

KARAKTERISTIČNI PROFILI HIDROKSIBENZOJEVIH I HIDROKSICIMETNIH KISELINA TE FLAVAN-3-OLA U BIJELIM VINIMA RAZLIČITIH KULTIVARA

Milaković-Ergotić, Ira

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **The Polytechnic of Rijeka / Veleučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:125:057852>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**



Repository / Repozitorij:

[Polytechnic of Rijeka Digital Repository - DR PolyRi](#)



VELEUČILIŠTE U RIJECI

Ira Milaković-Ergotić

**KARAKTERISTIČNI PROFILI HIDROKSIBENZOJEVIH I
HIDROKSICIMETNIH KISELINA TE FLAVAN-3-OLA U
BIJELIM VINIMA RAZLIČITIH KULTIVARA**

(specijalistički završni rad)

Rijeka, 2020.

VELEUČILIŠTE U RIJECI

Poljoprivredni odjel

Specijalistički diplomski stručni studij Vinarstvo

KARAKTERISTIČNI PROFILI HIDROKSIBENZOJEVIH I HIDROKSICIMETNIH KISELINA TE FLAVAN-3-OLA U BIJELIM VINIMA RAZLIČITIH KULTIVARA

(specijalistički završni rad)

MENTOR

Dr. sc. Igor Lukić

STUDENT

Ira Milaković-Ergotić

MBS: 2421200018/18

Rijeka, rujan, 2020.

VELEUČILIŠTE U RIJECI

Prilog 1.

Poljoprivredni odjel

Rijeka, 01. 07. 2020.

ZADATAK za specijalistički završni rad

Pristupnici Iri Milaković-Ergotić,

MBS: 2421200018/18

Studentici Specijalističkog diplomskog stručnog studija Vinarstvo izdaje se zadatak specijalističkog završnog rada – tema specijalističkog završnog rada pod nazivom:

„Karakteristični profili hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih kiselina te flavan-3-ola u bijelim vinima različitih kultivara“

Sadržaj zadatka: Saznanja o sastavu fenolnih spojeva u određenom vinu od velike su važnosti jer mogu poslužiti u kontroli proizvodnje i kvalitete, na osnovi njega se mogu predvidjeti senzorske značajke i potencijal dozrijevanja te saznati pojedinosti o tehnologiji proizvodnje i starosti vina. Isto tako, fenolni spojevi mogu biti korisni kao pokazatelji podrijetla kultivara, što može biti iskorišteno za izradu zaštićenih oznaka i u marketinške svrhe. Vina od pojedinih kultivara bijelog grožđa (tzv. sorta vina) proizvedena u Republici Hrvatskoj nedovoljno su istraživana te nisu detaljno razjašnjene značajke tipične za kultivar. Cilj ovog rada je utvrditi karakteristične profile skupina fenolnih spojeva kao što su hidroksibenzojeve i hidroksicimetne kiseline te flavan-3-oli u bijelim vinima različitih kultivara. Studentica će obraditi podatke HPLC analize pomoću prilagođenog računalnog programa, statistički ih obraditi te odrediti koji su fenolni spojevi karakteristični i mogu poslužiti kao markeri vina pojedinih kultivara.

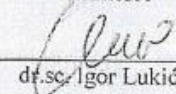
Preporuka _____

Rad obraditi sukladno odredbama Pravilnika o završnom radu Veleučilišta u Rijeci.

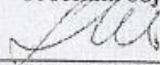
Zadano: 01.07.2020.

Predati do: 20.08.2020.

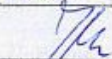
Mentor:


dr.sc. Igor Lukić

Pročelnik odjela:


dr.sc. Mario Staver

Zadatak primio dana: 01.07.2020.

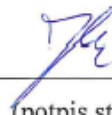

Ira Milaković-Ergotić

Dostavlja se:
- mentoru
- pristupniku

IZJAVA

Izjavljujem da sam specijalistički završni rad pod naslovom
Karakteristični profili hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih kiselina te flavan-
3-ola u bijelim vinima različitih kultivara
izradila samostalno pod nadzorom i uz stručnu pomoć mentora Dr. sc. Igora
Lukića.

Ime i prezime



(potpis studenta)

SAŽETAK

U ovom radu istraživani su karakteristični profili hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih kiselina te flavan-3-ola u bijelim vinima različitih kultivara, s ciljem njihove usporedbe i identifikacije karakterističnih značajki. Tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti analizirana su vina hrvatskih proizvođača iz različitih vinorodnih krajeva. Uočene su razlike između sastava fenola u vinima različitih kultivara te su izdvojeni pojedinačni fenoli kao karakteristični markeri. Vino Malvazije istarske karakterizirala je relativno visoka koncentracija epikatehina. Za vino kultivara Pošip bile su karakteristične više koncentracije *cis*-fertarne, ferulinske i 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, epikatehina, procijanidina B2 i ukupnih flavan-3-ola, kao i *cis*-piceida. Vino kultivara Maraština imalo je visoke koncentracije oba izomera fertarne kiseline, galne i *cis*-kaftarne kiseline te ukupnih hidroksibenzojevih kiselina, kao i procijanidina B1 i ukupnih flavan-3-ola. Vino Graševina istaknulo se višim koncentracijama *trans*-kaftarne i *cis*-kutarne kiseline te ukupnih hidroksicimetnih kiselina, ali i *cis*-piceida. Karakteristične za vino kultivara Chardonnay bile su visoke koncentracije taksifolina te *p*-hidroksibenzojeve, *p*-kumarinske, siringinske i 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline. Vino Muškata bijelog isticalo se višim koncentracijama *cis*-kutarne i *trans*-kutarne kiseline, odnosno ukupnih hidroksicimetnih kiselina, te katehina. Zaključeno je da poznavanje fenolnog sastava može pomoći u tipizaciji vina pojedinih kultivara, ali i u boljem razumijevanju tehnologije proizvodnje i senzornih karakteristika vina, sve s ciljem postizanja njihove bolje kvalitete i konkurentnosti.

Ključne riječi: vino, kultivar, fenoli, hidroksibenzojeve kiseline, hidroksicimetne kiseline, flavan-3-oli, HPLC

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. PREGLED LITERATURE..... | 2 |
| 2.1. Vinarstvo u Republici Hrvatskoj | 2 |
| 2.2. Statistički podaci..... | 4 |
| 2.3. Ampelografski opisi kultivara | 6 |
| 2.3.1. Ampelografski opis kultivara Malvazija istarska bijela..... | 6 |
| 2.3.2. Ampelografski opis kultivara Pošip bijeli..... | 8 |
| 2.3.3. Ampelografski opis kultivara Maraština bijela | 10 |
| 2.3.4. Ampelografski opis kultivara Graševina bijela | 12 |
| 2.3.5. Ampelografski opis sorte Chardonnay bijeli..... | 14 |
| 2.3.6. Ampelografski opis kultivara Muškat bijeli..... | 16 |
| 2.4. Fenolni spojevi | 18 |
| 2.4.1. Fenolne kiseline | 19 |
| 2.4.2. Flavan-3-oli | 23 |
| 2.4.3. Tanini | 24 |
| 2.4.4. Faktori koji utječu na količinu i fenolni sastav vina | 26 |
| 3. MATERIJALI I METODE..... | 28 |
| 3.1. Prikupljanje uzoraka | 28 |
| 3.2. Analiza fenolnih spojeva..... | 28 |
| 3.3. Senzorska analiza vina | 31 |
| 3.4. Statistička obrada rezultata..... | 31 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 32 |
| 4.1. Osnovni fizikalno-kemijski parametri | 32 |
| 4.2. Fenolni spojevi | 34 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.2.1. | Hidroksibenzojeve kiseline | 34 |
| 4.2.2. | Hidroksicimetne kiseline..... | 38 |
| 4.2.3. | Flavan-3-oli | 42 |
| 4.2.4. | Ostali fenoli | 45 |
| 4.2.5. | Ukupni fenoli..... | 48 |
| 4.2.6. | Boja..... | 48 |
| 4.3. | Senzorska analiza..... | 50 |
| 4.4. | Diskriminacijska analiza parcijalnih najmanjih kvadrata | 54 |
| 5. | ZAKLJUČAK..... | 60 |
| | POPIS LITERATURE | 63 |
| | POPIS TABLICA | 66 |
| | POPIS GRAFIKONA | 67 |
| | POPIS SLIKA..... | 68 |

1. UVOD

Vinogradarstvo i vinarstvo je u mnogim vinorodnim zemljama svijeta važan sektor u gospodarstvu. Hrvatska je zemlja s dugom vinogradarskom i vinarskom tradicijom i osim poljoprivrednog proizvoda, vino predstavlja i dio hrvatske kulture i identiteta. Vino je složen proizvod koji se sastoji od mnoštva kemijskih spojeva koji mu daju pozitivne i negativne karakteristike. Neki od spojeva koje nalazimo u vinu jesu fenolni spojevi koji mogu utjecati na senzorne karakteristike tako da vinu daju boju, gorčinu i astringenciju, a njihov sastav ovisi o čimbenicima koji su tipični za pojedini kultivar i podneblje u kojem se grožđe uzgaja, kao što su sam kultivar, agroekološki i klimatski uvjeti, parametri uzgoja te tehnologija proizvodnje vina.

Ovaj rad se bavi identifikacijom karakterističnih profila hidroksicimetnih i hidroksibenzojevih kiselina te flavan-3-ola u bijelim vinima više različitih kultivara, uključujući važne hrvatske autohtone kultivare, kao što su Malvazija istarska, Pošip i Maraština, te druge važne kultivare za vinarstvo Republike Hrvatske. Poznavanje fenolnog profila određenog vina može biti zanimljivo u kontekstu razumijevanja senzornih karakteristika, tehnologije proizvodnje, potencijala dozrijevanja i starosti vina. Na osnovi njega se može bolje usmjeriti proizvodnja u svrhu dobivanja vina ciljanih karakteristika, bolje kvalitete i/ili izraženije tipičnosti kultivara. Osim toga, na osnovi poznavanja sastava fenolnih spojeva može se bolje opisati vino, ali i identificirati kultivar od kojeg je vino proizvedeno, što može poslužiti u marketingu vina i u sustavu označavanja zaštićenih kultivara svojstvenih za pojedino geografsko područje. S obzirom na to da je Republika Hrvatska država s mnoštvom autohtonih kultivara vinove loze, ovakva istraživanja u budućnosti bi mogla biti zanimljiva u pogledu karakterizacije kultivara, identifikacije i označavanja tih kultivara kako bi se očuvao i dokazao njihov identitet i očuvala biološka raznolikost, omogućilo bolje razumijevanje pojava na koje se nailazi u praksi te kako bi vino kao finalni proizvod bilo konkurentnije na tržištu.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Vinarstvo u Republici Hrvatskoj

Područje Republike Hrvatske je zbog svojih geoloških i klimatskih uvjeta idealno za uzgoj vinove loze. Brojni arheološki nalazi potvrdili su da se vino kroz povijest, još od antičkih vremena, proizvodilo na prostorima današnje Republike Hrvatske. (Mirošević et al. 2009., 18.-24.).

Hrvatsko vinogradarstvo prema površini zasađenih vinograda dosiže svoj vrhunac početkom 19. stoljeća, kad je vino bilo jedan od najznačajnijih proizvoda u tadašnjoj međunarodnoj trgovini. Hrvatska vina tog vremena bila su tražena na europskim dvorovima, tadašnjim središtima ekonomske i političke moći. Pojavom filoksere (trsna uš korijena) 1862. godine i njezinom najezdom krajem 19. stoljeća, hrvatsko kao i europsko vinogradarstvo gotovo je uništeno (Žunec, 2009., 13.). Uslijedila je potom dugotrajna obnova stradalih vinograda sadnjom vinove loze na američkim podlogama, otpornim na filokseru. Nažalost, zasađenost vinogradarskih površina više nikada nije dosegla onu razinu koja je bila prije pojave filoksere (Žunec, 2009., 13.).

Tijekom 20. stoljeća Hrvatska bilježi daljnje opadanje površina pod vinovom lozom. Društveno uređenje po završetku Drugog svjetskog rata do 90-ih godina prošlog stoljeća potiče razvoj velikih društvenih socijalističkih poljoprivrednih kombinata, u čijim su se okvirima nalazili vinogradi i podrumi. Kombinati i njihovi djelatnici imali su monopol na tržištu, povlašteni društveni položaj, dok seljaci i crkva ostaju bez zemlje i proizvodnih vinogradarskih površina. Ruralno stanovništvo stoga masovnije odlazi u gradove tražeći zaposlenje u industriji, dok određeni postotak stanovništva odlazi na rad u zapadne zemlje ili trajno iseljava (Žunec, 2009., 14.). Osamostaljenjem Hrvatske mijenja se društveni sustav, a nepovredivost prava vlasništva postaje prioritetno pravno načelo. Slijedom toga dolazi do pretvorbe i privatizacije i dotadašnjih poljoprivrednih kombinata (Žunec, 2009., 15.)

U današnje vrijeme dosta se pažnje u hrvatskoj poljoprivrednoj proizvodnji posvećuje vinogradarstvu i vinarstvu. Kroz različite poticajne mjere nastoji se osigurati bolja i kvalitetnija proizvodnja te veća konkurentnost hrvatskog vina, kako u Europi tako i u svijetu.

Količinom proizvedenog vina Hrvatska teško može konkurirati nekim većim vinarskim zemljama, međutim, kvalitetom te posebnošću autohtonih kultivara može predstaviti jedinstven i autentičan proizvod.

Velik broj kultivara nazočan je u Hrvatskoj od samih početaka uzgoja, a razloga je za to bilo puno. Zemljopisni položaj, burna povijest i veze s raznim narodima i kulturama omogućili su našoj zemlji uvođenje mnogih stranih kultivara, ali je zasigurno velik broj i nastao ovdje. Tome u prilog ide i činjenica da najnoviji rezultati genetskih istraživanja potvrđuju ovo područje kao značajan gen-centar u razvoju sortimenta, gdje su nastali brojni hrvatski, ali i neki svjetski kultivari i sorte (Žunec, 2009., 30.).

Što se tiče autohtonih kultivara, pošasti koje su se pojavile u 20. stoljeću – pepelnica, peronospora i filoksera, snažno su utjecale na propadanje vinograda, a s njima nepovratno i do gubitaka velikog broja autohtonih sorti/kultivara. Dodatni udarac autohtonim sortama/kultivarima nanijeli su i vinska kriza, Drugi svjetski rat, a ni poratno razdoblje nije zaustavilo takav negativan trend. Razlog je ponajprije bilo preferiranje visokoprinosnih kultivara i podizanje velikih kombinata u vrijeme socijalizma sa stranim rodnijim sortama, odnosno kultivarima. Pored toga, napuštanjem ekstenzivnog načina razmnožavanja (cijepljenje „na mjestu“) mnoge rijetke, širem tržištu neinteresantne sorte/kultivari osuđene su na propast. Navedeno je rezultiralo velikom erozijom autohtonog sortimenta, dominaciju preuzima tek nekoliko najprofitabilnijih, a mnoge stare, premda visokokvalitetne sorte i kultivari čak fizički nestaju. Iz tih je razloga hrvatski autohtoni sortiment danas sveden na mnogo manji broj od nekadašnjeg, a dobrom dijelu njih je broj ograničen na stotinjak ili tek nekoliko trsova razasutih po starim vinogradima (Žunec, 2009., 32 – 35.).

2.2. Statistički podaci

Posebnost Hrvatske je što ima čak četiri različite klimatske regije što daje mogućnost uzgoja različitih sorata/kultivara vinove loze i proizvodnju vina različitih karakteristika i stilova.

Slika 1. Mapa klimatskih regija za uzgoj vinove loze u Hrvatskoj



(Izvor: <http://vinacroatia.hr/fakti/statistika/>)

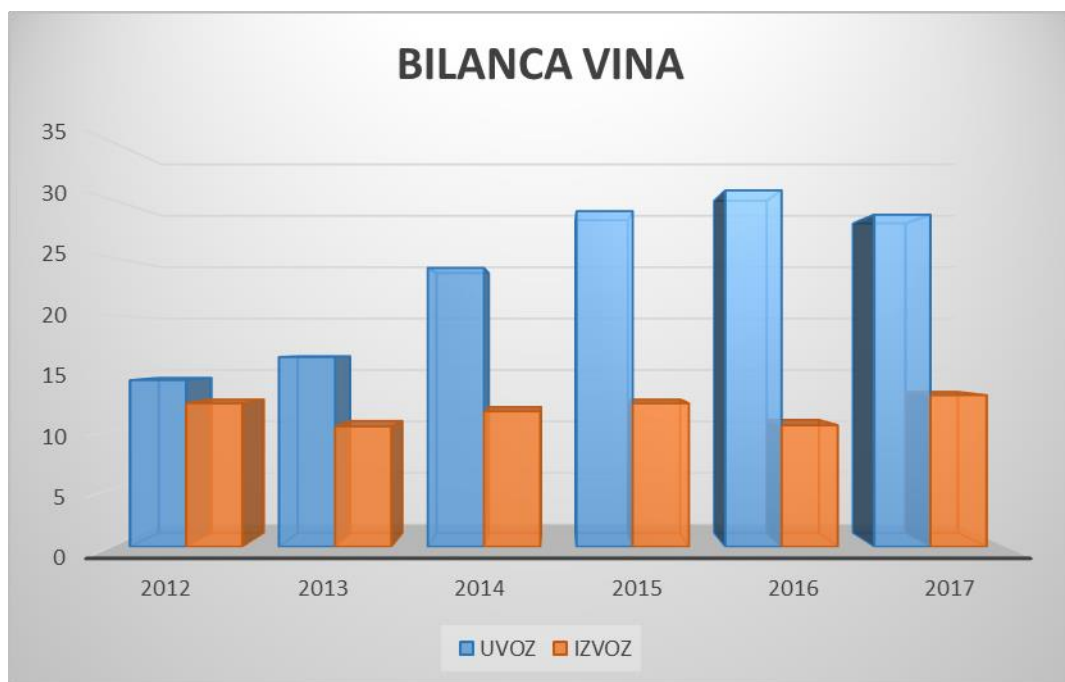
Od kultivara vinove loze u Republici Hrvatskoj najzastupljeniji su kultivari bijelog grožđa Graševina i Malvazija istarska i kultivar crnog grožđa Plavac mali. Prema podacima iz 2017. godine, godišnja proizvodnja vina u Hrvatskoj iznosila je oko 726.000 hL dok se u 2012. proizvelo puno više, čak 1.293.000 hL vina. (DZS, 2018., 265.).

Tablica 1. Proizvodnja vina u Republici Hrvatskoj

| Godina | 2008. | 2009. | 2010. | 2011. | 2012. | 2013. | 2014. | 2015. | 2016. | 2017. |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Vino, 1000 hL | 1278 | 1424 | 1433 | 1409 | 1293 | 1249 | 842 | 992 | 760 | 726 |

(Izvor: DZS, 2018. <http://vinacroatia.hr/fakti/statistika/>)

Grafikon 1. Bilanca (uvoz i izvoz) vina



(Izvor: <http://vinacroatia.hr/fakti/statistika/>, DZS)

2.3. Ampelografski opisi kultivara

2.3.1. Ampelografski opis kultivara Malvazija istarska bijela

Sinonimi: tal: Malvasia d'Istria bianca, M. di Ronchi; franc.: Malvosie d'Istrie blanche; njem.: Malvasier von istrien weisser; engl.: Malvosie from Istria white.

Podrijetlo i rasprostranjenost: podrijetlo tog kultivara nije utvrđeno, ali neki autori pretpostavljaju da je autohtoni kultivar Istre. Rasprostranjen je najviše u Istri i u susjednim područjima sjevernog Jadrana (Slovensko primorje, sjeverna Italija) (Mirošević, Turković, 2003., 264.).

Botanička obilježja: vršci mladica su svijetlozeleni, goli. Cvijet je dvospolan. Odrasli list je okruglast, nešto širi nego dulji, nejednoličan. Postrani sinusi su nepravilni, plitki ili jedva do trećine plojke, redovito otvoreni; postrani donji sinusi su slabo izraženi, isto kao gornji. Sinus peteljke je nejednoličan, otvoren, oblika slova „V“ ili „U“; lice glatko, svjetlije zeleno, sjajno; naličje golo s jedva primjetljivim pahuljastim dlačicama u kutovima rebra. Plojka je neravna, valovito žljebasta s jače zavnutim okrajcima; rebra svijetlozelena, na naličju dosta istaknuta, glatka. Glavni zupci su produljeni, oštri, srpasto zavnuti i zaokrenuti; sporedni zupci su dvostruki, mali, nejednolični; širi ili užji, često oštri. Peteljka lista je kraća od glavnog rebra, srednje duljine, glatka, mala, crvenkasta, na prijelazu u rebra zelena. Zreli grozd je srednje veličine do velik, manje ili više gust; jednostavan, valjkast, s malo proširenim gornjim dijelom; donji grozd više granat, ponekad sa sugrozdićem na koljencu odrvenjela, vrlo krhka i osjetljiva. Zrele bobice su srednje veličine, zelenkasto-žute, na sunčanoj strani s hrđastim mrljama, dosta sivkasto oprasene, dobiva se dojam da su ljubičaste; okrugle su s izrazitim pupkom. Kožica je tanka ali otporna, hrustava, meso sočno; sok je sladak, bez osobita okusa. Rozgva je jaka, boje lješnjaka, na koljencima malo ljubičasta; članci su kratki ili srednje duljine, koljenca dosta istaknuta. Rast je vrlo jak (Mirošević, Turković, 2003., 264.).

