

# Mineralne tvari kao parametar utvrđivanja autentičnosti vina

---

**Kaštelanac, Dragica**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:182781>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-05**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET**

**MINERALNE TVARI KAO  
PARAMETAR UTVRĐIVANJA  
AUTENTIČNOSTI  
VINA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, srpanj 2019.**

**DRAGICA KAŠTELANAC  
2499/KHS**

Ovaj završni rad izrađen je u Laboratoriju za fizikalno kemijska i mikrobiološka ispitivanja, Hrvatske agencije za poljoprivredu i hranu pod mentorstvom prof. dr. sc. Mare Banović, s Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu.

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Mari Banović na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade i pisanja ovog rada.*

*Hvala prof. dr. sc. Nadi Vahčić, na savjetima i pomoći u izradi rada.*

*Hvala dr. sc. Ivani Alpeza na korisnim savjetima, pomoći prilikom izrade ovog rada i prijateljskoj podršci.*

*Hvala upravi Hrvatske agencije za poljoprivredu i hranu koja mi je omogućila pohađanje studija i izradu ovog rada.*

*Hvala kolegicama i kolegama koji su mi pomogli i bili podrška.*

*Hvala svim prijateljima koji su mi bili podrška i pomoć.*

*Hvala mojoj obitelji,*

*mojim roditeljima, koji su mi nesebično dali najvrijednije, ljubav. Hvala bratu i sestri, Marici i Mladenu jer su to isto nastavili.*

*Hvala mojim nećakinjama i nećacima, njihovim izabranicima i izabranicama koji su našu obitelj učinili brojnijom ...*

*Hvala malenima koji su mi uljepšali mnoge dane ...*

*Hvala Bogu koji uvijek i svemu daje smisao ...*

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Sveučilišni poslijediplomski studij „Kvaliteta i sigurnost hrane“

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

## MINERALNE TVARI KAO PARAMETAR UTVRĐIVANJA AUTENTIČNOSTI VINA

Dragica Kaštelanac, 2499/KHS

**Sažetak:** Provjera autentičnosti prehrambenih proizvoda jedno je od najvažnijih pitanja u cilju kontrole kvalitete proizvoda i sigurnosti potrošača i proizvođača. Potrošači očekuju da kvaliteta i podrijetlo budu u skladu s oznakama koje opisuju proizvod prema odgovarajućim zakonskim odredbama. Zbog mogućnosti primjene raznih postupaka patvorenja prehrambenih proizvoda, nametnula se potreba razvoja metoda za utvrđivanje njihove autentičnosti. Vino je proizvod koji se može krivotvoriti različitim postupcima od dodavanja određenih sastojaka u vino (npr. voda, glicerol, alkohol, šećer, zaslađivači, boja, aroma, konzervansi i sl.) do manipulacija glede sorte, godine berbe i zemljopisnog podrijetla. Za utvrđivanje autentičnosti vina razvijene su različite metode koje se baziraju na određivanju hlapljivih spojeva, aminokiselina, fenolnih spojeva, mineralnog sastava, omjera izotopa.

U ovom radu je na osnovu mineralnog sastava vina provedeno istraživanje usmjereno na utvrđivanje autentičnosti vina na temelju zemljopisnog podrijetla, sorte pripadnosti i godine berbe. Vina su proizvedena prema EU službenom protokolu za proizvodnju autentičnih vina. U istraživanje su uključena vina iz berbe 2009-2012, proizvedena od šest najznačajnijih kultivara *Vitis vinifera* L. zastupljenih u vinorodnim područjima Republike Hrvatske. Određivanje mineralnog sastava provedeno je ICP-OES tehnikom. Dobiveni rezultati pokazali su da se ispitivana vina međusobno razlikuju prema udjelu određenih makro i mikro elemenata s obzirom na zemljopisno podrijetlo, sortnu pripadnost i godinu berbe.

**Ključne riječi:** autentičnost, makro i mikro elementi, vino, zemljopisno podrijetlo

**Rad sadrži:** 88 stranica, 4 slike, 8 tablica, 165 literaturnih navoda, 2 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u:** Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

**Mentor:** Prof. dr. sc. Mara Banović

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof. dr. sc. Nada Vahčić
2. Prof. dr. sc. Mara Banović
3. Dr. sc. Ivana Alpeza

**Datum obrane:** 24. 7.2019.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### Graduate Paper

**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**Postgraduate study: Food Quality and Safety**

Scientific area: Biotechnical Sciences  
Scientific Field: Food Technology

### MINERAL SUBSTANCES AS A PARAMETER OF AUTHENTICITY OF WINES

Dragica Kaštelanac, 2499/KHS

**Abstract:** Authenticity of food products is one of the most important issues in order to control product quality and consumer and producer safety. Consumers expect the quality and origin to conform to the label that describes the product according to the relevant legal provisions. Due to the possibility of applying various methods of counterfeiting food products, it is necessary to develop a method for determining their authenticity. Wine is a product that can be counterfeited by various methods of adding certain ingredients to wine (eg Water, Glycerol, Alcohol, Sugar, Sweeteners, Colors, Aromas, Preservatives etc.) to manipulation regarding variety, vintage and geographical origin. In order to determine the authenticity of wines, various methods have been developed based on the determination of volatile compounds, amino acids, phenolic compounds, mineral composition, isotope ratios.

In this paper, based on the mineral composition of wine, we conducted a research aimed at determining the authenticity of wines based on their geographical origin, variety and vintage. Wines are produced according to the EU official protocols for the production of authentic wines. The research included grape wines from 2009-2012, produced by six of the most important cultivars of *Vitis vinifera* L. represented in the wine-growing region of the Republic of Croatia. Determination of mineral composition is carried out in ICP-OES technique. The obtained results showed that the wines examined differed with respect to the share of certain macro and micro elements in terms of their geographical origin, variety and year of harvest..

**Keywords:** authenticity, macro and micro elements, wine, geographic origin

**Thesis contains:** 88 pages, 4 figures, 8 tables, 165 references, 2 supplements

**Original in:** Croatian

**Graduate paper in printed and electronic (pdf format) version is deposited in:** Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

**Mentor:** PhD. Mara Banović, Full professor

**Reviewers:**

1. PhD. Nada Vahčić, Full professor
2. PhD. Mara Banović, Full professor
3. PhD. Ivana Alpeza

**Defence date:** 24. 7.2019.

SADRŽAJ	STRANICA
1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	4
2.1. Vinova loza i vino .....	5
2.2. Okolišni uvjeti, reljef, tlo, klimatska obilježja (Terroir) .....	6
2.3. Vinogradarske regije i podregije u Republici Hrvatskoj .....	10
2.4. Oznake zemljopisnog podrijetla vina u Republici Hrvatskoj .....	11
2.5. KEMIJSKI SASTAV VINA .....	13
2.5.1. Mineralni sastav vina (makro, mikro i elementi u tragovima) .....	14
2.5.1.1. Podjela mineralnih tvari u vinu .....	15
2.5.2. Izvori makro i mikro i elementi u vinu .....	16
2.6. Analitičke metode za određivanje mineralnog sastava vina .....	18
2.6.1. Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS) .....	21
2.6.2. Spektrometrija optičke emisije induktivno spregnute plazme (ICP-OES) .....	22
2.7. AUTENTIČNOST PREHRAMBENIH PROIZVODA .....	23
2.7.1. Značaj autentičnosti prehrambenih proizvoda .....	24
2.7.2. Autentičnost i zemljopisno podrijetlo prehrambenih proizvoda .....	25
2.8. AUTENTIČNOST VINA .....	26
2.8.1. Parametri i metode za utvrđivanje autentičnosti vina .....	28
2.8.1.1. Hlapljivi spojevi u vinu.....	30
2.8.1.2. Aminokiselinski profil vina .....	31
2.8.1.3. Stabilni izotopi u vinu .....	31
2.8.1.4. Mineralni profil vina .....	32
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	35
3.1. MATERIJALI .....	36
3.1.1. Uzorci vina .....	36
3.1.2. Kemikalije .....	39
3.1.3. Instrumenti i pribor.....	40
3.2. METODE .....	40
3.2.1. Multielementarna metoda određivanja elemenata .....	40
3.2.2. Statistička obrada podataka .....	43
4. REZULTATI .....	44
5. RASPRAVA .....	53



5.1.	MINERALNI PROFIL ISPITIVANIH UZORAKA VINA .....	54
5.1.1.	Makro elementi .....	54
5.1.2.	Mikro elementi .....	57
5.1.3.	Elementi u tragovima .....	68
6.	ZAKLJUČCI .....	72
7.	LITERATURA .....	75
8.	PRILOZI .....	88

## **1. UVOD**

Vino je prema zakonskim odredbama poljoprivredni prehrambeni proizvod dobiven potpunim ili djelomičnim alkoholnim vrenjem masulja ili mošta, od svježeg i za preradu u vino pogodnoga grožđa. S kemijske točke gledišta vino predstavlja kompleksnu otopinu u kojoj, u biološki najvrednijoj i najčišćoj vodi osobnosti vinu daju stotine različitih spojeva iz grupa alkohola, šećera, estera, spojeva dušika, polifenola, te anorganskih i organskih tvari (Bora i sur., 2016; Dalipi i sur., 2015). Najnovija istraživanja bilježe i preko 1250 različitih manje ili više hlapljivih spojeva poznatog identiteta u vinu (Šuklje i sur., 2019).

Brojni su čimbenici koji utječu na kvalitetu vina; specifičnosti proizvodnje u određenom području, tlo i klima, sorta vinove loze, uvjeti prerade grožđa, proizvodnje i čuvanja vina. Svi oni u konačnici određuju kemijski sastav i senzorna svojstva vina proizvedenog na određenom zemljopisnom području, odnosno njegovu autentičnost. Zastupljenost pojedinih spojeva i njihovi međusobni odnosi presudni su za kvalitetu vina.

Oznake vina koje se nalaze na samom proizvodu upućuju potrošača na određena svojstva vina i pretpostavka su za očekivanja u odnosu na kakvoću. Najvažniji podaci koji su deklarirani su sorta, berba, podrijetlo (vinogradarsko područje), te izrazi koji se odnose na objektivna mjerila kakvoće. Svi oni sudjeluju u definiranju identiteta vina.

Autentičnost vina i analitičke mogućnosti provjere i utvrđivanja autentičnosti velik su izazov i stalno pitanje za stručnu i znanstvenu javnost, osobito posljednja dva desetljeća. Općenito, patvorenje i manipulacije s vinom provode se dodavanjem vode, glicerola, alkohola, boje, nedopuštenih sladila, tvari arome, nedopuštenim dodavanjem šećera, popravljanjem kiselosti, te korištenjem nedopuštenih konzervansa (Palade i Popa, 2014). Prevare potrošača su i kriva deklariranja vina u odnosu na sortni sastav, berbu ili zemljopisno podrijetlo.

Tijekom godina razvijene su brojne metode i tehnike za dokazivanje autentičnosti, a uspješnost njihove primjene ovisi prvenstveno o kemijskim parametrima koji ne podliježu promjenama tijekom proizvodnje ili ih je teško krivotvoriti. Najvažniji parametri koji se koriste u provjerama autentičnosti vina su brojni stabilni organski spojevi, mineralni sastav, posebice neki elementi u tragovima, stabilni izotopi, te njihovi odnosi (Pavloušek i Kumšta, 2013; Dutra i sur., 2010). Poznavanje udjela pojedinih mineralnih sastojaka i njihovog međusobnog odnosa može poslužiti za utvrđivanje kvalitete, nutritivne vrijednosti, zdravstvene ispravnosti, zemljopisne pripadnosti i izvornosti vina (Alpeza i sur., 2005; Alvarez i sur. 2012; Leder i sur. 2015). Minerali su najprikladniji sastavni elementi za razlikovanje vina prema zemljopisnom podrijetlu, jer su u izravnom odnosu sa sastavom tla s kojeg potječe vino (Avram i sur., 2014; Kruzlicova i sur., 2013; Bora i sur. 2017).

Cilj ovog istraživanja bio je određivanje sadržaja 22 makro i mikroelementa u vinima koji su proizvedeni u proizvođačkim podrumima prema EU službenom protokolu za proizvodnju autentičnih vina. Istraživanjem su obuhvaćena ukupno 62 uzorka vina koji su proizvedeni od šest najznačajnijih sorti vinove loze u Republici Hrvatskoj, u sve četiri vinogradarske regije i šest podregija.

U uzorcima vina iz berbi od 2009. do 2012., provedene su analize mineralnog sastava ICP-OES tehnikom. Dobiveni rezultati poslužit će kao prilog poznavanju mineralnog profila hrvatskih vina iz određenih vinorodnih područja i moći će predstavljati doprinos bazi podataka za utvrđivanje autentičnosti hrvatskih vina.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Vinova loza i vino

Vinova loza (*Vitis vinifera* L.) pripada rodu *Vitis* iz porodice *Vitaceae*, koja broji deset rodova, a gospodarski važan je jedino rod *Vitis*, i prvenstveno se uzgaja za proizvodnju grožđa koje se koristi za ljudsku prehranu kao svježe ili sušeno voće ili za preradu u vino i druge proizvode. Novija istraživanja i tehnologije upućuju na korištenje ne samo grožđa, vina i drugih proizvoda, već i nusproizvoda poput komine kao potencijalnog izvora nutritivno vrijednih spojeva i funkcionalne hrane (Georgiev i sur., 2014). Izdvajanje vrijednih sastojaka iz nusproizvoda u proizvodnji vina predstavlja mogućnost proizvodnje novih proizvoda u farmaceutici, kozmetici, prehrambenoj i nutricionističkoj industriji (Teixeira i sur., 2014). Katalinić i sur. (2010) na osnovu istraživanja antimikrobne aktivnosti ekstrakta kože bijelih sorti grožđa na Gram-negativne bakterije (*Campylobacter* i *Salmonella*) navode mogućnost korištenja dijelova biljke (kože grožđa) kao zanimljivog i jeftinog materijala za proizvodnju novih prehrambenih proizvoda ili aditiva za hranu.

Vinova loza je jedan od najzastupljenijih trajnih nasada na svijetu, a procjenjuje se da godišnja proizvodnja grožđa iznosi oko 65 milijuna tona (FAO). Oko 80 % godišnjeg uroda se koristi za proizvodnju vina, a ostatak za konzumaciju u svježem, odnosno sušenom stanju (Jackson, 2008).

Povijest uzgoja vinove loze seže u daleku prošlost, pa se smatra da je vinogradarstvo staro koliko i ljudska civilizacija. U arheološkim nalazima najstarijih civilizacija brojni su dokazi o razvijenom vinogradarstvu i proizvodnji vina. Najstariji, do sada poznati, dokazi o spravljanju vina su iz vremena 5000 - 5400 godina prije Krista, a nađeni su na području današnjeg sjevernog Irana (Mirošević, 2008). Istraživanjem podrijetla i domestikacije vinove loze prema dosad dostupnim arheološkim i paleobotaničkim nalazima proizlazi da se vinogradarstvo najprije pojavilo na području Bliskog istoka (Maletić i sur., 2015).

Vinogradarstvo i proizvodnja vina na tlu današnje Hrvatske datira još od vremena Feničana, Ilira, Grka i Rimljana. Dolaskom na prostore tadašnjeg rimskog Ilirika Hrvati prihvaćaju novu kulturu, vinovu lozu. Značajnu ulogu u razvoju vinogradarstva i vinarstva, i širenja te poljoprivredne grane na području Europe imali su Rimljani koji su unaprijedili proizvodnju vina i prvi počeli razlučivati kvalitetu vina s obzirom na sorte i zemljopisna područja (Maletić i sur., 2015). U prilog tome idu i neke tadašnje prakse u proizvodnji vina. Naime vinske posude u podrumima bile su označene posebnim listićem (*pittacium*), s oznakom količine vina, vrstom vina, količinom alkohola i kiseline, provedenim sumporenjem i količinom sumpora. Na „*pittaciumu*“ je bila upisana i godina berbe, vrsta vina i vlasnik podruma (Maletić

i sur., 2015), što govori da je vino kao proizvod imalo značajno mjesto i u tadašnjem društvu, te da se na određen način vodila briga o vjerodostojnosti i kvaliteti proizvoda.

Republika Hrvatska pripada vinorodnim zemljama Europe i svijeta. Kao mediteranska i kontinentalna zemlja zbog klimatskih raznolikosti ima potencijal i mogućnost uzgoja kvalitetnih sorti vinove loze i proizvodnje bogate palete vina (Zoričić, 2009). Početkom osamdesetih godina, a naročito nakon proglašenja hrvatske neovisnosti, vinogradarstvo postaje sve važniji segment poljoprivredne proizvodnje. Razvoj malih proizvođača te uključivanje u svjetske trendove i primjena novih znanstvenih i tehničkih dostignuća znatno su pridonijeli kakvoći hrvatskih vina (Maletić i sur., 2015).

