

Ana Jeromel¹, Ana-Marija Jagatić Korenika¹, Marko Karoglan¹,
Ivana Tomaz¹, Matija Vasilj^{1,2}

Izvorni znanstveni rad

Koncentracija hlapljivih spojeva u vinu ‘Graševina’ različitih berbi

Sadržaj

Graševina je prema površinama vinograda i količini proizvedenog vina najvažnija sorta vinove loze u Republici Hrvatskoj. Mali broj istraživanja obuhvatio je definiranje njezinog aromatskog profila te promjena vezanih uz duljinu dozrijevanja vina u boci koje može značajno utjecati na kemijski sastav te senzorna svojstva vina. Za potrebe izrade ovog rada korištena su vina ‘Graševina’ različitih berbi (2018., 2019., 2020., 2021. i 2022.). Cilj rada bio je utvrditi razlike u koncentraciji hlapljivih spojeva i senzornim svojstvima vina ‘Graševina’ različitih berbi i duljine dozrijevanja vina u boci. Osnovne fizikalno-kemijske analize vina provedene su primjenom Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrometrije, a analiza hlapljivih spojeva pomoću vezanog sustava plinske kromatografije – spektrometar masa. Vino ‘Graševina’ 2018. izdvojilo se najvišim koncentracijama ukupnih terpena, C13-norizoprenoidea te pojedinačnim spojevima poput dietil-sukcinata, dok su više koncentracije etilnih i acetatnih estera te viših alkohola utvrđene u vinima berbe 2021. i 2022. Utvrđene razlike u sastavu hlapljivih spojeva utjecale su i na senzorna svojstva istraživanih vina pri čemu se ‘Graševina’ 2018. izdvojila aromama sušenog voća i meda, a berba 2022. izraženim cvjetnim i voćnim aromama.

Ključne riječi: ‘Graševina’, hlapljivi spojevi, GC-MS, senzorna svojstva, arome dozrijevanja

Uvod

Prema površinama uzgoja i količini proizvedenog vina, ‘Graševina’ je najvažnija hrvatska sorta vinove loze koja se pretežito uzgaja u regijama Središnja bregovita Hrvatska te Slavonija i Hrvatsko Podunavlje. Prema najnovijim podacima ‘Graševina’ trenutno zauzima 4.313 ha vinograda, što je gotovo 25 % ukupnih površina pod vinovom lozom (APPRRR, 2023). Ukupan broj trsova u Hrvatskoj iznosi oko 70 milijuna, od čega je 20 milijuna trsova ‘Graševine’, odnosno svaki četvrti zasađeni trs (APPRRR, 2023). U 2023. g. proizvedeno je 228 tisuća hL vina ‘Graševina’, što čini oko 40 % proizvodnje vina u Republici Hrvatskoj. Značajne površine nalazimo i u susjednim zemljama gdje je poznata pod brojnim sinonimima. U Mađarskoj se koristi naziv ‘Olaszrizling’, u Sloveniji ‘Laški rizling’, u Njemačkoj ‘Welschriesling’, u Italiji ‘Riesling italico’, a u Srbiji ‘Grašac’. Podrijetlo sorte predmet je brojnih istraživanja i postoje različite pretpostavke, no nijedna dosad nije dala jasne dokaze kojima se sa sigurnošću može potvrditi mjesto nastanka ‘Graševine’. Najnovija istraživanja govore o talijanskom podrijetlu te navode sortu

1 prof. dr. sc. **Ana Jeromel**, izv. prof. dr. sc. **Ana-Marija Jagatić Korenika**, prof. dr. sc. **Marko Karoglan**,
dr. sc. **Ivana Tomaz**, **Matija Vasilj**, mag. ing.agr., Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za
vinogradarstvo i vinarstvo, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska
2 student **Matija Vasilj**, mag.ing.agr.

Autor za korespondenciju: amajdak@agr.hr

'Orsolinu' kao jednu od roditelja (Preiner, 2022), dok Robinson i sur. (2012) govore o području uz Dunav kao mjestu nastanka, pri čemu spominju i moguće hrvatsko podrijetlo. Prvi spomen 'Graševine' u Hrvatskoj nalazimo krajem 19. st. od kada bilježimo i rast popularnosti te sorte zbog kvalitetnih svojstava poput prilagodljivosti, dobre i redovite rodnosti, manje osjetljivosti na bolesti i štetnike te dobre do izvrsne kvalitete vina. Danas se od 'Graševine' proizvode sve kategorije vina, od redovite berbe do predikata, od kojih se posebno ističu izbor prosušenih bobica i ledena berba, a sve više i pjenušava vina (Maletić i sur., 2015).