Fenološki podaci: traži dosta duboka i plodna te dobro obrađena tla, a uspijeva na brežuljkastim i ravnijim položajima umjerene mediteranske klime. Na plitkim i suhim ravnim tlima, ako i u prebužnim nizinama, podbacuje bilo u masi bilo u kakvoći proizvoda. Vrlo je osjetljiva u cvatnji koja nastupa kasno. Tjera kasno. Dozrijeva u trećem razdoblju (Mirošević, Turković, 2003., 264.).

Praktična iskustva: Uzgaja se na povišenim sustavima s mješovitim rezom. Rodnost je obilna i redovita ako dobro ocvate. Otpornost prema smrzavicama je srednja, a ovisi o dozrelosti rozgve i o staništu. Otpornost prema gljivičnim bolestima dosta je dobra. Srodnost s američkim podlogama je dobra, a posebno joj odgovaraju Berl x Rip. 420A za suha, mršavija tla, a Berl. x Rip. Kober 5BB za dublja i svježija tla. Manje su prikladne suviše bujne podloge (Mirošević, Turković, 2003., 264.).

Iskorištenje: vino je dobre natprosječne kakvoće, što ovisi o tlu, položaju, uzgoju i godištu. Od Malvazije istarske s boljih položaja priređuju se kvalitetna i vrhunska vina, kao i slatka vina koja su na glasu. Po gospodarskoj vrijednosti, to jest po odličnom odnosu mase i kakvoće proizvoda, zauzima prvo mjesto među bijelim kultivarima u Istri (Mirošević, Turković, 2003., 264.).

Slika 2. Malvazija istarska bijela



Malvazija istarska bijela

(Izvor: Mirošević, Turković, Ampelografski atlas, 2003.)

2.3.2. Ampelografski opis kultivara Pošip bijeli

Sinonimi: Pošipak, Pošipica

Podrijetlo i rasprostranjenost: kultivar je podrijetlom s otoka Korčule, nastao kao spontani križanac Bratkovine bijele i Zlatarice blatske bijele. Rasprostranjen je u manjoj mjeri na otocima Mljetu, Lastovu, Hvaru, Braču, poluotoku Pelješcu te na nekoliko položaja u sjevernoj Dalmaciji (Mirošević, Turković, 2003., 184.).

Botanička obilježja: vršci mladica su udičasti, svijetlozelene ili žućkasto-svijetlozelene boje, broncirani, goli. Mladica je snažna, okrugla do malo eliptična i slabo rebrasta. Svijetlo zelene je boje, a na osunčanoj strani jače nijansirana s vrlo blagim rumenkastim nahukom, potpuno gola. Cvijet je dvospolan. Odrasli list je velik, srcolik, trodijelan ili peterodijelan sa srednje dubokim, otvorenim gornjim lateralnim sinusima oblika „U“ ili „V“, dok su donji sinusi plitki, otvoreni. Peteljkin sinus je pravokutan ili u obliku „U“ ili lire. Lice lista je glatko, golo, metalno svijetlozeleno, a naličje blijedozeleno, s rebrastom nervaturom i golo. Zupci su veliki, šiljasti, a peteljka lista tanka, krta, gola, zelena s crvenkastim preljevom, a pri osnovi dosta proširena i zadebljala. Zreli grozd je srednje velik do velik, stožast, krilat, razgranat i rastresit s dva do tri krilca na dugoj obješenoj peteljkovini. Peteljka je lako lomljiva preko koljenca do kojeg je zadrževjela. Zrele bobice su jajolike, pri vrhu ušiljene, od zelenožute preko zlatnožute do jantarne boje kožice što ovisi o bujnosti, položaju grozda na trsu i vremenu berbe. Kožica je tanka, obilno oprášena, poluprozirna, mesnata, hrustavog sočnog i slatkog mesa, specifične užitne sortne arome. Posuta je sitnim rijetkim točkicama, slabo izražene pupčane točke. Rozgva je žutosmeđa s crvenkasto-ljubičasto pepeljastim preljevom na osunčanoj strani, poglavito na koljencima, posuta tamnim točkicama. Rebrasta je, na presjeku eliptična, srednje debljine i uske srži. Rast je srednje bujan do bujan (Mirošević, Turković, 2003., 184.).

Fenološki podaci: nema posebnih zahtjeva na tlo uz pravilan izbor podloge, iako preferira propusna, topla, pjeskovita tla mediteranskog klimata. Oplodnja je uglavnom redovita. Dozrijeva u drugom razdoblju (Mirošević, Turković, 2003., 184.).

Praktična iskustva: najbolje rezultate postiže pri niskom i povišenom sustavu uzgoja s primjenom kratkog reza rodnog drva. Rodnost je uglavnom redovita i vrlo dobra. Ovisno o

položaju, opterećenju i tehnologiji uzgoja slador može varirati od 17 do 25 %, a koncentracija ukupne kiselosti od 6,0 do 8,5 g/L. Otpornost na bolesti je vrlo slaba. Srodnost s podlogama za vinovu lozu je dobra (Mirošević, Turković, 2003., 184.).

Iskorištenje: Pošip je kultivar visokoga genetskog potencijala pa se stoga u ovisnosti o usmjerenosti proizvodnji mogu dobiti proizvodi u kategoriji od kvalitetnih do prirodnih desertnih vina. Inače se smatra da je vino Pošip jedno od najcjenjenijih vina hrvatskog juga. Ono je nježno, zelenkasto-žute boje, ugodne i prepoznatljive arome. (Mirošević, Turković 2003., 184.).

Slika 3. Pošip bijeli



Pošip bijeli

(Izvor: Mirošević, Turković, Ampelografski atlas, 2003.)

2.3.3. Ampelografski opis kultivara Maraština bijela

Sinonimi: Kačadebić, Kukuruz, Krizol, Marašćin, Maraškin, Maraškina, Rukatac, Višana i dr.

Podrijetlo i rasprostranjenost: podrijetlo tog kultivara je nepoznato. Pretpostavlja se da je mogao biti prenesen iz Italije, gdje se uzgaja, morfološki je dosta sličan kultivaru *Malvasia lunga*. Rasprostranjen je u cijeloj vinogradarskoj regiji primorske Hrvatske, a najveći postotak zastupljenosti zasigurno je na Korčuli, Mljetu, Lastovu i u okolici Šibenika (Mirošević, Turković, 2003., 152.).

Botanička obilježja: vršci mladica su udičasti, tanki, svijetlosive, gotovo bijele boje s diskretnim ljubičastim obodom, vunasti. Mladica je srednje veličine, peterodijelna do sedmerodijelna s dubokim postranim sinusima od kojih je ponekad pokoji preklopljen, lirovidan. Lice je tamnozeleno, paučinasto dlakavo sa svijetlozelenom nervaturom. Naličje lista je svijetlozeleno i obilato vunasto. Peteljka lista je duga, zelena s naglašenom ljubičastom nijansom, paučinasta. Zreli grozd je srednje veličine ili veliki, dugačak, cilindričan ili stožast, krilat s jednim ili čak 3 - 4 krilca, gust ili potpuno zbijen i pri osnovi povinut. Peteljka je do koljenca drvenasta. Zrele bobice su male do srednje veličine, okrugle ili malo plosnate, često zbog zbijenosti deformirane. Kožica je debela, prozirna, zelena, zlatnožute do jantarne boje, što ovisi o poziciji na grozdu, posuta mnogim smeđim točkicama i s naglašenom pupčanom točkicom. Meso je tvrdo, slatko, oskudno u soku, specifičnog nenaglašenog mirisa. Rozgva je srednje razvijena, okrugla, gusto prugasta, kraćih svijetlo-kestenjastih članaka i tamnijih koljenaca. Rast je osrednji (Mirošević, Turković, 2003., 152.).

Fenološki podaci: najbolje rezultate postiže u suhim ili umjereno vlažnim tlima tople klime na Jadranu, posebice na južno eksponiranim staništima. Oplodnja je redovita i dobra tako da je u lošim godinama grozd manje zbijen. Dozrijeva u trećem razdoblju (Mirošević, Turković, 2003., 152.).

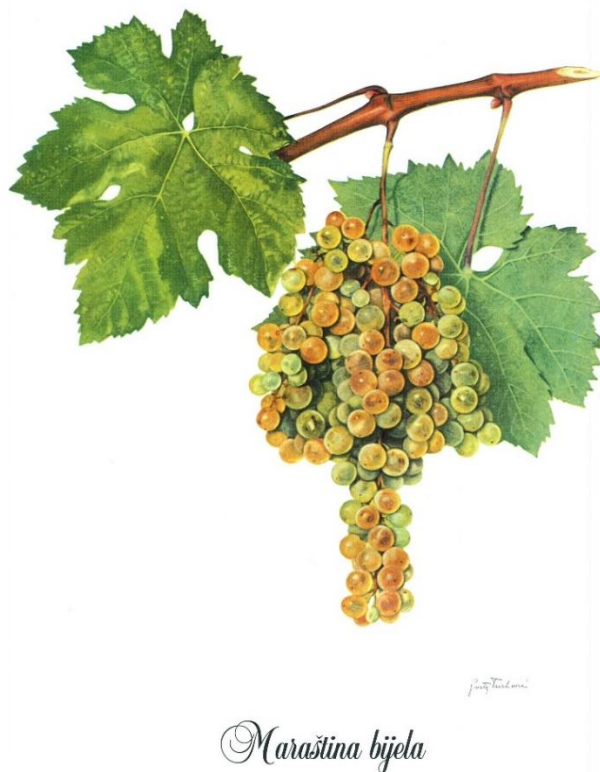
Praktična iskustva: odgovara mu tradicionalni niski sustav uzgoja, ali vrlo dobre rezultate daje i na povišenim sustavima s kratkim ili mješovitim rezom uz kraće rodno drvo. Rodnost je redovita i obilna. Otpornost na peronosporu je dobra, ali iskazuje vrlo veliku

osjetljivost na pepelnicu. U vlažnim godinama trune, pogotovo jako zbiti grozdovi. Srodnost s podlogama je vrlo dobra (Mirošević, Turković, 2003., 152.).

Iskorištenje: Maraština je tipičan vinski kultivar za proizvodnju vina dobre, vrhunske i desertne kakvoće. U ovisnosti o položaju i sustavu uzgoja nakuplja 18-24% sladora uz 4-7 g/L ukupne kiselosti. Grožđe je prikladno za sušenje na suncu i u sjeni sa svrhom proizvodnje nekad u svijetu vrlo cijenjenih desertnih vina, tzv. „pečenog vina“ i prošeka. Vino se odlikuje izvrsnom kakvoćom, puno je, ekstraktno, snažno ali u pojedinim godinama oskudijeva na ukupnoj kiselosti. U desertima pak, zbog koncentracije sladora i kiselina i drugih komponenata, vina su užitna, harmonična, s oko 15% alkohola, 6 - 7 g/L ukupne kiselosti i s 25 do 35 g/L neprovrelog sladora. Takva se desertna vina odlikuju i specifičnim, samo tom proizvodu svojstvenim mirisom (Mirošević, Turković, 2003., 152.).

Napomena: u ovog je kultivara izražen velika biotipska varijabilnost pa bi stoga trebalo provesti selekciju (Mirošević, Turković, 2003., 152.).

Slika 4. Maraština bijela



(Izvor: Mirošević, Turković, Ampelografski atlas, 2003)

2.3.4. Ampelografski opis kultivara Graševina bijela

Sinonimi: Laški rizling, Welschriesling, Riesling italico, Riesling italien blanc, i dr.

Podrijetlo i rasprostranjenost: navodno potječe iz Francuske, odakle je prenesen u Heidelberg, a u XIX. stoljeću u Štajersku, Hrvatsku i dalje prema istoku. Iz Italije ne potječe, stoga je naziv „talijanski“ (Riesling) netočan prijevod njemačkog „welsch“. Danas se taj kultivar najviše uzgaja u Hrvatskoj i u Sloveniji, gdje je klimatski pronađen optimum za uzgoj. Osim toga, uzgaja se u Mađarskoj, Austriji, sjevernoj Italiji i Švicarskoj, odnosno u područjima umjerene klime gdje još može potpuno dozoriti (Mirošević, Turković, 2003., 254.).

Botanička obilježja: vršci mladica su pahuljasti, svijetlozeleni. Cvijet je dvospolan. Odrasli list duži je nego širi, srednji dio produljen, izrazit. Srednje je velik; sinus peteljke je u obliku uskog „U“, trodijelan do sedmerodijelan. Postrani sinusi su nejednako, a često i nesimetrično urezani, ponekad dosta duboki i na dnu prošireni; lice je golo, a na naličju s rijetkim pahuljastim dlačicama u čupercima; rebra naličja također su rijetko pahuljasta. Površina plojke je ravna ili malo zavrtačena, glatka; zupci su oštri, dugi, nejednaki, lice svijetlozeleno. List je dosta tanak, peteljka lista nešto kraća od glavnog rebra, tanka, svijetlozelena ili malo crvenkasta, vrlo rijetka pahuljasta, gola. Zreli grozd je srednje velik do malen, gust; valjkast, obično sa sugrozdićem. Peteljka grozda duga je do vrlo duga, prema habitusu trsa. Zrele bobice su malene, žutozelene, na sunčanoj strani kao opečene, jednolično obojene. Okrugle su. Pupak je karakteristično izrazit, meso je sočno, a sok sladak, ugodna okusa. Rozgva je srednje razvijena, dosta tanka. Kora je sitno prugasta, članci su srednje dugi, svijetlosmeđe boje, malo tamnija na koljencima. Rast je srednji (Mirošević, Turković, 2003., 254.).

Fenološka opažanja: najprikladniji su južni položaji te gnojena, bogata, ne preteška, dobro obrađena tla. Najbolje uspijeva u području umjerene klime, da se može kvalitetno potpuno razviti. Prednost je što kasno pupa, a nedostatak što dozrijeva kasno, u trećem razdoblju (Mirošević, Turković, 2003., 254.).

Praktična iskustva: prikladan je za srednje visoki, a osobito za dvokraki sustav uzgoja, s rezom na dulje rodno drvo. Rodnost je srednja ili natprosječna, redovita, ali popušta brzo pri

pomanjkanju hranjiva i loše obrade tla. Otpornost prema smrzavicama i kasnim proljetnim mrazovima je vrlo dobra, a prema gljivičnim bolestima srednja. Srodnost s američkim podlogama je vrlo dobra, osobito s križancima Berlandieri-Riparia i Riparia-Rupestria (Mirošević, Turković, 2003., 254.).

Iskorištenje: Daje fina vina prosječne ili natprosječne kakvoće, ugodna sortnog mirisa i okusa, sa srednjim sadržajem kiselina. Kao zobatica nije prikladna. (Mirošević, Turković, 2003., 254.).

Slika 5. Graševina bijela



Graševina (Grašica) bijela

(Izvor: Mirošević, Turković, Ampelografski atlas, 2003.)

2.3.5. Ampelografski opis sorte Chardonnay bijeli

Sinonimi: Chardenet, Chaudenet, Pinot blanc à cramant, Arnaison blanc, Màconnais, Aubain, Weiss Klewner, Pinot chardonnay, Pinot Giallo i dr.

Podrijetlo i rasprostranjenost: potječe iz Francuske, gdje je i najviše rasprostranjen, a uzgaja se manje ili više u svim vinorodnim zemljama umjerene ili sjevernije klime (Mirošević, Turković, 2003., 242.).

Botanička obilježja: vršci mladica su pahuljasti, bjelkasti. Cvijet je dvospolan. Odrasli list je okrugao, srednje velik. Sinus peteljke je otvoren, u obliku slova „U“ manje ili više ogoljenih rebara na dnu. Trodijelan je do peterodijelan ili cio. Postrani sinusi su vrlo nejednaki, mali, tupi, na kraju glavnih rebara dulji i oštrij; lice je svježije zeleno zagasito, u jesen požuti; naličje je bljeđe; dosta je debeo. Peteljka lista je kratka, debela, glatka, crvenkasto obojena. Zreli grozd je srednje velik do malen, valjkast, kratak, obično jednostavan. Peteljka grozda je srednje duga, do polovine drvenasta. Zrele bobice su velike do male, žućkasto-bijele, okruglaste ili malo duguljaste. Kožica je tanka, oprášena, prozirna. Meso je sočno, sok sladak, finog okusa. Rozgva je srednje duga. Članci su srednje dugi ili kratki, kora blijedo crvenosmeđa, ljubičasto oprášena, osobito na koljencima, s rijetkim čađastim mrljama. Rast je srednji (Mirošević, Turković, 2003., 242.).

Fenološka opažanja: nije osobito izbirljiv na položaj i tlo. U područjima sjevernije klime odgovaraju mu plodnija, duboka tla, na nižim položajima, a u južnijoj klimi manje bujna tla na višim položajima. U cvatu je otporan. Dozrijeva u drugom razdoblju (Mirošević, Turković, 2003., 242.).

Praktična iskustva: prikladan za različite sustave uzgoja, pa i za povišene; reže se obično na dugo rodno drvo, prema plodnosti tla. Rodnost je dosta mala, kao i u drugih visokokvalitetnih kultivara malih grozdova. Otpornost prema smrzavicama je srednja, prema peronospori slabija nego prema Oidiumu. Grožđe u kišnoj jeseni trune. Srodnost s glavnim američkim podlogama je dobra, osobito s Berlandieri-Riparia. Na podlozi Rupestris u plodnijim tlima i u nižem načinu uzgoja rado prebuja (Mirošević, Turković, 2003., 242.).

Iskorištenje: Daje visokokvalitetno vino finoga mirisa, karakterističnog za kultivar, i okusa, visokog sadržaja alkohola i srednjih kiselina. Kao zobatica nije prikladan (Mirošević, Turković, 2003., 242.).

Napomena: U literaturi se spominju mnoge varijacije (Mirošević, Turković, 2003., 242.).

Slika 6. Chardonnay bijeli



Chardonnay bijeli

(Izvor: Mirošević, Turković, Ampelografski atlas, 2003.)

2.3.6. Ampelografski opis kultivara Muškat bijeli

Sinonimi: Muškat morujanski, Tamjanika bijela; Muscat blanc comun, Muscat de Lunce, Moscato d'Asti, M. blanc de Frontignan, Moscato bianco, Muskateller gelber (weisser), White Frontignan, i dr.

Podrijetlo i rasprostranjenost: muškati, a posebno ovaj kultivar, poznati su već odavno. Potječe vjerojatno iz Prednje Azije, a smatra se jednom od osnovnih tipova muškata. Rasprostranjen je u svim vinorodnim zemljama, a najviše u Francuskoj (Mirošević, Turković, 2003., 282.).

Botanička obilježja: vršci mladica su svijetlozeleni, malo broncirani, s rijetkim pahuljastim obrastom. Cvijet je dvospolan. Odrasli list je više duguljast, srednje velik, trodijelan do peterodijelan. Sinus peteljke je uzak ili sasvim zatvoren. Postrani gornji sinusi su više ili manje urezani, na dnu malo prošireni, šiljasti; postrani donji sinusi uski su ili sasvim manjkaju. Lice i naličje je golo, rebra na naličju s rijetkim čekinjastim dlačicama. Plojka je ravna do malo mjehurasta. Zupci su nejednaki dugi, oštri, osobito na kraju glavnih rebara, na vrhu žuti (karakteristično za muškate). Lice je tamnozeleno, naličje svjetlije. List je tanak. Peteljka lista je srednje duga, dosta jaka, glatka, svijetlozelena, malo prugasta. Zreli grozd je srednje velik, zbit, dug, valjkast, kadšto granat. Peteljka grozda je dosta kratka i jaka. Zrele bobice su srednje velike, kadšto nejednolične; žutozelene, na sunčanoj strani hrđaste. Okrugle su i zbog gustoće kadšto sploštene. Kožica je debela, u vlažnoj jeseni rado puca; meso je dosta suho, a sok sladak s finim muškatnim okusom. Rozgva je srednja do debela, okrugla; koljenca su malo istaknuta; članci srednje dugi; kora sivkasta, smeđa, sjajna, dosta jednolično obojena. Rast je dosta snažan (Mirošević, Turković, 2003., 282.).

