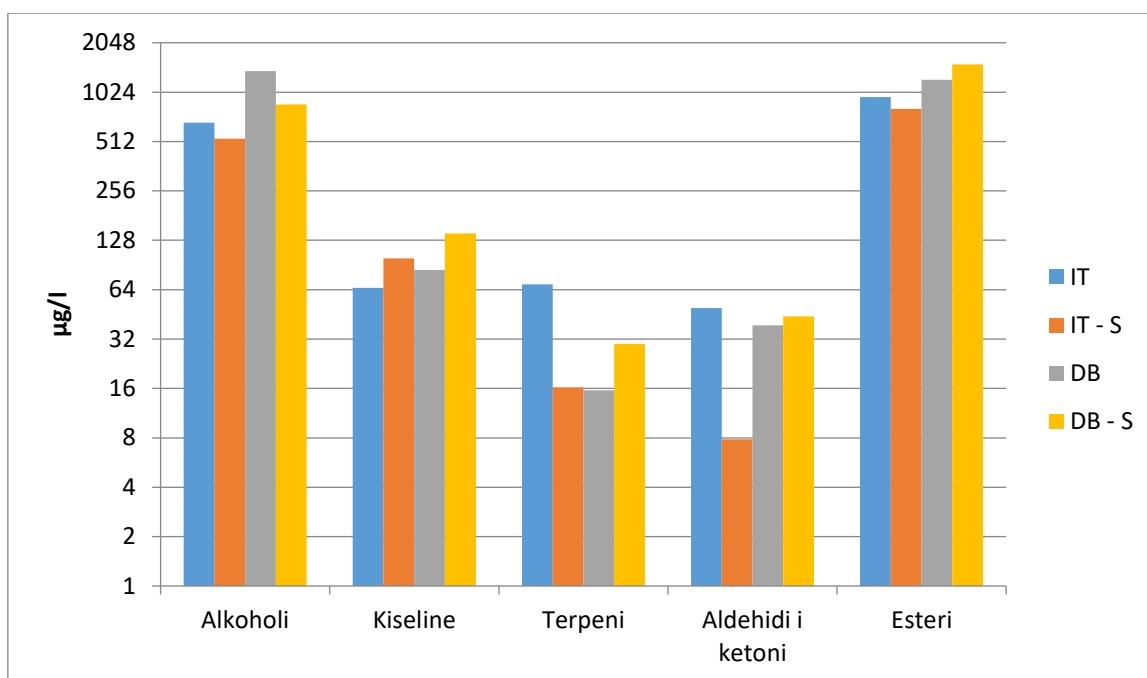
*DB – vino nastalo fermentacijom u drvenoj bačvi; DB-S – skladišteno u boci kroz godinu dana.

Tablica 3 Tvari arome po skupinama i retencijska vremena aromatičnih spojeva identificiranih u ispitivanim uzorcima sorte Plavac mali