***Sortiment vinove loze u Republici Hrvatskoj.*** Zahvaljujući različitosti klimatskih i pedoloških uvjeta, Hrvatska ima veliki broj autohtonih sorti, što predstavlja posebnost hrvatskog vinogradarstva i vinarstva. Na Nacionalnoj listi priznatih kultivara vinove loze nalazi se 258 sorti, od čega je oko 100 sorti preporučeno kao sorte za proizvodnju vina sa zaštićenom oznakom izvornosti. Najzastupljenije sorte su Graševina (23 % površina), Malvazija istarska (8,3 % površina) i Plavac mali crni (8,1 % površina) (Ministarstvo poljoprivrede, 2018). Sve tri navedene sorte su korištene u istraživanjima provedenim u ovom radu.

Prema podacima iz stručne i povijesne literature o vinogradarstvu na području Hrvatske procijenjeno je da je u vrijeme procvata hrvatskog vinogradarstva i vinarstva (krajem 19. i početkom 20. stoljeća) uzgajano oko 400 sorata vinove loze, podjednak broj u kontinentalnim i priobalnim krajevima. Nakon filoksere dolazi do dominacije introduciranih sorata koje su gospodarski prihvatljive i prilagodljive, te se uzgoj istih širi i dolazi do promijene sortne strukture vinograda i smanjenja broja sorata na što su također utjecale i razne društvene okolnosti, ratovi, političke odluke, trgovinski zahtjevi, i sl. (Maletić i sur., 2015).

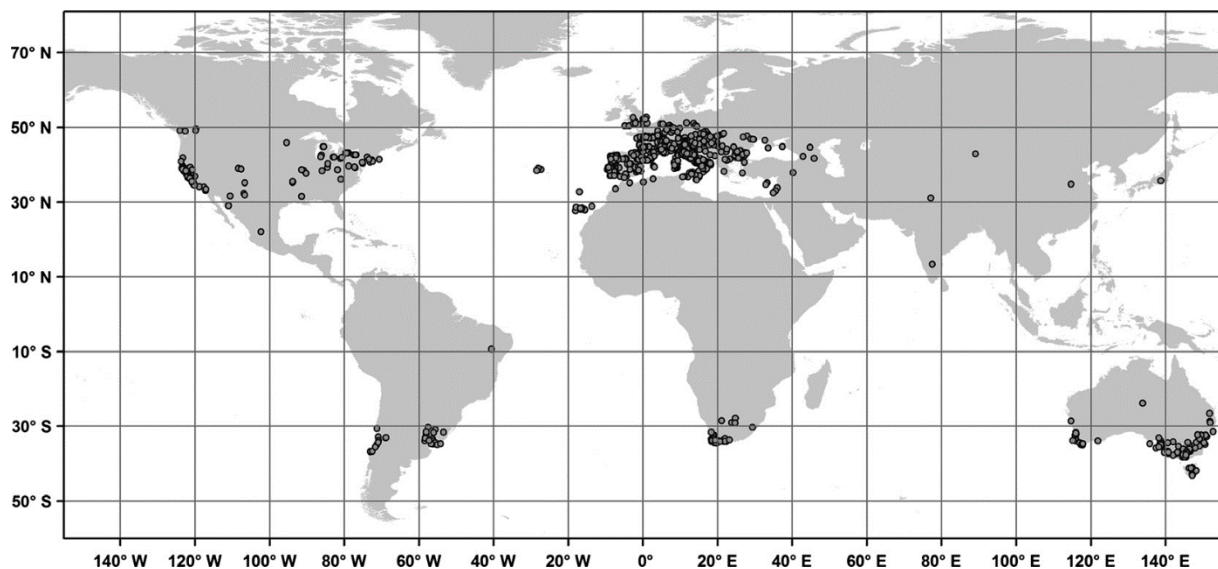
## **2.2. Okolišni uvjeti, reljef, tlo, klimatska obilježja (*Terroir*)**

Vinova loza je višegodišnja biljka koja može uspijevati u širokom rasponu klimatskih uvjeta, ovisno o kultivaru zimi podnosi temperature od  $-15^{\circ}\text{C}$  do  $-18^{\circ}\text{C}$  (Van Leeuwen i sur., 2006). Utjecaj klime očituje se makroklimatskim i mezoklimatskim djelovanjem. Makroklima je svojstvena širem uzgojnom području (regija, podregija), dok mezoklimatski čimbenici, kao što su: lokalni vjetrovi, tuča, magla, mraz i dr., daju određenom vinogorju, odnosno položaju, više ili manje povoljno obilježje za uzgoj vinove loze (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008). Kada su klimatske varijabilnosti rezultat reljefa (visina, izgled, nagib), govori

se o topoklimatskoj varijabilnosti. U hladnijim regijama gdje grožđe teže sazrijeva topoklima je glavni čimbenik *terroira* (Van Leeuwen i sur., 2006).

Vinogradarska područja RH vrlo su raznolika, od izrazito ravničarskog reljefa najistočnijeg dijela Hrvatske (Srijem i Podunavlje) i vrlo bogatog tla (P1 kategorija tala) (Mirošević i sur., 2009), preko brežuljkastog i nisko brdovitog reljefa Slavonije, te obronaka Samoborskog i Žumberačkog gorja, zatim Posavine, Banije i Moslavine, obronaka Bilogore, Plešivice, Kalnika, Medvednice, Ivanščice i Strahinjščice, pa do primorskog područja sa specifičnim i vrlo različitim položajima, i u svijetu jedinstvenim reljefnim oblicima na kojima se nalaze vinogradi, kao što su neposredno uz more (Primoštenske terase), visoke, krševite strmine i obronci uz more (Dingač, Sveta Nedjelja), terase u kršu (Bakar), vrtače i ponikve (dalmatinski otoci), ušća rijeka (dolina Neretve), te polja crvenice (Istra) gdje se križaju kontinentalna i mediteranske klima (Maletić i sur., 2015).

**Klima.** Atmosferski uvjeti značajno utječu na rast i razvoj vinove loze te je proizvodnja grožđa i vina zemljopisno ograničena. Vinova loza kao vrsta uspijeva u umjerenom klimatskom pojasu. Područje između 30° i 50° paralele sjeverne i južne zemljopisne širine smatra se optimalnim područjem u odnosu na klimu za uzgoj grožđa i proizvodnju vina (Slika 1), odnosno između 25° i 52° sjeverne zemljopisne i 30° i 45° južne zemljopisne širine (Maletić i sur., 2008; Fraga i sur., 2013).



**Slika 1.** Vinogradarska područja svijeta (Fraga i sur., 2013).



Razlike u fenološkim fazama vinove loze i dozrijevanju grožđa u različitim proizvodnim godinama (godina berbe) na određenom proizvodnom području odraz su utjecaja klime i doprinose tipičnosti vina u odnosu na njegovo podrijetlo (Van Leeuwen i sur., 2004; Van Leeuwen i Seguin, 2006).

Smatra se da je klima kao dio određenog *terroira* jedan od najvažnijih čimbenika za rast i razvoj vinove loze (Fraga i sur., 2014). Utjecaj temperature na rast i razvoj vinove loze je toliko snažan da se fenološke faze mogu predvidjeti pomoću modela koji se temelje samo na temperaturi (Parker i sur., 2011). Toplina potrebna da bi grožđe postiglo punu zrelost, izražava se kao suma efektivnih temperatura i vrlo je varijabilna među kultivarima, što je svakako ograničavajući čimbenik za uzgoj vinove loze na višim geografskim širinama. Za rane sorte suma efektivnih temperatura kreće se od 1200°C-1350°C, dok kasne sorte zahtijevaju puno više topline za dozrijevanje i optimum dozrelosti postižu jedino u područjima s većom sumom efektivnih temperatura (npr. sorta Plavac mali crni u vinogradarskoj regiji Primorska Hrvatska). Republika Hrvatska cijelim ozemljem nalazi se u granicama između 42° i 47° sjeverne širine, što govori o prikladnosti za uzgoj vinove loze. O geografskoj širini ovisi i na kojoj će nadmorskoj visini loza najbolje uspijevati. U nekim slučajevima visoka nadmorska visina može nadoknaditi nisku geografsku širinu (Van Leeuwen i Seguin, 2006). Uzimajući u obzir da vegetacijsko razdoblje za vinovu lozu traje od početka travnja do kraja listopada, Winkler (1974) je prema sumi efektivnih temperatura sva vinogradarska područja u svijetu podijelio na pet klimatskih zona. U Republici Hrvatskoj postoje tri klimatske zone.

Danas smo suočeni s klimatskim promjenama i stalnim porastom temperature kao glavnim učinkom klimatskih promjena uzrokovanih ljudskim aktivnostima. Mnogi znanstvenici kao i na drugim područjima, tako i u sektoru vinogradarstva i vinarstva smatraju važnim proučavanje povezanosti i utjecaja klimatskih promjena ne samo na prinos u proizvodnji grožđa, već i na kvalitetu vina. Za nastavak proizvodnje vrhunskih vina i očuvanja njihove tipičnosti prema njihovom podrijetlu u promjenjivoj klimi znanstvenici prate promjene, njihov odraz na kvalitetu grožđa i vina, te predlažu strategije prilagodbe u sektoru vinogradarstva i vinarstva (Fraga i sur., 2012; Ferrise i sur., 2016; Van Leeuwen i Darriet, 2016; Van Leeuwen i sur., 2009; Pieri, 2010; Ashenfelter i Storchmann, 2016; Oczkowski, 2016).

**Tlo.** Tlo, gospodarenje tlom, vinogradarske i enološke prakse također su važni čimbenici za vino kao konačan proizvod, naime poznato je da određene sorte grožđa najbolje uspijevaju na tlima s posebnim svojstvima, odnosno s obzirom na potencijal sorte proizvodnja vrhunskih vina moguća je samo iz grožđa koje je proizvedeno na tlima s posebnim svojstvima.

Kemija i struktura tla ima važan utjecaj na sastav grožđa, mošta te posljedično i na kvalitetu vina (Mackenzie i Christy, 2005; Fraga i sur., 2014). Općenito je poznato da su neki tipovi tla, kao što su vapnenačka tla, pogodna za proizvodnju visokokvalitetnih vina u umjereno suhim klimatskim uvjetima, iako se u cijelom svijetu također proizvode dobra vina od grožđa uzgojenog na različitim tlima (Van Leeuwen i Seguin, 2006; Van Leeuwen, 2009).

Uzevši u obzir da je tlo glavni izvor elemenata u tragovima, kemijski sastav grožđa obično se pripisuje lokalnim varijacijama u interakciji sastava tla i fizioloških procesa zbog regionalnih razlika (Pii i sur., 2016). Kao dio *terroira* tlo je jedan od najvažnijih čimbenika za vinogradarstvo i vinarstvo.

**Terroir.** Pojam *terroir* je francuskog podrijetla, a podrazumijeva kompleksnost svih čimbenika prirodnog okoliša, tehnologije proizvodnje i čovjeka u određenom sociološkom okruženju (Gladstones, 2011). *Terroir* je pojam koji se odnosi na područje u kojem se razvija kolektivno znanje o interakcijama između prepoznatljive fizičke i biološke okoline i primijenjene vinarske prakse, pružajući posebna obilježja za proizvode s tog područja (Resolution OIV/VITI 333/2010). *Terroir* uključuje specifičnost tla, topografije, klime, krajobraznih uvjeta i bioraznolikosti. Izvorno pojam i koncept *terroira* razvijen je za vino, danas je kroz agroekološke znanosti postao popularan u mnogim dijelovima svijeta, i koristi se za mnoge kulture, uključujući voće, povrće, sir, maslinovo ulje, kavu, kakao i druge kulture, povezujući jedinstvenost i kvalitetu proizvoda sa područjem na kojem se proizvode, dajući potrošaču doživljaj mjesta proizvodnje (Vaudour i sur., 2015).

Koncept *terroira* koji povezuje aspekte klime, geologije i ljudske kulture u proizvodnji hrane i pića, a posebno vina javlja se u kasnom srednjem vijeku u regiji Clos de Vougeot u Burgundiji u Francuskoj, iz kojeg je 1935. godine proizišao naziv d'origine contrôlée (AOC) - francuski sustav koji se još uvijek koristi za pravno razgraničavanje zemljopisnih regija i reguliranje poljoprivrednih proizvoda (produits du terroir) (White i sur., 2009).

Izborom sorte vinove loze, položaja za vinograd, načinom uzdržavanja i obrađivanja vinograda na određenom području čovjek stvara tradiciju vinogradarstva i obogaćuje materijalnu i nematerijalnu kulturnu baštinu, a sve to u sinergiji s prirodnim okolišem odražava određeni *terroir*, što je naročito značajno, i ističe posebnosti kada se na određenom području ne mogu koristiti suvremene metode i postupci u vinogradarstvu (Maletić i sur., 2015).

### 2.3. Vinogradarske regije i podregije u Republici Hrvatskoj

Regionalizacijom vinogradarskih područja u Hrvatskoj vinogradi su razdijeljeni na vinogradarske jedinice (Mirošević, 2008). *Vinogradarska regija* je šire geografsko područje koje se odlikuje sličnim uvjetima klime i tla te sličnim uvjetima nužnim za razvoj vinove loze. *Vinogradarska podregija* je uže geografsko područje u jednoj regiji u kojoj se neki od čimbenika, bitnih za uzgoj vinove loze, razlikuju u tolikoj mjeri da to utječe na rast i razvoj vinove loze, što se odražava na kakvoću grožđa i vina. *Vinogorje* je osnovna vinogradarska teritorijalna jedinica (agrotehnički, ekološki i drugi uvjeti vinogradarske proizvodnje). *Položaj* (lokalitet) je vinogradarsko teritorijalna jedinica u sklopu jednog vinogorja.

Zbog različitosti klimatskih i pedoloških uvjeta, zemljopisna područja uzgoja vinove loze u Republici Hrvatskoj podijeljena su vinogradarske regije, danas je područje na kojem se uzgaja vinova loza u RH podijeljeno u četiri regije (NN 32/19).

Na temelju sume efektivnih temperatura prema Winkleru (1974) do ulaska u EU, 2013. godine, u Republici Hrvatskoj postoje četiri proizvodne zone (B, CI, CII i CIII). Danas zona CIII koja je obuhvaćala dio područja Sjeverne, Srednje i južne Dalmacije pripada CII zoni (NN 159/2013). Prema Zakonu o vinu (NN 32/19) i „Pravilniku o zemljopisnim područjima uzgoja vinove loze“ (NN 74/12, 80/12, 48/13, 159/13) zemljopisno područje uzgoja vinove loze Republike Hrvatske dijeli se na četiri regije i 12 podregija.

1. Slavonija i hrvatsko Podunavlje
2. Hrvatska Istra i Kvarner
3. Dalmacija
4. Središnja bregovita Hrvatska

Ukupno je 12 vinogradarskih podregija, koje su prije stupanja na snagu (1. 4.2019.) Zakona o vinu (NN 32/19) pripadale trima vinogradarskim regijama. Vinogradarske podregije su: Hrvatsko Podunavlje, Slavonija, Moslavina, Prigorje - Bilogora, Zagorje - Međimurje, Plešivica, Pokuplje, Hrvatska Istra, Hrvatsko primorje, Sjeverna Dalmacija, Dalmatinska zagora, Srednja i Južna Dalmacija (Slika 2). Podregije se dalje dijele na *vinogorja*, a vinogorja u svom sastavu mogu imati vinogradarske jedinice s posebnostima lokaliteta, *položaje*. Karoglan i sur. (2018) u istraživanju o klimi analizom bioklimatskih indeksa u vinogradarskim područjima Republike Hrvatske daju informacije o potrebi „preispitivanja“ postojećeg i uspostavi novog sustava klasifikacije vinogradarskih područja. Iako su u tu svrhu potrebna daljnja istraživanja, na osnovu dosadašnjih istraživanja postoje naznake da je postojeće klimatske zone u vinogradarskim područjima u dogledno vrijeme potrebno revidirati.



**Slika 2.** Prikaz vinogradarskih podregija i zona uzgoja vinove loze u Republici Hrvatskoj, izrađeno prema Pravilniku (NN 74/12, 80/12, 48/13, 159/13)

#### 2.4. Oznake zemljopisnog podrijetla vina u Republici Hrvatskoj

Oznake zemljopisnog podrijetla upućuju na to da neki proizvod potječe iz određenog zemljopisnog područja te da temeljem toga ima određenu kvalitetu, reputaciju ili druga svojstva koja se pripisuju određenom području (Rački Marinković, 2015).