Aromu vina definira nekoliko stotina hlapljivih spojeva koji na različite načine doprinose senzornim svojstvima vina pri čemu uz koncentracija određenog spoja važnu ulogu ima i vrsta spoja (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Interakcije među spojevima arome mogu rezultirati varijacijama u senzornom profilu vina zbog svojstava pojedinih spojeva te ostalih fizikalno-kemijskih parametara koji utječu na njihovu hlapljivost i otpuštanje (Robinson i sur., 2014). Konačni sastav hlapljivih spojeva ovisan je o mnogobrojnim čimbenicima te kao takav predstavlja svojevrsni "otisak prsta", čime je naglašena jedinstvenost i specifičnost svakog pojedinog vina.

Primarne arome vina oslobađaju se iz grožđa gdje se nalaze u vezanom i slobodnom obliku ili kao preteče koje se oslobađaju tijekom fermentacije i dozrijevanja. Najvažnije skupine spojeva prisutne u grožđu su terpeni, metokspirazini, C13-norizoprenoidi i hlapljivi sumporni spojevi (Robinson i sur., 2014).

Tijekom pretfermentativnih postupaka i fermentacije (alkoholne i malolaktične) sintetiziraju se novi hlapljivi spojevi i to viši alkoholi, esteri i hlapljive masne kiseline te oslobađaju mirisni spojevi koji su inicijalno prisutni u grožđu u vezanom obliku (Baumes, 2009).

Tijekom dozrijevanja vina, posebice u drvenim bačvama ekstrahiraju se hlapljivi spojevi iz drva u vino dok se dozrijevanjem u boci konstantno odvijaju reakcije esterifikacije, hidrolize, oksidacije, polimerizacije te Steckerove reakcije koje doprinose promjenama mirisnih i okusnih svojstva vina. Fizikalno-kemijski sastav vina, uvjeti čuvanja (vlaga, temperatura, svjetlost), vrsta i svojstava zatvarača (prirodno pluto, umjetno pluto, konglomerati, aluminijski zatvarači i dr.) utječu na tijek reakcija u boci (Zhang i sur., 2023).

Dosadašnja istraživanja vina sorte 'Graševina' vezana su uz utjecaj klona i sojeva kvasaca na koncentraciju sortnih tiola i senzorna svojstva vina (Tomašević i sur., 2023) te utjecaj sojeva kvasaca i malolaktičnih bakterija na arome vina 'Welschriesling' (Škuje i Čuš, 2021). Utjecaj agroekoloških čimbenika dviju podregija i sortne razlike između 'Graševine', 'Chardonnay' i 'Pinot bijeli' iznesen je u radu Martelanc i sur. (2024). Cilj ovoga istraživanja bio je utvrditi osnovni fizikalno-kemijski sastav, koncentraciju hlapljivih spojeva i senzorna svojstva vina 'Graševina' iz vinogorja Kutjevo kroz pet različitih berbi.

Materijali i metode

Uzorci vina

Za potrebe izrade ovog rada korištena su vina 'Graševina' Vinarije Galić iz Kutjeva (ZOI Slavonija, Vinogorje Kutjevo) i to deset boca vina različitih godina berbe (dvije boce od svake berbe: 2018., 2019., 2020., 2021., 2022.).

Osnovna fizikalno-kemijska analiza vina

Sve fizikalno-kemijske analize obavljene su u Laboratoriju za grožđe, mošt i vino Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Osnovni parametri vina kao što su alkoholna jakost (% vol.), pH vrijednost, ukupna kiselost (g/L kao vinska kiselina),

hlapljiva kiselost (g/L kao octena kiselina), te reducirajući šećeri (g/L) analizirani su na bazi FTIR spektrometrije (Anton Paar Lyza 5000 Wine Analyzer). Određivanje slobodnog sumporovog dioksida (mg/L) u uzorcima vina provedeno je metodom po Paulu.