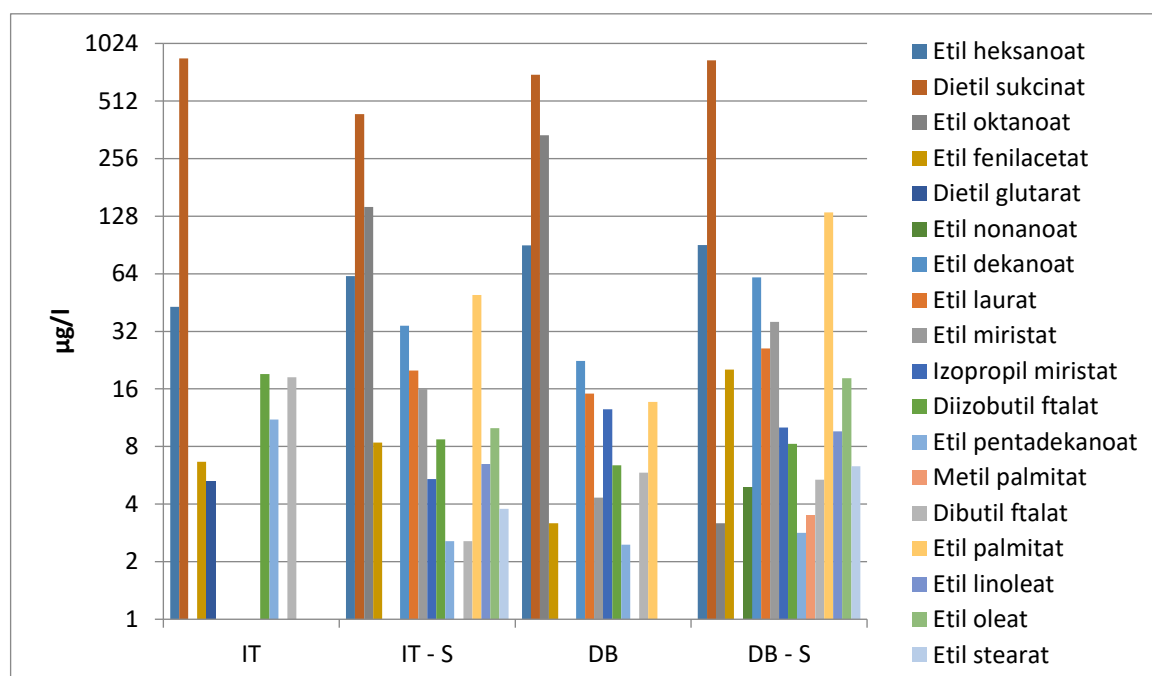
Spoj	RT (min)	RI	IT (µg/l)	IT-S (µg/l)	DB (µg/l)	DB-S (µg/l)
Alkoholi						
Heptanol	16,4479	975			21,0887	29,9445
Metionol	19,9108	984			9,1407	
Oktanol	22,6296	1069			13,6193	9,0832
Fenetil alkohol	24,9041	1104	654,3975	520,7214	1324,7344	809,6929
Dodekanol	40,1918	1469	12,4211	11,3216	8,9362	11,6154
Kiseline						
Oktanska kiselina	29,2174	1185	24,9984	19,8132	24,4899	85,4640
Dekanska kiselina	37,6330	1376	40,6752	79,4846	59,8697	55,4432
Terpeni						
Linalool	24,0673	1093			3,8222	
β-citronelol	30,8745	1221				3,9431
β-damascenon	37,7386	1377				7,6794
Nerolidol	41,8651	1556	35,8251	13,7271	9,2915	15,4900
Fenantren	44,9032	1782	33,1637	2,5062	2,4504	2,7417
Aldehidi i ketoni						
Dekanal	29,6642	1197			8,5833	8,8452
Dodekanal	38,5671	1398	20,2593	5,6453	10,2469	15,1674
Geranil aceton	39,6799	1447	29,1866		11,6951	
Heksil cinamal	44,4970	1742		2,1821	6,3362	8,8013
Palmitaldehid	45,2525	1809			1,9871	11,1578
Esteri						
Etil heksanoat	18,1862	996	42,9799	62,1144	90,1804	90,5952
Dietil sukcinat	28,7219	1179	854,0855	437,4379	702,8393	834,4770
Etil oktanoat	29,3555	1191		143,2542	338,7693	240,9879
Etil fenilacetat	31,5569	1235	6,6495	8,3884	3,1801	20,2311
Dietil glutarat	33,4252	1276	5,2418			
Etil nonanoat	34,0913	1288				4,8786
Etil dekanat	37,9742	1383		34,1805	22,4059	61,3292
Etil laurat	42,3444	1583		19,9272	15,1213	26,0742
Etil miristat	44,9844	1787		15,9536	4,3182	35,8789
Izopropil miristat	45,3500	1817		5,4082	12,5011	10,0568
Diizobutil ftalat	45,8861	1862	19,1056	8,7110	6,3869	8,2653
Etil pentadekanoat	46,0973	1880	11,0845	2,5641	2,4578	2,8291
Metil palmitat	46,4385	1910				3,5132
Dibutil ftalat	46,8852	1954	18,4254	2,5641	5,8468	5,3562
Etil palmitat	47,1371	1979		49,5059	13,6843	134,1202
Etil linoleat	48,7698	2144		6,4706		9,5914
Etil oleat	48,8185	2152		9,9775		18,1720
Etil stearat	49,0460	2179		3,7808		6,3062

*IT – vino nastalo fermentacijom u inox tanku; IT-S – skladišteno u boci kroz godinu dana,