Označavanje zemljopisnog podrijetla vina regulirano je Pravilnikom o zaštićenim oznakama izvornosti i zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla, tradicionalnim izrazima i označavanju vina (NN 141/2010, 31/11, 78/11, 120/12), sukladno Uredbi EU 555/2008 u

pregledu zaštićenih oznaka izvornosti i oznaka zemljopisnog podrijetla, tradicionalnih izraza, označavanja i prezentiranja određenih proizvoda u sektoru vina.

Sustav označavanja vina sa zaštićenom oznakom izvornosti u RH počeo se primjenjivati 2013. godine, ulaskom u EU. Ugovorom o pristupanju na razini EU priznato je 16 hrvatskih zaštićenih oznaka izvornosti vina: Istočna kontinentalna Hrvatska, Hrvatsko Podunavlje, Slavonija, Zapadna kontinentalna Hrvatska, Moslavina, Prigorje-Bilogora, Plešivica, Pokuplje, Zagorje-Međimurje, Primorska Hrvatska, Hrvatska Istra, Hrvatsko primorje, Sjeverna Dalmacija, Dalmatinska zagora, Srednja i Južna Dalmacija, Dingač (Ministarstvo Poljoprivrede, 2018).

Da bi proizvod mogao dobiti ZOI ili ZOZP, njegova proizvodnja mora se odvijati na navedenom zemljopisnom području, a predstavlja sve radnje od berbe grožđa do dovršetka postupka proizvodnje vina, uz iznimku postupaka koji se provode nakon proizvodnje.

Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI) je naziv regije, određenog mjesta ili, u iznimnim slučajevima, zemlje koji se koristi za označavanje proizvoda definiranih Pravilnikom o kategorijama proizvoda od grožđa i vina, enološkim postupcima i ograničenjima (NN 114/10), čija kakvoća i karakteristike, u bitnom ili isključivo, nastaju pod utjecajem posebnih prirodnih i ljudskih čimbenika određene zemljopisne sredine. Grožđe za proizvodnju tih proizvoda potječe isključivo s tog zemljopisnog područja, a proizvodnja se odvija u tom zemljopisnom području (Pravilnik o zaštićenim oznakama izvornosti i zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla, tradicionalnim izrazima i označavanju vina, NN 141/10).

Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOZP) je naziv regije, određenog mjesta ili, u iznimnim slučajevima, zemlje, koji se koristi za označavanje proizvoda definiranih Pravilnikom (NN 114/10), koji imaju specifičnu kakvoću, ugled ili druga obilježja koja se pripisuju njihovom zemljopisnom podrijetlu. Kod proizvoda sa ZOZP, 85% grožđa mora biti iz zemljopisnog područja za koje se traži oznaka, a proizvodnja se odvija u tom zemljopisnom području (Pravilnik NN 141/10).

Specifikacije za zaštićene oznake vina su objavljene na stranicama Ministarstva poljoprivrede. Specifikacija proizvoda za zaštitu oznake izvornosti sukladno Uredbi EU 1308/2013 sadrži naziv područja koje se zaštićuje, detaljne granice područja ZOI, nazive gradova i općina koje uključuje, maksimalan urod po hektaru, opis najznačajnijih fizikalno-kemijskih i organoleptičkih (senzorskih) svojstava vina koja se proizvode na tom području, opis specifičnih enoloških postupaka i ograničenja, koja moraju biti u skladu s Uredbom Europskog parlamenta i Vijeća 1308/2013 i Uredbom Komisije 606/2009.

U specifikaciji moraju biti navedene najzastupljenije sorte vinove loze koje se uzgajaju na tom području, pojedinosti koje se odnose na kakvoću i svojstva vina koje su uglavnom ili isključivo povezane sa zemljopisnim uvjetima uključujući prirodne i ljudske čimbenike, kao što su karakteristike tla, klima, zatim ljudski čimbenik koji uključuje i povijesni razvoj vinogradarstva i vinarstva na tom području, te sustav uzgoja i struktura proizvođača. Također se navode vrijednosti najvažnijih fizikalno kemijskih parametara, način provođenja sustavne kontrole, te nazivi nadležnih ili inspekcijskih tijela za utvrđivanje sukladnosti sa zahtjevima proizvodne specifikacije (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

Poljoprivredna politika Hrvatske kao i ostalih članica EU usmjerena je na proizvodnju tradicionalnih i visokokvalitetnih proizvoda, čime se otvara prilika za konkurenciju na međunarodnom tržištu, a sustav označavanja zemljopisnog podrijetla doprinosi prepoznatljivosti proizvoda i važan je segment postizanja tog cilja. Sustav registracije oznaka u EU temelji se na specificiranju kvalitete proizvoda i striktnoj kontroli sukladnosti s tom specifikacijom. Registrirane oznake stoga jamče: da proizvod dolazi s određenog zemljopisnog područja i da proizvod s određenom oznakom ima određenu kvalitetu odnosno karakteristike (Rački Marinković, 2015).

Razlozi za registraciju nekog proizvoda mogu biti višestruki; gospodarski, pravni, potrošački, kulturološki, socijalni i ekološki koji su usmjereni na samoodrživo gospodarenje i razvijanje regionalne tradicije. Registracija i označavanje porijekla nekog proizvoda gospodarski se odražava kroz više cjenovne kategorije takvih proizvoda, povećanje dohotka proizvođača, povećanje prepoznatljivosti proizvoda i područja proizvodnje, ruralni razvoj i osnivanje skupina kojima je cilj zajedničko djelovanje na tržištu. Pravno registracija i označavanje štiti izvorne proizvode od zlouporabe (Borec i sur., 2017). Sve su to razlozi radi kojih je vino proizvod s izvanredno naglašenom potrebom zaštite identiteta i autentičnosti, u odnosu na druge prehrambene proizvode.

## **2.5. KEMIJSKI SASTAV VINA**

Kemijski sastav vina, grožđa i mošta vrlo je kompleksan. Niz sastojaka, organskih i anorganskih u vino dospijevaju iz grožđa, ili su nastali tijekom alkoholne fermentacije složenim biokemijskim procesima. U vinu ima najviše vode (80%), etanola (12%) i ostalih spojeva (8%), a neki od njih, iako u malim količinama, bitno utječu na kvalitetu (Ivanova i sur., 2013), osobito na organoleptička svojstva vina. Neki od sastojaka vina su hlapljivi i utječu na miris vina:

etanol, viši alkoholi, aldehidi, esteri, masne kiseline i hlapljive kiseline. Nehlapljivi spojevi utječu na okus vina (organske kiseline, mineralni spojevi, polifenoli i boje). Poznavanje koncentracija različitih sastojaka vina u svim fazama proizvodnje omogućuje kontrolu procesa i proizvodnju visokokvalitetnog vina određenog okusa, bukea, boje, arome i izražajnosti (Bora i sur., 2016).

Sadržaj pepela jedan je od obveznih parametara kakvoće u fizikalno kemijskim ispitivanjima za vina sa ZOI u Republici Hrvatskoj. Sagorijevanjem ekstrakta (suhe tvari) vina preostaju mineralne tvari ili pepeo vina. U vinu se u principu nalaze isti minerali kao i u moštu, ali je njihov sadržaj uobičajeno niži. Dio mineralnih tvari troše kvasci tijekom alkoholne fermentacije, a dio prelazi u netopljivo stanje i taloži se. U moštu iz prezrelog grožđa nalazi se više mineralnih tvari. S obzirom da se mineralne tvari (makro i mikro elementi) najvećim dijelom nalaze u čvrstim dijelovima grozda, veći sadržaj pepela imaju vina koja se proizvode maceracijom i fermentacijom masulja nego vina fermentacije mošta. Crna vina zbog specifičnosti u proizvodnji (duži kontakt čvrstih i tekućih faza mošta) sadrže više mineralnih tvari nego bijela vina. Sadržaj pepela rijetko je veći od 5 g/L, a najčešće se kreće u rasponu od 2 do 3 g/L, ovisno o sorti grožđa i podrijetlu vina (Eschnauer i Neeb, 1988).

### **2.5.1. Mineralni sastav vina (*makro, mikro i elementi u tragovima*)**

Kemijski sastav, te udjeli i međusobni odnosi pojedinih sastojaka vina direktno utječu na kvalitetu i senzorna svojstva vina. Poznavanje njihovih udjela je od izuzetne važnosti za procjenu kvalitete i autentičnosti vina. Između velikog broja sastojaka mogu se istaknuti mineralni sastojci čija prisutnost i udio utječe na senzorska svojstva, zdravstvenu ispravnost i zemljopisno podrijetlo vina (Alvarez, 2012).

Koncentracija nekih minerala u vinu važna je zbog njihovog zdravstvenog utjecaja, kao i njihove uloge u stabilnosti vina, te mogućnosti toksikoloških rizika u odnosu na propisane zahtjeve s aspekta sigurnosti hrane (Fiket i sur., 2011; Lachenmeier i sur., 2012). Makro i mikro elemente vinova loza uzima preko korijenskog sustava iz tla i pohranjuje ih u organe odakle ih dalje koristi za rast i razvoj. Oni ulaze u sastav mnogih spojeva koji čine građu biljne stanice, te tako utječu na razvoj vinove loze, naročito bobice grožđa. Bertoldi i sur. (2011) određivali su 42 elementa, i istraživali njihov način akumulacije u bobicama *Vitis vinifera* L. u dva različita kultivara iz različitih vinograda tijekom razvoja i zrenja bobica, i njihovu raspodjelu u kožici bobice, sjemenu i mesu u vrijeme pred berbe. Ustanovili su razlike u sadržaju elemenata između

vinograda, te značajnu sličnost u obrascu akumulacije i raspodjele elemenata u različitim dijelovima bobica. Vinova loza ima potrebu za mnogim mikro i makro elementima (dušik, fosfor, kalij, kalcij, magnezij, sumpor, bor, bakar, željezo, mangan, cink, molibden). Nedostatak nekih od njih dovodi do poremećaja u razvoju bobice, te prinosu i kvaliteti grožđa, i u konačnici utječe na kvalitetu vina.

Posljednjih se godina mineralni profil vina koristi za karakterizaciju sorte ili zemljopisnog podrijetla vina (Cozzolino, 2015). Istraživanja iz tog područja objavljena su u brojnim znanstvenim radovima (Tablica 1).

#### 2.5.1.1. Podjela mineralnih tvari u vinu

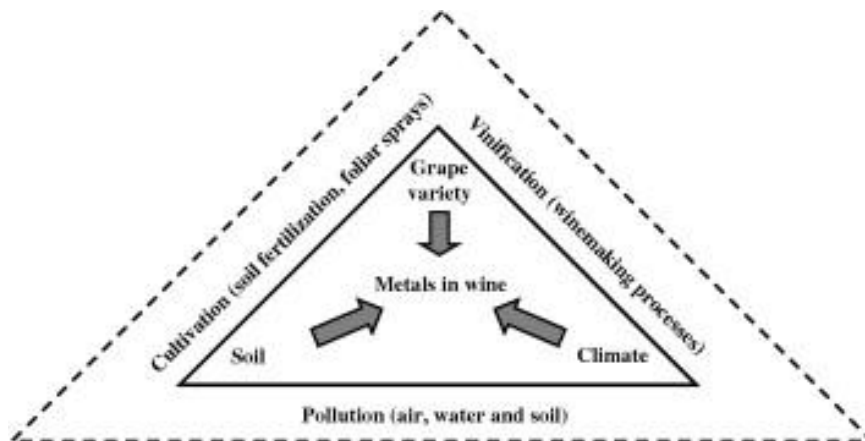
Mineralne tvari vina koje ostaju nakon spaljivanja do pepela dijele se na katione, anione, te elemente u tragovima u koje se ubrajaju i teški metali. Prema klasifikaciji koju su predložili Eschnauer i sur. (2001) od ukupne količine, 97 % čine osam **makro elemenata** (K, Mg, Ca, Na, C, P, S, Cl), koji su prisutni u koncentracijama većim od 10 mg/L. Preostala 3 % čine **mikro elementi** i **elementi u tragovima** s koncentracijama između 0,01 i 10 mg/L, uključuju Si, Mn, B, Rb, Zn, Sr, Fe, Cu, Al, F i I, koji su prisutni u većim koncentracijama, te Sn, V, Ti, As, Ba, Pb, Br, Cr, Li, Ni, Co, Mo i Ag u nižim koncentracijama, te elementi u **ultra tragovima**, s koncentracijama manjim od 10 µg/L, koji uključuju *rijetke elemente zemlje* i *radioaktivne elemente*.

*Mikro* i *makro* elementi bitan su čimbenik za razmnožavanje kvasca u moštu, te posljedično i u procesu alkoholne fermentacije. Neki od elemenata kao npr. Fe, Cu, Mn, S, Mg i dr., ulaze u sastav enzima stanice kvasca i tako sudjeluju u procesu fermentacije. Elementi kao npr. Ca, K, Mg i Na uključeni su u reguliranje staničnog metabolizma kvasaca, te pomažu u održavanju odgovarajuće ionske ravnoteže i pH (Ronkainen, 2016). Mikro i makro elementi u vinu sudjeluju u vrlo važnim fizikalno kemijskim procesima, kao što je stabilizacija vina, katalizacijski procesi, te regulacija oksidoredukcijskih procesa. Mogu negativno utjecati na kvalitetu vina koja se očituje kao npr. taloženje tartarata, oksidacija vina, te pojava zamućenja, i drugo. Promjena boje, oksidacijsko kvarenje, gubitak aromatske svježine, te pojave taloga fenolnih tvari aktivira se i ubrzava uz prisutnost Fe, Mn i Cu (Ronkainen, 2016).



### 2.5.2. Izvori makro i mikro elemenata u vinu

Elementi u biljkama, pa tako i vinovoj lozi prisutni su u različitim količinama i prema tome su definirani kao makroelementi, mikroelementi, elementi utragovima (He i sur., 2005). Distribucija elementa u tragovima u prehrambenom lancu jedan je od najvažnijih pokazatelja uvjeta okoline. Sastav tla utječe na prisutnost minerala u biljnim i životinjskim organizmima. Odnosi između okoliša i prehrambenog lanca ovise i povezani su s geološkim čimbenicima, okolinom i klimom te kemijom tla i mehanizmima prijenosa elemenata od stijena u tlo, do biljaka i čovjeka. Svi ovi čimbenici su u posljednje vrijeme postali predmetom brojnih istraživanja, a proučavanje sadržaja elemenata u tragovima i stabilnih izotopa kao indikatora podrijetla prehrambenih proizvoda sve je više prisutno (Giaccio i Vicentini, 2008).



**Slika 3.** Izvori metala u vinu, endogeni (puna linija) i egzogeni (isprekidana linija) (Pohl, 2007)

Sadržaj mikro i makro elemenata u vinu rezultat je djelovanja brojnih čimbenika, koji mogu biti *primarnog* ili *endogenog*, te *sekundarnog* ili *egzogenog* karaktera, kao što je prikazano na Slici 3. Na sadržaj minerala u vinima mogu utjecati npr. koncentracija elemenata u tlu, sorta grožđa, sposobnost vinove loze da apsorbira minerale iz tla, vinogradarske prakse, razna onečišćenja okoliša, vremenske prilike, navodnjavanje, uvjeti prerade grožđa i proizvodnje vina kao i način čuvanja i skladištenja vina (Alvarez i sur., 2007a; Pohl, 2007; Ivanova-Petropulis, 2016).

*Primarni sadržaj* elemenata u vinu je prirodnog podrijetla iz tla na kojem se uzgaja vinova loza, i u vino dolazi iz grožđa, odnosno iz tla vinograda, putem ishrane vinove loze dospijevaju u bobice grožđa. Na sadržaj ovih elemenata utječe vrsta tla na kojem raste vinova loza, sorta

grožđa, zrelost grožđa, te klimatski uvjeti tijekom rasta. Najveći dio ukupnog sadržaja elemenata u vinu čine elementi primarnog podrijetla (Pohl, 2007). Na *primarni sadržaj* elemenata u vinu nije moguće utjecati.