Fenološka opažanja: uspijeva u svakom tlu, izuzevši jako vapneno. Odgovaraju mu kamenitija, pjeskovita tla, na toplim i suhim položajima, umjerene i toplije klime. Pupovi kreću rano. U cvatnji je dosta otporan. Dozrijeva u trećem razdoblju (Mirošević, Turković, 2003., 282.).

Praktična iskustva: prikladan za niže sustave uzgoja. Obično se reže kraće, ali podnosi i dulji rez. Rodnost je srednja; pri većem urodu gubi na okusu. Otpornost prema smrzavicama je srednja, a prema gljivičnim bolestima slabija. U kišnoj jeseni grožđe rado trune. Srodnost s

američkim podlogama je dobra, ali u jačim tlima ne preporučuju se podloge bujnijeg rasta, kao na primjer Rupestris du Lot (Mirošević, Turković, 2003., 282.).

Iskorištenje: osobito je prikladan kao zobatica za neposrednu potrošnju, ako grozdovi nisu previše zbiti. Daje također i dobra vina jakoga muškarnog mirisa i okusa, ali samo ako potpuno dozori. Prikladan je i za desertna vina. (Mirošević, Turković, 2003., 282.).

Slika 7. Muškat bijeli



Muškat bijeli

(Izvor: Mirošević, Turković, Ampelografski atlas, 2003.)

2.4. Fenolni spojevi

Fenolni spojevi sadrže hidroksilnu skupinu ($-OH$) izravno vezanu na aromatsku ugljikovodičnu skupinu benzenskog prstena. Fenoli se mogu umjetno sintetizirati, a u prirodi nastaju spontano u biljkama i djelovanjem mikroorganizama (Nasser, 2019.).

Iako slični alkoholima, fenoli imaju jedinstveno svojstvo i nisu klasificirani kao alkoholi (s obzirom na to da hidroksilna grupa nije vezana za zasićeni ugljikov atom). Klasificiraju se s obzirom na broj fenolnih grupa. Prema tome mogu se nazvati jednostavnim fenolima ili monofenolima koji imaju jedan benzenski prsten i polifenolima koji imaju više benzenskih prstenova i/ili vezanih hidroksilnih skupina. Fenoli uključuju nekoliko tisuća spojeva, među kojima su i podskupine flavonoida (antocijani, flavonoli, flavanoli i dr.) i neflavonoida (fenolni alkoholi i kiseline te stilbeni) (Nasser, 2019.).

Fenoli ili polifenoli su sekundarni metaboliti biljaka koji imaju važnu fiziološku ulogu, primjerice, u rastu i u reprodukciji biljke, u obrani od napada insekata i mikroorganizama i u zaštiti od okolišnih stresora kao što su visoke temperature i UV zračenje. Fenoli se klasificiraju po njihovoj kemijskoj strukturi koja ovisi o broju fenolnih prstena i njihovoj strukturnoj vezi. Glavne polifenolne grupe u prirodi su flavonoidi i fenolne kiseline koji čine između 30 i 70% polifenola (Larrauri et al., 2017.).

Karakteristike biljnih fenola navedene su kako slijedi.

- a) *Otapanje u vodi.* Iako se neki biljni fenoli u čistom obliku teško otapaju u vodi, u prirodnom obliku fenolne interakcije uobičajeno osiguravaju minimalno otapanje u vodenom mediju.
- b) *Molekularna masa.* Prirodni fenoli imaju molekularnu masu između 500 i 3400.
- c) *Struktura i fenolni karakter.* Fenoli pri relativnoj molekularnoj masi 1000, posjeduju 12 do 16 fenolnih grupa i 5 do 7 aromatskih prstena.
- d) *Intermolekularna kompleksnost.* Osim uobičajenih fenolnih reakcija, fenoli imaju sposobnost taloženja nekih alkaloida, želatine i drugih proteina u otopini. Te kompleksne reakcije nisu samo važne u znanosti već imaju i široku primjenu u praktičnoj upotrebi (Bene et al. 2019.).

Bobice grožđa imaju bogat sadržaj polifenola. Polifenolni spojevi odgovorni su za senzorske karakteristike grožđa i vina kao što su boja, gorčina i astringencija te je njihova

prisutnost esencijalna za razvoj i očuvanje karaktera vina. Važni su čimbenici i za oksidaciju vina. Sadržaj i sastav polifenola varira ovisno o kultivaru grožđa, zrelosti, ekološkim parametrima, vinogradarskim i enološkim postupcima. Neke od podskupina fenola, flavonoidi, imaju značajni zdravstveni efekt kao spojevi s antioksidacijskim, antikancerogenim, antiviralnim, i antimikrobnim učinkom. Crno vino ima veći sadržaj fenolnih antioksidansa nego bijelo vino zbog značajno više ukupne koncentracije fenola (Bene, Kallay, 2019.).

Fenoli se u vinu uglavnom ekstrahiraju iz kožica i sjemenki bobica tijekom maceracije i fermentacije, što se većinom provodi u proizvodnji crnih vina, iako su određeni udjeli sadržani i u pulpi bobice grožđa. U slučaju bijelih vina, kontakt izvora fenola, kao što su kožice i koštice grožđa, s moštom i vinom je limitiran, stoga je njihova koncentracija u finalnom proizvodu niža. U grožđu i vinu postoji velika raznolikost nehlapljivih fenolnih komponenata. To je posljedica ne samo različitih sorti, odnosno kultivara, nego i zbog toga što se fenoli mogu pronaći u slobodnom i vezanom obliku, vezani na kiseline ili šećere. Fenoli na koje se nailazi u vinu općenito se dijele na dvije osnovne skupine od kojih svaka ima nekoliko važnijih podskupina: flavonoide (antocijane, flavonole, flavanole i dr.) i neflavonoide (fenolni alkoholi i kiseline te stilbeni). (Bene, Kallay, 2019.).

2.4.1. Fenolne kiseline

Fenolne kiseline nalaze se uglavnom u mesu bobice grožđa te se zbog toga njihove najviše količine otpuštaju u vino tijekom runjanja-muljanja i prešanja (Iland et al., 2011.). Fenolne kiseline dijele se u dvije glavne grupe: hidroksibenzojeve kiseline, koje sadrže sedam atoma ugljika (C6 - C1) i hidroksicimetne kiseline koje sadrže devet atoma ugljika (C6 – C3) (Slika 8). Ti fenolni spojevi se u vinu uglavnom nalaze u slobodnom ili vezanom obliku (Garrido et al. 2013.). Fenolne kiseline važne su jer doprinose gorčini i astringenciji (Hufnagel, Hofmann, 2008.; Scharbert, Hofmann, 2005.) te sudjeluju u obojenju vina (Gawel et al., 2014.; Cheynier et al., 1991.; Motta et al., 2014.; Schneider, 1998.).

2.4.1.1. Hidroksibenzojeve kiseline

Postoji nekoliko glavnih hidroksibenzojevih kiselina koje su identificirane u grožđu i vinu. Najčešće su *p*-hidroksibenzojeva, protokatehinska, vanilinska, galna i siringinska kiselina (Slika 8). Galna kiselina se opisuje kao najvažnija fenolna kiselina iz ove skupine s obzirom na to da je osnovna građevna jedinica svih hidrolizirajućih tanina i nalazi se u kondenzirajućim taninima. Etilni esteri hidroksibenzojevih kiselina također su identificirani u vinu (Garrido et al. 2013.). Hidroksibenzojeve kiseline uglavnom su djelomično zaslužne za astringenciju vina, iako u puno manjoj mjeri nego tanini (Hufnagel, Hofmann, 2008.; Scharbert, Hofmann, 2005.).

2.4.1.2. Hidroksicimetne kiseline

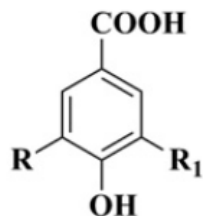
Hidroksicimetne kiseline su među najzastupljenijim fenolnim kiselinama koje se nalaze u grožđu i vinu. Kafeinska, *p*-kumarinska, ferulinska i sinapinska kiselina spadaju u najzastupljenije predstavnike slobodnih hidroksicimetnih kiselina (Slika 8). Prirodne hidroksicimetne kiseline se mogu pojaviti kao esteri koji su vezani uz kininsku kiselinu ili molekulu glukoze. Takav oblik se ne pojavljuje u grožđu i proizvodima od grožđa (osim u vinu sorte Riesling). (Garrido et al. 2013.). S druge strane, u grožđu, a kasnije u nešto manjem udjelu i u vinu, veći udio hidroksicimetnih kiselina nalazi se esterificiran s vinskom kiselinom u obliku hidroksicinamoiltartarata. Glavne esterificirane hidroksicimetne kiseline, odnosno hidroksicinamoiltartarati u grožđu i vinu su kaftarna (kafeoil-vinska), kutarna (*p*-kumaroil-vinska) i fertarna (feruloil-vinska) kiselina. Prisutnost dvostruke veze dovodi do egzistiranja dva izomerna oblika, *cis*- i *trans*-. U grožđu se nalaze uglavnom *trans* izomeri kaftarne i fertarne kiseline, a manji udio kutarne kiseline se osim u *trans* može u malim količinama pronaći i u *cis* obliku. *Trans*-kaftarna i *trans*-fertarna se većinom nalaze u mesu bobice pa tijekom prešanja brzo prelaze u groždani sok. *Trans* i *cis* oblik *p*-kutarne kiseline su slabije ekstraktabilni s obzirom na to da se većinom nalaze u kožici bobice (Garrido et al. 2013.). Iako bijela vina imaju nižu koncentraciju fenolnih spojeva u usporedbi s crnim vinima, imaju visoku razinu hidroksicimetnih kiselina. Slobodne hidroksicimetne kiseline i njihovi esteri s vinskom kiselinom (hidroksicinamoiltartarati) glavna su vrsta fenola u bijelim vinima i glavna vrsta neflavonoidnih fenola u crnim vinima. Tijekom fermentacije vina, djelomična hidroliza

hidroksicinamoiltartarata oslobađa slobodne hidroksicimetne kiseline koje se potom mogu transformirati u odgovarajuće etilne estere, npr. etil-kumarat i etil-kafeat. (Garrido et al. 2013.).

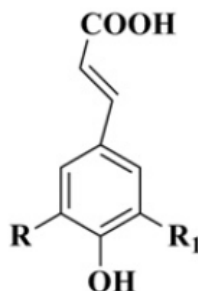
Hidroksicimetne kiseline djelomično su zaslužne za osjet astringencije u vinu, iako u puno manjoj mjeri nego tanini (Hufnagel, Hofmann, 2008.; Scharbert, Hofmann, 2005.). Kako su važne za oksidativnu stabilnost i antioksidacijski potencijal vina, podložne su oksidaciji i povezuju se s oksidativnim posmeđivanjem bijelih vina. U prisutnosti kisika, hidroksicimetne kiseline, ponajviše kaftarna, oksidiraju se u *o*-kinone. Kada je u vinu prisutan reducirani glutacion, *o*-kinoni se mogu prevesti u 2-S-glutacionil-kaftarnu kiselinu (tzv. „proizvod reakcije grožđa“ ili engl. *grape reaction product*, GRP) koja je oksidacijski stabilnija (Cheynier et al., 1991.). Međutim, u prisutnosti suviška kisika, veće količine *o*-kinona mogu dodatno oksidirati i reducirati flavan-3-ole i GRP te regenerirati kaftarnu kiselinu ili, s druge strane, sudjelovati u reakcijama posmeđenja (Schneider, 1998.; Motta et al., 2014.).

Pojedine slobodne hidroksicimetne kiseline važne su i kao prekursori hlapljivih fenola: iz *p*-kumarinske i ferulinske kiseline pod utjecajem bakterija ili kvasaca *Brettanomyces* mogu nastati 4-etil-fenol i 4-etil-gvajakol, spojevi neugodnog mirisa (Iland et al., 2011.)

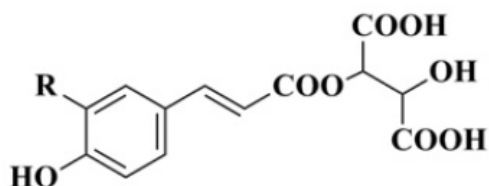
Slika 8. Kemijska struktura hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih i kiselina prisutnih u vinu i grožđu.



R=R₁=H; *p*-hidroksibenzojeva kiselina
R=OH, R₁=H; protokatehinska kiselina
R=OCH₃, R₁=H; vanilinska kiselina
R=R₁=OH; galna kiselina
R=R₁=OCH₃; siringinska kiselina



R=R₁=H; *p*-kumarinska kiselina
R=OH, R₁=H; kafeinska kiselina
R=OCH₃, R₁=H; ferulinska kiselina
R=R₁=OCH₃; sinapinska kiselina



R=H; kutarna kiselina
R=OH; kaftarna kiselina
R=OCH₃; fertarna kiselina

(Izvor: Garrido, Borges, 2013.)

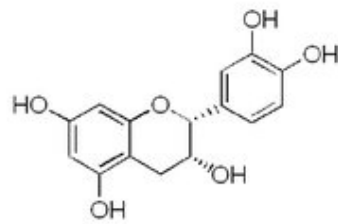
2.4.2. Flavan-3-oli

Flavanoli ili flavan-3-oli su najvažniji monomerni flavonoidi u grožđu. Njihova struktura prikazana je na Slici 9. Flavan-3-oli se u prirodi pronalaze kao monomeri, ali i kao dimeri (dvije jedinice monomera), oligomeri (do deset jedinica monomera) te polimeri (više od deset jedinica monomera). Polimeri flavan-3-ola nazivaju se kondenziranim taninima (Jackson, 2000.).

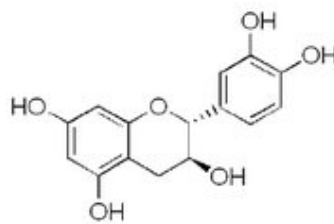
Najčešći monomerni flavan-3-oli u prirodi su katehin i njegov enantiomer epikatehin. Ti spojevi se nalaze uglavnom u kožici i sjemenkama grožđa i djelomično prelaze u vino tijekom vinifikacije. U bijelom vinu koje je proizvedeno pod uvjetima u kojima je izbjegnuta dulji kontakt soka s kožicama i košticama grožđa, katehin je najčešći flavonoid, koji je uvelike odgovoran za karakterističan okus vina. Ostali derivati katehina, kao što su galokatehin, epigalokatehin, epikatehin-galat i epigalokatehin-galat, također su pronađeni i u grožđu i u vinu. (Garrido, Borges, 2013.). U vinu se nalaze i dimerni flavan-3-oli, procijanidini, a najzastupljeniji izomeri obilježavaju se slovima B1 do B4 (Lukić et al., 2019.).

Flavanoli se nalaze u grožđu i u ranijim fazama razvoja bobice gdje imaju obrambenu ulogu zbog svojeg gorkog okusa i astringencije koja je odbojna životinjama i drugim predatorima koji bi konzumirali grožđe prije nego li je sjemenka zrela za klijanje. Pred kraj faze dozrijevanja koncentracija tih spojeva opada te bobica postaje ukusnija. Međutim, u vino iz grožđa prelazi određena koncentracija, pa ti spojevi značajno doprinose gorčini i astringenciji vina, iako u manjoj mjeri nego tanini (Hufnagel, Hofmann, 2008.; Scharbert, Hofmann, 2005.).

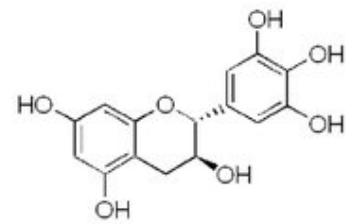
Slika 9. Strukture derivata monomernih flavan-3-ola



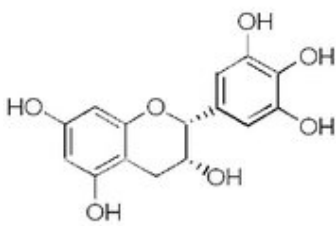
(-)-Epikatehin



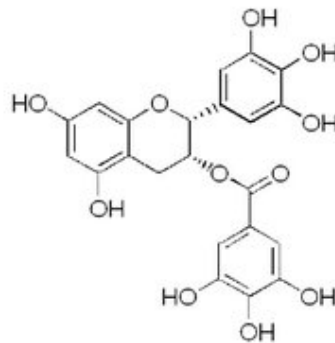
(+)-Katehin



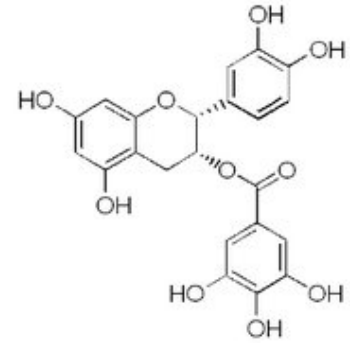
(+)-Galokatehin



(-)-Epigalokatehin



(-)-Epigalokatehin-galat



(-)-Epikatehin-galat

(Izvor: <https://www.researchgate.net/publication/51174448>)

2.4.3. Tanini

Tanini su polimerizirani fenolni spojevi koji mogu tvoriti stabilne veze s proteinima i ostalim biljnim polimerima. Dijele se na dvije osnovne skupine, hidrolizirajuće i kondenzirane tanine i komplekse (Linskens, Jackson, 1988.; Scalbert, 1993.)

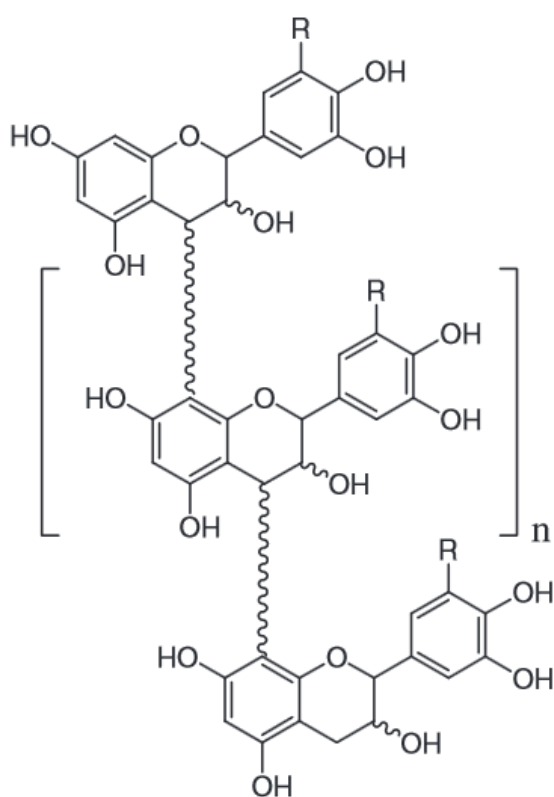
Hidrolizirajući tanini su polimeri elaginske ili galne i elaginske kiseline s glukozom. U vino mogu dospjeti ekstrakcijom iz drveta ili dodatkom komercijalnog enološkog preparata i sl. Oni ne čine razliku među vinima različitih kultivara jer se ne nalaze u grožđu već dopijevaju u vino iz vanjskih izvora, ali mogu imati važnu ulogu u dozrijevanju i senzorskim (organoleptičkim) svojstvima vina. Reakcijama tanina iz drveta i tanina iz grožđa tijekom dozrijevanja nastaju kompleksni tanini.

Kondenzirani tanini koji se nalaze u grožđu i vinu su kompleksni polimeri monomernih jedinica flavan-3-ola, katehina i epikatehina, koji su povezani kovalentnim

vezama i relativno su stabilni u kiselom mediju kao što je vino (Slika 10). To su složene strukture lanaca podložne stalnim promjenama vežući se međusobno ili s drugim kemijskim spojevima u vinu tvoreći različite polimerne lance. Moguć je beskonačan broj njihovih izomera, što utječe na raznolikost tih molekula i složenost njihove analize. Polimeri imaju više od deset flavan-3-olnih jedinica i molekularnu masu iznad 3000 (Ribereau-Gayon et al., 2000.). Kondenzirani tanini su najzastupljeniji u sjemenkama grožđa. U mesu ih nema, a u kožici su zastupljeni više, ali značajno manje u odnosu na sjemenke. Njihov sadržaj u kožici varira s obzirom na kultivar i način uzgoja grožđa (Jackson, 2000.). Tijekom maceracije tanini prelaze u vino u većoj mjeri, iako se pronalaze i u samotočnim frakcijama. Koncentracije u suhim bijelim vinima variraju od 100 do 300 mg/L ovisno o bistroći mošta koji fermentira (Ribereau-Gayon et al., 2000.).

Kondenzirani tanina glavni su nositelji astringencije vina (Hufnagel, Hofmann, 2008.; Sáenz-Navajas et al., 2015.; Scharbert, Hofmann, 2005.).

Slika 10. Primjer strukture polimera kondenziranog tanina



(Izvor: Barbehenn et al., 2011.)