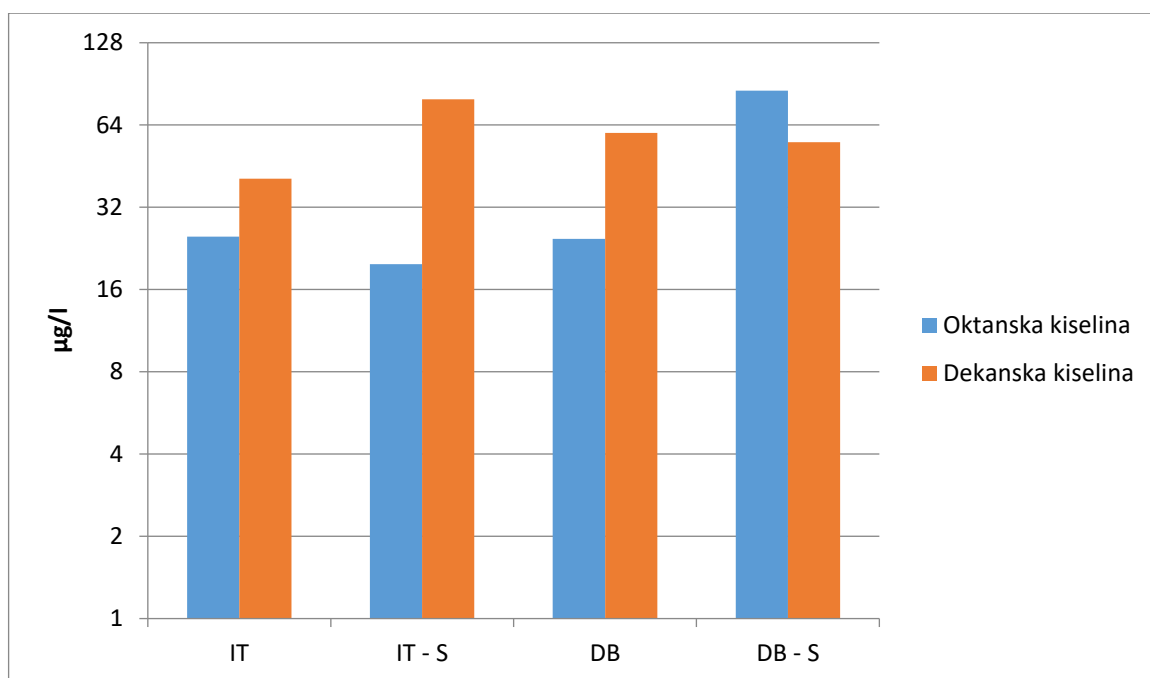
*DB – vino nastalo fermentacijom u drvenoj bačvi; DB-S – skladišteno u boci kroz godinu dana.



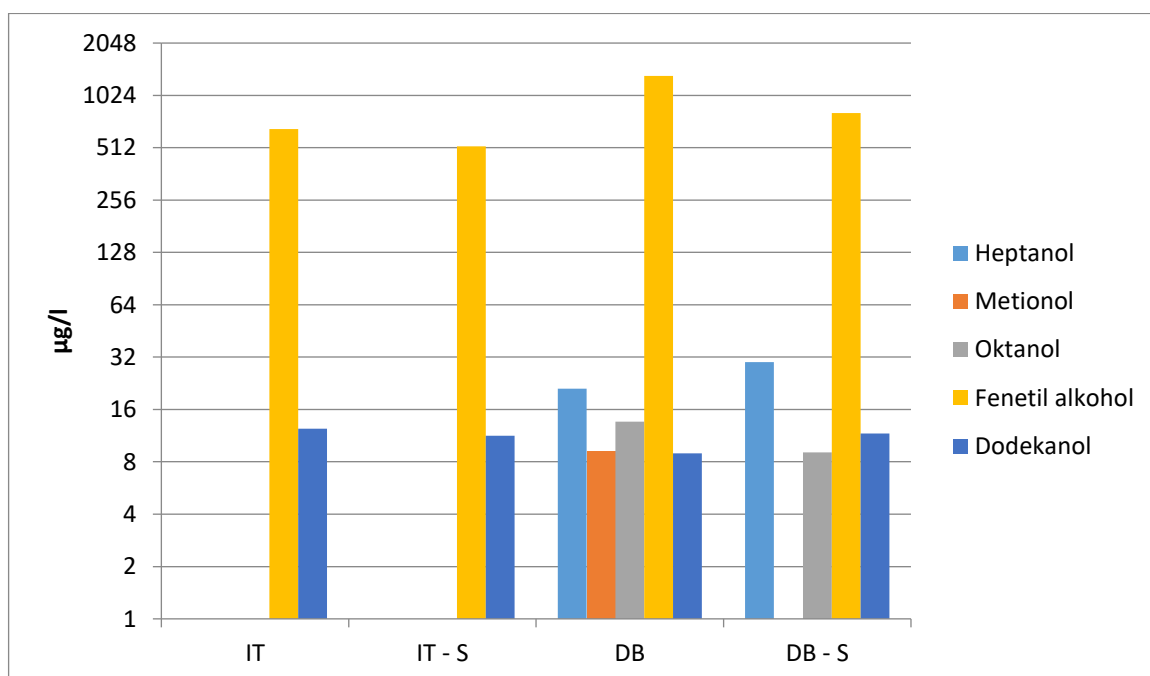
Slika 9 Sadržaj tvari arome u vinu sorte Plavac mali u drvenoj bačvi i inox tanku prije i poslije skladištenja