Činjenica da elementi prirodno difundiraju od stijena do tla, iz tla u grožđe, te do vina omogućuje da se na temelju sadržaja elementa, vina mogu diferencirati s obzirom na podrijetlo. Mineralni sastav vina najvrjedniji je alat za identifikaciju provenijencije vina. Dok se sadržaj nekih elemenata mijenja tijekom procesa proizvodnje vina, sadržaj tzv. elemenata u tragovima (Co, Cr, Li i dr.) se ne mijenja ili se neznatno mijenja. Iako se ovi elementi najčešće nalaze u vrlo malim količinama smatraju se dobrim alatima za praćenje izvora vina i u tu svrhu mogu dati statistički značajne rezultate (Palade i Popa, 2014). Castiñeira-Gomez i sur. (2004) određivali su mineralni sastav vina, te utjecaj dodanih kvasaca u mošt na promjene sadržaja minerala u vinu, te su pronašli da su od 63 elementa koncentracije samo nekih od njih (Li, B, Mg, Ca, Rb, Cs i Pb) bile konstantne tijekom procesa proizvodnje vina, dok su koncentracije ostalih elemenata bile promjenjive zbog procesa fermentacije. Takozvani „*prirodni*“ elementi su oni čija koncentracija u vinu nije pod utjecajem postupaka proizvodnje grožđa i vina, već uglavnom ovisi o mineralnom sastavu tla i sposobnosti loze da asimilira pojedine elemente, kao npr. aluminij, bor, barij, litij, magnezij, molibden, silicij, stroncij, i titan (Volpe i sur., 2009; Šelih i sur. 2014) te o klimatskim uvjetima tijekom vegetacije vinove loze i zrenja grožđa, sorte vinove loze i stupnja zrelosti grožđa (Pii i sur.2017).

*Sekundarni sadržaj* makro i mikro elemenata u vinu čine oni elementi koji u vino dopijevaju kontaminacijom, prirodnom ili umjetnom. Osim „*prirodnih*“ (endogenih) izvora elemenata u vinu postoje i drugi, egzogeni izvori poput onečišćenja okoliša, primjena poljoprivrednih praksi (uporaba fungicida i pesticida, gnojiva, pristupi uzgoja grožđa i gospodarenja vinogradom) te enoloških postupaka proizvodnje vina (npr. dodavanje bentonita za bistrenje vina, upotreba kvasaca) koji mijenjaju konačni sastav i koncentraciju minerala u vinu (Geana i sur., 2013; Bora i sur. 2017; Nicolini i sur. 2004). Sadržaj mikro i makro elemenata *sekundarnog* podrijetla povezan je s vanjskim onečišćenjima koja dopiju do vina tijekom rasta grožđa ili u različitim fazama proizvodnje vina (od berbe do punjenja i skladištenja vina).

*Prirodna kontaminacija* u vino dolazi od grožđa koje nakuplja onečišćenja tijekom rasta i razvoja u vinogradu. Prirodna se kontaminacija ne može izbjeći, a može biti podrijetlom iz tla, zatim blizina mora i oceana, slanih jezera, što npr. rezultira većim sadržajem natrija u odnosu na vina iz drugih regija, također blizina vulkana može utjecati da vjetar donese na grožđe čestice prašine koja je bogata nekim od mikroelemenata. Elementi sekundarnog podrijetla u vino

dolaze uglavnom preko površine bobica, a u manjoj mjeri preko korijena vinove loze (Pohl, 2007).

*Umjetna kontaminacija* nije vezana uz prirodne uvjete uzgoja vinove loze i moguće ju je izbjeći ili umanjiti. Ovo onečišćenje vezano je uz uvjete zagađenosti okoline zbog blizine industrije i prometnih autocesta te uzrokuje povećane koncentracije Cd i Pb, i uz kontaminaciju u samom vinogradu zbog primjene sredstva za gnojidbu, što dovodi do razlike u sadržaju K, Ca i Cu, te zbog primjene sredstava za zaštitu, pesticida i fungicida što rezultira povećanjem sadržaja Cd, Cu, Mn, Pb i Zn.

Enološke prakse u različitim fazama proizvodnje vina mogu također biti izvor makro i mikroelemenata u vinu. Razlog za to može biti duži kontakt vina s materijalima (aluminij, mesing, staklo, nehrđajući čelik, drvo) iz kojih se proizvode strojevi i oprema za proizvodnju, i skladištenje vina, i često su uobičajeni izvor povećanja koncentracije Al, Cd, Cr, Cu, Fe i Zn. Primjena sredstava za bistrenje (bentonit) također može uzrokovati kontaminaciju s Na, Ca ili Al (Pohl, 2007; Alvarez i sur., 2007b; Lara i sur, 2005; Diaz i sur., 2003; Cheng i Liang 2012; Volpe i sur., 2009; Tariba 2011; Hopfer i sur., 2013).

## **2.6. Analitičke metode za određivanje mineralnog sastava vina**

Za određivanje mikro i makro elemenata u vinu moguće je koristiti različite analitičke metode i tehnike. Znanstvena literatura nudi primjenu različitih metoda, od klasičnih gravimetrijskih i volumetrijskih, do modernih metoda i instrumentalnih tehnika koje se uspješno primjenjuju u određivanju elementarnog sastava vina. Mineralni profil vina može biti pokazatelj mobilnost elemenata od tla do grožđa, vinogradarskih praksi, sorte grožđa, procesa proizvodnje vina, te procesa punjenja i skladištenje vina (Almeida i Vasconcelos, 2003; Hopfer i sur., 2013).

Analize elemenata u vinu provode se za praćenje i proučavanje promjena u koncentraciji elemenata tijekom vinifikacije te njihov doprinos kvaliteti vina, za određivanje zakonskih ograničenja određenih elemenata, te za potvrđivanje autentičnosti konačnog proizvoda (Pyrzynska, 2007). Osim navedenog, od velike je važnosti praćenje razine određenih elemenata u moštu i vinu, jer kako je već spomenuto, metali mogu uzrokovati nepoželjne promjene arome, okusa i boje vina, a neki su potencijalno toksični za ljude (Tariba, 2011; Grindlay i sur., 2011).

Zbog svega navedenog potrebno je odabrati metode koje će zasigurno dati prave odgovore na postavljene zahtjeve. Kako bi optimizirali određivanje sadržaja metala u vinu i moštu, znanstvenici su proveli niz istraživanja u primjeni različitih analitičkih metoda. Tako je npr. za

određivanje bakra, jedna od najčešće korištenih metoda atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) (Riganakos i Veltsistas 2003; Espinoza i sur. 2008).

Za određivanje elemenata u vinu mogu se koristiti metode spektrofotometrije, kompleksometrijske titracije, diferencijalne pulsne polarografije i rendgenske fluorescencije za određivanje Fe, Cu i As, te elektrokemijske metode za određivanje Cu, Pb, Zn, Cd, Co (Aceto i sur., 2002; Riganos i Veltsistas, 2003). Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) je pogodna za izravno određivanje elemenata u tragovima (Stafilov i Karadjova, 2009). Metode plamena AAS (FAAS) i grafitna AAS (GAAS) primjenjuju se za mjerenje alkalijskih metala (K, Li, Na i Rb), zemnoalkalijskih metala, Cu, Fe, Mn i Zn (Diaz i sur., 2003), te elemenata u tragovima (Esparza i sur. 2004; Stafilov i Karadjova 2009; Ivanova-Petropulos i sur. 2015). Elektrotermalna atomska apsorpcijska spektroskopija (ETAAS) tehnika visoke osjetljivosti i selektivnosti, iako je 1990-tih zbog razvoja i cjenovne dostupnosti instrumenata baziranih na plazmi na određen način bila zapostavljena danas s određenim poboljšanjima vrlo uspješno se koristi za određivanje niskih koncentracija elemenata. Naročito je praktična zbog mogućnosti direktnog određivanja više elemenata, a često se koristi za određivanje olova u vinu (Lopez-Garcia i Hernandez-Cordoba, 2015; Pyrzyńska 2004; Blesić i sur. 2017).

Većina elemenata prisutnih u vinu može se između ostalih uspješno odrediti uobičajenim i često korištenim tehnikama spektrometrije i elektrokemijskim metodama, i to u koncentracijama raspona od  $\text{mgL}^{-1}$  do  $\mu\text{gL}^{-1}$  (Pyrzyńska, 2004). Tehnike atomske spektrometrije za istraživanja elementarnog sastava vina preferiraju se pri proučavanju elemenata u tragovima i ultra tragovima (Grindlay i sur. 2011).

Ostale metode za određivanje metala uključuju masenu spektrometriju induktivno spregnute plazme (ICP-MS) (Hague i sur., 2008; Viviers i sur. 2013), spektroskopiju optičke emisije induktivno spregnute plazme (ICP-OES) (Provenzano i sur., 2010), te potenciometrijski „stripping“ (SP) (Green i sur., 1997; Clark i Scollary 2000).

Gotovo svaka od metoda zahtijeva posebnu pripremu uzorka prije uporabe instrumenta i upotrebu različitih kemikalija. Razgradnja uzoraka jedna je od najčešćih tehnika, posebno kada su koncentracije analita blizu granica detekcije određenog instrumenta. Najčešće se provodi mokra razgradnja uzorka dodavanjem reagensa kao npr.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , i dr. (Castiñeira i sur., 2001; Galani-Nikolakaki i sur., 2002).

Iako su metode atomske apsorpcije ili tehnike bazirane na atomskoj fluorescenciji uobičajeno i službene metode OIV-a i EU za otkrivanje i kvantifikaciju niza elemenata „nedostatak“ im je što instrumenti omogućuju određivanje istovremeno samo po jedan element.

Nasuprot tome višeelementne metode i tehnike, *Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS)*, i *Spektrometrija optičke emisije induktivno spregnute plazme (ICP-OES)* su „popularnije“ i češće korištene metode za određivanje elementarnog sastava vina (Grindlay i sur. 2011, Šelih i sur., 2014), a također osiguravaju dobru detekciju, visoku selektivnost i osjetljivost (Castiñeira-Gómez i sur. 2004; Sperkova i Suchanek, 2005; Ivanova-Petropulos i sur. 2013, 2015, 2016).

*Spektroskopija* je glavna i jedna od najčešće korištenih eksperimentalnih tehnika atomske i molekularne fizike za procjenu spojeva na atomskoj i molekularnoj razini određivanjem njihovih energetske stanja, te proučavanjem apsorbirane ili emitirane svjetlosti pri promjeni stanja. Iako je dostupna već oko 40 godina, induktivno spregnuta plazma od nedavno se sve više koristi i prihvaćena je kao snažna analitička tehnika za određivanje elementarnog sastava različitih uzoraka u obliku otopina. Može se izvesti korištenjem različitih tehnika, od kojih su dvije, *Spektrometrija optičke emisije induktivno spregnute plazme (ICP-OES)* i *Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS)* najčešće (Kiran i Raja, 2017; Anitha i sur, 2018; Ghosh i sur., 2013).

*Plazma* je vodljiva plinska smjesa visoko ioniziranog plina koji se sastoji od približno jednakog broja pozitivnih i negativnih iona. Za analitičke svrhe najčešće se koriste plazme djelovanjem plina argona ili helija (Anitha i sur., 2018). U argonskoj plazmi koja se primjenjuje za emisijske analize, ioni argona i elektroni su osnovne vodljive vrste, iako vodljivosti doprinose i kationi uzorka. Plazma se ponekad opisuje kao četvrto stanje materije (osim čvrstog, tekućeg i plinovitog). Za plazmu je karakteristična temperatura, i gustoća elektrona i iona. Temperature analitičkih plazmi kreću se od 6000 do 8000 K, pa i do 10000 K (Anitha i sur., 2018). U argonskoj plazma-spektroskopiji primjenjive su tri vrste izvora, od kojih je radiofrekventni izvor ili induktivno spregnuta plazma ima najveće prednosti glede osjetljivosti i broja interferencija u (Skoog i sur., 1999).

Glavne analitičke prednosti induktivno spregnute plazme u odnosu na druge izvore pobuđivanja su njene sposobnosti za učinkovito i ponovljivo isparavanje, atomizaciju, ekscitaciju i ionizaciju za veliki raspon elemenata u raznim vrstama uzoraka. Što je moguće uglavnom zbog visokih temperatura, 6000-8000 K, koje su znatno više od maksimalne temperatura plamena ili peći (3300 K) (Anitha i sur., 2018).

Atomizacija s plazma-izvorom odvija se u kemijski inertnoj okolini, što može produžiti vrijeme života uzorka, ionizacijska interferencija je vrlo mala ili uopće ne postoji. Nasuprot plamenim izvorima, temperaturni presjek plazme relativno je jednoličan, što ima za posljedicu da su baždarne krivulje uglavnom linearne za nekoliko redova veličine koncentracije. Visoka

temperatura induktivno spregnute plazme također omogućuje pobuđivanje i vatrootpornih elemenata (Nb, Mo, Ta, W, Re) te ga također čini manje sklonim smetnjama koje mogu proizići zbog kompleksnosti matrice uzorka (Skoog i sur., 1999; Anitha i sur., 2018).

Uzorak u obliku otopine unosi se u sustav pod visokim tlakom i pretvara se u aerosol takozvanim raspršivačem ili atomizerom. Veće kapljice odvajaju se od najmanjih u posebnoj komori za prskanje. Kapljice (1-10  $\mu\text{m}$ ) prenose se strujom argona u središte induktivno spregnute plazme, odnosno argonske plazme, dok se veće kapljice odvajaju pumpom u otpad (Kiran i Raja, 2017). Kada kapljice aerosola uđu u vruće područje plazme, pretvaraju se u čestice soli desolvacijom. Ove čestice soli podijeljene su u pojedinačne molekule koje će se kasnije raspasti na atome i ione. U plazmi se energija prenosi na atome i ione, potičući pobuđivanje njihovih elektrona do viših energetske razine. Pobuđeni atomi i ioni se vraćaju u svoje osnovno stanje ili niža pobuđena stanja prilikom čega emitiraju elektromagnetsko zračenje u ultraljubičastom vidljivom spektru. Svaki pobuđeni element emitira određene valne duljine ( $\lambda$ ), tj. ima tipični spektar emisije. Elementi se određuju na temelju položaja fotonskih zraka, a Sadržaj svakog od elemenata određuje se na temelju intenziteta zračenja. Emisija zraka odgovara valnoj duljini fotona, prikupljaju se korištenjem raznih optika, a mjere se pomoću različitih detektora. Mjerenje intenziteta emitirane svjetlosti pri specifičnoj valnoj duljini koristi se za određivanje koncentracije pojedinog elementa, intenzitet zračenja je proporcionalan koncentraciji elementa (Anitha i sur., 2018; Kiran i Raja, 2017).

Za elementarnu analizu, ICP-MS i ICP-OES su dvije široko korištene metode. ICP-MS i ICP-OES mogu pokriti određivanje elemenata u tragovima, te kvantifikaciju nečistoća i u najzahtjevnijim proizvodima kao što su farmaceutski, što je izuzetno važno zbog sigurnosti i djelotvornosti formulacija farmaceutskih proizvoda (Dhuri i sur., 2018).

### *2.6.1. Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS)*

Ova metoda temelji se na odvajanju iona proizvedenih u ionskom izvoru prema njihovim različitim odnosima mase i naboja. Atomizacija se postiže na isti način kao i kod ICP-OES metode. Međutim, temeljna razlika između ICP-OES i ICP-MS je u tome što se plazma ne koristi za generiranje fotona svjetlosti nego za stvaranje nabijenih iona, što osigurava smanjenje pozadinskog šuma signala. Upravo proizvodnja i detekcija velikih količina iona daju ICP-MS-u karakterističnu sposobnost detekcije, oko tri do četiri reda veličine više od ICP-OES-a.

ICP-MS u usporedbi s drugim tehnikama odlikuje se sa izuzetno dobrim granicama detekcije, brzinom određivanja, multielementarnim određivanjima, te mogućnošću određivanja

omjera izotopa. Sposobnost detekcije ICP-MS općenito je prepoznata kao superiorna u odnosu na bilo koju drugu atomsku spektroskopsku tehniku, međutim „nedostatak“ joj je što je najosjetljivija na komponente matriksa.

Mogućnost određivanja omjera izotopa ICP-MS čini je prikladnom tehnikom za razne primjene, i generiranje vrlo korisnih informacija, kao što su npr. procjena starosti formacija u geologiji, pomoć u identifikaciji izvora onečišćenja okoliša i dr. U prehrambenoj industriji mogućnost određivanja omjera izotopa pojedinih elemenata služi za određivanje zemljopisnog podrijetla proizvoda (Rodrigues i sur., 2011; Zannella i sur., 2017; Durante i sur., 2016; Marchionni i sur. 2013; Mercurio i sur., 2014).

### 2.6.2. Spektrometrija optičke emisije induktivno spregnute plazme (ICP-OES)

Zbog već spomenutih karakteristika i prednosti upotrebe plazme u određivanju elementarnog sastava, metoda *Spektrometrija optičke emisije induktivno spregnute plazme (ICP-OES - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry)* danas je primjenjiva kao multielementarna metoda s vrlo dobrom detekcijom, visokom pouzdanošću i velikom brzinom određivanja analita. U usporedbi s drugim metodama *ICP-OES* može postići višu temperaturu atomizacije, visoko inertnu okolinu, i ima mogućnost istovremenog određivanja do 70 elemenata (Hou i sur., 2016).