Analiza hlapljivih spojeva vina prema Tomaz i sur. (2024) provedena je primjenom vezanog sustava plinske kromatografije (Thermo Scientific Trace 1300) – spektrometar masa (Thermo Scientific ISQ 7000) uz prethodnu izolaciju analita mikroekstrakcijom na čvrstoj fazi u izvedbi klina (*Solid Phase Microextraction Arrow*) pomoću automatiziranog sustava za pripremu uzoraka. Kao čvrsta faza korišten je sustav CAR-PDMS-DVB. U posudicu za uzorke dodano je 5 mL vina i 2,5 g NaCl. Prije same adsorpcije na čvrstu fazu, uzorak je uravnotežen pri 55 °C u trajanju 10 min. Adsorpcija analita provedena je pri 55 °C u trajanju 60 min. Desorpcija je provedena u injektoru tekućinskog kromatografa pri 250 °C u trajanju 7 min. Kromatografska analiza provedena je pomoću TR-Wax kolone (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) uz temperaturni program u rasponu temperatura od 40 do 210 °C. Snimanje spektara masa provedeno je praćenjem struje svih iona u rasponu od 20 do 500 m/z dok je energija elektrona bila 70 eV. Identifikacija je provedena pomoću usporedbe vremena zadržavanja, retencijskih indeksa te usporedbom spektara masa s onima u NIST 17 i Wiley 12 bazi podataka.

Senzorna analiza vina

Senzornu ocjenu vina provelo je 11 ocjenjivača na Zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Prije ocjenjivanja svi su ocjenjivači bili upoznati s podacima o sorti, berbom i zemljopisnim podrijetlom vina. Za ocjenjivanje je korištena standardna ISO čaša. Vina su ocijenjena opisnom (deskriptivnom) metodom pomoću ocjenjivačkih listića na kojima je svako od navedenih pojedinačnih svojstava (intenzitet, nijansa i kakvoća boje, cvjetni, voćni, biljni miris, miris na suho voće, orašaste plodove, začine, kiselost, gorčina, astringencija, tijelo, harmoničnost, aftertaste i opći dojam) trebalo ocijeniti jednom ocjenom na skali od 0 do 5 pri čemu ocjene 0 – 1 predstavljaju slabo izražen intenzitet svojstva, ocjene 2 – 3 srednje izražen intenzitet, a ocjene 4 – 5 jako izražen intenzitet. Korištena je i metoda redoslijeda na način da se pri ocjeni n broja uzorak vina ocjena 1 dodjeljuje najboljem uzorku, a ocjena n uzorku najlošijih svojstava. Zbrajanjem ocjena svih ocjenjivača za svaki uzorak dobiva se ukupan zbroj slijeda pri čemu je uzorak s najmanjim zbrojem ocjena ujedno i najbolje ocijenjen s obzirom na ukupni dojam (Herjavec, 2019).

Statistička analiza

Razlike u osnovnom fizikalno-kemijskom sastavu vina ‘Graševina’ različitih berbi testirane su jednosmjernom analizom varijance (ANOVA). Značajnost razlika između razina faktora testirana je na razini značajnosti $p \leq 0,05$, uz Bonferonijevu korekciju. Provedena je i multivarijatna analiza podataka, metodom analize glavnih sastavnica (*Principal Component Analysis*, PCA). Za sve analize varijance upotrebljavala se procedura iz statističkog paketa SAS 9,4 (SAS Institute, Cary NC).

Rezultati i rasprava

Osnovna fizikalno-kemijska analiza vina

Rezultati osnovne analize vina ‘Graševina’ različitih berbi prikazani su u Tablici 1. Vino berbe 2022. imalo je najvišu koncentraciju alkohola, ali i najnižu ukupnu kiselost dok se najnižom koncentracijom alkohola izdvojilo vino berbe 2018. Među analiziranim vinima nisu utvrđene

razlike u sadržaju reducirajućeg šećera te hlapljivoj kiselosti. Niže koncentracije slobodnog i ukupnog SO₂ utvrđene su u starijim berbama 'Graševine' dok je najviša vrijednost zabilježena u vinu berbe 2022., što je u skladu s

Tablica 1. Osnovni fizikalno-kemijski sastav vina 'Graševina'