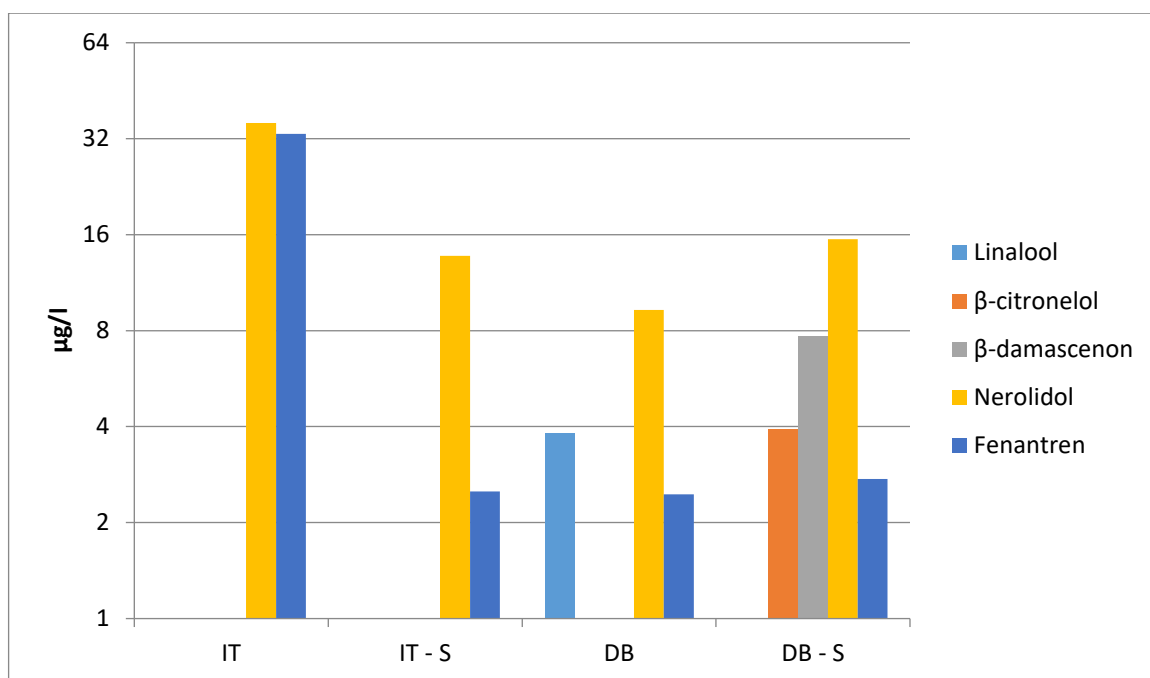
Slika 10 Sadržaj estera u vinu sorte Plavac maliu drvenoj bačvi i inox tanku prije i poslije skladištenja