*ICP-OES* metoda ima mogućnost primjene na širok spektar različitih uzoraka. Koristi se kao važan alat u području biološke i kliničke primjene za proučavanje uloge i ponašanja elemenata u tragovima u biološkim sustavima, za određivanje Si u čelicima, određivanje kontaminanata u Al, određivanje Pb u benzinu, ispitivanje geoloških materijala, u određivanju Cu, Fe, Ni, P, Si, i V u uljima za kuhanje, primjenjuje se također u ispitivanjima okoliša i vode, otpadnih voda, određivanje teških metala u gradskoj prašini, određivanje teških metala u lijekovima (Kiran i Raja, 2017). *ICP-OES* tehnika primjenjuje se u analizi velikog broja poljoprivrednih i prehrambenih materijala i proizvoda, kao što su npr. uzorci tla, gnojiva, biljni materijal, stočna hrana, hrana, životinjska tkiva i tjelesne tekućine. Značajnu primjenu kao tehnika *ICP-OES* ima u analizi sirovina, kontroli proizvodnje, te kontroli kvalitete gotovih proizvoda (Anitha i sur., 2018)

Tekući i plinoviti uzorci mogu se izravno uvesti u instrument, dok čvrsti uzorci zahtijevaju ekstrakciju ili digestiju kiselinom (Anitha i sur., 2018; Kiran i Raja, 2017). Zbog visoke temperature plazme utjecaj matriksa na rezultate mjerenja znatno je smanjen, što je za određivanje elementarnog sastava vina, koje je relativno složen organski matriks izuzetno važno. Ova metoda također daje mogućnost provedbe analize vina i bez ikakve prethodne

pripreme (Thiel i Danzer, 1997). Utjecaj matriksa i pojava preklapanja se mogu znatno smanjiti odgovarajućim postavkama instrumenata za plazmu i za unos uzorka, a također i sa različitim pripremama, odnosno razgradnjom matriksa (Cerutti i sur., 2019). Primjena *ICP-OES* metode je također česta kod određivanja toksičnih elemenata kao i ispitivanja utjecaja različitih elemenata u tijeku proizvodnje, sazrijevanja i skladištenja vina (Tariba 2011; Hopfer i sur. 2013; Cheng i Liang, 2011).

## **2.7. AUTENTIČNOST PREHRAMBENIH PROIZVODA**

Kvaliteta prehrambenih proizvoda postaje sve važniji kriterij kupcima Europske unije, a odluka o kupnji sve češće postaje rezultat informativnih oznaka na proizvodima, pri čemu kupci žele znati odakle proizvodi dolaze i kako su proizvedeni (Dimara i sur., 2005).

Autentičnost prehrambenih proizvoda može se definirati kao činjenicu da su podaci istaknuti na oznakama proizvoda (etiketi, deklaraciji) u potpunosti vjerodostojni (Segarić i sur., 2016). Određivanje autentičnosti proizvoda je proces koji se koristi u kontroli hrane za potvrđivanje sukladnosti proizvoda s opisom odnosno oznakom na samom proizvodu i svih zahtjeva zakonski propisanih za istaknuti naziv ili otkrivanje lažnih izjava (Esslinger i sur., 2014). Podaci na proizvodu uključuju naziv proizvoda, popis sastojaka, neto količinu punjenja, te između ostalog podrijetlo (vrste, zemljopisno podrijetlo ili genetsko podrijetlo), način proizvodnje (konvencionalni, organski, tradicionalni) ili tehnologije prerade (Danezis i sur., 2016). Zbog globalizacije tržišta hrane i posljedica povećanja varijabilnosti i dostupnosti prehrambenih proizvoda iz drugih zemalja, potrošače sve više zanima poznavanje zemljopisnog podrijetla uz pretpostavljenu kvalitetu proizvoda koje konzumiraju. U svrhu zaštite potrošača, osiguranje kvalitete kroz primijenjene metode za utvrđivanje autentičnosti prehrambenih proizvoda od velikog su interesa kako s komercijalnog tako i s pravnog gledišta (Drivelos i sur., 2012).

Kriteriji koji definiraju autentičnost ili istinitost prehrambenih proizvoda su brojni i razlikuju se od proizvoda do proizvoda



### 2.7.1. Značaj autentičnosti prehrambenih proizvoda

Utvrđivanje autentičnosti prehrambenih proizvoda, zbog povećane svijesti javnosti o kvaliteti i sigurnosti hrane danas je brzo rastuće polje (Danezis i sur., 2016). Potrošači u razvijenim zemljama zahtijevaju visoko kvalitetne prehrambene proizvode, a osnovni parametar takvih proizvoda je njihovo podrijetlo.

U svijetu je sve više prisutan trend potrošnje lokalno proizvedenih prehrambenih proizvoda, čime se želi doprinijeti smanjenju potrošnje energije, troškova i onečišćenja okoliša transportom. S druge strane u nekim zemljama lokalna proizvodnja specifičnih proizvoda (kao npr. proizvodnja maslinovog ulja u Danskoj) nije moguća i potrošači u tim zemljama pri kupnji takvih proizvoda trebaju informaciju o podrijetlu proizvoda koje kupuju (Drivelos i Georgiou 2012). Zemljopisno podrijetlo i vjerodostojnost prehrambenih proizvoda često se odnose na sveukupnu percepciju koju potrošači imaju u pogledu kvalitete, što ima snažan utjecaj na komercijalnu vrijednost proizvoda (Pii i sur., 2017).

Razlozi za sve veću zainteresiranost među potrošačima za kvalitetnim prehrambenim proizvodima s jasnim regionalnim identitetom su raznoliki, od patriotizma, svojstvene organoleptičke kvalitete ili moguće zdravstvene koristi povezane s regionalnim proizvodima, smanjenog povjerenja u kvalitetu i sigurnost hrane proizvedene izvan lokalne regije, države ili EU, ili zabrinutost zbog dobroti životinja i „ekološki prihvatljivih“ metoda proizvodnje (Čížková i sur., 2018). Utvrđivanje autentičnosti prehrambenih proizvoda važan je aspekt kontrole kvalitete i sigurnosti hrane. Autentičnost kao kriterij kvalitete hrane, prehrambenih proizvoda i njihovih sastojka u svijetu je sve više dio zakonodavnih zahtjeva u svrhu zaštite regionalnih prehrambenih proizvoda (Drivelos i Georgiou, 2012).

O važnosti autentičnosti prehrambenih proizvoda govori u prilog i činjenica da je Europska unija (EU) uspostavila različite sheme kvalitete hrane i prehrambenih proizvoda koji se temelje na zemljopisnom podrijetlu, odnosno regijama, što je posebno važno za specijalne prehrambene proizvode s prepoznatljivim ugledom koji nose oznaku specifičnog zemljopisnog područjima (npr. pršut, sir, vino) i moguće je očekivati prijekure s obzirom na njihovo podrijetlo (Hopfer i sur., 2015). S ekonomske točke gledišta, provjera autentičnosti proizvoda ključna je za sprečavanje nepoštena konkurencije koja može poremetiti i destabilizirati tržište ne samo na regionalnoj, već i nacionalnoj razini (Hong i sur., 2017).

Dokazivanje izvornosti (autentičnosti) danas je važna i neizostavna tema za sigurnost i kvalitetu hrane, kao i usklađenost s nacionalnim zakonodavstvom, međunarodnim standardima i smjernicama, čiji je krajnji cilj zaštita potrošača i proizvođača (Aung and Chang, 2014).

Autentičnost prehrambenih proizvoda može biti i interes forenzičara, osobito kada uključuje ekonomske posljedice ili uzrokuje negativne učinke na zdravlje (Martyna i sur., 2014).

### **2.7.2. Autentičnost i zemljopisno podrijetlo prehrambenih proizvoda**

U Europskoj uniji, autentičnost i podrijetlo prehrambenih proizvoda jedno je od glavnih pitanja od početka europskih integracija. S obzirom da razvrstavanje prehrambenih proizvoda temeljem uspostavljenih shema kvalitete ima i ekonomsku komponentu, jer prehrambeni proizvodi obično postižu veće cijene ako se mogu povezati s određenim zemljopisnim podrijetlom zakonski su definirani pojmovi zemljopisnog podrijetla, kao i procesi dobivanja oznaka zemljopisnog podrijetla (Drivelos i Georgiou, 2012). Uzevši u obzir pozitivne učinke označavanja te tako i prepoznatljivosti proizvoda, smatra se da zaštita zemljopisnih oznaka ima pozitivan utjecaj na očuvanje biološke raznolikosti i prirodnih resursa, zaštitu okoliša, turizam te ruralni razvoj, uključujući i zadržavanje ruralnog stanovništva (Rački Marinković, 2015).

Zakonodavstvo europske unije odredilo je posebne oznake za vina i alkoholna pića, te sheme za hranu, što uključuje PDO (*Protected Designation of Origin*), odnosno ZOI (Zaštićena oznaka izvornosti) koja povezuje proizvode s definiranim zemljopisnim područjem gdje se proizvode, PGI (*Protected Geographical Indication*), odnosno ZOZP (Zaštićeno zemljopisno podrijetlo) koje povezuje proizvode i zemljopisno područje gdje je proveden najmanje jedan stupanj proizvodnje, i TSG (*Traditional Speciality Guaranteed*), ZTS (Zajamčeni tradicionalni specijaliteti) koji štiti tradicionalne metode proizvodnje. Nedavno su također definirane i posebnosti proizvoda kao što su OQT, „planinski proizvod“ i „proizvod otočne poljoprivrede“ (Uredba EU 1151/2012) (Drivelos i sur., 2012; Vaudour i sur., 2015; Danezis i sur., 2016; NN 80/2013).

Zemljopisne oznake u pravilu uključuju naziv regije, otoka ili poluotoka (npr. Pag, Pelješac) ili naziv mjesta (npr. Drniš, Zadar) koji su poznati po određenom proizvodu. U iznimnim slučajevima područje može obuhvatiti cijelu državu pa zemljopisna oznaka tada uključuje naziv određene države. Proizvođačka specifikacija ili pravilnik o proizvodnji proizvoda sa zaštićenom zemljopisnom oznakom mora definirati: podrijetlo sirovine i gotovog proizvoda; primjenu određenih karakterističnih postupaka u proizvodnji; kakvoću, specifičan sastav i/ili senzorska svojstva proizvoda (Koprivnjak, 2014). Podaci na proizvodu uključuju naziv proizvoda, popis sastojaka, neto količinu punjenja, te između ostalog podrijetlo (vrste, zemljopisno podrijetlo ili genetsko podrijetlo), način proizvodnje (konvencionalni, organski,

tradicionalni) ili tehnologije prerade (ozračivanje, zamrzavanje, mikrovalno zagrijavanje) (Danezis i sur., 2016).

Zbog globalizacije tržišta hrane i posljedica povećanja varijabilnosti i dostupnosti prehrambenih proizvoda iz drugih zemalja, potrošače sve više zanima poznavanje zemljopisnog podrijetla uz pretpostavljenu kvalitetu proizvoda koje konzumiraju. U svrhu zaštite potrošača, osiguranje kvalitete kroz primijenjene metode za određivanje autentičnosti prehrambenih proizvoda od velikog su interesa kako s komercijalnog tako i s pravnog gledišta (Drivelos i sur., 2012).

Kriteriji koji definiraju autentičnost ili istinitost prehrambenih proizvoda su brojni i razlikuju se od proizvoda do proizvoda. Izjava o specifičnim atributima, kvaliteti i podrijetlu proizvoda od posebnog je interesa za kupce, jer jamči kvalitetu i sigurnost proizvoda, te njihovu autentičnost, što podiže vrijednost proizvoda, dok s druge strane se upravo ti proizvodi često ciljano lažno označavaju i falsificiraju (Aung i Chang, 2014).

Dokaz o podrijetlu važna je tema za sigurnost hrane, kvalitetu hrane i zaštitu potrošača, kao i usklađenost s nacionalnim zakonodavstvom, međunarodnim standardima i smjernicama. Provjera i dokaz autentičnosti ne služi samo potrošačima, već i sudionicima prehrambene i poljoprivredne proizvodnje koji su zainteresirani da na taj način osiguraju svoje proizvode, odnosno da zaštite svoje proizvode od mogućih imitacija (Danezis i sur., 2016). Povijest falsificiranja duga je jednako koliko i povijest kontrolirane proizvodnje. U međunarodnoj trgovini, takve su prakse zabilježene u osamnaestom stoljeću kada su Velika Britanija i druge europske zemlje uvezile začine, ulja, uljarice, med, čaj, kavu i druge prehrambene proizvode iz tadašnjih kolonija (Čížková i sur., 2018). Načini patvorenja i prijevare u prometu prehrambenih proizvoda i dalje se razvijaju, te je za otkrivanje i sprječavanje patvorenja i prijevara potreban razvoj i usavršavanje postojećih analitičkih metoda i instrumentalnih tehnika, te novih tehnologija (Hong i sur., 2017).

## **2.8. AUTENTIČNOST VINA**

U mnogim zapisima zabilježeno je da se vino kao proizvod koji doprinosi zdravlju koristilo kroz povijest, od biblijskih vremena (2200 god. prije Krista) (Feher i sur., 2007). Vino se koristilo kao antiseptik, lijek protiv bolova, liječenje dermatoloških stanja i probavnih poremećaja, pa se može reći da je vino najstariji poznati lijek (Guilford i Pezzuto, 2011; Feher

i sur., 2007; Robinson, 2006). Hipokrat „otac medicine“ također preporučuje vino za razne zdravstvene svrhe (Feher i sur., 2007).

U novijoj povijesti, početkom 90-tih godina „*Francuski paradoks*“ potaknuo je nova istraživanja vina kao proizvoda koji doprinosi zdravlju. Istraživanja su brojna, a posebice su vrijedni rezultati *in vivo* istraživanja s aktivnim sastojcima vina (Guilford i Pezzuto, 2011; Banc i sur., 2014). Nusproizvodi pri proizvodnji vina također predstavljaju izvor vrijednih sastojaka, poput polifenola i antioksidansa koji mogu poslužiti za proizvodnju dodataka prehrani s pozitivnim učinkom na zdravlje ljudi (Xia i sur., 2010).

Sve su to razlozi koji vinu daju posebnu vrijednost i danas, više nego ikad, zahtijevaju zaštitu i potrošača i proizvođača od svakog oblika krivotvorenja.

Kvaliteta vina ovisi o mnogim čimbenicima, a koji se generalno mogu sažeti u tzv. „trokut kvalitete“, koji čine: *sorta* (vrsta vinove loze), *klima i tlo*, te *ljudski čimbenik*, odnosno djelovanje čovjeka kroz primjenu poljoprivrednih praksi i procesa proizvodnje grožđa i vina, te sazrijevanja i čuvanja vina (Marini i sur. 2006).

Vino je široko konzumiran proizvod kojeg se može lako krivotvoriti. Provjera i dokazivanje autentičnosti vina važan je aspekt kvalitete i sigurnosti hrane i stoga je zajamčeno strogim smjernicama koje propisuju odgovorna nacionalna tijela, a uključuju senzorsku i kemijsku analizu, te provjeru evidencija koje vode proizvođači vina (Makris i sur., 2006; Versari i sur., 2014).

Naznačene oznake na samom proizvodu ukazuju na određene karakteristike i pretpostavka su za određena očekivanja u svezi sa senzorskim svojstvima i kriterijima kakvoće vina. Oznaka dakle upućuje na značajne podatke kao što su tip vina, godina berbe, deklarirana sorta, podrijetlo proizvoda, kakvoća vina, i predstavljaju identitet vina.

Kontrola vina je tradicionalno povezana s utvrđivanjem i dokazivanjem autentičnosti. Općenito, kemijske prijevare i manipulacije s vinom odražavaju se kroz dodavanje vode, alkohola glicerola ili etanola, boje, tvari arome, te neovlašteno dodavanje šećera, konzervansa i popravljavanje kiselinskog sastava, te dodavanje sintetskih tvari za prikrivanje manjkavosti (Palade i Popa, 2014; Hong i sur., 2017). Prijevare mogu biti i u proizvodnji i u trženju; s gledišta sorte, godine berbe i/ili zemljopisnog podrijetla. Kontrola kvalitete i sigurnosti vina osim zbog poštene trgovine i ekonomskih utjecaja, važna je i zbog zdravstvenog značaja vina kao proizvoda.