2.4.4. Faktori koji utječu na količinu i fenolni sastav vina

Fenolni sastav vina ovisi o sastavu grožđa koje se koristi u proizvodnji a na koji utječe čitav niz čimbenika, kao što su kultivar, vinogradarski postupci i vinifikacijske tehnike. Na fenolni sastav grožđa mogu utjecati i okolišni te klimatski čimbenici koji se mogu mijenjati od godine do godine, vrsta tla, geografska lokacija, bolest biljke te termin berbe, odnosno zrelost grožđa. (Garrido, Borges, 2013.).

Kvalitativne promjene koje se uočavaju u grožđu i vinu uglavnom su uzrokovane stvaranjem novih fenolnih komponenti kao što su tirosol, flaveni, slobodne fenolne kiseline hidrolizom hidroksicinamoiltartarata, tanina i ostalih prekursora (npr. *p*-hidroksibenzojeva kiselina, *p*-kumarinska, kafeinska, galna), itd. Okoliš u kojemu se mošt i vino prerađuju može isto utjecati na stvaranje novih fenolnih komponenti. Jednostavni hlapivi ili nehlapivi fenoli, flavonoidi i hidrolizirajući tanini mogu se brzo ekstrahirati iz drvene bačve i pri tome modificirati sastav vina i njegova organoleptička svojstva. (Garrido, Borges, 2013.).

Glavni degradacijski procesi fenola grožđa nastupaju prilikom prerade i daljnjeg skladištenja vina. Neki postupci u preradi kao što su filtracija, centrifugiranje i hladna stabilizacija mogu značajno utjecati na fenolni sastav i vezane karakteristike vina, kao što su oksidativna stabilnost, boja, gorčina i astringencija. (Garrido, Borges, 2013.).

Metode vinifikacijskih postupaka (maceracija, fermentacija, bistrenje, odležavanje, itd.) mogu značajno modificirati koncentraciju i sastav fenolnih komponenti i pri tome boju i nijansu boje vina te svojstva okusa. Bistrenje vina smanjuje sadržaj ekstraktivnih i hlapivih komponenti i često ima utjecaj i na sastav polifenola. Stupanj promjena ovisi o bistrilu i o kemijskoj strukturi fenola. (Garrido, Borges, 2013.).

Neki vinifikacijski postupci mogu utjecati na ekstrakciju fenola iz grožđa u vino što može kvantitativno ili kvalitativno poboljšati njihov sadržaj u vinu. Malo duža fermentacija i posebno maceracija utječu na viši sadržaj tanina s kompleksnim kemijskim sastavom i ostalih fenola manjih molekulskih masa što utječe na intenzivniji okus i snažnije tijelo vina. Prešanje pod jačim pritiskom može prouzročiti prelazak viših koncentracija fenola iz čvrstih dijelova grožđa u mošt, odnosno vino, i pojačati osjet gorčine i astringencije. Takvi slučajevi često su

popraćeni većim stupnjem oksidacije fenola što može dovesti do značajnog posmeđivanja mošta i organoleptičkih promjena u vinu. (Garrido, Borges, 2013.).

Drugi čimbenici koji mogu utjecati na karakteristike vina su temperatura, sadržaj etanola, proces homogenizacije mošta ili dodatak specifičnih kemikalija (npr. bisulfit). Cjelokupan tehnološki proces utječe na prisutnost fenola u vinu, nakon što su ekstrahirani iz kožice i sjemenke bobice. (Garrido, Borges, 2013.).

Fenolne komponente vina se mijenjaju tijekom dozrijevanja i starenja vina, i kvalitativno i kvantitativno, što se uglavnom povezuje s esterima hidroksicimernih kiselina (hidroksicinamoiltartaratima) koji hidroliziraju, antocijanima (samo u crnim vinima) koji kompleksiraju i taninima. Takve promjene također se odražavaju na boju i astringenciju vina.

Stabilnost fenolnih komponenti koje se nalaze u finalnom proizvodu (vinu) je drugačija od one koja je bila u grožđu i ovisi o okolišnim faktorima kao što je intenzitet svjetlosti, sadržaj kisika i metalnih iona. Neke kemijske promijene koje već počinju u grožđu tijekom skladištenja, završavaju nakon prerade, fermentacije i odležavanja. Generalno, kemijski sastav finalnog proizvoda puno je kompleksniji nego onaj u sirovini, zahvaljujući stvaranju novih komponenti i promjenama postojećih fenola. (Garrido, Borges, 2013.).

Jedan od važnijih čimbenika koji utječu na varijabilnost fenolnih spojeva u bijelim vinima je kultivar grožđa od kojeg je vino proizvedeno, o čemu govore dosadašnja istraživanja. Većina dosadašnjih istraživanja obavljena je s crnim vinima, a istraživanja fenolnog sastava s ciljem diferencijacije bijelih vina na osnovi kultivara bilo je relativno malo (Castillo-Muñoz et al., 2010.; de Villiers et al., 2005.; Lukić et al., 2019.; Sen, Tokatli, 2014.). U pojedinim je studijama utvrđeno da unatoč varijabilnosti i interakcijama ranije spomenutih ostalih čimbenika koji mogu utjecati na fenolni sastav vina (zemljopisno podrijetlo sa specifičnim agroekološkim i klimatskim uvjetima, način i parametri uzgoja, datum berbe i zrelost grožđa, parametri pred-fermentativne obrade i fermentacije te završne dorade vina, itd.), dio informacija o identitetu kultivara ostaje u vinu i može biti prepoznat na osnovi analize fenolnog profila vina (Lukić et al., 2019).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Prikupljanje uzoraka

Vina proizvedena od svjetski poznatih kultivara vinove loze, Graševina (Gr, Welschriesling), Chardonnay (Ch) i Muškat bijeli (MB), odnosno hrvatskih autohtonih kultivara Malvazija istarska (MI), Pošip (Po) i Maraština (Ma), dobrovoljno su ustupljena od lokalnih proizvođača i udruga (Udruga Graševina Croatica) iz različitih dijelova Hrvatske: Istre (Ch, MB i MI), Dalmacije (Po i Ma) te kontinentalne Hrvatske (Gr). Vina su prikupljena i analizirana u okviru provedbe uspostavnog istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Razjašnjavanje sortne tipičnosti vina i maslinovih ulja od hrvatskih domaćih sorti – TYPICRO“ (UIP-2014-09-1194).

Vina su odabrana tako da maksimalno pokriju varijabilnost svakog proizvodnog područja a sva vina istog kultivara uključena u istraživanje proizvedena su od strane različitih proizvođača. Odabrana su vina koja su karakteristična za hrvatsko vinarstvo, proizvedena od najznačajnijih kultivara. Prikupljana su svježa vina iz berbe 2016. s oznakom kontroliranog zemljopisnog podrijetla, proizvedena standardnom tehnologijom prerade bez upotrebe drvenih bačva. Vina su prikupljena i analizirana tijekom travnja i svibnja 2017. godine. Osnovni fizikalno-kemijski parametri određeni su prema metodama Međunarodne organizacije za vinovu lozu i vino (OIV) u Vinarskom laboratoriju Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču (OIV, 2016).

3.2. Analiza fenolnih spojeva

Fenolni spojevi u uzorcima vina analizirani su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*, HPLC) na uređaju Agilent Infinity 1260 opremljenim s G1311B kvarternom pumpom, G1329B autosamplerom, G1316A termostatom kolone i G4212B detektorom s nizom dioda (engl. *diode array detector*, DAD) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, SAD) u Vinarskom laboratoriju Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču. Za identifikaciju i kvantifikaciju korišten je softver Agilent OpenLAB CDS ChemStation Edition, verzija 01.07.027 (Agilent Technologies). Uzorci su

filtrirani kroz PTFE filtere (Chromafil Xtra, širina pora 0,45 μm , promjer 25 mm). Upotrijebljena je metoda preuzeta od Pati et al. (2014.) te je blago modificirana. Volumen uzorka od 10 μL injektiran je u kolonu Poroshell 120 EC-C18 (150 mm \times 4,6 mm, veličina čestica 2,7 μm) s istovrsnom pretkolonom (5 mm \times 4,6 mm, veličina čestica 2,7 μm) (Agilent Technologies). Temperatura kolone održavana je tijekom analize na 26 $^{\circ}\text{C}$. Primijenjeno je gradijentno eluiranje (Tablica 2) pri čemu je eluens A bila 1 %-tna mravlja kiselina (voda : mravlja kiselina, 99 : 1, v/v), a eluens B čisti acetonitril (Tablica 2). Voda (Honeywell, Charlotte, NC, SAD) i acetonitril (J. T. Baker, Fischer Scientific, Göteborg, Švedska) bili su kromatografske čistoće, a mravlja kiselina analitičke čistoće (VWR Chemicals, Radnor, PA, SAD).

Kromatogrami su bilježeni na valnim duljinama 280 nm i 330 nm, uz snimanje spektara u rasponu valnih duljina od 200 do 600 nm. Spojevi su identificirani usporedbom vremena zadržavanja i UV/Vis spektara s vremenima zadržavanja i UV/Vis spektrima standarda u standardnim otopinama. Kvantifikacija je provedena prema baždarnim krivuljama dobivenim analizom standardnih otopina spojeva ili je provedeno semikvantitativno određivanje u slučaju kada su na raspolaganju bili samo kvalitativni standardi.

Tablica 2. Program eluiranja u metodi primijenjenoj za analizu fenolnih spojeva

| Vrijeme (min) | % A | % B | Brzina protoka (mL/min) |
|---------------|-----|-----|-------------------------|
| 0 | 98 | 2 | 0,3 |
| 10 | 87 | 13 | 0,3 |
| 25 | 85 | 15 | 0,3 |
| 30 | 78 | 22 | 0,3 |
| 46 | 78 | 22 | 0,3 |
| 47 | 1 | 99 | 0,7 |
| 49 | 1 | 99 | 0,7 |
| 56 | 98 | 2 | 0,7 |
| 64 | 98 | 2 | 0,7 |
| 65 | 98 | 2 | 0,3 |
| 74 | 98 | 2 | 0,3 |

Izvor: vlastiti podaci

Kemikalije za pripremu standardnih otopina nabavljene su od Sigma-Aldrich (St. Louis, SAD), Acros Organics (Geel, Belgija) i Extrasynthese (Genay, Francuska) (Tablica 3). Kvalitativne standarde *trans*-kutarne i *trans*-fertarne kiseline donirala je dr. Urska Vrhovsek iz Fondazione Edmund Mach (San Michele All'Adige, Italija). *Cis*-izomeri hidroksicinamata dobiveni su izlaganjem otopina *trans*-izomera u metanolu UV svjetlosti tijekom 4 sata.

Tablica 3. Popis kemijskih standarda (s pripadajućim CAS brojem, čistoćom i proizvođačem) korištenih za kvantitativno određivanje fenolnih spojeva u uzorcima vina

| Kemijski standardi | CAS broj | Čistoća | Proizvođač |
|--------------------------------------|-------------|---------|----------------|
| Fenoli | | | |
| <i>Hidroksibenzojeve kiseline</i> | | | |
| galna kiselina | 149-91-7 | ≥ 98 % | Fluka |
| protokatehuinska kiselina | 99-50-3 | ≥ 97 % | Fluka |
| <i>p</i> -hidroksibenzojeva kiselina | 99-96-7 | 99 + % | Acros Organics |
| 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina | 490-79-9 | 99 % | Acros Organics |
| siringinska kiselina | 530-57-4 | ≥ 95 % | Sigma |
| <i>Hidroksicimetne kiseline</i> | | | |
| <i>trans</i> -kaftarna kiselina | 67879-58-7 | ≥ 97 % | Sigma |
| kafeinska kiselina | 331-39-5 | ≥ 98 % | Sigma |
| <i>p</i> -kumarinska kiselina | 501-98-4 | ≥ 98 % | Fluka |
| ferulinska kiselina | 1135-24-6 | ≥ 99 % | Fluka |
| <i>Flavan-3-oli</i> | | | |
| katehin | 225937-10-0 | ≥ 96 % | Fluka |
| epikatehin | 490-46-0 | ≥ 90 % | Fluka |
| procijanidin B1 | 20315-25-7 | ≥ 80 % | Extrasynthese |
| procijanidin B2 | 29106-49-8 | ≥ 90 % | Extrasynthese |
| <i>Ostali fenoli</i> | | | |
| tirosol | 501-94-0 | 98 % | Aldrich |
| taksifolin | 480-18-2 | ≥ 85 % | Fluka |
| <i>trans</i> -piceid | 65914-17-2 | ≥ 95 % | Sigma |

Izvor: vlastiti podaci

3.3. Senzorska analiza vina

Senzorsku analizu proveo je panel ocjenjivača-kušača Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču sastavljen od 6 do 8 članova. Članovi panela uglavnom su već imali veliko višegodišnje iskustvo u senzorskoj analizi vina različitih kultivara. Uzorci vina ocijenjeni su kvantitativnom deskriptivnom senzorskom analizom. Kriteriji za kvalitativnu i kvantitativnu analizu (glavni deskriptori i njihov opis te intenziteti percepcije) prethodno su dogovoreni, potvrđeni i usuglašeni ocjenjivanjem reprezentativnih uzoraka vina različitih kultivara na nekoliko preliminarnih sjednica. Isti uzorak ocijenjen je kao kontrolni uzorak više puta prije niza uzoraka iz pokusa radi ujednačavanja ocjenjivača na svakoj sjednici. Senzorska analiza provedena je u prostoriji namijenjenoj za tu svrhu koja je zadovoljavala kriterije norme HRN EN ISO 8589 (2010.). Članovi panela bili su smješteni u zasebne kabine, zaštićeni od mogućih izvora interferencija iz okoliša (buka, vizualni podražaji, mirisi). Uzorci su čuvani na 11 °C i posluženi označeni šiframa nasumičnim redoslijedom u standardnim čašama (ISO 3591, 1977.) na sobnoj temperaturi (20 °C). Tijekom kvantitativne deskriptivne analize intenziteti pojedinih senzorskih svojstava (deskriptora) mirisa i okusa ocjenjivani su korištenjem strukturirane skale vrijednostima od 0 (svojstvo se ne može osjetiti) do 10 (svojstvo se osjeti vrlo intenzivno).

3.4. Statistička obrada rezultata

Provedena je jednosmjerna analiza varijance (ANOVA) i Fischerov test najmanjih značajnih razlika (LSD) na razini značajnosti $p < 0,05$ za usporedbu prosječnih vrijednosti korištenjem računalnog programa za statističku obradu podataka Statistica, verzija 13.2 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, SAD). Diskriminacijska analiza parcijalnih najmanjih kvadrata (engl. *partial least squares - discriminant analysis*, PLS-DA) provedena je da bi se pojedini fenolni spojevi ili ostale karakteristike potvrdili kao najkorisniji markeri za karakterizaciju i diferencijaciju vina pojedinih kultivara. Diskriminacijska analiza parcijalnih najmanjih kvadrata primijenjena obavljena je s auto-skaliranim podacima korištenjem računalnog programa MetaboAnalyst v. 4.0 (<http://www.metaboanalyst.ca>) razvijenog na Sveučilištu u Alberti u Kanadi (Xia et al., 2015.).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Osnovni fizikalno-kemijski parametri

Rezultati analize osnovnih fizikalno-kemijskih parametara prikazani su u Tablici 4.

Od vina koja su bila uključena u istraživanje najveću specifičnu gustoću imala su vina kultivara Muškat bijeli, najvjerojatnije zbog najviše koncentracije neprevrelih reducirajućih šećera koja je također pronađena u tim vinima.

Vina Muškata bijelog imala su najnižu alkoholnu jakost, nešto višu imala su vina od kultivara Graševina, dok je najviši postotak alkohola zabilježen u vinima kultivara Malvazija istarska, Pošip, Maraština i Chardonnay.

Najviša koncentracija ukupne kiselosti zabilježena je u vinima kultivara Muškat bijeli i Graševina, a najniža u vinima Maraštine i Malvazije istarske. Takvi rezultati odgovarali su značajkama kultivara i karakteristikama podneblja u kojima se pojedini kultivar uzgaja.

Reducirajući šećeri bili su najviši u vinima kultivara Muškat bijeli, što se podudaralo s činjenicom da se ovaj kultivar grožđa često koristi za proizvodnju vina s ostatkom neprevrelih šećera (Blanning, 2010.; Lea et.al., 2003.; Mirošević et al., 2003.). Osim što je utjecao na povećanje specifične gustoće, ostatak neprevrelog šećera bio je zaslužan i za najvišu koncentraciju ukupnog suhog ekstrakta u vinima od kultivara Muškat bijeli. Međutim, i koncentracija ukupnog suhog ekstrakta bez reducirajućih šećera također je bila najviša u vinima kultivara Muškat bijeli. Moguće je da je navedeno bila posljedica primjene postupka maceracije kojim se često iz grožđa muškatnih sorti u mošt, odnosno vino ekstrahiraju više koncentracije nositelja sortne arome, monoterpena, kojima ovaj kultivar obiluje (Lukić et al., 2017.).

Najvišu pH vrijednost imala su vina kultivara Chardonnay, a najnižu vina kultivara Muškat bijeli.

Tablica 4. Osnovni fizikalno-kemijski parametri u vinima kultivara bijelog grožđa iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost \pm standardna devijacija).

| Osnovni fizikalno-kemijski parametri | Kultivar | | | | | |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| Specifična gustoća | 0,9905 ^b \pm 0,0006 | 0,9916 ^b \pm 0,0007 | 0,9909 ^b \pm 0,0012 | 0,9921 ^b \pm 0,0006 | 0,9916 ^b \pm 0,0011 | 1,0021 ^a \pm 0,0069 |
| Alkoholna jakost vol. % | 13,33 ^a \pm 0,49 | 13,03 ^a \pm 0,50 | 12,96 ^a \pm 0,55 | 12,38 ^b \pm 0,72 | 13,00 ^a \pm 0,59 | 11,75 ^c \pm 0,94 |
| Ukupna kiselost g/L vin.kis. | 5,2 ^c \pm 0,4 | 5,5 ^{ab} \pm 0,4 | 5,1 ^c \pm 0,7 | 5,7 ^a \pm 0,3 | 5,2 ^{bc} \pm 0,6 | 5,7 ^a \pm 0,7 |
| Hlapiva kiselost g/L oct.kis. | 0,37 \pm 0,09 | 0,47 \pm 0,09 | 0,42 \pm 0,11 | 0,43 \pm 0,09 | 0,42 \pm 0,24 | 0,45 \pm 0,18 |
| Reducirajući šećeri g/L | 2,5 ^b \pm 0,7 | 2,5 ^b \pm 0,9 | 2,3 ^b \pm 1,0 | 2,8 ^b \pm 1,1 | 3,0 ^b \pm 1,1 | 25,5 ^a \pm 14,6 |
| Ukupni suhi ekstrakt g/L | 20,3 ^b \pm 1,1 | 22,4 ^b \pm 1,2 | 20,3 ^b \pm 1,5 | 21,8 ^b \pm 2,0 | 22,4 ^b \pm 1,8 | 45,8 ^a \pm 16,2 |
| Ukupni suhi ekstrakt bez reducirajućih šećera g/L | 17,8 ^d \pm 1,2 | 19,9 ^{ab} \pm 1,0 | 18,0 ^{cd} \pm 1,3 | 19,0 ^{bc} \pm 1,6 | 19,4 ^{ab} \pm 1,9 | 20,3 ^a \pm 2,0 |
| pH | 3,36 ^{ab} \pm 0,14 | 3,40 ^{ab} \pm 0,12 | 3,41 ^{ab} \pm 0,13 | 3,33 ^b \pm 0,09 | 3,44 ^a \pm 0,23 | 3,22 ^c \pm 0,14 |

Izvor: vlastiti podaci

4.2. Fenolni spojevi

4.2.1. Hidroksibenzojeve kiseline

U Tablici 5 prikazane su pronađene prosječne koncentracije, a u Tablici 6. prikazani su pronađeni rasponi koncentracija hidroksibenzojevih kiselina. U analiziranim vinima identificirane su sljedeće hidroksibenzojeve kiseline: galna kiselina, protokatehinska kiselina, *p*-hidroksibenzojeva kiselina, 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina i siringinska kiselina.

U svim vinima zabilježena je značajno viša koncentracija galne kiseline u odnosu na ostale analizirane hidroksibenzojeve kiseline, što je odgovaralo prijašnjim istraživanjima (de Villiers et al., 2005.; Fanzone et al., 2012.; Lukić et al., 2015.; Van Leeuw et al., 2014.). Vina kultivara Maraština imala su višu prosječnu koncentraciju galne kiseline od vina kultivara Graševina.

Protokatehuinske kiseline je u vinima kultivara Pošip, Maraština i Chardonnay bilo više nego u vinima kultivara Graševina.