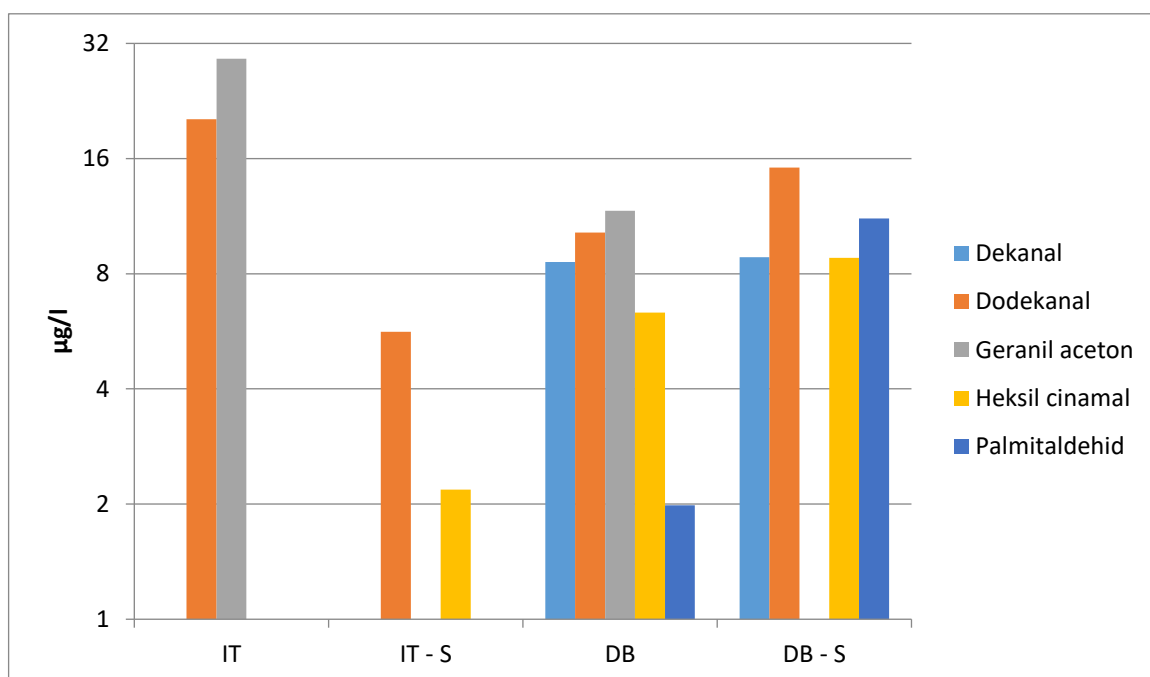
Slika 11 Sadržaj kiselina u vinu Plavac mali u drvenoj bačvi i inox tanku prije i poslije skladištenja



Slika 12 Sadržaj alkohola u vinu Plavac mali u drvenoj bačvi i inox tanku prije i poslije skladištenja



Slika 13 Sadržaj terpena u vinu Plavac mali u drvenoj bačvi i inox tanku prije i poslije skladištenja



Slika 14 Sadržaj aldehida i ketona u vinu Plavac mali u drvenoj bačvi i inox tanku prije i poslije skladištenja

5. RASPRAVA

Rezultati istraživanja utjecaja skladištenja na aromatski profil i boju vina sorte Plavac mali prikazani su u **Tablicama 1, 2 i 3** te na **Slikama 9, 10, 11, 12, 13 i 14**. Određivanje kemijskog sastava vina (udjela šećera, suhog ekstrakta, kiselina, pepela, alkoholne jakosti, slobodnog i ukupnog sumpora) osnova je za njihovo klasificiranje. U **Tablici 1** prikazan je kemijski sastav ispitivanih vina sorte Plavac mali dobivenih prije i nakon skladištenja u drvenoj bačvi i tanku od nehrđajućeg čelika.

Ukupne kiseline u vinu imaju dvostruku ulogu: daju osvježavajući okus vinu i djeluju kao konzervansi. Izražavaju se kao g vinske kiseline/l. Iz **Tablice 1** vidljivo je da nema razlike u količini ukupnih kiselina u vinu koje je odležavalo u tanku od nehrđajućeg čelika (IT) nakon jednogodišnjeg skladištenja, dok u vinu Plavac mali koje je odležavalo u drvenoj bačvi sadržaj kiselina je nešto veći nakon skladištenja (3,693 g/l).

Šećeri su, u prvom redu, pokazatelji zrelosti grožđa, ali i kategorizacije vina koja se prema sadržaju šećera dijele na: suha, polusuha, poluslatka i slatka vina. Rezultati analize vina Plavac mali nakon jednogodišnjeg skladištenja pokazali su da oba skladištena vina IT i DB sadrže istu količinu (**Tablica 1**).

Ukupni suhi ekstrakt u vinu čine sve organske i mineralne tvari koje nisu hlapive pod specifičnim fizikalnim uvjetima, a to su: ugljikohidrati, nehlapive kiseline, tvari boje, viši alkoholi, polifenoli. U **Tablici 1** vidljivo je da nema razlike u sadržaju ukupnog suhog ekstrakta u oba ispitivana vina nakon jednogodišnjeg skladištenja.