Provedena su mnoga istraživanja sastava vina u svrhu dokazivanja zemljopisnog podrijetla i potvrde autentičnosti vina, a isto tako i procjene zdravstvene ispravnosti proizvoda (Tariba i sur., 2011a; Tariba i sur., 2011b; Fabani i sur., 2010; Grindlay i sur., 2008; Gonzalves i sur.,

2009; Blesić i sur., 2017; Naughton i Petroczi, 2008; Alkis i sur., 2014; Marais i Blackhurst, 2009; Đurđić i sur., 2017).

Za optimalno rješavanje problema oko utvrđivanja autentičnosti i zemljopisnog podrijetla, razvoj i usklađivanje validiranih analitičkih metoda na nacionalnoj i europskoj razini te uspostavljanje i nadopunjavanje baze podataka potrebne za poboljšanje učinkovitosti kontrole vina predstavljaju međunarodne prioritete (Versari i sur., 2014).

Analiziranje velikog broja parametara koji utječu na kvalitetu vina pokrenulo je razvoj različitih protokola za analizu vina. Vino i sastojci u vinu su strogo regulirani propisima međunarodne organizacije za lozu i vino (OIV) ili nacionalnih tijela kako bi se izbjegle prijevare i zdravstveni rizici. Luque de Castro i sur. (2005) pregledali su i revidirali analitičke metode kojima se najčešće određuju parametri u vinu, kao što su etanol, sumporni dioksid, reducirajući šećeri, polifenoli, organske kiseline, ukupne i hlapljive kiseline, Fe, pH i boja, što govori o važnosti ovih parametara za kvalitetu vina. Analiza vina je od velike važnosti, jer analitički parametri vina mogu jasno odrediti stabilnost i senzorska svojstva vina. Osim toga, analizom vina moguće je također utvrditi, te tako i spriječiti prijevare i procijeniti toksikološke opasnosti (Grindlay i sur., 2011). Postupak provjere autentičnosti vina ima za cilj potvrditi deklaraciju opisanu na etiketi ili otkriti lažne podatke različitim analitičkim metodama, te sukladnost sa zakonskim propisima naznačenog proizvoda (Schlesier i sur., 2009).

Primjena sofisticiranih statističkih tehnika, koje uzimaju u obzir veliki broj analitičkih podataka vezanih uz sastav vina, vrijedno je sredstvo za procjenu autentičnosti vina. Anorganski elementi i organski sastojci vina (Siversen i sur., 1999, Arozarena i sur., 2000), kao i podatci senzorskih analiza (Koussissi i sur., 2003), hlapljivih spojeva te analiza stabilnih izotopa, su temelj za diskriminaciju vina prema proizvodnoj tehnologiji, proizvodnoj regiji i sorti (Rapeanu i sur., 2009).

### **2.8.1. Parametri i metode za utvrđivanje autentičnosti vina**

Za utvrđivanje autentičnosti vina može se koristiti više parametara. Najčešće korišteni i ključni elementi za provjeru su: *zemljopisno podrijetlo*, *sorta grožđa* od kojeg je vino proizvedeno (botaničko podrijetlo) i *godina berbe*. Za potrošača to znači da iza tih podataka na etiketi koji su međusobno povezani i neodvojivi, stoje strogi i nadzirani uvjeti proizvodnje koji osiguravaju kvalitetu proizvoda i pravednu trgovinu (Medina, 2013).

Jedna od najranijih metoda određivanja autentičnosti je senzorna procjena i primjenjuje se od samih početaka proizvodnje vina za postavljanje cijene, utvrđivanje podrijetla ili otkrivanje nedostataka vina. Iako je u principu vrlo subjektivna, senzorna analiza najčešće je korištena metoda za procjenu biološkog obilježja sorti, a statistička interpretacija rezultata i korištenje suvremenih instrumenata kao što su „elektronski nos“ i „elektronski jezik“ poboljšali su njenu primjenu (Rapeanu i sur., 2009), odnosno korištenje na objektivan način, te može biti vrlo učinkovita u otkrivanju patvorenja (Medina i sur., 2013; Rodríguez-Méndez i sur., 2016).

Prema Basalekou i sur. (2016) za karakterizaciju sorti koriste se hlapljivi spojevi, na osnovu mineralnog sastava vina moguća je zemljopisna diferencijacija, a aminokiseline i fenolni spojevi koriste se i za utvrđivanje zemljopisnog podrijetla i sorte grožđa.

Omjer izotopa  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  etanola vina, i omjer  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  u vodi vina (IRMS) također se koriste za potvrđivanje zemljopisnog podrijetla (Di Paola-Naranjo i sur., 2011; Dutra i sur., 2011).

Određivanje omjera izotopa olova u vinu omogućuje klasifikaciju vina prema podrijetlu u tri grupe, odnosno prema kontinentima (Europa, Amerika i Australia), s obzirom da se vrijednosti izotopa olova razlikuju od kontinenta do kontinenta, iako zbog nastojanja na međunarodnoj razini da se smanji onečišćenje okoliša olovom (npr. korištenje bezolovnog benzina) ovi podatci postaju manje značajni za utvrđivanje zemljopisnog podrijetla. Omjer izotopa stroncija također je karakterističan za određeno tlo, i u ravnoteži je s vrijednostima u vodi kojom se biljka opskrbljuje, te kasnije u grožđu i vinu, pa se određivanjem omjera izotopa stroncija vina također mogu karakterizirati s obzirom na podrijetlo (Medina i sur., 2013; Rapeanu i sur., 2009).

Odnedavno za određivanje autentičnosti vina koristi se i sofisticirana tehnika NMR spektrometrija s mogućnošću istovremenog ispitivanja različitih parametara za identifikaciju i kvantifikaciju ključnih sastojaka vina, a samo nekoliko minuta potrebno je za procjenu autentičnosti vina. Upotrebom ciljane NMR spektrometrije te multivarijantne statističke analize moguće je diskriminirati vina iz različitih regija, različitih sorti grožđa, i različitih berbi. Naročito je značajna mogućnost utvrđivanja godine berbe, što je do primjene NMR tehnike bio otvoreni izazov u kontroli kvalitete vina (Esslinger i sur., 2015; Gougeon i sur., 2018). Zbog velikih troškova, i potrebe uspostave zajedničke baze podataka, te potrebe izrade koncepta za korištenje zajedničkih podataka, „klasične“ metode i dalje imaju veliki značaj u dokazivanju autentičnosti prehrambenih proizvoda.

Utvrđivanje patvorenja vina dodavanjem šećera i vode može se detektirati mjerenjem omjera stabilnih izotopa ( $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ ). Za otkrivanje nezakonitog dodavanja šećera u mošt i

vino (šaptalizacija) više od 25 godina primjenjuje se SNIF-NMR spektroskopija (Esslinger i sur., 2015).

Procjena autentičnosti kompleksan je i zahtjevan zadatak, te je razvoj multidisciplinarnih pristupa i strategija za određivanje autentičnosti vina jedini pouzdan način i jamstvo da su analizom obuhvaćene sve razine *terroira*, koji obuhvaća djelovanja različitih čimbenika, uključujući značajke tla, klime i biološke raznolikosti (Pereira i sur., 2018). Multidisciplinarni pristup zahtjeva suradnju različitih područja, analitičke kemije i napredak instrumentalnih tehnika, biologije, matematike i statistike, poljoprivrede i prehrambene tehnologije.

Poznavanje zemljopisnog podrijetla je jedan od primarnih zahtjeva za certificiranje autentičnosti i smatra se jamstvom kvalitete i autentičnosti vina (Reffatti i sur., 2015). Utjecaj klimatskih, edafskih i orografskih čimbenika u procesu proizvodnje vina, te količina i kvaliteta grožđa tijekom berbe ima izravan utjecaj na kemijski sastav i senzorne karakteristike vina (Ballabio i sur., 2006). Na području Europe ističe se važnost pojma „*terroir*“ kao specifično obilježje vina koje je uglavnom nastalo zbog zemljopisnog položaja na kojem je proizvedeno grožđe, te specifičnih značajki proizvodnje vina u određenom području (Rapeanu i sur., 2009). Zaštićene oznake prehrambenih proizvoda podrazumijevaju objektivni utjecaj zemljopisnog podrijetla na svojstva određenog proizvoda (Rački Marinković, 2015). Kontrola podrijetla, odnosno autentičnosti vina proizvedenog u pojedinoj regiji garancija je kvalitete vina.

U proteklim desetljećima razvijene su tehnike „*otiska prsta*“ temeljene na kemijskim analizama poljoprivrednih proizvoda, praćene multivarijantnim statističkim pristupima, s ciljem identificiranja i klasifikacije proizvoda prema zemljopisnom podrijetlu. Ove metode pretpostavljaju da kemijski sastav prehrambenog proizvoda koji se razmatra (npr. mineralni sastav, omjer stabilnih izotopa, metaboliti) ovisi o podrijetlu proizvoda (Versari i sur., 2014). U zadnje vrijeme sve više se usvajaju metode „*otiska prsta*“ na osnovu mineralnog sastava proizvoda kako bi se procijenilo zemljopisno podrijetlo vina, maslinovog ulja, meda, sira, kave, povrća, voća i začina (Danezis i sur., 2016).

#### 2.8.1.1. Hlapljivi spojevi u vinu

Temeljem sadržaja hlapljivih spojeva (1-heksanola i cikloheksanona) Kwan i Kawalski (1978) utvrdili su razliku između vina Pinot noir podrijetlom iz Francuske i SAD. Garcia-Jares i Medina (1993) su određivanjem sadržaja etil estera, izoamil estera, aldehida, acetala itd. utvrdili zemljopisno podrijetlo francuskih crnih vina i španjolskih bijelih vina. Perestrelo i sur. (2014) određivali su profil hlapljivih spojeva u vinima proizvedenim na portugalskim otocima

(Azorskim, Kanarskim i Madeira) iz devet kemijskih skupina (viši alkoholi, etil esteri, masne kiseline, terpenoidi, karbonilni spojevi, furanski spojevi, hlapljivi fenoli, laktoni i spojevi sumpora). Ovim istraživanjem ukazali su na mogućnost za diskriminiranje vina iz različitih zemljopisnih područja i različitih tipova vina, kao i mogućnost sprječavanja prijevara i potvrde autentičnosti.

### 2.8.1.2. Aminokiselinski profil vina

Određivanje aminokiselina naročito je korisno za provjeru autentičnosti pjenušavih vina, i potvrde područja proizvodnje vina (Ferreira i sur., 2002). Određivanjem aminokiselina Flamini i De Rosso (2006) utvrdili su zemljopisno podrijetlo vina iz različitih regija Francuske, te iz regije Porto iz Portugala, dok su Chambéry i sur. (2009) odredili autentičnost za bijela vina iz talijanske regije Campania. Duchowicz i sur. (2013) na osnovu aminokiselinskog profila utvrdili su mogućnost razlikovanja i prikladnost za procjenu autentičnosti vina Merlot i Torrontés. Rešetar i sur. (2016) proveli su relativno brzu i jednostavnu metodu za diferencijaciju hrvatskih bijelih vina na temelju „otiska prsta“ („pretpostavljajući protein/peptidni otisak prsta“) pomoću matrice laserske desorpcije i ionizacije masene spektrometrije (MALDI-TOF/MS), što bi uz razvoj baze podataka hrvatskih vina moglo dovesti do razvoja i uspostave nove, brze i jednostavne metode za procjenu autentičnosti bijelih vina.

### 2.8.1.3. Stabilni izotopi u vinu

Određivanje stabilnih izotopa u vinu i interpretacija dobivenih podataka pomoću kemometrijskih metoda također predstavlja značajan doprinos utvrđivanju autentičnosti i zemljopisnog podrijetla vina. Sadržaj stabilnih izotopa vode vina i alkohola vina te njihovih izotopnih omjera (D/H,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) variraju uglavnom zbog klimatskim čimbenika i mogu se koristiti za određivanje podrijetla uzgoja vinove loze.

Sadržaj izotopa kisika ( $^{18}\text{O}$ ) i deuterija ( $^2\text{H}$ ) vode vina smanjuje se od toplijih područja do područja s umjerenom klimom i od Zapada prema Istoku. Vrijednost izotopnih omjera  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ovisi o vremenskim uvjetima, uglavnom od temperature na kojima se odvijalo zrenje grožđa, te daje pouzdane podatke o proizvodnom području (razgraničenje po državama, kontinentima). Sadržaj omjera izotopa D/H i  $\text{H}_2$  i  $^{18}\text{O}/\text{H}_2$   $^{16}\text{O}$  ovisi o izotopskom sastavu vode u tlu (što uključuje i klimatske uvjete, osobito oborine), te podatci tih omjera daju relevantne informacije za provjeru autentičnosti zemljopisnog podrijetla vina. Određivanje omjera izotopa  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$



može se koristiti za identifikaciju zemljopisnog područja u smislu određivanja zemljopisne širine uzgoja grožđa i proizvodnje vina (Rapeanu i sur., 2009).

#### 2.8.1.4. Mineralni profil vina

S obzirom da su neki od elemenata visoko stabilni, metoda „*otisak prsta*“ mineralnog profila vina vrijedan je način procjene zemljopisnog podrijetla. Kemijski sastav u biljkama u velikoj mjeri odražava sastav tla, čak i ako ovisi o drugim čimbenicima. Određivanje autentičnosti i zemljopisnog podrijetla svakako je dosljednije u grožđu i moštu. Unatoč tome što se sadržaj nekih od elemenata prilikom prerade grožđa, stabilizacije i skladištenja bitno mijenja, određivanje sadržaja elemenata u vinu vrlo je vrijedan postupak provjere autentičnosti vina (Rapeanu i sur., 2009).

S obzirom da se sadržaj nekih makro i mikroelemenata mijenja tijekom tehnološkog procesa, kao na primjer (Na, K, Ca, Fe, Cu, Zn i drugi), obično se pažnja usmjerava na elemente kod kojih su zabilježene vrlo male oscilacije, iako se nalaze u manjim količinama ili u tragovima (Cr, Co, Sb, Cs, Sc, Eu, Hf, Ta itd.).

Elementi u tragovima su soli zemno alkalijskih metala, i litij i rubidij, na čiji sadržaj manje utječu tehnološki postupci te su oni najrelevantniji za utvrđivanje autentičnosti, odnosno zemljopisnog podrijetla metodom „*otiska prsta*“ (Dutra i sur, 2011; Dutra i sur. 2013). Utvrđivanje autentičnosti i određivanje zemljopisnog podrijetla temeljem mineralnog sastava na međunarodnoj razini provedena je u mnogim zemljama od mnogih znanstvenika. U Tablici 1 dan je prikaz nekih istraživanja u kojima su određivani udjeli pojedinih elemenata i/ili njihovih izotopa s ciljem utvrđivanja zemljopisnog podrijetla vina iz različitih vinorodnih područja u svijetu.

**Tablica 1.** Pregled nekih znanstvenih radova u kojima je elementarni profil korišten za razlikovanje zemljopisnog podrijetla (autentičnosti) vina proizvedenog u raznim dijelovima svijeta

Zemlja u kojoj je provedeno istraživanje	Određivani parametri (elementi)	Primjenjena metoda	Boja/vrsta vina/ispitivani materijal	Autori
Južna Afrika	Li, B, Al, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Nd, W, Tl, Pb i U	ICP-MS	Bijelo i crno vino	van der Linde i sur., 2010.
Portugal (Madeira, Azursko otočje)	Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Sr, Li i Rb	ASS/AES	Bijelo i crno vino	Trujillo i sur., 2011.
Južna Amerika (Argentina, Brazil, Čile i Urugvaj)	Al, Ag, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sn, Se, Sm, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Yb i Zn	ICP-OEC/ ICP-MS	Crno vino	Bentlin i sur., 2011.
Slovačka	Ag, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, K, Na, Pb, Rb, Sr i Zn	AAS	Crno i bijelo vino, organski i konvencionalni uzgoj grožđa	Korenovska i Suhaj, 2012.
Kina	Al, Cu, Fe, Zn, Mn, Ca, K, Mg, Na i Sr	ICP-OES	Crno vino	Cheng i Liang, 2011.
	Fe, Zn, Mn, Ca, K, Mg, Na, i Sr	ICP-AES	Crno i bijelo vino	Cheng i sur., 2015.
Slovenija	Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn, <sup>53</sup> Cr, <sup>60</sup> Ni, <sup>69</sup> Ga, <sup>82</sup> Se, <sup>118</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>137</sup> Ba, <sup>182</sup> W i <sup>208</sup> Pb	ICP-OEC ICP-MS	Crno i bijelo vino	Šelih i sur., 2014.
Hrvatska	<sup>27</sup> Al, <sup>75</sup> As, <sup>138</sup> Ba, <sup>9</sup> Be, <sup>209</sup> Bi, <sup>111</sup> Cd, <sup>114</sup> Cd, <sup>59</sup> Co, <sup>52</sup> Cr, <sup>63</sup> Cu, <sup>56</sup> Fe, <sup>69</sup> Ga, <sup>7</sup> Li, <sup>55</sup> Mn, <sup>95</sup> Mo, <sup>98</sup> Mo, <sup>60</sup> Ni, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>121</sup> Sb, <sup>123</sup> Sb, <sup>82</sup> Se, <sup>118</sup> Sn, <sup>120</sup> Sn, <sup>86</sup> Sr, <sup>47</sup> Ti, <sup>205</sup> Tl, <sup>238</sup> U, <sup>51</sup> V i <sup>66</sup> Zn	ICP-MS	Bijelo i crno vino	Kruzlicova i sur. 2013.
	Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn i Zn	ICP-OEC	Crno i bijelo vino	Leder i sur., 2015.
Rumunjska	Na, Mg, K, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Ti, V, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cs, Ba, W, Pb, Cd, La, Cs, Au, Hg	ICP-MS	Crno vino	Avram i sur., 2014.a
	Ti, V, Co, As, Mo, Cs, Ba, W, Pb, Cd, La, Cs, Hg i Sr	ICP-MS	Bijelo vino	Avram i sur., 2014.b
	Cr, Ni, Rb, Sr, Ag, Zn, Mn, Cu, Co, V, Pb, Be	ICP-MS	Bijelo i crno vino, tlo	Geana i sur. 2013.