Table 1. Basic physicochemical composition of Graševina wines

Parametar/Parameter	GR 2022	GR 2021	GR 2020	GR 2019	GR 2018
Alkohol/Alcohol (vol %)	13,6	13,2	12,8	13,5	12,7
Ekstrakt ukupni/Total extract (g/L)	22,4	22,9	21,6	19,8	20,3
Reducirajući šećer Reducing sugar (g/L)	2,7	3,2	2,1	1,6	1,0
Ukupna kiselost/Total acidity (as tartaric acid) g/L	5,3	5,7	6,0	5,4	5,5
Hlapljiva kiselost/Volatile acidity (as acetic acid) g/L	0,21	0,30	0,29	0,30	0,31
pH	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
SO ₂ slobodni/Free SO ₂ (mg/L)	32,0	18,0	14,0	18,0	22,0
SO ₂ ukupni/Total SO ₂ (mg/L)	115,0	98,0	98,0	95,0	96,0

Koncentracija hlapljivih spojeva u vinima 'Graševina'

U Tablici 2. prikazani su pojedinačni rezultati analize hlapljivih spojeva u vinu 'Graševina' te njihove sume s obzirom na kemijsku skupinu kojoj pripadaju. Vina 'Graševina' starijih berbi izdvojili su se značajno višim koncentracijama terpena i to posebice nerola i nerol-oksida. Ukupna koncentracija terpena bila je najviša u vinima 2018. i 2019., a značajno najniža u 2022. Dobiveni rezultati u skladu su sa literaturnim navodima koji ističu kako većina terpena potječe iz grožđa, ali jedan dio može nastati i tijekom dozrijevanja, pod utjecajem kisele hidrolize (Echave i sur., 2021). 'Graševina' berbe 2018. se izdvojila i najvišom koncentracijom C13-norizoprenoida dok je najniža koncentracija utvrđena u vinu berbe 2022. Dozrijevanja vina u boci jedan je od mogućih razloga povećanja koncentracije C13-norizoprenoida, posebice β-damaskenona i β-ionona te 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalena (TDN) (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Alkoholi su bili najzastupljenija skupina hlapljivih spojeva identificirana u svim uzorcima vina. Očekivano najviše koncentracije utvrđene su u vinu berbe 2022. s obzirom da je njihova sinteza direktno vezana uz alkoholnu fermentaciju. Među analiziranim pojedinačnim alkoholima u svim vinima najzastupljeniji je bio izoamilni alkohol pri čemu je značajno najviša koncentracija utvrđena u vinu iz berbe 2022. Esteri kao nosioci cvjetnih i voćnih aroma u vinu imaju veliki utjecaj na mirisna svojstva vina po završetku fermentacije što su potvrdili i rezultati analize vina 'Graševina' gdje su koncentracije etilnih i acetatnih estera bile značajno najviše u vinu berbe 2022., a najniže u vinu berbe 2018. Carlin i sur. (2022) navode da upravo tijekom dozrijevanja dolazi do brzog smanjenja koncentracije etil-oktanoata, etil-dekanoata, izoamil-acetata i drugih acetatnih i ravnolančanih etilnih estera te povećanja dietil-sukcinata koji se može koristiti i kao marker dozrijevanja. Dobiveni rezultati u skladu su s navedenim obzirom da je upravo u vinu berbe 2018. koncentracija dietil-sukcinata bila značajno najviša.

Tablica 2. Koncentracija hlapljivih spojeva vina 'Graševina'**Table 2.** Volatile aroma profile of Graševina wines