Dopušteni udio alkohola u vinu kreće se od minimalno 8,5 %vol. (stolna vina) do maksimalno 15 %vol. Skladištenjem, u vinu DB došlo je do smanjenja volumnog udjela alkohola u odnosu na početni uzorak.

Pored suhog ekstrakta i udjela alkohola, udio pepela predstavlja jedan od glavnih parametara za kategorizaciju vina (stolno, kvalitetno i vrhunsko). Skladištenjem oba vina, IT i DB, nije došlo do promjene sadržaja pepela. Količina slobodnog i ukupnog sumpornog dioksida u ispitivanim uskladištenim vinima dobivenim iz sorte vinove loze Plavac mali veća je u odnosu na vina prije skladištenja, jer se konstantno sprječava oksidacija vina i na taj način čuva vino od kvarenja.

Fenolni spojevi se ekstrahiraju iz čvrstih dijelova grozda (kožice, sjemenke, ali i peteljke) u fazi maceracije kod proizvodnje crnih vina. Osim što vinu daju karakterističnu boju, okus i trpkost, imaju i zaštitnu ulogu jer uklanjaju slobodne radikale koji štetno djeluju na organizam. U **Tablici 2** vidljivo je da oba ispitivana vina Plavac mali, IT i DB, sadrže nakon jednogodišnjeg skladištenja manju količinu ukupnih polifenola i flavonoida, antocijana. Također, iz iste tablice je vidljivo da su manji gubici antocijana zamijećeni u vinu koje je odležavalo u drvenoj bačvi.

Aroma vina predstavlja kombinaciju primarne, sekundarne i tercijarne arome mošta i vina, koje su prirodno prisutne u grožđu ili nastaju tijekom fermentacije i odležavanja („*bouquet*“). To su različiti hlapivi spojevi: esteri, viši alkoholi, masne kiseline, aldehidi, ketoni, terpeni i drugi spojevi. Kombinacija ovih spojeva različita je kod svakog vina i predstavlja jedan od glavnih parametara po kojem se vina razlikuju i na osnovu kojeg potrošači biraju vino za konzumaciju. U ispitivanim vinima Plavac mali identificirano je 35 različitih aromatičnih spojeva (**Tablica 3**). Ti spojevi podijeljeni su u pet skupina: esteri, kiseline, alkoholi, karbonilni spojevi i terpenoidi.

Esteri daju vinu voćnu aromu i miris banane, a nastaju reakcijom acetyl-CoA sa višim alkoholima koji nastaju degradacijom aminokiselina ili ugljikohidrata. U ispitivanim vinima identificirani su sljedeći esteri: etil acetat, etilester heksanske kiseline, etilester oktanske kiseline i etilester dekanske kiseline. Na **Slici 10** vidljivo je da oba vina, prije i nakon skladištenja imaju najveći sadržaj dietil sukcinata, ali vino IT ga sadrži u većoj količini prije skladištenja, dok ga vino DB-S sadrži više nakon jednogodišnjeg skladištenja. Dietil sukcinat je ester koji potječe iz vinskog kvasca. Jednogodišnje odležavanje u boci doprinijelo je dodatnoj tvorbi ovog spoja.

Kiseline potječu iz sirovine, ali dijelom nastaju i alkoholnom fermentacijom. U vinu Plavac mali identificirane su dvije kiseline: oktanska kiselina i dekanska. Ove dvije kiseline također nastaju reprodukcijom kvasca tijekom fermentacije te njihova prisutnost inhibira fermentaciju. Iz **Tablice 3** vidljivo je da se oktanska kiselina u većoj količini nalazi u vinu DB-S nakon skladištenja u odnosu na početni uzorak, dok se dekanska kiselina nakon skladištenja nalazi u većoj količini u vinu IT-S u odnosu na početni uzorak vina.

Dio aromatskog profila vina su i alkoholi koji nastaju kao sekundarni produkti metabolizma kvasca. U ispitivanim uzorcima identificirano je 5 alkohola (heptanol, metionol, oktanol, fenetil alkohol i dodekanol), prikazani su u **Tablici 3**. Ukupni sadržaj alkohola veći je u vinu DB prije i nakon skladištenja u odnosu na vino IT (**Slika 9**).

Sadržaj karbonilnih spojeva veći je u vinu DB u odnosu na vino IT (**Slika 14**).