**Tablica 1.** Pregled nekih znanstvenih radova u kojima je elementarni profil koršten za razlikovanje zemljopisnog podrijetla (autentičnosti) vina proizvedenog u raznim dijelovima svijeta - Nastavak

Zemlja u kojoj je provedeno istraživanje	Određivani parametri (elementi)	Primjenjena metoda	Boja/vrsta vina/ispitivan imaterijal	Autori
Španjolska	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr i Zn	ICP-OES	Fino vino	Alvarez i sur., 2012.
Južna Afrika	Li, B, Mg, Al, Ca, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, U,	ICP-MS	Bijelo i crno vino	Coetzee i sur., 2014.
Turska	Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn	ICP-OES	Crno vino	Karatas i sur., 2015.
	Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn	ICP-MS/ ICP-AES	Bijelo, ružičasto i crno vino	Sen i Tokatli, 2014.
Srbija	Ca, Mg, Na, K, Rb, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Be, V, Co, Ni, Cd, Sb, Ba, Cr, As, Se, i Pb	ICP-MS	Crno i bijelo vino	Đurđić i sur. 2017.
Japan	Li, B, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Mn, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Mo, Ba, and Pb	ICP-MS/ ICP-AES	Crno, bijelo i ružičasto vino	Shimizu i sur., 2017.
Grčka	Na, K, P, Mg, Ca	ICP-MS	Crno i bijelo vino	Pasvanka i sur., 2019.
Italija	Li, Be, B, Na, Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Te, Ba, Tl, Pb, Bi, U, Ca, K, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu, <sup>82</sup> Kr, <sup>83</sup> Kr, <sup>84</sup> Sr, <sup>85</sup> Rb, <sup>86</sup> Sr, <sup>87</sup> Sr, <sup>88</sup> Sr	ICP-QMS/ MC-ICP-MS	Tlo, dijelovi biljke (vinove loze), grožđe, vino	Mercurio i sur., 2014.
Makedonija	Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sm, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Yb, Zn, Zr	ICP-MS/ ICP-OES	Bijelo, ružičasto i crno vino	Ivanova-Petropulos i sur. 2013.
Australija	Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Fe, <sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>27</sup> Al, <sup>49</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>53</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>65</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>69</sup> Ga, <sup>72</sup> Ge, <sup>75</sup> As, <sup>82</sup> Se, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>89</sup> Y, <sup>90</sup> Z, <sup>93</sup> Nb, <sup>95</sup> Mo, <sup>111</sup> Cd, <sup>115</sup> In, <sup>120</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>125</sup> Ta, <sup>133</sup> Cs, <sup>138</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>146</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>153</sup> Eu, <sup>157</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>175</sup> Lu, <sup>178</sup> Hf, <sup>181</sup> Ta, <sup>182</sup> W, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U	ICP-AES/ ICP-MS	Bijelo i crno vino	Martin i sur., 2012.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. MATERIJALI**

#### *3.1.1. Uzorci vina*

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja koje je obuhvatilo ukupno 62 uzorka vina, (34 bijela vina i 28 crnih vina). Uzorci vina potječu iz sve četiri vinogradarske regije Republike Hrvatske, šest podregija, 12 vinogorja te sve tri klimatske zone RH. Iz vinogradarske regije Slavonija i Hrvatsko Podunavlje analizirano je 20 uzoraka, iz Središnje bregovite Hrvatske 6 uzoraka, Hrvatske Istre i Kvarnera 12, te iz Dalmacije 24 uzorka. Uzorci vina podrijetlom su iz četiri berbe, od berbe 2009. do berbe 2012. od grožđa iz istog vinograda i istim proizvodnim postupkom u sve četiri proizvodne godine. Od ispitivanih uzoraka vina iz zone B je 10 uzoraka, iz zone CI 16 uzoraka, iz zone CII je 36 uzoraka.

Uzorci vina su proizvedeni u okviru internog projekta „Formiranje baze podataka analitičkih parametara hrvatskih vina“. U svrhu ovog istraživanja, analizirana su vina koja su proizvedena u podrumima hrvatskih proizvođača vina, a prema EU regulativi. Uzorkovanje grožđa i mikrovinifikacija u vino provedeni su prema uputi opisanoj u Aneksu II (Commission Regulation (EEC) No 2347/91) te pod nadzorom djelatnika Hrvatskog centra za poljoprivredu, hranu i selo (danas Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu). Prema Aneksu III iste regulative popunjavani su upitnici (Upitnik broj 1 i Upitnik broj 2), koji se nalaze u Prilogu 1 i Prilogu 2, iz kojih su vidljivi podatci o uzorkovanju grožđa i proizvodnji vina. Ovaj je projekt prethodio službenom uključivanju Republike Hrvatske u projekt prikupljanja podataka za europsku bazu podataka o autentičnim vinima na razini EU, počev s berbom 2013.-tom, sukladno Uredbi Komisije (EZ) broj 555/2008.

Ovim istraživanjem obuhvaćene su tri najzastupljenije sorte vinove loze u hrvatskom vinogradarstvu; Graševina, Malvazija istarska i Plavac mali crni te još četiri značajne sorte, Žlahtina, Pošip, Frankovka i Babić.

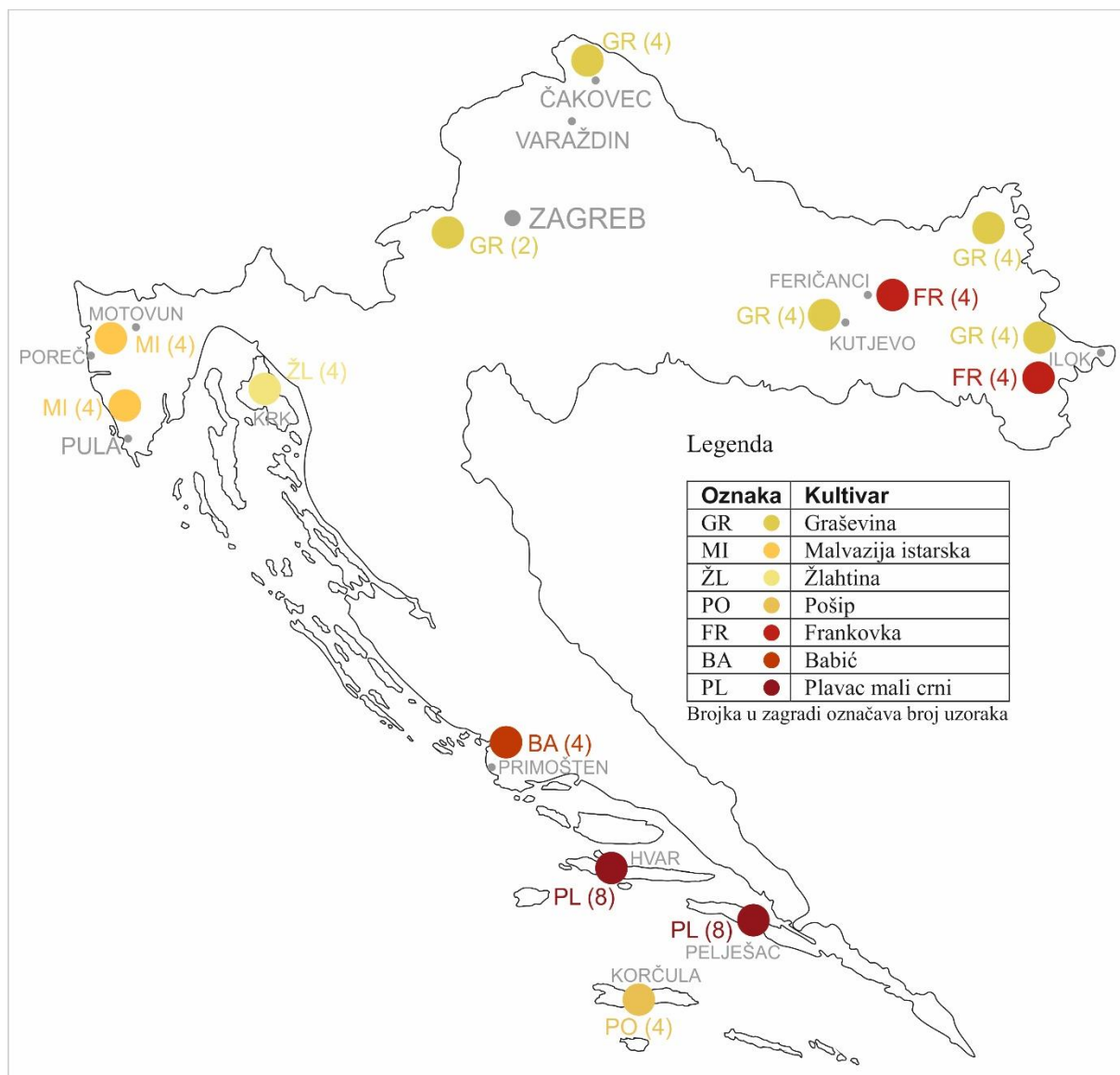
U Tablici 2 prikazani su oznake i podrijetlo uzoraka vina s obzirom na godinu berbe, sortu vinove loze, vinogradarsku regiju, podregiju, vinogorje i vinogradarsku zonu. Na Slici 4 prikazan je broj uzoraka, sorta vinove loze od koje su proizvedena vina te područje s kojeg potječu uzorci.

**Tablica 2.** Prikaz uzoraka s obzirom na berbu, sortu vinove loze, vinogradarsku regiju, podregiju, vinogorje i vinogradarsku zonu

Oznaka uzorka	Sorta vinove loze	Vinogradarska regija	Vinogradarska podregija	Vinogorje	Vinogradarska zona
<b>Bijelo vino</b>					
1(A,B)	Graševina	SBH	Plešivica	Plešivica (Okić)	B
2(A,B,C,D)			Zagorje	Međimurje	
3(A,B,C,D)		SHP	Slavonija	Kutjevo	B
4(A,B,C,D)			Hrvatsko Podunavlje	Baranja	CI
5(A,B,C,D)				Srijem	
6(A,B,C,D)	Malvazija istarska	HIK	Hrvatska Istra	Zapadna Istra	CII
7(A,B,C,D)	Žlahtina			Krk	
8(A,B,C,D)					
9(A,B,C,D)	Pošip	D	Srednja i Južna Dalmacija	Korčula	CII
<b>Crno (crveno) vino</b>					
10(A,B,C,D)	Frankovka	SHP	Slavonija	Feričanci	CI
11(A,B,C,D)			Hrvatsko Podunavlje	Srijem	
12(A,B,C,D)	Babić	D	Srednja i Južna Dalmacija	Primošten	CII
13(A,B,C,D)	Plavac mali crni			Hvar	
14(A,B,C,D)				Pelješac	
15(A,B,C,D)					
16(A,B,C,D)					

Oznaka uzorka: **A**-berba 2009; **B**-berba 2010; **C**-berba 2011; **D**-berba 2012.

Oznaka vinogradarske regije: **SBH** - Središnja bregovita Hrvatska; **SHP**- Slavonija i hrvatsko Podunavlje; **HIK** - Hrvatska Istra i Kvarner; **D** - Dalmacija.



**Slika 4.** Prikaz uzoraka s obzirom na vinogradarsko područje, kultivar i broj uzoraka (vlastita izrada)

### 3.1.2. *Kemikalije*

- HNO<sub>3</sub> (CAS: 7697-37-2)
- Ultračista voda provodljivosti 18MΩ/cm
- Argon (čistoće 99,999%)
- Dušik (čistoće 99,999%)
- Aluminij (Reagecon, PAL2A2)
- Arsen (Perkin Elmer, N9300180)
- Bor (Acros Organics, 195861000)
- Barij (Reagecon, PBA2A2)
- Kalcij (Perkin Elmer, N9303763)
- Kadmij (Perkin Elmer, N9300176)
- Kobalt (Reagecon, PCO2A2)
- Krom (Acros Organics, 195911000)
- Bakar (Reagecon, PCU2A2)
- Željezo (Reagecon, PFE2A2)
- Kalij (Perkin Elmer, N9304120)
- Litij (Reagecon, PLI2A2)
- Magnezij (Perkin Elmer, N9300179)
- Mangan (Reagecon, PMN2A2)
- Molibden (Perkin Elmer, N9303784)
- Natrij (Perkin Elmer, N9303785)
- Olovo (Perkin Elmer, N9300175)
- Rubidij (Reagecon, PRB2A2)
- Kositar (Reagecon, PSN2A13)
- Stroncij (Reagecon, PSR2A2)
- Vanadij (Reagecon, PV2A19)
- Cink (Perkin Elmer, N9300178)
- Itrij (CAS 7440-65-5, Perkin Elemer, Waltham, Massachusetts, SAD)



### 3.1.3. Instrumenti i pribor

- Spektrometar optičke emisije induktivno spregnute plazme, Optima 2000 DV, Perkin Elmer, opremljen peristaltičkom pumpom za unošenje uzorka i staklenom komorom po Meinhardu za prevođenje uzorka u oblik aerosola. Spektrometrom se upravlja putem softwera WinLab32, Perkin Elmer.
- Vodena kupelj za otparavanje uzorka, Inko, Zagreb, Hrvatska.
- Vodena kupelj za temperiranje na 20 °C, Memmert, Njemačka.

## 3.2. METODE

### 3.2.1. Multielementarna metoda određivanja elemenata

Tehnikom ICP-OES određen je sadržaj Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mo, Mn, Na, Pb, Rb, Sn, Sr, V i Zn u vinima na uređaju Optima DV 2000, Perkins Elmer. Primjenjena je modificiranom metodom prema Larcheru i Nicoliju (2001). Za identifikaciju pojedinih elemenata primjenjene su valne duljine koje su karakteristične za svaki element, a za kvantifikaciju je provedena integracija površine ispod pika s određenim brojem točaka integracije po piku. Metoda je validirana, i potvrđena parametrima validacije; *selektivnost, točnost, preciznost, linearnost, detekcija i granica kvantifikacije*.

Rezultati točnosti metode izraženi u postocima i granica kvantifikacije kao najmanja koncentracija analita koja se može kvantificirati s odgovarajućom preciznošću i točnošću prikazani su za svaki pojedini element u Tablici 3. Rezultati analize su pokazali dobro slaganje s potvrđenim vrijednostima standarda. Točnost se kretala ovisno o elementu od 93,1% do 107,1%.

Za eliminaciju utjecaja pozadinskog zračenja i spektralnih interferencija primjenjena je metoda BGC (*engl. background correction*) koju omogućuje software u odgovarajućem broju točaka za pojedini element. Ovisno o koncentraciji pojedinih elemenata u uzorku primjenjen je radijalni (plazma se promatra bočno, okomito na smjer plazme, što je pogodno za visoke koncentracije), odnosno aksijalni mod instrumenta (plazma se promatra kroz rep, vodoravno, što je pogodno za niske koncentracije), (Tablica 4).