Kemijski spoj/ Compound ($\mu\text{g/L}$)	ODT	GR 2018	GR 2019	GR 2020	GR 2021	GR 2022
Terpeni/Terpenes						
α -Terpineol/ α -Terpineol	250	8,63 ^a	8,09 ^a	5,64 ^c	8,62 ^a	6,31 ^b
Citronelol/ Citronellol	18	3,15 ^a	2,69 ^a	2,28 ^a	2,04 ^a	1,57 ^b
Hotrienol/ Hotrienol	110	6,19 ^a	5,3 ^b	1,76 ^d	3,75 ^c	2,81 ^c
Limonen/ Limonene	200	3,04 ^a	0	0	2,87 ^a	2,15 ^b
trans-Linalol-oksidi / trans-Linalool oxide		10,56 ^a	12,45 ^a	0	3,51 ^c	6,19 ^b
Nerol/ Nerol	400	16,86 ^a	11,44 ^b	5,44 ^c	7,57 ^c	6,16 ^c
Nerol-oksidi/ Nerol oxide		29,48 ^{ab}	32,31 ^a	27,86 ^b	22,67 ^b	13,45 ^c
p-Cimen/ p-Cymene		0	0	8,63 ^a	1,34 ^b	2,15 ^b
Terpinen-4-ol/ Terpinen-4-ol		3,64 ^b	7,28 ^a	4,03 ^b	3,57 ^b	3,58 ^b
Σ		81,55 ^a	80,87 ^a	55,64 ^b	57,32 ^b	44,37 ^c
C ₁₃ -norizoprenoidi/ C ₁₃ -norisoprenoids						
4-Hidroksi- β -ionon/ 4-Hydroxy- β -ionone		2,45	2,40	1,86	2,26	1,59
β -Ionon/ β -Ionone	0,09	9,63 ^a	7,23 ^b	8,8 ^a	7,45 ^b	5,85 ^c
β -Damaskenon/ β -Damascenone	0,05	1,71 ^b	3,10 ^a	1,35 ^b	1,70 ^b	2,34 ^b
TDN	20	10,44 ^a	11,40 ^a	8,51 ^b	8,56 ^b	6,68 ^b
TPB	0,4	7,25 ^a	7,90 ^a	5,24 ^b	5,72 ^b	1,43 ^b
Vitispiran A/ Vitispirane A		12,58 ^a	11,79 ^a	9,33 ^a	11,10 ^a	7,01 ^b
Vitispiran B/ Vitispirane B		17,13 ^a	12,58 ^b	9,15 ^b	10,84 ^b	7,93 ^c
Σ		61,19 ^a	56,4 ^a	44,25 ^b	47,63 ^b	32,81 ^c
Alkoholi/Alcohols						
4-Metil-1-pentanol/ 4-Methyl-1-pentanol		25,58	25,83	20,26	24,61	29,65

Kemijski spoj/ Compound (µg/L)	ODT	GR 2018	GR 2019	GR 2020	GR 2021	GR 2022
1-Butanol/ 1-Butanol	150000	117,6 ^c	257,08 ^b	176,71 ^c	185,44 ^c	391,1 ^a
1-Dekanol/ 1-Decanol	5000	2,05	2,11	2,23	2,15	2,95
1-Heksanol/ 1-Hexanol	8000	872,66 ^c	880,36 ^c	839,05 ^c	1152,67 ^a	987,62 ^b
1-Oktanol/ 1-Octanol	120	6,57 ^b	8,68 ^a	5,80 ^b	6,34 ^b	7,13 ^b
1-Propanol/ 1-Propanol	830	1734,75 ^b	2326,75 ^b	2254,28 ^b	2021,95 ^b	4397,26 ^a
2,3-Butandiol/ 2,3-Butanediol		2020,72 ^c	3755,14 ^a	1792,26 ^c	2100,84 ^c	2883,3 ^b
2-Etil-1-heksanol/ 2-Ethyl-1-hexanol		3,35 ^c	8,91 ^a	3,96 ^c	6,05 ^b	10,87 ^a
3-Metilpentan-1-ol/ 3-Methylpentane-1-ol	1000	32,68 ^d	80,65 ^a	50,98 ^c	67,11 ^c	70,81 ^b
Benzil alkohol/ Benzyl alcohol		201,83 ^a	103,81 ^{bc}	91,47 ^c	138,77 ^b	55,93 ^d
cis-3-Heksen-1-ol/ cis-3-Hexene-1-ol	40	38,12 ^c	92,87 ^a	32,07 ^c	53,57 ^b	49,24 ^b
Eugenol/ Eugenol	15	13,20	12,23	11,86	12,27	9,67
Feniletanol/ Phenylethanol	14000	15771,66 ^b	11557,77 ^c	19664,74 ^a	18880,86 ^a	12144,1 ^{bc}
Gvajakol/ Guaiacol	23	125,91 ^a	157,57 ^a	119,43 ^a	46,06 ^b	36,88 ^b
Izoamilni alkohol/ Isoamyl alcohol	30000	59857,48 ^c	55154,98 ^c	86870,7 ^b	80997,99 ^b	99235,98 ^a
Izobutanol/ Isobutanol	40000	12693,52 ^b	24680,93 ^a	10750,45 ^b	10038,95 ^b	21928,49 ^a
trans-3-Heksen-1-ol/ trans-3-Hexene-1-ol	1000	64,52 ^b	79,33 ^b	67,94 ^b	80,13 ^a	14,22 ^c
Σ		93601,14 ^c	99190,18 ^c	122873,3 ^b	115829,43 ^b	142260,55 ^a
Esteri/Esters						
2-Feniletil-acetat/ 2-Phenylethyl acetate	250	1,44 ^c	2,28 ^c	5,78 ^b	7,89 ^b	20,37 ^a
2-Metilbutil-oktanoat/ 2-Methylbutyl octanoate		2,45 ^c	3,38 ^b	3,48 ^b	3,90 ^{ab}	4,05 ^a
Dietyl-malat/ Diethyl malate		665,45 ^a	250,85 ^d	421,34 ^b	389,69 ^c	88,35 ^e