U vinima kultivara Chardonnay pronađena je najviša koncentracija *p*-hidroksibenzojeve kiseline iako bez statistički značajne razlike u odnosu na koncentraciju pronađenu u vinima Malvazije istarske. Koncentracija pronađena u oba spomenuta vina bila je viša od one pronađene u vinima kultivara Graševina.

U vinima Graševine zabilježeno je najviše 2,5-hidroksibenzojeve kiseline, a u vinima kultivara Muškat bijeli najmanje.

Siringinske kiseline bilo je više u vinima kultivara Chardonnay nego u vinima kultivara Pošip, Graševina i Muškat bijeli.

Osim međusobnih odnosa koncentracija, nisu pronađene značajne podudarnosti s rezultatima istraživanja fenola u vinima istih kultivara iz prethodne berbe 2015. godine (Lukić et al., 2019.), što upućuje na to da je vrlo vjerojatno da su ostali čimbenici varijabilnosti, kao što su klimatski uvjeti, eventualno i uvjeti uzgoja i kvalitete/zrelosti grožđa te proizvodnje vina, integrirali s utjecajem kultivara na koncentracije hidroksibenzojevih kiselina.

Tablica 5. Koncentracije fenolnih spojeva – hidroksibenzojevih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost ± standardna devijacija)

| Hidroksibenzojeve kiseline | Kultivar | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| galna kiselina | 11,25 ^{ab} ± 12,05 | 16,44 ^{ab} ± 16,86 | 21,91 ^a ± 21,72 | 10,19 ^b ± 16,17 | 12,81 ^{ab} ± 16,88 | 14,48 ^{ab} ± 10,33 |
| protokatehuinska kiselina | 2,05 ^{ab} ± 1,04 | 2,38 ^a ± 0,76 | 2,47 ^a ± 0,99 | 1,69 ^b ± 0,64 | 2,42 ^a ± 1,05 | 1,58 ^b ± 0,97 |
| <i>p</i> -hidroksibenzojeva kiselina | 0,45 ^{ab} ± 0,25 | 0,32 ^{bc} ± 0,14 | 0,42 ^{bc} ± 0,25 | 0,26 ^c ± 0,09 | 0,59 ^a ± 0,37 | 0,31 ^{bc} ± 0,18 |
| 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina | 0,35 ^{bc} ± 0,18 | 0,53 ^{ab} ± 0,27 | 0,31 ^{cd} ± 0,13 | 0,38 ^{bc} ± 0,16 | 0,69 ^a ± 0,52 | 0,11 ^d ± 0,35 |
| siringinska kiselina | 0,28 ^{ab} ± 0,09 | 0,24 ^b ± 0,08 | 0,27 ^{ab} ± 0,32 | 0,20 ^b ± 0,09 | 0,43 ^a ± 0,48 | 0,23 ^b ± 0,12 |

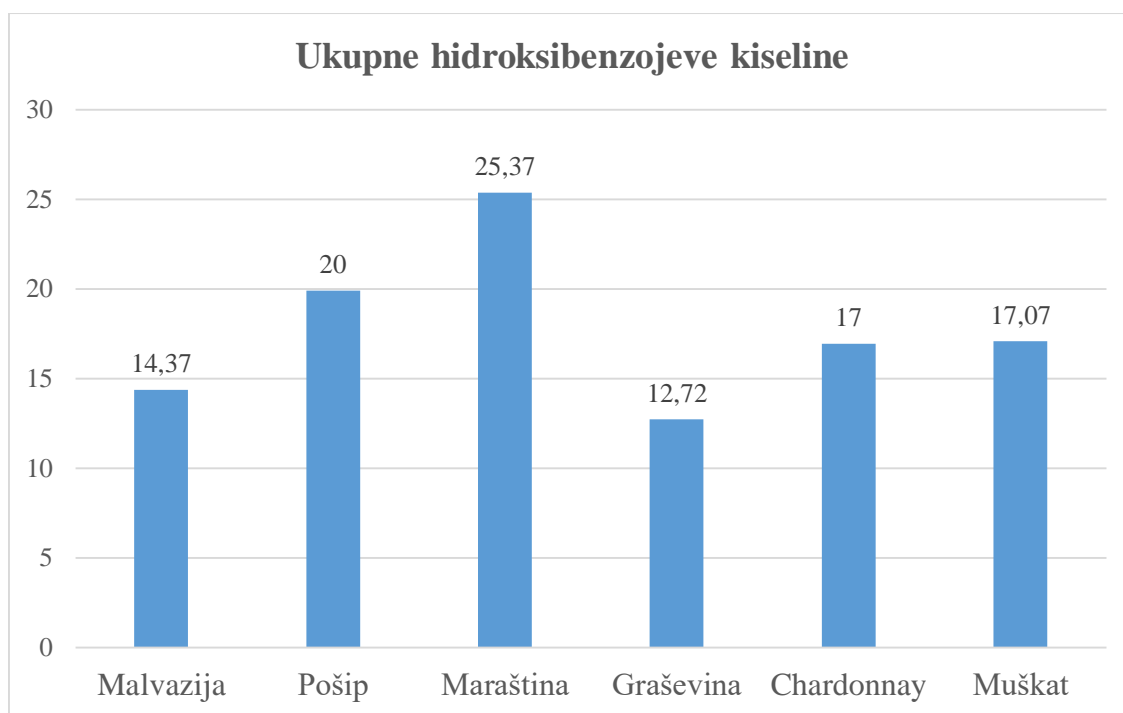
Izvor: vlastiti podaci

Tablica 6. Rasponi koncentracija fenolnih spojeva – hidroksibenzojevih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(najniža – najviša koncentracija)

| Hidroksibenzojeve kiseline | Kultivar | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| galna kiselina | 1,88 - 51,61 | 1,56 - 46,14 | 1,86 - 62,46 | 0,45 - 61,07 | 1,45 - 50,14 | 2,19 - 33,23 |
| protokatehuinska kiselina | 0,43 - 3,84 | 1,14 - 3,88 | 0,75 - 4,63 | 0,87 - 3,00 | 0,67 - 4,17 | 0,49 - 3,49 |
| <i>p</i> -hidroksibenzojeva kiselina | 0,14 - 0,94 | 0,09 - 0,59 | 0,13 - 1,05 | 0,12 - 0,45 | 0,22 - 1,54 | 0,14 - 0,83 |
| 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina | 0,17 - 0,96 | 0,19 - 1,09 | 0,13 - 0,51 | 0,19 - 0,72 | 0,25 - 2,27 | 0,00 - 1,32 |
| siringinska kiselina | 0,16 - 0,50 | 0,12 - 0,38 | 0,07 - 1,26 | 0,10 - 0,43 | 0,11 - 1,60 | 0,05 - 0,56 |

Izvor: vlastiti podaci

Grafikon 2. Koncentracije ukupnih hidroksibenzojevih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine.



Izvor: vlastiti podaci

Vina kultivara Maraština sadržavala su najvišu ukupnu koncentraciju hidroksibenzojevih kiselina, vina Pošipa nešto nižu, dok je najniža ukupna koncentracija hidroksibenzojevih kiselina pronađena u vinima kultivara Graševina.

4.2.2. Hidroksicimetne kiseline

Pronađene prosječne koncentracije i rasponi koncentracija hidroksicimetnih kiselina prikazani su u Tablicama 7 i 8. U svim analiziranim vinima u usporedbi s ostalim hidroksicimetnim kiselinama pronađena je najviša koncentracija *trans*-kaftarne kiseline što je odgovaralo prijašnjim istraživanjima (Darias-Martín et al., 2008.; de Villiers et al., 2005.; Gómez Gallego et al., 2013.; Lukić et al., 2019.; Pérez-Trujillo et al., 2011.; Sen, Tokatli, 2014.). Što se tiče hidroksicinamoiltartarata, u vinima kultivara Maraština zabilježena je viša koncentracija *cis*-kaftarne kiseline nego kod vina kultivara Graševina i Muškat bijeli, dok su koncentracije u vinima Malvazije istarske, Pošipa i Chardonnaya također bile više nego one pronađene u vinu Graševine. *Trans*-kaftarne kiseline pronađeno je više u vinima kultivara Graševina i Muškat bijeli nego u vinima ostalih kultivara. Takav rezultat bio je djelomično u skladu s rezultatima istraživanja vina istih kultivara iz prethodne berbe 2015. godine, gdje je u vinu Muškata bijelog pronađena najviša, a u vinu Malvazije istarske najniža koncentracija *trans*-kaftarne kiseline (Lukić et al., 2019.).

Cis-kutarne kiseline najviše je zabilježeno u vinima kultivara Muškat bijeli, zatim u vinima kultivara Graševina, potom Pošip, Maraština i Chardonnay, a najmanje u vinima kultivara Malvazija istarska. Slično je utvrđeno i za *trans*-kutarnu kiselinu čija je najviša koncentracija pronađena u vinima kultivara Muškat bijeli, zatim Graševina, a u vinima ostalih kultivara pronađene su niže koncentracije koje se nisu međusobno statistički značajno razlikovale. Takvi rezultati uvelike su bili u slaganju s rezultatima istraživanja vina istih kultivara iz prethodne berbe 2015. godine (Lukić et al., 2019.).

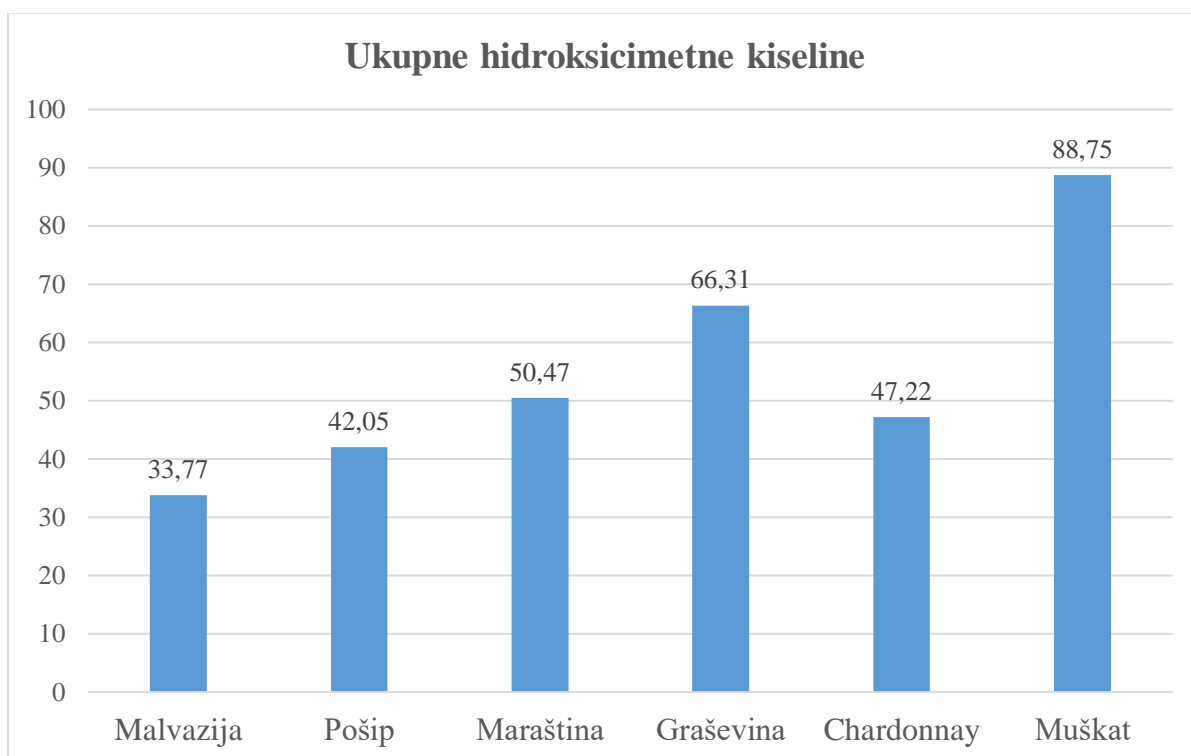
Koncentracija *cis*-fartarne kiseline bila je najviša u vinima kultivara Pošip i Maraština, nešto niža u vinima kultivara Malvazija istarska i Chardonnay, a najniža u vinima kultivara Graševina. *Trans*-fartarne je najviše pronađeno u vinima kultivara Maraština, iako ne uz statistički značajnu razliku od vina Pošipa i Graševine. Najniža koncentracija pronađena je u vinima kultivara Malvazija istarska. U prethodnom istraživanju također su pronađene visoke koncentracije *trans*-fartarne kiseline u vinima dalmatinskih kultivara, a najniže u vinu kultivara Malvazija istarska (Lukić et al., 2019.).

Što se tiče slobodnih hidroksicimetnih kiselina, najzastupljenije kafeinske kiseline pronađeno je više u vinima kultivara Malvazija istarska, Chardonnay i Muškat bijeli u odnosu

na vina kultivara Graševina. Koncentracija *p*-kumarinske kiseline bila je najviša u vinima Muškata bijelog, a najniža u vinima Malvazije istarske i Graševine, iako ne uz značajne razlike u svim slučajevima. Koncentracija ferulinske kiseline bila je viša u vinima kultivara Pošip u odnosu na Maraštinu, Graševinu i Chardonnay, odnosno viša u vinima kultivara Malvazije istarske nego u vinima Graševine. Najviša koncentracija ferulinske kiseline u vinima kultivara Pošip pronađena je i u vinima prethodne berbe iz 2015. godine (Lukić et al., 2019.).

Najviša koncentracija ukupnih hidroksicimetnih kiselina izmjerena je u vinima sorte Muškat bijeli, nešto niža u vinima kultivara Graševina, dok je najniža koncentracija izmjerena u vinima kultivara Malvazija istarska (Grafikon 3), što je odgovaralo prijašnjem istraživanju (Lukić et al., 2019.). Ranija istraživanja su pokazala da visoka koncentracija ukupnih hidroksicimetnih kiselina može razlikovati vino kultivara Muškat od vina drugih kultivara (Sen, Tokatli, 2014.).

Grafikon 3. Ukupne hidroksicimetne kiseline (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine.



Izvor: vlastiti podaci

Tablica 7. Koncentracije fenolnih spojeva – hidroksicimetnih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost ± standardna devijacija)

| Hidroksicimetne kiseline | Kultivar | | | | | |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| <i>cis</i> -kaftarna kiselina ^s | 1,50 ^{ab} ± 0,42 | 1,44 ^{ab} ± 0,36 | 1,72 ^a ± 0,62 | 0,97 ^c ± 0,43 | 1,45 ^{ab} ± 0,58 | 1,25 ^{bc} ± 0,72 |
| <i>trans</i> -kaftarna kiselina | 19,50 ^b ± 14,89 | 23,19 ^b ± 13,00 | 32,27 ^b ± 20,20 | 46,09 ^a ± 17,73 | 26,31 ^b ± 16,21 | 53,91 ^a ± 30,83 |
| <i>cis</i> -kutarna kiselina ^s | 1,16 ^d ± 0,38 | 3,05 ^c ± 0,68 | 3,01 ^c ± 0,79 | 4,82 ^b ± 1,23 | 3,70 ^c ± 1,19 | 7,20 ^a ± 3,29 |
| <i>trans</i> -kutarna kiselina ^s | 0,69 ^c ± 0,56 | 2,61 ^c ± 1,76 | 2,42 ^c ± 1,56 | 6,75 ^b ± 2,98 | 2,77 ^c ± 2,43 | 12,25 ^a ± 10,28 |
| <i>cis</i> -fertarna kiselina ^s | 0,38 ^b ± 0,10 | 0,51 ^a ± 0,10 | 0,52 ^a ± 0,13 | 0,28 ^c ± 0,08 | 0,41 ^b ± 0,12 | 0,35 ^{bc} ± 0,12 |
| <i>trans</i> -fertarna kiselina ^s | 1,94 ^d ± 0,33 | 2,95 ^{ab} ± 0,57 | 3,25 ^a ± 0,88 | 2,95 ^{ab} ± 0,59 | 2,49 ^c ± 0,47 | 2,62 ^{bc} ± 0,49 |
| kafeinska kiselina | 6,32 ^a ± 4,13 | 5,56 ^{ab} ± 5,03 | 4,82 ^{ab} ± 3,38 | 2,73 ^b ± 1,89 | 6,42 ^a ± 3,72 | 6,63 ^a ± 8,43 |
| <i>p</i> -kumarinska kiselina | 1,26 ^c ± 0,55 | 1,38 ^{bc} ± 0,61 | 1,67 ^{bc} ± 1,57 | 1,14 ^c ± 0,83 | 2,88 ^{ab} ± 1,80 | 3,52 ^a ± 5,04 |
| ferulinska kiselina | 1,02 ^{ab} ± 0,26 | 1,35 ^a ± 0,46 | 0,80 ^{bc} ± 0,52 | 0,57 ^c ± 0,28 | 0,79 ^{bc} ± 0,47 | 1,03 ^{abc} ± 1,36 |

^s- koncentracije su izražene semikvantitativno kao ekvivalenti *trans*-kaftarne kiseline uz pretpostavku da relativni faktor odziva iznosi 1.

Izvor: vlastiti podaci

Tablica 8. Koncentracije fenolnih spojeva – hidroksicimetnih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(najniža – najviša koncentracija)

| Hidroksicimetne kiseline | Kultivar | | | | | |
|--|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| <i>cis</i> -kaftarna kiselina ^s | 0,90 - 2,29 | 0,88 - 2,09 | 1,05 - 2,98 | 0,56 - 1,96 | 0,58 - 2,42 | 0,31 - 2,74 |
| <i>trans</i> -kaftarna kiselina | 3,41 - 43,03 | 0,83 - 43,86 | 4,95 - 66,13 | 20,23 - 87,1 | 5,70 - 55,91 | 7,49 - 114,21 |
| <i>cis</i> -kutarna kiselina ^s | 0,60 - 1,89 | 2,18 - 4,41 | 1,69 - 4,49 | 3,52 - 7,59 | 1,59 - 6,14 | 2,58 - 14,39 |
| <i>trans</i> -kutarna kiselina ^s | 0,17 - 1,89 | 0,20 - 5,61 | 0,24 - 5,12 | 1,20 - 13,77 | 0,56 - 7,78 | 1,25 - 38,68 |
| <i>cis</i> -fertarna kiselina ^s | 0,29 - 0,72 | 0,37 - 0,66 | 0,34 - 0,73 | 0,20 - 0,48 | 0,21 - 0,58 | 0,24 - 0,62 |
| <i>trans</i> -fertarna kiselina ^s | 1,24 - 2,48 | 2,02 - 4,52 | 2,43 - 5,91 | 2,21 - 4,85 | 1,45 - 3,12 | 2,06 - 3,42 |
| kafeinska kiselina | 1,03 - 15,30 | 1,21 - 15,19 | 0,87 - 10,32 | 1,03 - 8,39 | 1,83 - 12,35 | 1,15 - 30,53 |
| <i>p</i> -kumarinska kiselina | 0,46 - 2,84 | 0,57 - 2,62 | 0,31 - 5,81 | 0,29 - 3,15 | 0,59 - 7,37 | 0,52 - 20,27 |
| ferulinska kiselina | 0,74 - 1,70 | 0,75 - 2,10 | 0,31 - 2,46 | 0,32 - 1,53 | 0,30 - 2,04 | 0,35 - 5,79 |

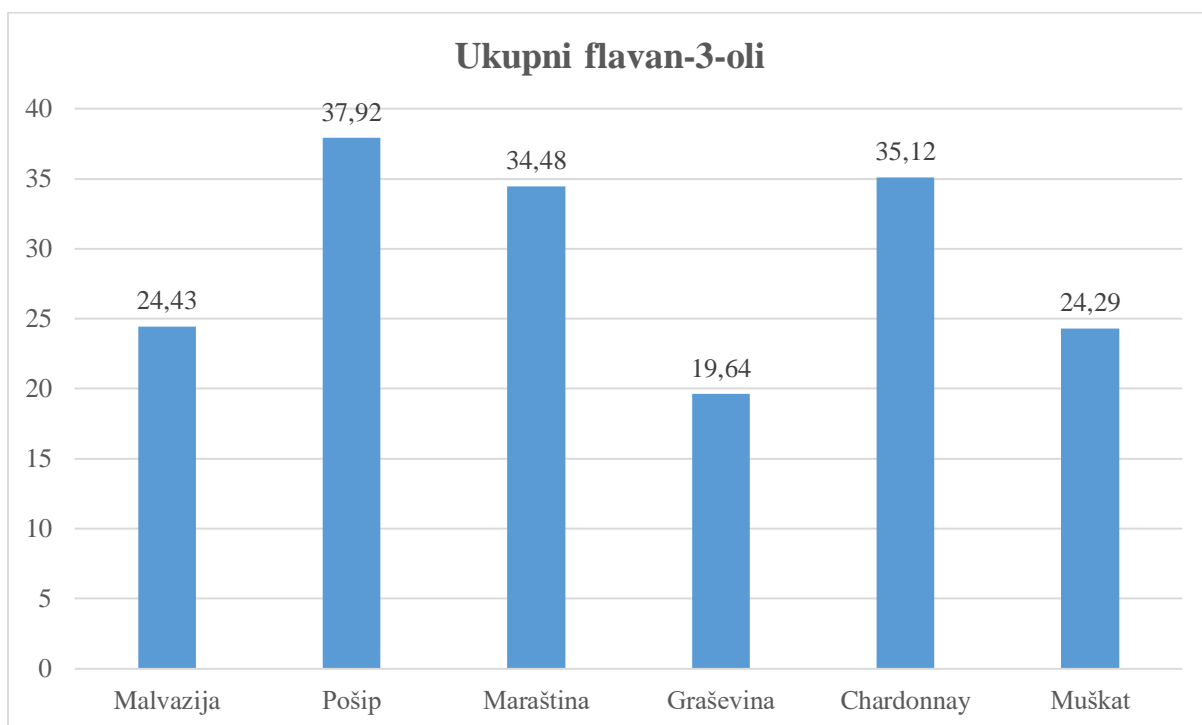
^s- koncentracije su izražene semikvantitativno kao ekvivalenti *trans*-kaftarne kiseline uz pretpostavku da relativni faktor odziva iznosi 1.