Svaka sorta grožđa ima svoju karakterističnu aromu, a glavna skupina spojeva koji predstavljaju sortnu aromu su terpeni. U grožđu možemo pronaći slobodne terpene (odgovorni su za aromu grožđa i mošta) i vezane terpene (najčešće su vezani za šećere). Vezani terpeni predstavljaju tzv. „skrivenu aromu“, koju je, tijekom procesa proizvodnje vina, potrebno osloboditi. Udio terpena ovisit će o tehnološkim postupcima proizvodnje (maceracija, ekstrakcija, hidroliza, uporaba enzima itd.). Na **Slici 13** prikazan je sadržaj terpena u ispitivanim uzorcima i vidljivo je da vino IT prije skladištenja sadrži najveću količinu

nerolidola i fenantrena, ali da najveći sadržaj ukupnih terpena sadrži vino DB nakon jednogodišnjeg skladištenja.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Skladištenje utječe na udio tvari boje i arome vina dobivenih odležavanjem u tanku od nehrđajućeg čelika i u drvenoj bačvi.
- Vino dobiveno odležavanjem u tanku od nehrđajućeg čelika prije i nakon skladištenja u trajanju od jedne godine sadrži veću količinu ukupnih kiselina u odnosu na vino dobiveno odležavanjem u drvenoj bačvi, jer tank IT nema mogućnost mikrooksigenacije pa stoga vino odležano u njemu sadrži više kiselina i one su zadržane u vinu i nakon skladištenja.
- Vrijednosti volumnog udjela alkohola i sadržaja pepela u oba ispitivana vina prije i nakon skladištenja približno su jednake što je dokaz da skladištenje ne utječe na navedene kemijske sastojke u vinu.
- Skladištenjem se u ispitivanim vinima smanjuje količina polifenola i flavonoida.
- U ispitivanim uzorcima pronađene su značajne količine estera, a njihov sadržaj je veći kod vina DB prije i nakon skladištenja u odnosu na vino IT, jer vino odležano u drvenoj bačvi zbog kontakta s drvenim dužicama ima veći sadržaj estera koji se zadržao u vinu i nakon skladištenja.
- Sadržaj alkohola u ukupnoj aromi također je veći kod vina DB prije i nakon skladištenja u odnosu na vino IT. Ovaj uzorak ima i veći sadržaj kiselina i karbonilnih spojeva u ukupnoj aromi.
- Najveći sadržaj terpena prisutan je u vinu DB nakon skladištenja iako najveću količinu nerolidola i fenantrena sadrži vino IT prije skladištenja.

7. LITERATURA

- Alpeza I: Temelji kemijskog sastava vina. *Glasnik zaštite bilja* 31:143-150, 2008.
- Andabaka Ž, Stupić D, Karloglan M, Marković Z, Preiner D, Maletić E, Karoglan Kontić J: Povijesni tijek uzgoja najvažnijih autohtonih dalmatinskih sorata vinove loze (*Vitis vinifera* L.). *Glasnik zaštite bilja* 39:14-20, 2016.
- Blasa M, Candiracci M, Accorsi A, Piacentini PM, Albertini MC, Piatti E: Raw Mille fiori honey is packed full of antioxidants. *Food Chemistry* 97: 217-222, 2005.
- Blažević M: Određivanje hlapivih komponenata pjenušavih, predikatnih i fortificiranih vina plinskom kromatografijom. *Završni rad*, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2016.
- Blesić M, Mijatović D, Radić G, Blesić S: *Praktično vinogradarstvo i vinarstvo*. Sarajevo, 2013.
- Đurović R: Mikroekstrakcija u čvrstoj fazi (SPME) u određivanju ostataka pesticida u uzorcima zemljišta. *Pregledni rad*, Institut za pesticide i zaštitu životne sredine, Beograd, 2011.
- Grgić M: Procesi fermentacija u proizvodnji bijelih vina. *Diplomski rad*, Poljoprivredni fakultet Osijek, 2015.
- Ivandija T: Autohtone vinske sorte. *Glasnik zaštite bilja* 31:117-125, 2008.
- Jakobi I: Proizvodnja crnih vina. *Diplomski rad*, Poljoprivredni fakultet Osijek, 2015.
- Kontrec M: Utjecaj načina berbe grožđa na tijek fermentacije i kvalitetu crnih vina. *Diplomski rad*, Poljoprivredni fakultet Osijek, 2017.
- Maletić E, Karoglan Kontić J, Pejić I, Preiner, Zdunić G, Bubola M, Stupić D, Andabaka Ž, Marković Z, Šimon S, Mihaljević Žulj M, Ilijaš I, Marković D: *Hrvatske izvorne sorte vinove loze*. Državni zavod za zaštitu prirode, Zagreb, 2015.
- Maletić E, Karoglan Kontić J, Pejić I: *Vinova loza*. Zagreb, 2008.
- Mihovilović M: Utjecaj procesnih parametara na zadržavanje tvari boje i arome vina od jabuke. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2016.
- Molnar J: Utjecaj ranije zaustavljene alkoholne fermentacije na aromatski profil i boju vina sorte Cabernet sauvignon. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- Moreno J, Peinado R: *Enological chemistry*. Academic Press, Boston, 2012.
- MPS, Ministarstvo poljoprivrede RH: *Zakon o vinu*. Narodne novine 14/14, 2014.
- MPS, Ministarstvo poljoprivrede RH: *Zakon o vinu*. Narodne novine 96/03, 2003.
- Ough CS, Amerine MA: *Phenolic Compounds. Methods for Analysis of Musts and Wines*. (2. izd.). New York: John Wiley & Sons Inc., str. 196-221, 1988.