Kemijski spoj/ Compound ($\mu\text{g/L}$)	ODT	GR 2018	GR 2019	GR 2020	GR 2021	GR 2022
Dietil-sukcinat/ Diethyl succinate	200000	12622,86 ^a	9156,69 ^b	10108,67 ^b	7587,12 ^c	3332,15 ^d
Etil-2- hidroksiopropanoat/ Ethyl 2-hydroxypropanoate		3967,95 ^c	9208,09 ^a	4665,39 ^{bc}	5620,35 ^b	9839,38 ^a
Etil-3-hidroksibutanoat/ Ethyl 3-hydroxybutanoate	20000	145,62	181,2	167,87	179,46	191,25
Etil-3- hidroksiheksanoat/ Ethyl 3-hydroxyhexenoate		2,25	1,49	1,74	1,89	1,80
Etil-2-metilbutanoat/ Ethyl 2-methylbutanoate	18	54,1 ^b	79,65 ^a	53,03 ^b	52,87 ^b	33,65 ^c
Etil-3-metilbutanoat/ Ethyl 3-methylbutanoate	3	116,44 ^b	189,62 ^a	143,55 ^{ab}	138,72 ^b	87,01 ^c
Etil-butanoat/ Ethyl butanoate	20	240,80 ^c	251,09 ^c	292,56 ^b	311,71 ^b	450,91 ^a
Etil-dekanoat/ Ethyl decanoate	200	94,16 ^d	183,17 ^c	225,33 ^c	322,85 ^b	408,14 ^a
Etil-heksanoat/ Ethyl hexanoate	14	530,98 ^c	692,2 ^b	515,34 ^c	538,83 ^c	842,57 ^a
Etiloktil-sukcinat/ Ethyl octyl succinate		572,68 ^b	452,62 ^c	690,01 ^a	485,97 ^c	234,46 ^d
Etil-oktanoat/ Ethyl octanoate	5	761,89 ^c	1063,64 ^b	1003,84 ^b	1034,91 ^b	1318,87 ^a
Heksil-acetat/ Hexyl acetate	1800	1,13 ^b	2,16 ^b	1,05 ^b	1,65 ^b	20,62 ^a
Izoamil-acetat/ Isoamyl acetate	30	81,9 ^d	250,21 ^c	254,5 ^c	418,77 ^b	1480,02 ^a
Σ		19882,36 ^b	21991,74 ^a	18587,04 ^b	17142,72 ^c	18439,27 ^b

ODT-odour detection threshold/mirisni prag detekcije; Različita slova u eksponentu unutar istog reda označavaju statistički značajnu razliku između uzoraka ($p < 0,05$).

Analiza glavnih komponenti (PCA)

S ciljem dodatnog pojašnjenja odnosa između pojedinih ispitivanih varijabli provedena je analiza glavnih komponenta (PCA) kako bi se izdvojili spojevi koji najviše koreliraju s vinom iz određene berbe, a dobiveni rezultati su prikazani u Grafikonu 1 i 2.

Graf 2. prikazuje izdvojene estere i njihovu povezanost s vinima različitih berbi. Većina estera je na negativnoj strani F1 ravnine te pozitivno korelira s vinima iz berbi 2021. i 2022., a negativno s vinima berbi 2018., 2019. i 2020. Esteri karakteristični za vino berbe 2022. su 2-feniletil-acetat, etil-dodekanoat, izoamil-acetat, etil-pentanoat i etil butanoat, dok je za vino berbe 2018. naglašeno karakterističan dietil-sukcinat, koji prema dužini vektora značajno doprinosi varijaciji među uzorcima.