Izvor: vlastiti podaci

4.2.3. Flavan-3-oli

Pronađene prosječne koncentracije i rasponi koncentracija flavan-3-ola prikazani su u Tablicama 9. i 10. Katehina (u zbroju s tirosolom) je pronađeno u višim koncentracijama u vinima kultivara Pošip, Maraština i Chardonnay u odnosu na vina ostalih kultivara, što je bilo u skladu s rezultatima prethodnih istraživanja (Lukić et al., 2019.). Najviša koncentracija epikatehina pronađena je u vinu kultivara Pošip, iako ne različita od one pronađene u vinima Malvazije istarske i Chardonnaya. Nešto niža koncentracija pronađena je u vinu Maraštine, a najniža u vinu kultivara Graševina. Što se tiče flavan-3-olnih dimera, procijanidina B1 je najviše bilo u vinima kultivara Maraština i Chardonnay, zamjetno manje u vinima Malvazije istarske, dok ga je najmanje pronađeno u vinima kultivara Graševina, što je također u potpunosti odgovaralo rezultatima istraživanja s vinima istih kultivara iz prethodne berbe 2015. godine (Lukić et al., 2019.). Koncentracija procijanidina B2 je bila viša u vinima Pošipa u odnosu na vina Graševina. Najviša koncentracija ukupnih flavan-3-ola izmjerena je u vinima kultivara Pošip, a najniža u vinima kultivara Graševina (Grafikon 4.).

Grafikon 4. Ukupni flavan-3-oli (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine.



Izvor: vlastiti podaci

Tablica 9. Koncentracije fenolnih spojeva – flavan-3-ola (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost ± standardna devijacija)

| Flavan-3-oli | Kultivar | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| katehin + tirosol (kao katehin) | 15,72 ^b ± 2,94 | 26,6 ^a ± 4,16 | 23,55 ^a ± 6,66 | 15,57 ^b ± 4,24 | 23,47 ^a ± 9,41 | 15,08 ^b ± 5,47 |
| epikatehin | 4,49 ^{ab} ± 1,07 | 5,63 ^a ± 2,44 | 3,92 ^{bc} ± 2,28 | 1,80 ^d ± 0,92 | 4,34 ^{abc} ± 3,40 | 3,04 ^{cd} ± 1,15 |
| procijanidin B1 | 3,34 ^{bc} ± 1,85 | 4,62 ^{ab} ± 2,50 | 6,18 ^a ± 4,11 | 1,81 ^c ± 1,39 | 6,09 ^a ± 4,90 | 5,65 ^{ab} ± 5,63 |
| procijanidin B2 | 0,90 ^{ab} ± 0,38 | 1,05 ^a ± 1,75 | 0,83 ^{ab} ± 0,54 | 0,45 ^b ± 0,21 | 0,95 ^{ab} ± 0,63 | 0,52 ^{ab} ± 0,40 |

Izvor: vlastiti podaci

Tablica 10. Koncentracije fenolnih spojeva – flavan-3-ola (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(najniža – najviša koncentracija)

| Flavan-3-oli | Kultivar | | | | | |
|---------------------------------|--------------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| katehin + tirosol (kao katehin) | 11,33 - 22,05 | 19,76 - 36,12 | 11,93 - 34,13 | 10,68 - 23,1 | 15,73 - 52,69 | 6,17 - 25,53 |
| epikatehin | 2,57 - 6,68 | 3,69 - 13,62 | 1,54 - 10,05 | 0,84 - 3,87 | 2,04 - 15,40 | 1,73 - 5,66 |
| procijanidin B1 | 0,31 - 7,15 | 0,72 - 11,06 | 1,13 - 15,81 | 0,73 - 6,48 | 0,56 - 20,25 | 0,69 - 20,82 |
| procijanidin B2 | 0,24 - 1,69 | 0,25 - 7,51 | 0,23 - 2,28 | 0,29 - 1,11 | 0,17 - 2,64 | 0,22 - 1,47 |

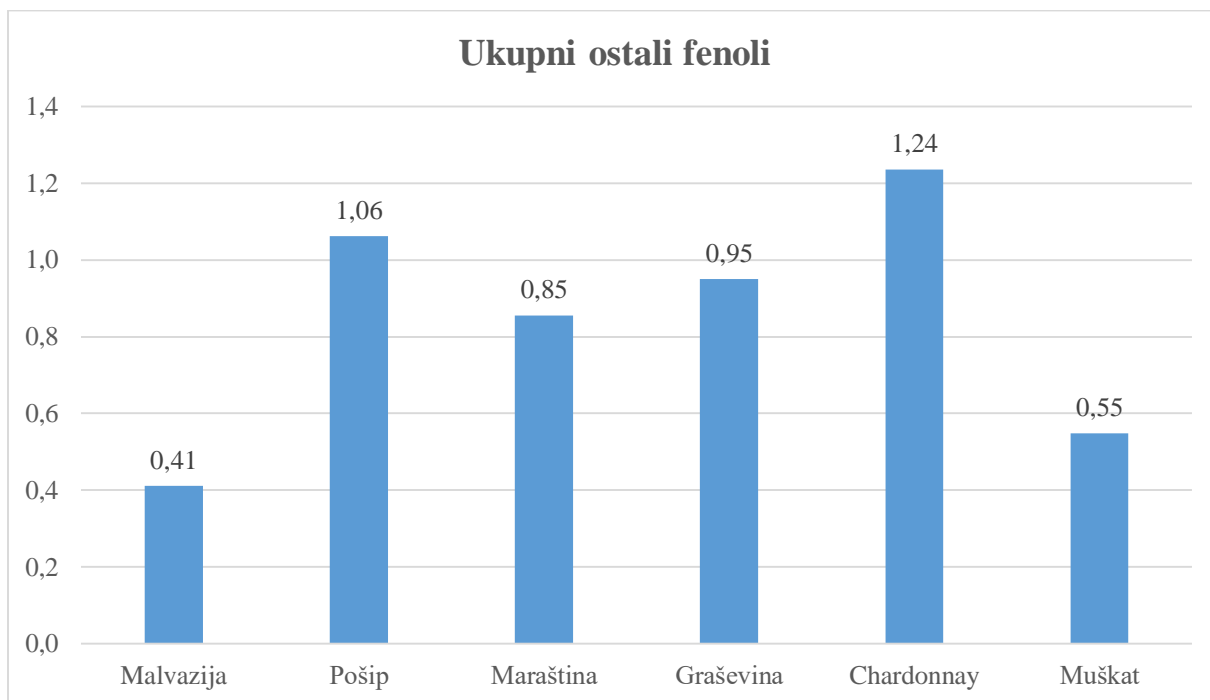
Izvor: vlastiti podaci

4.2.4. Ostali fenoli

Pronađene prosječne koncentracije i rasponi koncentracija ostalih fenolnih sojeva prikazani su u Tablicama 11. i 12. Identificirani su flavanonol taksifolin i stilben *cis*-piceid. Najviša koncentracija taksifolina pronađena je u vinima kultivara Chardonnay, što je potvrdilo rezultate iz prethodne godine i berbe 2015. (Lukić et al., 2019.), dok je u vinima kultivara Pošip i Graševina pronađena viša koncentracija nego u vinu kultivara Muškat bijeli. Najviša koncentracija *cis*-piceda zabilježena je u vinu Pošipa, nešto niža u Graševini i Maraštini, a najniža u vinima kultivara Malvazija istarska i Chardonnay, što je u velikoj mjeri odgovaralo prethodnim istraživanjima s vinima ovih kultivara (Lukić et al., 2019.).

Najviša koncentracija ukupnih ostalih fenola pronađena je u vinima kultivara Chardonnay, nešto niža u vinu Pošipa, dok je u vinima kultivara Muškat bijeli i posebno Malvazija istarska zabilježena najniža koncentracija (Grafikon 5.).

Grafikon 5. Ukupni ostali fenoli (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine.



Izvor: vlastiti podaci

Tablica 11. Koncentracije ostalih fenolnih spojeva (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost \pm standardna devijacija).

| Ostali fenoli | Kultivar | | | | | |
|--------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| taksifolin | 0,30 ^{bc} \pm 0,16 | 0,52 ^b \pm 0,16 | 0,38 ^{bc} \pm 0,23 | 0,54 ^b \pm 0,28 | 1,12 ^a \pm 0,79 | 0,25 ^c \pm 0,24 |
| <i>cis</i> -piceid | 0,11 ^c \pm 0,06 | 0,54 ^a \pm 0,25 | 0,47 ^{ab} \pm 0,62 | 0,41 ^{ab} \pm 0,33 | 0,12 ^c \pm 0,06 | 0,30 ^{bc} \pm 0,14 |

Izvor: vlastiti podaci

Tablica 12. Koncentracije ostalih fenolnih spojeva (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(najniža – najviša koncentracija).

| Ostali fenoli | Kultivar | | | | | |
|--------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| taksifolin | 0,08 - 0,59 | 0,22 - 0,75 | 0,11 - 0,86 | 0,25 - 1,15 | 0,32 - 3,43 | 0,08 - 0,94 |
| <i>cis</i> -piceid | 0,04 - 0,22 | 0,25 - 1,16 | 0,08 - 2,50 | 0,16 - 1,60 | 0,05 - 0,25 | 0,1 - 0,64 |

Izvor: vlastiti podaci

4.2.5. Ukupni fenoli

Koncentracije ukupnih fenola prikazane su u Tablici 13. Vino kultivara Muškata bijelog imalo je najvišu koncentraciju ukupnih fenola, iako ne statistički značajno različitu od koncentracija pronađenih u vinima Pošiša, Maraštine i Chardonnaya. Sva navedena vina imala su višu koncentraciju ukupnih fenola u odnosu na vino kultivara Malvazija istarska.

4.2.6. Boja

Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri 420 nm koje predstavljaju žutu komponentu obojenja vina prikazane su u Tablici 14. Najviša apsorbancija izmjerena je u vinu kultivara Pošip, a nešto niža u vinu kultivara Maraština, iako ne statistički značajno različita od one izmjerene u vinima Chardonnaya i Graševine. Vino kultivara Muškat bijeli bilo je najslabije obojeno s najmanje intenzivnom žutom komponentom boje, iako ne statistički značajno drugačije u odnosu na vina kultivara Graševina i Malvazija istarska. Dobiveni podaci za obojenje u vrlo su velikoj mjeri, gotovo potpuno, odgovarali rezultatima istraživanja iz prethodne berbe 2015. godine (Lukić et al., 2019.). Kako fenolni spojevi značajno doprinose boji bijelih vina, moguće je da je karakterističan intenzitet obojenja, odnosno intenzitet apsorbancije pri 420 nm, u velikoj mjeri bio posljedica karakterističnih fenolnih profila istraživanih vina.

Tablica 13. Koncentracije ukupnih fenolnih spojeva (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost \pm standardna devijacija)

| Ukupni fenoli | Kultivar | | | | | |
|---------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| Ukupni fenoli | 178,76 ^c \pm 54,84 | 249,78 ^{ab} \pm 58,85 | 241,52 ^{ab} \pm 96,29 | 195,69 ^{bc} \pm 87,15 | 247,06 ^{ab} \pm 126,06 | 270,16 ^a \pm 107,5 |

Izvor: vlastiti podaci

Tablica 14. Absorbancija pri 420 nm u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine
(prosječna vrijednost \pm standardna devijacija)

| Absorbancija | Kultivar | | | | | |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| A420 | 0,104 ^{cd} \pm 0,013 | 0,144 ^a \pm 0,021 | 0,124 ^b \pm 0,022 | 0,108 ^{bcd} \pm 0,025 | 0,118 ^{bc} \pm 0,037 | 0,092 ^d \pm 0,021 |

Izvor: vlastiti podaci

4.3. Senzorska analiza

Rezultati senzorske analize vina različitih kultivara prikazani su u Tablicama 13 i 14 te u Grafikonu 6. U Tablici 13 prikazani su intenziteti svojstava boje. U većini vina dominirala je *žuto-zelena* boja, prema čijem se intenzitetu vina različitih kultivara nisu razlikovala. Vino kultivara Maraština bilo je uglavnom *slamnato žute* boje. Vino Malvazije istarske opisano je najvišim intenzitetom *žute*, a vino Maraštine *slamnato žute* boje, iako uglavnom bez statistički značajnih razlika u odnosu na druga vina. Vino Maraštine okarakterizirano je najnižim intenzitetom *zelenih*, a vino Chardonnaya *žutih* refleksa, iako i u ovom slučaju u većini slučajeva bez statistički značajne razlike.

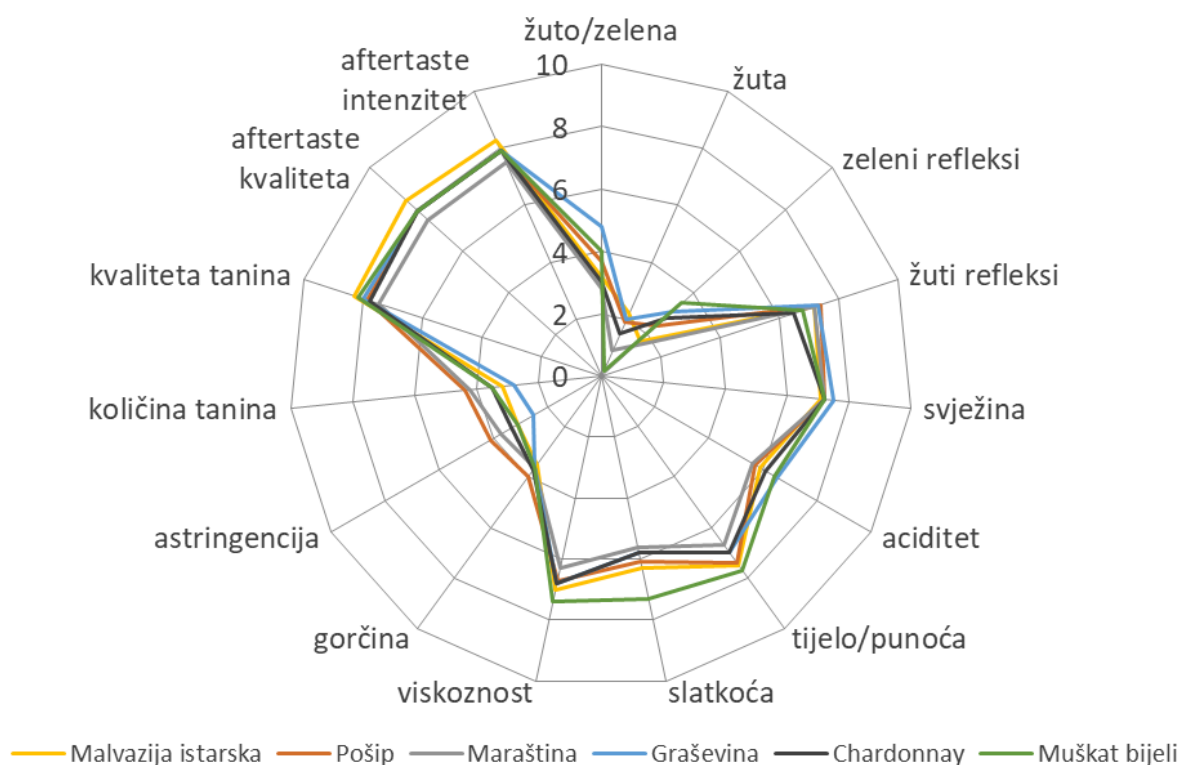
Senzorskom analizom svojstava okusa (Tablica 14) utvrđeni su najviši intenziteti *svježine* i *kiselosti* u vinima kultivara Graševina, posebno u odnosu na vina kultivara Maraština, Malvazija istarska i Pošip. Navedeno je bilo u skladu s najvišom koncentracijom ukupne kiselosti utvrđene u vinu Graševine (Tablica 4), dok je na izraženost svježine u tom vinu mogla utjecati i relativno visoka koncentracija hidroksicimetnih kiselina (Tablica 7, Grafikon 3), sudeći prema ranijim rezultatima Gawel et al. (2014).

Svojstva *punoće tijela*, *slatkoće* i *viskoznosti* bila su najizraženija u vinu kultivara Muškat bijeli, vrlo vjerojatno zbog više koncentracije reducirajućih šećera i ukupnog suhog ekstrakta (Tablica 4). Izuzevši vino Muškata, usporedbom vina preostalih kultivara utvrđeni su nešto niži intenziteti spomenuta tri svojstva okusa u vinima kultivara Maraština.

U usporedbi s vinima ostalih kultivara, *gorčina* je bila najizraženija u vinima kultivara Pošip. Slično je utvrđeno i za *astringenciju* koja je nakon Pošipa bila najizraženija u vinu kultivara Maraština, zatim u vinima kultivara Malvazija istarska, Chardonnay i Muškat bijeli, a najslabije izražena u vinima kultivara Graševina. Kako je vino Muškata bijelog sadržavalo u prosjeku značajno višu koncentraciju reducirajućih šećera (Tablica 4), pretpostavljeno je da je osjet *slatkoće* umanjio izraženost *astringencije*, usprkos najvišoj koncentraciji ukupnih fenola, vjerojatno i tanina, pronađenog u tom vinu (Tablica 13). Uspoređujući *astringenciju* u vinima od preostalih kultivara, utvrđena je relativno jaka pozitivna korelacija intenziteta tog svojstva i koncentracije ukupnih fenola (Tablica 13), a s time vrlo vjerojatno i tanina koji su glavni nositelji *astringencije* u vinu (Sáenz-Navajas et al., 2015.). Visoke i često najviše koncentracije ukupnih fenola, ali i hidroksibenzojevih kiselina (Tablica 5, Grafikon 2) i

flavan-3-ola (Tablica 9, Grafikon 4), za koje je poznato da uz tanine doprinose *astringenciji* i *gorčini* vina (Hufnagel, Hofmann, 2008.; Scharbert, Hofmann, 2005.), pronađene su u vinima Pošipa i Maraštine te su vrlo vjerojatno doprinijele izraženijoj *astringenciji* tih vina. Isto tako, uglavnom niže koncentracije hidroksicimetnih kiselina, flavan-3-ola i ukupnih fenola bile su u slaganju s nižim intenzitetima *astringencije* utvrđenim u vinima Malvazije istarske, Chardonnay i posebno Graševine. Intenzitet *zastupljenosti tanina* uglavnom je bio u korelaciji s intenzitetom *astringencije*, odnosno s koncentracijama spomenutih skupina fenolnih spojeva. Takvi rezultati u značajnoj su se mjeri slagali s rezultatima senzorske analize vina istih kultivara iz prethodne berbe 2015. godine (Lukić et al., 2019.). *Kvaliteta tanina* i svojstva *aftertastea* ocijenjena su nešto višim intenzitetima kod vina Malvazije istarske, a nižim kod vina Maraštine, iako bez statistički značajnih razlika u odnosu na vina većine preostalih kultivara.

Grafikon 6. Rezultati senzorske analize vina bijelih kultivara iz berbe 2016. godine.