Pichler A, Pozderović A, Prskalo A, Andrašek A, Kopjar M: Utjecaj geografskih i klimatskih uvjeta na sadržaj tvari arome, polifenola i antocijana u crnim vinima erduskog vinogorja istočne Slavonije. *Glasnik zaštite bilja* 38:34-43, 2015.

Pichler A: Osnove tehnologije vina. *Nastavni materijali*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.

Pozderović A, Pichler A, Moslavac T: Utjecaj odležavanja, hladne stabilizacije i filtracije na kemijski sastav i kakvoću bijelih vina. *Glasnik zaštite bilja* 33:100-109, 2010.

Prce V: Sadržaj antocijana, polifenola, flavonoida i antioksidativna aktivnost u crnim vinima Slovačkih vinogorja. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2014.

Primorac Lj: *Kontrola kakvoće hrane*. Interna skripta, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2007.

Primorac Lj: Kontrola kakvoće hrane. *Nastavni materijali*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2015.

Tomas D, Kolovrat D: *Priručnik za proizvodnju vina*. Mostar, 2011.

Vrdoljak I: Utjecaj membranske filtracije na aromu i kemijski sastav vina sorte Graševina. *Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2009.

Zorčić M: *Podrumarstvo*. Globus, Zagreb, 1996.

Web izvori:

Web 1

<https://www.veleri.hr/files/...vinarstvo.../8%20-%20Vinifikacija%20crnih%20vina.pdf>, [20.8.2018.]

Web 2

<https://www.udruga-vvv-kaptol.hr/osnove-iz-vinogradarstva-i-podrumarstva.html>, [20.8.2018.]

Web 3

https://www.veleri.hr/files/datotekep/nastavni_materijali/k_vinarstvo_1/3%20-%20Vinifikacija%20sa%20pre%C5%A1ama.pdf, [20.8.2018.]

Web 4

<https://www.slijivovica.net/prodavnica/muljace-za-grozdje/rucna-muljaca-za-grozdje-sa-odvajanjem-peteljke.html>, [22.8.2018.]

Web 5

https://www.google.hr/search?q=vrenje+masulja&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKewiyhJng64DdAhWMMewKHfW3AfYQ_AUICigB&biw=893&bih=593#imgrc=Sc2VUA0a4V4x2M, [22.8.2018.]

Web 6

<http://www.vinogradarstvo.com/vinarstvo/podrumarstvo>, [23.8.2018.]

Web 7

<http://www.vinogradarstvo.com/vinarstvo/podrumarstvo/177-kovinske-cisterne>, [23.8.2018.]

Web 8

<https://www.vremeienovac.rs/kupi/presa-za-grozde-50l-35x50cm-4268>, [23.8.2018.]

Web 9

http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/vje%C5%BEba%201..pdf, [23.8.2018.]

Web 10

http://free-zg.t-com.hr/Svietlana_Luterotti/09/091/0912.htm, [24.8.2018.]

Web 11

<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57379>, [24.8.2018.]

Web 12

<https://izvoz.gov.hr/vijesti/odnedavno-se-plavac-mali-pije-i-u-finskoj/980>, [27.8.2018.]