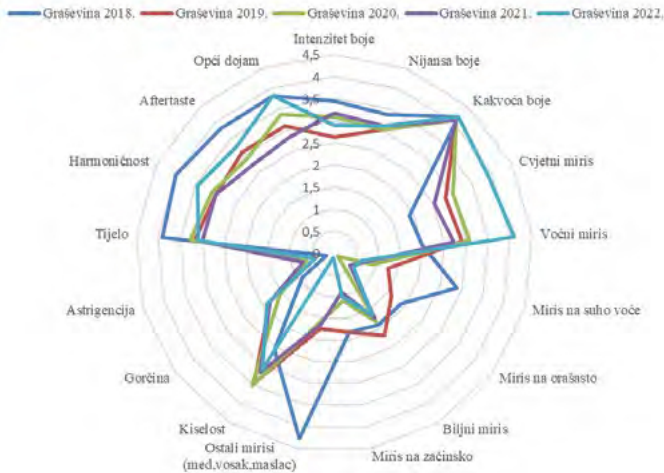
Senzorna analiza vina

Rezultati deskriptivne ocjene vina 'Graševina' prikazani su na Grafu 3., a rezultati ocjenjivanja metodom redoslijeda u Tablici 3. Razlika u vanjskom izgledu vina definirana kroz intenzitet, nijansu i kakvoću boje bila je zanemariva, ali su zato varijacije u mirisnim i okusnim svojstvima bile očigledne. Vino berbe 2022. izdvojilo se izraženim cvjetnim i voćnim aromama, dok su kod vina berbe 2018. prevladavale arome sušenog voća i meda. Kao najbolje ocijenjeno vino metodom redoslijeda izdvojilo se ono berbe 2018., dok je najlošiji rezultat postiglo vino iz berbe 2021. Loša ocjena navedenog vina može se povezati sa značajno najvišom koncentracijom heksanola koji naglašava intenzitet vegetalnog/herbalnog mirisa u vinu te najnižom koncentracijom ukupnih estera koji su nositelji cvjetnih i voćnih aroma. Usporedbom rezultata dobivenih deskriptivnom metodom i metodom redoslijeda vidljiva je njihova povezanost tj. najbolje ocijenjena vina u oba slučaja bila su ona berbi 2018. i 2022., a uvjerljivo najlošije vino iz berbe 2021.

Tablica 3. Rezultati ocjenjivanja vina 'Graševina' metodom redoslijeda

Table 3. Results of sensory evaluation of Graševina wines by ranking method.

Ocjenjivač/Evaluator	GR 2018	GR 2019	GR 2020	GR 2021	GR 2022
1.	2	3	4	5	1
2.	2	4	3	5	1
3.	2	3	4	5	1
4.	3	4	2	5	1
5.	1	2	3	5	4
6.	1	4	3	5	2
7.	1	3	4	5	2
8.	1	4	3	5	2
9.	2	5	3	4	1
10.	1	3	4	5	2
11.	1	4	3	5	2
Σ	17	39	36	54	19
Redoslijed/Rank	1.	4.	3.	5.	2.



Graf 3. Rezultati senzornog ocjenjivanja vina 'Graševina' deskriptivnom metodom

Graph 3. Results of sensory evaluation of Graševina wines by descriptive method

Zaključak

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti kako se analizirana vina 'Graševina' berbi 2018., 2019., 2020., 2021. i 2022. nisu razlikovala prema svim osnovnim parametrima osim alkoholnoj jakosti. Suprotno tome, analiza hlapljivih spojeva ukazala je na značajne razlike između vina 'Graševina' različite starosti s obzirom na koncentracije pojedinih terpena (α -terpineol, hotrineol, nerol), alkohola (fenil-etanol, izoamilni alkohol, benzil-alkohol, gva-jakol) i estera (etil-heksanoat, etil-dekanoat, etil-oktanoat, dietil-sukcinat) što je posljedica različitih fizikalno-kemijskih reakcija tijekom dozrijevanja vina. Senzorna analiza vina deskriptivnom metodom potvrdila je povezanost s analizom hlapljivih spojeva te je utvrđeno postojanje razlika u mirisnim svojstvima vina. Izražene cvjetne i voćne arome bile su najizraženije u najmlađoj 'Graševini' berbe 2022., dok su kod najstarijeg vina iz berbe 2018. očekivano dominirale arome sušenog voća i meda. Vino 'Graševina' 2018. najbolje je rangirano vino i prema metodi redoslijeda, što ujedno potvrđuje i značajan potencijal vina sorte 'Graševina' kao mladog, ali i zrelog vina.