Izvor: vlastiti podaci

Tablica 15. Rezultati senzorske analize vina bijelih kultivara iz berbe 2016. godine – svojstva boje

| Senzorsko svojstvo | Kultivar | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| <i>Boja</i> | | | | | | |
| zeleno - žuta | 0,0 ^b ± 0,0 | 0,0 ^b ± 0,0 | 0,1 ^{ab} ± 0,3 | 0,4 ^{ab} ± 1,8 | 0,9 ^{ab} ± 2,1 | 1,0 ^a ± 1,4 |
| žuto - zelena | 3,2 ± 3,2 | 3,8 ± 3,9 | 2,8 ± 3,3 | 4,8 ± 3,7 | 3,0 ± 3,2 | 4,0 ± 2,8 |
| žuta | 2,2 ^a ± 3,1 | 1,9 ^{ab} ± 3,2 | 0,9 ^{ab} ± 2,1 | 2,0 ^{ab} ± 3,6 | 1,5 ^{ab} ± 3,2 | 0,2 ^b ± 0,5 |
| slamnato - žuta | 2,3 ^{ab} ± 3,3 | 1,9 ^{ab} ± 3,0 | 3,8 ^a ± 3,5 | 0,5 ^b ± 1,5 | 1,9 ^{ab} ± 2,9 | 2,0 ^{ab} ± 3,3 |
| <i>Odsjaj/refleks</i> | | | | | | |
| zeleni | 1,7 ^{bc} ± 1,8 | 2,4 ^{abc} ± 2,4 | 1,5 ^c ± 1,8 | 3,1 ^{ab} ± 2,3 | 2,8 ^{abc} ± 2,6 | 3,5 ^a ± 2,5 |
| žuti | 7,2 ^{ab} ± 0,4 | 7,4 ^a ± 0,5 | 7,2 ^{ab} ± 0,6 | 7,3 ^{ab} ± 1,0 | 6,5 ^c ± 1,3 | 6,8 ^{bc} ± 0,9 |

Izvor: vlastiti podaci

Tablica 16. Rezultati senzorske analize vina bijelih kultivara iz berbe 2016. godine – svojstva okusa i ukupan dojam

| Senzorsko svojstvo okusa | Kultivar | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Malvazija istarska | Pošip | Maraština | Graševina | Chardonnay | Muškat bijeli |
| svježina | 7,1 ^b ± 0,3 | 7,3 ^{ab} ± 0,3 | 7,2 ^b ± 0,4 | 7,5 ^a ± 0,2 | 7,2 ^{ab} ± 0,4 | 7,2 ^{ab} ± 0,6 |
| kiselost | 5,9 ^{cd} ± 0,3 | 5,7 ^{cd} ± 0,4 | 5,6 ^d ± 0,5 | 6,5 ^a ± 0,4 | 6,1 ^{bc} ± 0,6 | 6,4 ^{ab} ± 0,7 |
| tijelo/punoća | 7,5 ^{ab} ± 0,7 | 7,4 ^{ab} ± 0,7 | 6,7 ^c ± 0,7 | 7,0 ^{bc} ± 0,7 | 7,0 ^{bc} ± 0,7 | 7,7 ^a ± 0,8 |
| slatkoća | 6,3 ^b ± 0,6 | 6,1 ^{bc} ± 0,7 | 5,6 ^c ± 0,7 | 5,8 ^{bc} ± 0,7 | 5,8 ^{bc} ± 0,6 | 7,3 ^a ± 1,9 |
| viskozitet | 7,0 ^{ab} ± 0,6 | 6,7 ^{bc} ± 0,7 | 6,3 ^c ± 0,6 | 6,8 ^b ± 0,7 | 6,8 ^b ± 0,7 | 7,4 ^a ± 0,6 |
| gorčina | 3,5 ^b ± 0,3 | 4,0 ^a ± 0,7 | 3,6 ^b ± 0,4 | 3,6 ^b ± 0,5 | 3,7 ^{ab} ± 0,5 | 3,6 ^b ± 0,5 |
| astrigentnost | 3,1 ^c ± 0,3 | 4,1 ^a ± 0,6 | 3,7 ^b ± 0,3 | 2,5 ^d ± 0,2 | 3,3 ^c ± 0,4 | 3,1 ^c ± 0,5 |
| zastupljenost tanina | 3,2 ^c ± 0,3 | 4,4 ^a ± 0,7 | 4,2 ^a ± 0,4 | 2,8 ^d ± 0,2 | 3,5 ^b ± 0,4 | 3,5 ^{bc} ± 0,6 |
| kvaliteta (zreli/meki) tanina | 8,3 ^a ± 0,7 | 7,9 ^{ab} ± 0,9 | 7,5 ^b ± 0,9 | 8,0 ^{ab} ± 0,6 | 7,8 ^{ab} ± 0,8 | 8,2 ^a ± 1,0 |
| <i>aftertaste</i> kvaliteta | 8,4 ^a ± 0,7 | 7,9 ^{ab} ± 1,0 | 7,5 ^b ± 0,8 | 7,9 ^{ab} ± 0,8 | 7,9 ^{ab} ± 0,9 | 7,9 ^{ab} ± 1,2 |
| <i>aftertaste</i> intezitet | 8,3 ^a ± 0,6 | 7,9 ^{ab} ± 0,9 | 7,5 ^b ± 0,8 | 7,9 ^{ab} ± 0,8 | 7,9 ^{ab} ± 0,9 | 7,9 ^{ab} ± 1,1 |

Izvor: vlastiti podaci

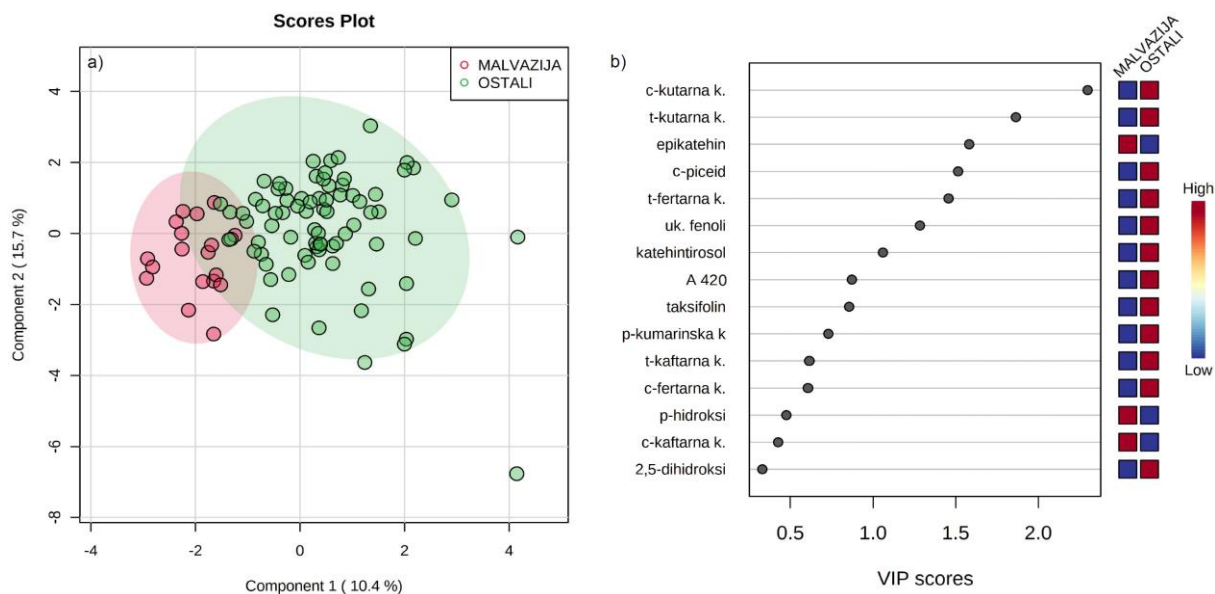
4.4. Diskriminacijska analiza parcijalnih najmanjih kvadrata

Diskriminacijska analiza parcijalnih najmanjih kvadrata provedena je da bi se pojedini fenolni spojevi potvrdili kao korisni markeri za karakterizaciju i diferencijaciju vina različitih kultivara. U ovom istraživanju posebno je uspoređivano vino svakog pojedinačnog kultivara s ostalima grupiranim u jedinstvenu grupu da bi se bolje izdvojili markeri tipičnosti vina pojedinih kultivara.

Na Grafikonu 7a prikazana je diferencijacija uzoraka vina kultivara Malvazija istarska od grupe vina ostalih istraživanih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva. Utvrđeno je relativno dobro razdvajanje, iako ne potpuno. Kao glavni marker za vino Malvazije istaknula se viša koncentracija epikatehina, iako ne s previsokom VIP vrijednosti (crveni kvadrati vezani uz Malvaziju istarsku na Grafikonu 7b). Najviša koncentracija epikatehina pronađena je u vinu kultivara Pošip (Tablica 9.), tako da se taj spoj nije mogao smatrati tipičnim za Malvaziju. Ostali markeri (plavi kvadrati vezani uz Malvaziju) označavali su fenolne spojeve i parametre koji su u vinu Malvazije pronađeni u nižim koncentracijama u odnosu na vina ostalih kultivara. Od njih vrijedi istaknuti niže koncentracije oba izomera kutarne kiseline (VIP vrijednost oko ili veća od 2,0), *cis*-piceida i *trans*-fertarne kiseline te drugih fenola u manjoj mjeri.

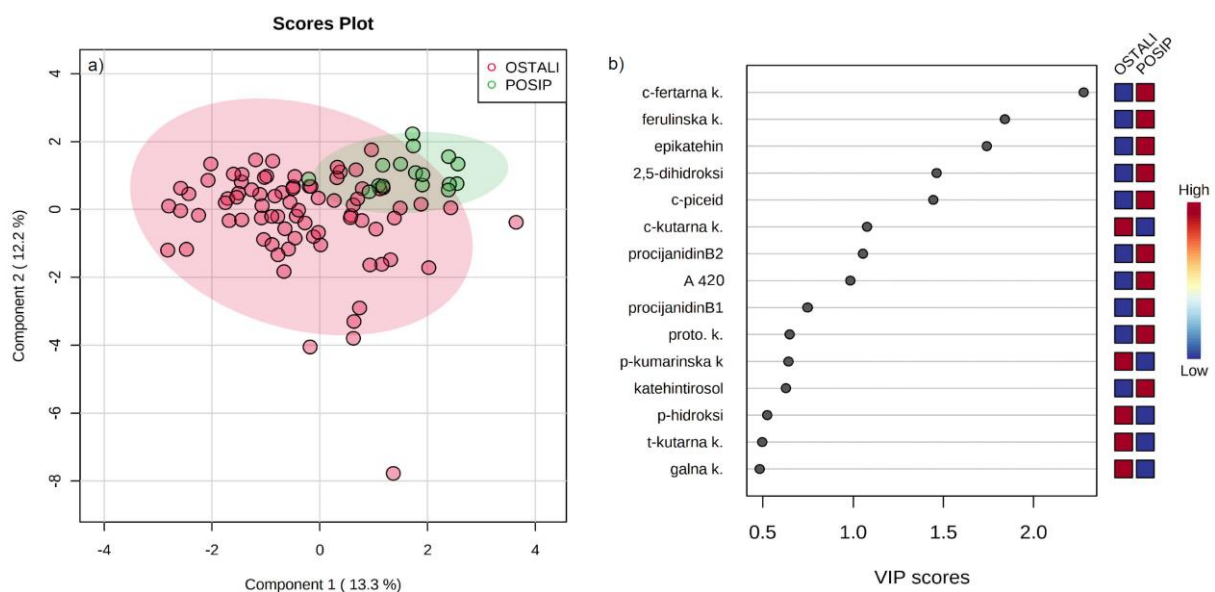
Na Grafikonu 8a prikazana je diferencijacija uzoraka vina kultivara Pošip od grupe vina ostalih istraživanih kultivara. Utvrđeno je relativno dobro razdvajanje, iako ne potpuno. Kao glavni markeri tipični za vino kultivara Pošip potvrđene su visoke koncentracije *cis*-fertarne kiseline (VIP vrijednost veća od 2), ferulinske kiseline, epikatehina, 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, *cis*-piceida, procijanidina B2, absorbancije A420 i u manjoj mjeri ostalih fenola (crveni kvadrati vezani uz Pošip na Grafikonu 8b), iako su rijetki od njih analizom varijance (ANOVA) utvrđeni kao nedvojbeni markeri, prvenstveno jer je vino kultivara Maraština također sadržavalo relativno visoke koncentracije većine istih spojeva (Tablice 5, 7, 9 i 11). Od ostalih markera (plavi kvadrati vezani uz Pošip) koji su označavali fenolne spojeve u vinu Pošip pronađene u relativno niskim koncentracijama izdvojila se *cis*-kutarna kiselina.

Grafikon 7.: a) Razdvajanje vina kultivara Malvazija istarska od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva



Izvor: vlastiti podaci

Grafikon 8.: a) Razdvajanje vina kultivara Pošip od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva

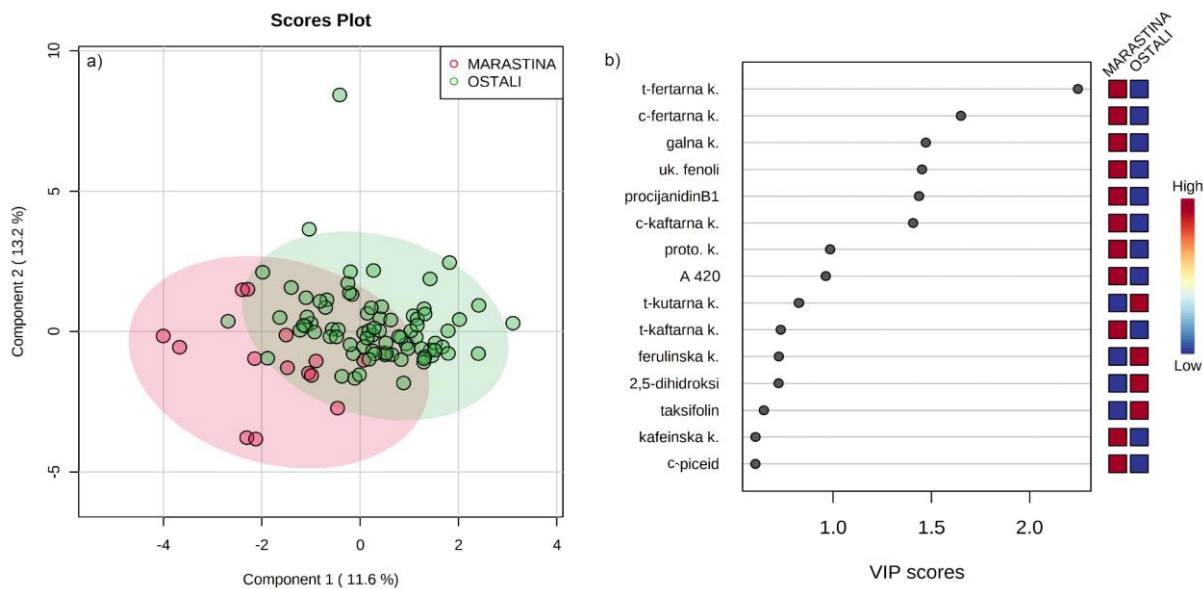


Izvor: vlastiti podaci

Na Grafikon 9Grafikon 7a prikazana je diferencijacija uzoraka vina kultivara Maraština od grupe vina ostalih istraživanih kultivara. Utvrđeno je relativno dobro razdvajanje, iako ne potpuno. Kao glavni markeri tipični za vino kultivara Maraština utvrđene su uglavnom više koncentracije različitih fenola (crveni kvadrati vezani uz Maraštinu na Grafikonu 9b), među kojima su se istaknula oba izomera fertarne kiseline, posebno *cis*-fertarna s VIP vrijednosti većom od 2, zatim galna kiselina, ukupni fenoli, procijanidin B1, *cis*-kaftarna kiselina i u manjoj mjeri drugi fenoli, iako su rijetki od njih analizom varijance (ANOVA) utvrđeni kao nedvojbeni markeri, prvenstveno jer je vino kultivara Pošip također sadržavalo relativno visoke koncentracije većine istih spojeva (Tablice 5, 7, 9 i 11). Istaknutiji fenoli pronađeni u nižim koncentracijama u vinu kultivara Maraština u odnosu na većinu ostalih vina bili su *trans*-kutarna, ferulinska i 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina te taksifolin (plavi kvadrati vezani uz Maraštinu), iako s relativno malim VIP vrijednostima što je potvrdilo da ti fenoli ipak nisu bili jedinstveni markeri za vino ovog kultivara.

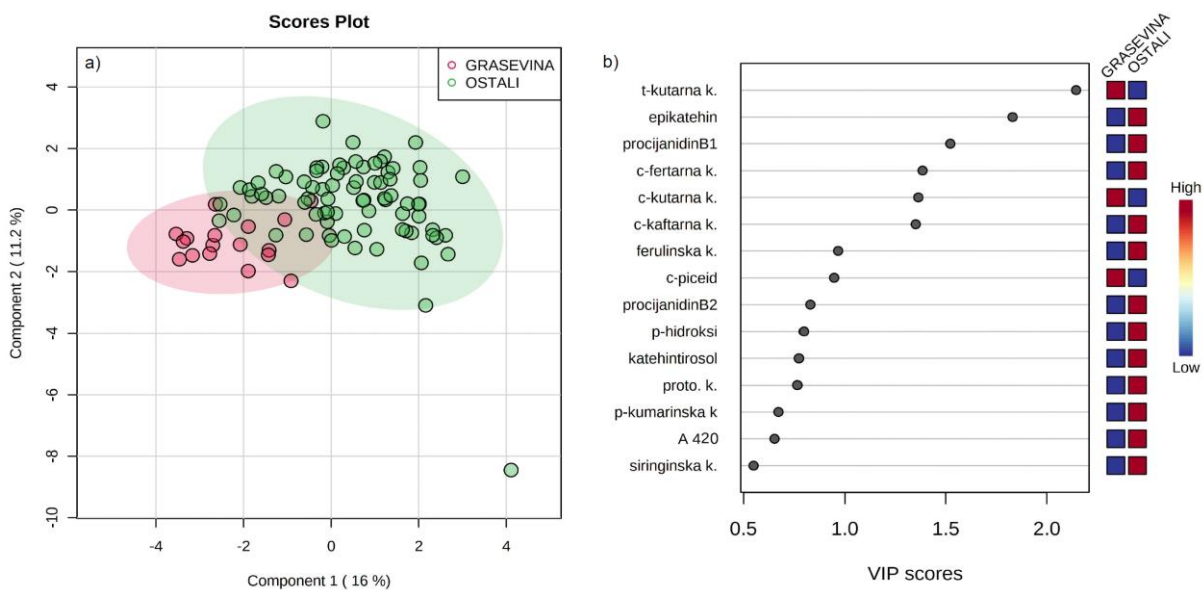
Na Grafikon 8a prikazana je diferencijacija uzoraka vina kultivara Graševina od grupe vina ostalih istraživanih kultivara. Utvrđeno je relativno dobro razdvajanje vina tog kultivara od ostalih, iako ne potpuno. Kao glavni markeri za Graševinu istaknule su se visoke koncentracije ponajprije najzastupljenijeg neflavonoida, *trans*-kaftarne kiseline, s relativno visokom VIP vrijednosti većom od 2, te zatim *cis*-kutarne kiseline i *cis*-piceida s nešto manjim VIP vrijednostima (crveni kvadrati uz Graševinu na Grafikonu 10b). I u ovom slučaju rijetki su od njih analizom varijance (ANOVA) utvrđeni kao nedvojbeni markeri jer su od slučaja do slučaja i u vinima drugih kultivara pronađene usporedivo visoke koncentracije (Tablice 7 i 11). Kao markeri za Graševinu istaknuli su se i fenolni spojevi koji su u tom vinu pronađeni u nižim koncentracijama nego u vinima ostalih kultivara (plavi kvadrati uz Graševinu, tzv. „negativni“ markeri), kao što su epikatehin, procijanidin B1, *cis*-fertarna i *cis*-kaftarna kiselina te, u manjoj mjeri, i drugi fenoli.