Literatura

- APPRR-Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju** – Podatci iz Vinogradarskog registra za 2023. godinu. <https://www.apprh.hr/registri/>
- Baumes, R. (2009)** Wine Aroma Precursors. U: *Wine Chemistry and Biochemistry* (Ur. Moreno-Arribas, M.V., Polo, M.C.), Springer Science and Business Media. LLC. 251-274.
- Carlin, S., Lotti, C., Correggi, L., Mattivi, F., Arapitsas, P., Vrhovšek, U. (2022)** Measurement of the Effect of Accelerated Aging on the Aromatic Compounds of Gewürztraminer and Teroldego Wines, Using a SPE-GC-MS/MS Protocol. *Metabolites*, 12, 180.
- Echave, J., Barral, M., Fraga-Corral, M., Prieto, M.A., Simal-Gandara, J. (2021)** Bottle aging and storage of wines: A review. *Molecules*, 26, 713.
- Herjavec, S. (2019).** *Vinarstvo*. Nakladni zavod Globus, Zagreb
- Martelanc, M., Antalick, G., Radovanović Vukajlović, T., Mozetič Vodopivec, B., Sternad Lemut, M., Hosseini, A., Obradović, V., Mesić, J., Butinar, L. (2024)** Aromatic Characterization of Graševina Wines from Slavonia and

Podunavlje Sub-Regions. Beverages, 10, 24.

Maletić, E., Preiner, D., Pejić, I., Karoglan Kontić, J., Šimon, S., Husnjak, S., Marković, Z., Andabaka, Ž., Stupić, D., Žulj Mihaljević, M. (2015) Sorte vinove loze Hrvatskog zagorja. Krapina: Županija Krapinsko-zagorska.

Preiner, D. (2022) Graševina – simbol hrvatskog vinogradarstva. Glasnik zaštite bilja, 45, 5; 86-94. doi: 10.31727/gzb.45.5.9

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2006) Handbook of Enology Volume 2, Second Edition. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, West Sussex, England.

Robinson J., Harding J., Vouillamoz J. (2012) Wines Grapes: A complete guide to 1,368 vine varieties, including their origins and flavours. Harper Collins. NY.

Robinson, A. L., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove, R. D., Heymann, H., Ebeler, S. E. (2014) Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. American Journal of Enology and Viticulture, 65,1.

Šuklje, K., Čuš, F. (2021) Modulation of Welschriesling wine volatiles through the selection of yeast and lactic acid bacteria. Oeno One, 3, 245-260.

Tomašević, M., Lukić, K., Čurko, N., Jagatić Korenika, A.-M., Preiner, D., Tuščić, V., Jeromeš, A.; Kovačević Ganić, K. (2023) The Influence of Grape Clone and Yeast Strain on Varietal Thiol Concentrations and Sensory Properties of Graševina Wines. Foods, 12, 985.

Tomaz, I., Šikuten, I., Tuščić, V., Rendulić, N., Preiner, D., Buljević, N., Jagatić Korenika A.M., Jeromeš, A. (2024) Optimization of SPME-Arrow-GC/MS Method for Determination of Wine Volatile Organic Compounds. Oeno One, 58, 4. In press.

Zhang, D., Wei, Z., Han, Y., Duan, Y., Shi, B., Ma, W. (2023). A Review on Wine Flavour Profiles Altered by Bottle Aging. Molecules, 28, 6522.

Prispjelo/Received: 15.7.2024.

Prihvaćeno/Accepted: 4.10.2024.

Original scientific paper

Concentration of volatile compounds in Graševina wines from different vintages

Abstract

Graševina is the most important grape variety grown in the Republic of Croatia in terms of vineyard surfaces and wine production. Its aromatic profile has not been extensively researched so far, and this study aims to contribute to the expansion of knowledge in this field. The vintage has a significant impact on the aromatic profile of wine together with various technologies that contribute to variations in the chemical composition of must and wine. The length of aging also plays an important role due to the numerous physicochemical reactions that occur during this period. For this study, Graševina wines from different vintages (2018, 2019, 2020, 2021, and 2022) were used, and the main aim of this study was to determine the differences in the aromatic profile of Graševina wines. Basic chemical analyses were carried out by using the FTIR spectrometry method, and the analysis of volatile compounds was conducted by GC-MS. The results showed differences in esters, higher alcohols, fatty acids, terpenes, and C13-norisoprenoids concentrations among the analyzed wines, which were related to differences in the sensory properties of Graševina wines.

Key words: Graševina, volatile compounds, GC-MS, sensory properties, wine aging