Grafikon 9.: a) Razdvajanje vina kultivara Maraština od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva



Izvor: vlastiti podaci

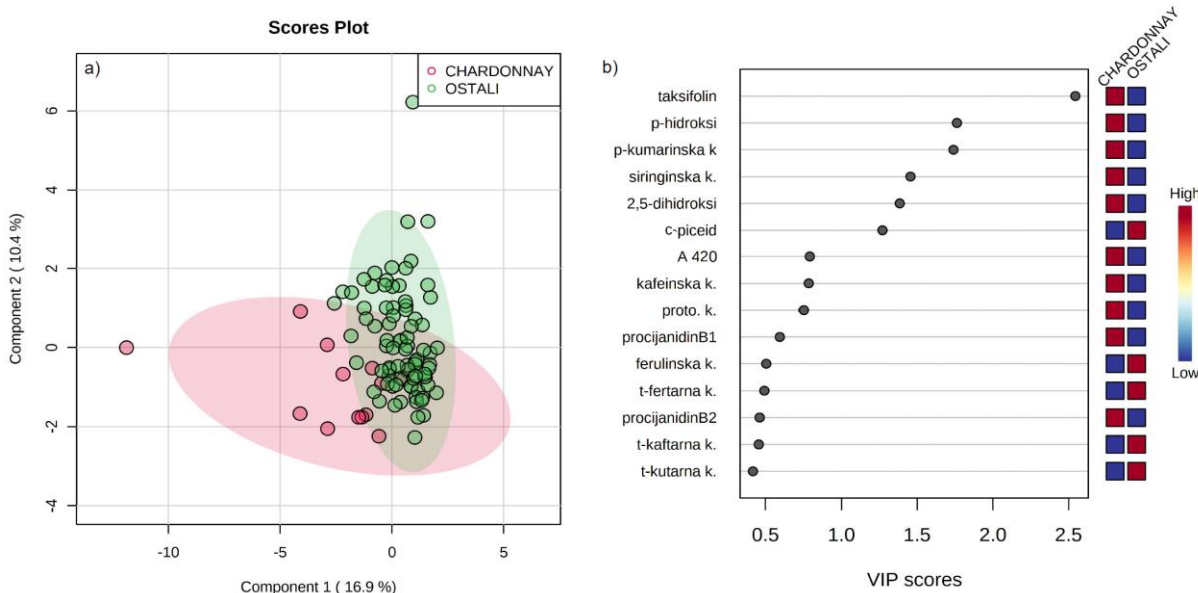
Grafikon 10.: a) Razdvajanje vina kultivara Graševina od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva



Izvor: vlastiti podaci

Na Grafikonu 11a prikazana je diferencijacija uzoraka vina kultivara Chardonnay od grupe vina ostalih istraživanih kultivara. Utvrđeno je relativno dobro razdvajanje, iako ne potpuno. Kao glavni vrlo jasan marker tipičan za vino kultivara Chardonnay potvrđena je visoka koncentracija taksifolina (VIP vrijednost veća od 2,5), dok su nešto manje istaknuti bili *p*-hidroksibenzojeva, *p*-kumarinska, siringinska i 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina te ostali fenoli u manjoj mjeri. Od tzv. „negativnih“ markera istaknula se niža koncentracija *cis*-piceida (plavi kvadrati uz Chardonnay).

Grafikon 11.: a) Razdvajanje vina kultivara Chardonnay od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva

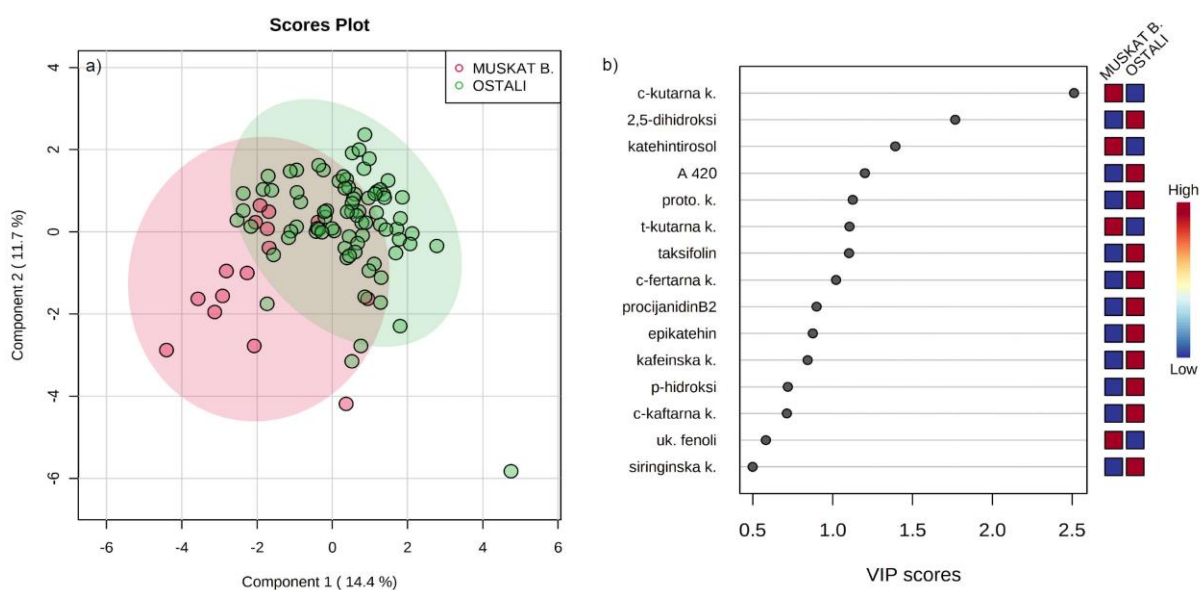


Izvor: vlastiti podaci

Na Grafikonu 12a prikazana je diferencijacija uzoraka vina kultivara Muškat bijeli od grupe vina ostalih istraživanih kultivara. Utvrđeno je relativno dobro razdvajanje, iako ne potpuno. Kao markeri za vino kultivara Muškat bijeli istaknule su se više koncentracije *cis*-kutarne kiseline, katehina (s tirosolom) i *trans*-kutarne kiseline (crveni kvadrati uz Muškat na Grafikonu 12b), iako su rijetki od tih spojeva analizom varijance (ANOVA) utvrđeni kao nedvojbeni markeri jer su i vina određenih drugih kultivara, od slučaja do slučaja, također sadržavala više koncentracije istih spojeva (Tablice 7 i 9). Kao „negativni“ markeri (plavi

kvadrati uz Muškati) istaknule su se niže koncentracije 2,5-dihidroksibenzojeve i protokatehinske kiseline, absorbancija pri 420 nm i koncentracije drugih fenola u manjoj mjeri.

Grafikon 12. : a) Razdvajanje vina kultivara Muškati bijeli od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva



Izvor: vlastiti podaci

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je analizom tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti moguće utvrditi razlike između fenolnih profila bijelih vina različitih kultivara. Više ili niže koncentracije pojedinih fenola iz skupina hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih kiselina, odnosno flavan-3-ola, kao i ukupnih fenola te drugih svojstava povezanih s fenolima, pokazali su se karakterističnim za vina pojedinih kultivara. Utvrđen je relativno mali broj fenolnih spojeva koji su bili nedvojbeni markeri pojedinih kultivara te je zaključeno da se u svrhu diferencijacije bijelih vina na osnovi kultivara treba uzeti u obzir širi fenolni profil a ne pojedinačni spojevi.

Vino kultivara Malvazije istarske je u odnosu na vina drugih kultivara karakterizirala relativno visoka koncentracija epikatehina te niže koncentracije oba izomera kutarne kiseline, *cis*-piceida i *trans*-fertarne kiseline. Vino Malvazije istarske spadalo je u skupinu vina s nižom koncentracijom ukupnih fenola. Na osnovi senzorske analize vino Malvazije istaknulo se kvalitetom i intenzitetom tzv. *aftertastea*.

Za vino kultivara Pošip najviše su se pokazale karakterističnim više koncentracije *cis*-fertarne kiseline, ferulinske kiseline, epikatehina, 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, *cis*-piceida i procijanidina B2, kao i ukupnih flavan-3-ola, te niža koncentracija *cis*-kutarne kiseline. Vino Pošip spadalo je u skupinu vina s višom koncentracijom ukupnih fenola. Kao posljedica relativno visokih koncentracija ključnih skupina fenola, vina kultivara Pošip senzorski su ocijenjena višim intenzitetima *gorčine*, *astringencije* i *zastupljenosti tanina*. Moguće je da je osim samog kultivara na povišene koncentracije pojedinih fenola u vinu Pošip utjecala i toplija klima u Dalmaciji.

Vino kultivara Maraština ponajviše se razlikovalo od ostalih na osnovi visokih koncentracija oba izomera fertarne kiseline, posebno *cis*-fertarne kiseline, zatim galne kiseline, procijanidina B1 i *cis*-kaftarne kiseline, kao i visokih koncentracija ukupnih hidroksibenzojevih kiselina i ukupnih flavan-3-ola. Maraštinu su karakterizirale i niže koncentracije *trans*-kutarne, ferulinske i 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline te taksifolina. Vino kultivara Maraština spadalo je u skupinu vina s višom koncentracijom ukupnih fenola. Slično kao i u slučaju Pošipa, vina Maraštine senzorski su ocijenjena višim intenzitetima *astringencije* i *zastupljenosti tanina* u odnosu na vina većine drugih kultivara.

Vino kultivara Graševina istaknulo se višim koncentracijama *trans*-kaftarne kiseline, a zatim i *cis*-kutarne kiseline i *cis*-piceida, te je imalo i relativno visoku koncentraciju ukupnih hidroksicimetnih kiselina. Vino Graševine bilo je karakteristično i po nižim koncentracijama pojedinačnih fenola kao što su epikatehin, procijanidin B1, *cis*-fertarna i *cis*-kaftarna kiselina te ukupnih hidroksibenzojevih kiselina i flavan-3-ola. Uz Malvaziju istarsku, vino Graševine sadržavalo je nižu koncentraciju ukupnih fenola u odnosu na vina drugih kultivara. Zahvaljujući nižim koncentracijama pojedinih, ali i ukupnih hidroksibenzojevih kiselina i flavan-3-ola te ukupnih fenola, vino Graševine senzorski je okarakterizirano u prosjeku nižim intenzitetima *astringencije* i *zastupljenosti tanina*. Osim fenolnih spojeva, vino Graševine sadržavalo je i nešto višu koncentraciju ukupnih kiselina pa je senzorskom analizom opisano kao vino izraženije *svježine*.

Karakteristične za vino kultivara Chardonnay bile su najviša koncentracija taksifolina, visoke koncentracije *p*-hidroksibenzojeve, *p*-kumarinske, siringinske i 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline te niža koncentracija *cis*-piceida u odnosu na vina ostalih kultivara. Chardonnay je imao i nezanemarivo visoku koncentraciju ukupnih flavan-3-ola. Vino ovog kultivara spadalo je u skupinu vina s višom koncentracijom ukupnih fenola.

Vino kultivara Muškat bijeli isticalo se višim koncentracijama *cis*-kutarne kiseline, *trans*-kutarne kiseline i ukupnih hidroksicimetnih kiselina te katehina (s tirosolom), kao i nižim koncentracijama 2,5-dihidroksibenzojeve i protokatehinske kiseline. Također je spadalo u skupinu vina s višom koncentracijom ukupnih fenola. Osim fenolnog sastava, za vino ovog kultivara bila je karakteristična i viša prosječna koncentracija reducirajućih šećera odnosno ukupnog ekstrakta, što je relativno često kod vina muškatnih sorti. Kao posljedica toga, vina Muškata bila su senzorski opisana višim prosječnim intenzitetima svojstava *punoće tijela*, *slatkoće* i *viskoznosti*.

Kao što je i ranije navedeno, na koncentraciju i sastav fenolnih spojeva u pojedinim vinima osim kultivara mogli su utjecati i razni drugi faktori. S obzirom na to da su u ovom istraživanju sva vina proizvedena sličnom tehnologijom vinifikacije, a proizašla su iz iste godine berbe, pretpostavljeno je da utjecaj vinifikacije nije bio među značajnijim izvorima varijabilnosti.

Ovim istraživanjem uvidjelo se da postoje razlike između sastava fenola u vinima pojedinih kultivara, međutim potrebno je još sličnih istraživanja koja bi se mogla usporediti

kako bi se sa sigurnošću moglo tipizirati vina na osnovu njihova fenolnog sastava. Osim u svrhu tipizacije vina, poznavanje fenolnog sastava vina određenog ili određene skupine kultivara, čemu su doprinijeli i rezultati ovog rada, moglo bi pomoći i u boljem razumijevanju povezanosti tehnologije proizvodnje i njihovih tipičnih senzorskih karakteristika, sve s ciljem postizanja bolje kvalitete i konkurentnosti.

POPIS LITERATURE

Knjige

- Andrew G.H. Lea, Piggott J. R., *Fermented Beverage Production*, Springer Science & Business Media, 2003.
- Blanning B., *Wine Tasting*, Hachette UK, 2010.
- Gross G.G. et al. *Plant Polyphenols 2*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 1999.
- Iland P. et al., *The grapevine from the science to the practice of growing vines for wine*, Patrick Iland Wine Promotions Pty Ltd, 2011.
- Jackson, R. S., *Wine Science, Principles, Practice*, Academic Press, San Diego, California, SAD, 2000.
- Mirošević N. et al., *Atlas hrvatskog vinogradarstva i vinarstva*, Golden Marketing, Zagreb, 2009.
- Mirošević N., Turković Z., *Ampelografski atlas*, Golden Marketing, Zagreb, 2003.
- OIV, *Compendium of international methods of wine and must analysis*, OIV - International Organisation of Vine and Wine, Paris, 2016.

Časopisi

- Barbehenn R. V., Constabel. C. P., *Tannins in Plant–herbivore Interactions*. *Phytochemistry*, 72, 2011., str. 1551–65.
- Bene, ZS., Kallay, M., *Polyphenol contents of skin-contact fermented white wines*, *Acta Alimentaria*, 2019., str. 515-524.
- Castillo-Muñoz, N. et al., *Flavonol profiles of Vitis vinifera white grape cultivars*. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 2010., str. 699–705.
- Cheynier, V. et al., *Hyperoxidation: influence of various oxygen supply levels on oxidation kinetics of phenolic compounds and wine quality*. *Vitis*, 30, 1991., str. 107-115.

- Darias-Martín, J. et al., Phenolic profile in varietal white wines made in the Canary Islands. *European Food Research and Technology*, 226, 2008., str. 871–876.
- de Villiers, A. et al., Classification of South African red and white wines according to grape variety based on the non-coloured phenolic content, *European Food Research and Technology*, 221, 2005., str. 520–528.
- Fanzone, M. et al., Phenolic characterisation of red wines from different grape varieties cultivated in Mendoza province (Argentina). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 2012., str. 704–718.
- Garrido, J., Borges, F., Wine and grape polyphenols – A chemical perspective, *Food Research International*, 54, 2013., str. 1844 – 1858.
- Gawel, R. et al., White wine taste and mouthfeel as affected by juice extraction and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62., 2014., str. 10008–10014.
- Gómez Gallego, C. et al., Polyphenolic composition of Spanish red wines made from Spanish *Vitis vinifera* L. red grape varieties in danger of extinction. *European Food Research and Technology*, 236, 2013., str. 647-658.
- Hufnagel, J.C., Hofmann, T., Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 2008., str. 1376–1386.
- Larrauri, A. et al., Determination of Polyphenols in White Wines by Liquid Chromatography: Application to the Characterization of Alella (Catalonia, Spain) Wines Using Chemometric Methods, *Journal of AOAC International* Vol. 100, No. 2, 2017., str. 323–329.
- Lukić, I. i sur., Targeted UPLC-QqQ-MS/MS profiling of phenolic compounds for differentiation of monovarietal wines and corroboration of particular varietal typicality concepts, *Food Chemistry* 300, 2019.
- Lukić, I., Lotti, C., Vrhovsek, U. Evolution of free and bound volatile aroma compounds and phenols during fermentation of Muscat blanc grape juice with and without skins, *Food Chemistry*, 232, 2017., str. 25-35.
- Motta, S. et al., Effect of reductive pressing on the concentration of reduced glutathione and phenols in the musts of four Italian cultivars. *American Journal of Enology and Viticulture*, 65, 2014., str. 471-478.

- Pérez-Trujillo, J. P. et al., Characteristic phenolic composition of single-cultivar red wines of the canary islands (Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2011., str. 6150–6164.
- Sáenz-Navajas, M. P. et al., Sensory-active compounds influencing wine experts' and consumers' perception of red wine intrinsic quality. *LWT – Food Science and Technology*, 60(1), 2015., str. 400–411.
- Scharbert, S., & Hofmann, T., Molecular definition of black tea taste by means of quantitative studies, taste reconstitution, and omission experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2005., str. 5377-5384.
- Schneider, V., Must hyperoxidation: a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 1998., str. 65-73.
- Sen, I., Tokatli, F. Authenticity of wines made with economically important grape varieties grown in Anatolia by their phenolic profiles. *Food Control*, 46, 2014., str. 446–454.
- Van Leeuw, R. et al., Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. *Journal of Food Composition and Analysis*, 36, 2014., str. 40–50.
- Xia, J. et al. D.S. MetaboAnalyst 3.0-making metabolomics more meaningful. *Nucleic Acids Research* 43, 2015., str. 251-257.

Ostalo

- ISO 3591:1977, Sensory analysis - Apparatus - Wine-tasting glass, 1977.
- Nasser, J. K., Phenol compounds – Classification of phenols, Department of Biology, University of Kufa, 2019.
- Statistički ljetopis Republike Hrvatske, DZS, 2018.

Web stranice

- <https://www.dzs.hr/>
- <http://vinacroatia.hr/fakti/statistika/>
- https://www.researchgate.net/publication/51174448_Dietary_flavonoids_as_cancer-preventive_and_therapeutic_biofactors/figures?lo=1

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| 1. Tablica 1. Proizvodnja vina u Republici Hrvatskoj | 5 |
| 2. Tablica 2. Program eluiranja u metodi primijenjenoj za analizu fenolnih spojeva..... | 29 |
| 3. Tablica 3. Popis kemijskih standarda (s pripadajućim CAS brojem, čistoćom i proizvođačem) korištenih za kvantitativno određivanje fenolnih spojeva u uzorcima vina | 30 |
| 4. Tablica 4. Osnovni fizikalno-kemijski parametri u vinima kultivara bijelog grožđa iz berbe 2016. godine | 33 |
| 5. Tablica 5. Koncentracije fenolnih spojeva – hidroksibenzojevih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 35 |
| 6. Tablica 6. Rasponi koncentracija fenolnih spojeva – hidroksibenzojevih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine..... | 36 |
| 7. Tablica 7. Koncentracije fenolnih spojeva – hidroksicimetnih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 40 |
| 8. Tablica 8. Koncentracije fenolnih spojeva – hidroksicimetnih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 41 |
| 9. Tablica 9. Koncentracije fenolnih spojeva – flavan-3-ola (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine..... | 43 |
| 10. Tablica 10. Koncentracije fenolnih spojeva – flavan-3-ola (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine..... | 44 |
| 11. Tablica 11. Koncentracije ostalih fenolnih spojeva (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 46 |
| 12. Tablica 12. Koncentracije ostalih fenolnih spojeva (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 47 |
| 13. Tablica 13. Koncentracije ukupnih fenolnih spojeva (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 49 |
| 14. Tablica 14. Absorbancija pri 420 nm u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine | 49 |
| 15. Tablica 15. Rezultati senzorske analize vina bijelih kultivara iz berbe 2016. godine – svojstva boje..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 16. Tablica 16. Rezultati senzorske analize vina bijelih kultivara iz berbe 2016. godine – svojstva okusa i ukupan dojam | 53 |
|--|----|

POPIS GRAFIKONA

| | |
|--|----|
| 1. Grafikon 1. Bilanca (uvoz i izvoz) vina | 5 |
| 2. Grafikon 2. Koncentracije ukupnih hidroksibenzojevih kiselina (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine. | 37 |
| 3. Grafikon 3. Ukupne hidroksicimetne kiseline (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine. | 39 |
| 4. Grafikon 4. Ukupni flavan-3-oli (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine. | 42 |
| 5. Grafikon 5. Ukupni ostali fenoli (mg/L) u vinima bijelih kultivara iz berbe 2016. godine. | 45 |
| 6. Grafikon 6. Rezultati senzorske analize vina bijelih kultivara iz berbe 2016. godine. | 51 |
| 7. Grafikon 7.: a) Razdvajanje vina kultivara Malvazija istarska od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva..... | 55 |
| 8. Grafikon 8.: a) Razdvajanje vina kultivara Pošip od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva..... | 55 |
| 9. Grafikon 9.: a) Razdvajanje vina kultivara Maraština od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva..... | 57 |
| 10. Grafikon 10.: a) Razdvajanje vina kultivara Graševina od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva | 57 |
| 11. Grafikon 11.: a) Razdvajanje vina kultivara Chardonnay od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva..... | 58 |

| | |
|--|----|
| 12. Grafikon 12. : a) Razdvajanje vina kultivara Muškat bijeli od grupe vina ostalih kultivara iz berbe 2016. pomoću diskriminacijske analize parcijalnih najmanjih kvadrata na osnovi koncentracija fenolnih spojeva..... | 59 |
|--|----|

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| 1. Slika 1. Mapa klimatskih regija za uzgoj vinove loze u Hrvatskoj..... | 4 |
| 2. Slika 2. Malvazija istarska bijela | 7 |
| 3. Slika 3. Pošip bijeli..... | 9 |
| 4. Slika 4. Maraština bijela | 11 |
| 5. Slika 5. Graševina bijela | 13 |
| 6. Slika 6. Chardonnay bijeli | 15 |
| 7. Slika 7. Muškat bijeli..... | 17 |
| 8. Slika 8. Kemijska struktura hidroksibenzojevih i hidroksicimetnih i kiselina prisutnih u vinu i grožđu. | 22 |
| 9. Slika 9. Strukture derivata monomernih flavan-3-ola | 24 |
| 10. Slika 10. Primjer strukture polimera kondenziranog tanina | 25 |