Kao interni standard korišten je Itrij (Y). Korištenje internog standarda, provodi se na način da se jedan ili više elemenata za koje je sigurno da ne uzrokuju spektralnu interferenciju, dodaju uzorcima, kalibracijskim standardima i slijepoj probi. Itrij se smatra rijetkim zemnim

elementom, te se očekuje da je u većini uzoraka odsutan, ili je barem njegova koncentracija manja od granice detekcije u većini uzorka (Zachariadis i Vogiatzis, 2013).

**Tablica 3.** Točnost, granica detekcije i granica kvantifikacije za pojedini element

Element	c (referentna vrijednost)	x	Točnost	GD	GQ
<b>Al (mg/L)</b>	1	0,932	93,2	0,059076	0,196919
<b>As (µg/L)</b>	150	145,6	97,1	27,86122	92,87073
<b>B (mg/L)</b>	2,5	2,36	94,3	0,728141	2,427138
<b>Ba (mg/L)</b>	0,5	0,494	98,9	0,000373	0,001243
<b>Ca (mg/L)</b>	50	50,4	100,8	0,056119	0,187063
<b>Cd (µg/L)</b>	10	10,1	100,5	1,532828	5,109427
<b>Co (µg/L)</b>	5	5,29	105,8	12,01648	40,05492
<b>Cr (µg/L)</b>	5	5,32	109,5	11,91006	39,70021
<b>Cu (mg/L)</b>	0,5	0,488	97,6	0,004239	0,014131
<b>Fe (mg/L)</b>	5	5,07	101,3	0,023144	0,077146
<b>K (mg/L)</b>	1000	1056,4	105,6	1,401578	4,671926
<b>Li (µg/L)</b>	10	9,31	93,1	0,066677	0,222258
<b>Mg (mg/L)</b>	50	49,7	99,5	0,028661	0,095538
<b>Mn (mg/L)</b>	2,5	2,52	100,9	0,000503	0,001676
<b>Mo (µg/L)</b>	5	5,36	107,3	7,700019	25,66673
<b>Na (mg/L)</b>	10	9,8	98,4	1,110718	3,702395
<b>Pb (µg/L)</b>	150	151,5	100,98	16,54845	55,16151
<b>Rb (mg/L)</b>	2,5	2,40	95,8	0,001481	0,004935
<b>Sn (mg/L)</b>	0,5	0,493	98,5	0,034015	0,113383
<b>Sr (mg/L)</b>	0,5	0,501	100,2	0,00013	0,000434
<b>V (µg/L)</b>	50	53,7	107,5	1,765958	5,886525
<b>Zn (mg/L)</b>	2,5	2,53	101,3	0,004545	0,01515

**Tablica 4.** Parametri kvantitativnog i kvalitativnog određivanja elemenata i Y (interni standard) (BGC - *background correction*, A - aksijalni mod, R - radijalni mod)

Element	$\lambda$ (nm)	Broj točaka integracije	BGC	A/R
Al	396,153	7	2-točke	A
As	193,696	5	2-točke	A
B	249,667	7	2-točke	A
Ba	455,403	7	2-točke	A
Ca	317,933	7	2-točke	R
Cd	226,502	7	2-točke	A
Co	230,786	5	2-točke	A
Cr	267,716	7	1-točka	A
Cu	327,393	7	2-točke	A
Pb	220,353	1	1-točka	A
Fe	238,204	7	2-točke	A
K	766,490	7	2-točke	R
Li	670,784	7	2-točke	A
Mg	285,213	7	2-točke	R
Mn	257,610	7	2-točke	A
Mo	202,031	5	2-točke	A
Na	589,592	7	2-točke	R
Rb	780,023	7	2-točke	A
Sn	283,998	7	2-točke	A
Sr	407,771	7	2-točke	A
V	292,464	5	2-točke	A
Zn	213,857	7	2-točke	A
Y	371,029	7	2-točke	R/A

*Priprema internog standarda.* Iz standardne otopine Itrija koncentracije 1,0 g/L se pomoću 2% HNO<sub>3</sub> pripremi matična otopina koncentracije 5 mg/L te se kao interni standard dodaje u svaku standardnu otopinu za kalibraciju i uzorak u konačnoj koncentraciji od 100 µg/L.

*Priprema uzorka.* U čašu se odmjeri 50 mL vina, doda se 4 mL HNO<sub>3</sub> 60 % i zagrijava na vodenoj kupelji pri 90-95°C dok se volumen ne smanji za približno 20% da bi se uklonio etanol, te smanjile smetnje koje uzrokuje matriks uzorka. Tako pripremljen uzorak kvantitativno se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, a volumen podese sa 2% HNO<sub>3</sub>.

*Postavke instrumenta.* Postavke spektrometra optičke emisije induktivno spregnute plazme koje uključuju glavni i pomoćni protok argona za održavanje plazme, te protok za raspršivanje

uzorka dane su u Tablici 5 u kojoj je navedena i snaga generatora radiofrekvencije, frekvencija elektromagnetskog polja, te brzina uvođenja uzorka u instrument pomoću peristaltičke pumpe.

**Tablica 5.** Postavke instrumenta ICP-OES, Optima 2000 DV, Perkin-Elmer, Connecticut, USA.

Parametar		Vrijednost
protok argona:	glavni	15 L/min
	pomoćni	0,2 L/min
	za raspršivanje uzorka	0,8 L/min
snaga generatora		1300 W
frekvencija		40 MHz
brzina unosa uzorka		1,5 mL/min

### 3.2.2. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka uključila je izračun standardne devijacije, iskorištenje i točnost metode za određivanje elemenata u ispitivanim vinima. Izračunate su srednje vrijednosti za određivane elemente.

Za utvrđivanje značajnih razlika u udjelima elemenata u ispitivanim vinima kao deskriptivna statistika korištena je analiza varijacije (ANOVA) i T-test. Kao značajna razlika prihvaćena je za vrijednost  $p \leq 0,05$ .

## **4. REZULTATI**

Dobiveni rezultati su prikazani u Tablicama 6 do 8.

Analizirana su 62 uzorka autentičnih vina iz četiri berbe (od 2009. do 2012. godine). Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni fizikalno kemijski parametri (OIV Compendium, 2014). Rezultati su prikazani u Tablici 6.

U svim ispitivanim uzorcima određene su koncentracije 22 makro i mikro elementa (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mo, Mn, Na, Pb, Rb, Sn, Sr, V i Zn). Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 7. Svi prikazani rezultati predstavljaju prosječne vrijednosti dvaju uzastopnih mjerenja, te su dalje korišteni za statističku obradu podataka.

U Tablici 8 prikazani su rezultati statističke obrade podataka. Prikazana je značajnost utjecaja određenih izvora varijacija na udio određivanih elemenata. Redoslijed elemenata u Tablici 8 slijedi njihove prosječne koncentracije u ispitivanim vinima (od najveće do najmanje).

**Tablica 6.** Prosječne vrijednosti udjela alkohola, reducirajućih šećera, ukupnih kiselina i pH-vrijednosti ispitivanih vina, berbe 2009-2012.

Oznaka uzorka	Alkohol (vol %)			Reducirajući šećeri (g/L)			pH-vrijednost			Ukupna kiselost (g/L)		
	min.	maks.	sred. vr.	min.	maks.	sred. vr.	min.	maks.	sred. vr.	min.	maks.	sred. vr.
1 (A, B)	14,0	13,8	13,9	2,0	2,1	2,1	3,40	3,41	3,41	4,6	4,7	4,7
2 (A, B, C, D)	11,5	14,7	12,6	1,3	6,5	2,8	3,30	3,79	3,45	5,0	7,0	6,1
3 (A, B, C, D)	10,9	14,3	13,0	1,3	2,1	1,8	3,30	3,53	3,43	4,3	7,2	5,4
4 (A, B, C, D)	12,6	14,4	13,3	1,7	2,0	1,9	3,33	3,61	3,47	4,2	5,4	5,0
5 (A, B, C, D)	10,9	14,3	13,0	1,1	8,6	3,8	3,25	3,77	3,48	4,6	5,9	5,3
6 (A, B, C, D)	13,4	14,6	13,8	1,4	3,4	2,2	3,08	3,80	3,38	4,2	6,6	5,7
7 (A, B, C, D)	12,3	14,2	12,9	1,9	3,5	2,6	3,21	3,45	3,36	5,0	5,9	5,3
8 (A, B, C, D)	11,4	12,4	11,9	1,0	1,2	1,1	3,82	3,97	3,88	3,4	3,9	3,6
9 (A, B, C, D)	12,8	15,5	13,2	1,9	2,3	2,4	3,55	3,87	3,55	4,2	6,6	5,0
10 (A, B, C, D)	11,6	14,2	12,7	2,1	5,3	3,2	3,40	3,5	3,45	4,4	5,6	4,8
11 (A, B, C, D)	12,4	13,6	12,8	1,2	4,9	3,2	3,28	3,52	3,42	4,8	7,4	5,5
12 (A, B, C, D)	13,8	15,8	14,8	1,8	2,4	2,2	3,34	3,83	3,62	4,4	5,9	5,1
13 (A, B, C, D)	12,8	13,2	13,1	1,3	1,6	1,4	3,29	3,46	3,40	4,7	6,2	5,3
14 (A, B, C, D)	14,4	15,8	15,0	1,6	2,50	2,0	3,58	3,88	3,70	4,6	5,3	5,1
15 (A, B, C, D)	13,5	16,2	14,4	0,8	4,2	2,2	3,51	3,94	3,73	4,7	5,7	5,2
16 (A, B, C, D)	12,9	13,8	13,4	0,7	1,7	1,2	3,52	3,86	3,70	4,7	5,4	5,2

Tablica 7. Prikaz prosječnih vrijednosti udjela makro i mikro elementa u ispitivanim vinima, berbe 2009-2012.

Oznaka uzorka	Element (mg/L, *µg/L)																					
	Al	As*	B	Ba	Ca	Cd*	Co*	Cr*	Cu	Fe	K	Li*	Mg	Mn	Mo*	Na	Pb*	Rb	Sn	Sr	V*	Zn
1A	0,296	0,000	3,050	0,103	90,2	0,000	3,69	7,13	0,106	2,925	776	6,240	80,2	0,746	3,64	6,52	14,35	0,740	0,025	0,673	68,9	0,197
1B	0,104	0,000	2,405	0,059	72,8	0,189	2,94	18,30	0,061	0,373	705	6,185	59,1	0,210	4,35	4,91	14,15	0,542	0,050	0,250	59,7	2,725
2A	0,820	0,000	3,320	0,097	96,9	0,000	3,27	17,50	0,160	6,755	990	2,880	78,7	1,255	5,05	5,44	39,20	0,985	0,018	0,233	68,5	0,996
2B	0,324	0,000	2,985	0,118	49,4	0,063	3,60	13,95	0,159	8,075	783	2,425	68,3	0,780	3,79	3,61	21,60	1,145	0,022	0,262	65,7	0,671
2C	0,335	0,000	2,380	0,098	65,6	0,000	2,96	17,35	0,390	2,175	636	2,820	73,7	0,648	2,86	7,17	28,05	0,891	0,039	0,179	72,8	0,627
2D	0,686	0,000	3,940	0,131	34,1	0,000	5,01	25,25	0,076	5,150	1110	3,490	88,4	0,844	4,65	5,06	20,80	1,835	0,056	0,353	83,7	0,304
3A	0,208	0,000	2,280	0,110	62,9	0,000	2,80	13,45	0,015	0,644	683	6,925	81,1	1,460	2,36	4,47	12,35	0,679	0,044	0,270	69,1	0,524
3B	0,124	0,000	2,655	0,195	69,2	0,000	4,05	8,71	0,051	0,404	836	9,690	88,9	1,440	3,26	4,46	16,35	1,085	0,055	0,370	82,6	0,713
3C	0,166	0,000	2,250	0,101	35,2	0,000	2,56	13,10	0,037	0,549	650	12,800	75,1	1,220	3,07	2,31	11,50	0,789	0,043	0,186	74,2	0,508
3D	0,056	0,000	2,530	0,098	54,6	0,000	6,07	9,21	0,027	0,236	680	15,100	94,6	1,720	2,93	2,08	11,90	1,075	0,066	0,281	86,0	0,737
4A	0,149	0,000	4,335	0,038	32,8	0,165	3,29	8,67	0,012	0,492	733	5,300	108,5	1,110	3,93	5,62	12,55	0,820	0,039	0,151	86,5	0,676
4B	0,286	0,000	4,695	0,064	107,0	0,000	4,49	12,60	0,033	0,380	480	3,685	116,0	1,215	4,19	9,70	14,35	0,787	0,065	0,224	92,0	0,674
4C	1,020	0,000	3,685	0,121	46,6	0,000	3,97	13,85	0,016	0,625	562	4,110	90,4	1,030	4,16	10,25	18,55	0,677	0,045	0,227	83,2	0,463
4D	0,894	0,000	2,815	0,124	48,0	0,000	8,89	14,55	0,008	1,065	492	5,960	106,0	1,620	1,91	5,46	9,49	0,798	0,041	0,152	89,4	0,387
5A	0,466	0,000	3,505	0,078	37,5	0,019	4,76	13,30	0,051	1,095	874	4,855	102,5	1,240	3,17	12,70	19,25	0,754	0,035	0,197	86,2	0,628
5B	0,256	0,000	4,280	0,066	62,4	0,000	4,86	10,28	0,016	0,443	705	3,320	104,5	1,495	4,11	7,10	18,05	0,861	0,062	0,180	88,7	0,997
5C	0,217	0,000	0,619	0,050	44,7	0,000	4,54	6,91	0,053	0,603	548	6,650	94,4	0,883	2,73	8,64	27,15	0,577	0,062	0,128	80,2	1,550
5D	0,163	0,000	1,895	0,048	36,5	0,000	5,30	9,42	0,153	0,768	475	7,820	121,5	1,200	2,04	7,88	25,50	0,667	0,040	0,156	96,7	0,945
6A	0,133	0,000	3,670	0,055	36,0	0,000	2,68	13,20	0,021	2,980	1160	1,325	82,0	1,650	5,31	3,17	16,50	1,780	0,021	0,249	72,6	0,239
6B	0,064	0,000	4,835	0,033	31,1	0,020	2,86	8,16	0,089	0,272	935	0,929	76,2	0,751	2,80	3,74	16,20	2,035	0,051	0,096	73,4	0,380
6C	0,075	0,000	3,530	0,040	58,7	0,000	4,48	10,15	0,024	0,463	727	1,535	83,5	0,813	2,89	3,80	8,78	1,845	0,066	0,251	75,2	0,457
6D	0,065	0,000	4,050	0,055	81,0	0,000	3,28	13,60	0,013	0,514	713	1,665	87,3	0,608	2,03	4,07	12,60	2,345	0,040	0,382	80,9	0,456
7A	0,106	0,000	4,455	0,055	40,2	0,110	1,56	10,45	0,011	0,487	871	0,732	73,1	1,385	3,05	3,45	24,75	1,450	0,027	0,052	65,1	0,204
7B	0,188	0,000	5,170	0,036	38,0	0,171	4,07	11,50	0,083	1,080	869	0,682	76,6	1,001	3,09	4,21	15,45	2,005	0,044	0,037	74,4	0,398
7C	0,136	0,000	4,445	0,056	50,4	0,000	5,48	10,30	0,037	1,280	690	0,822	77,1	1,280	2,47	3,48	14,85	1,300	0,066	0,065	69,7	0,435
7D	0,150	0,000	4,005	0,054	53,8	0,000	4,04	17,15	0,024	0,668	632	1,550	79,5	1,095	2,67	5,24	15,45	1,785	0,044	0,081	75,4	0,530



**Tablica 7.** Prikaz prosječnih vrijednosti udjela makro i mikro elementa u ispitivanim vinima, berbe 2009-2012 - Nastavak 1

Oznaka uzorka	Element (mg/L, *µg/L)																					
	Al	As*	B	Ba	Ca	Cd*	Co*	Cr*	Cu	Fe	K	Li*	Mg	Mn	Mo*	Na	Pb*	Rb	Sn	Sr	V*	Zn
8A	0,073	0,000	3,000	0,014	29,1	0,000	2,97	5,99	0,184	0,091	1035	1,255	60,2	0,261	3,75	10,55	8,97	1,410	0,016	0,200	57,2	0,331
8B	0,137	0,000	2,855	0,020	61,0	0,000	4,30	5,67	0,035	0,285	934	1,530	54,2	0,455	3,06	8,59	12,40	1,505	0,019	0,215	59,1	0,054
8C	0,176	0,000	4,105	0,018	38,4	0,000	4,73	8,83	0,037	0,302	1055	1,565	68,9	0,418	2,08	10,70	9,96	1,440	0,064	0,192	67,6	0,342
8D	0,066	0,000	3,410	0,019	37,4	0,000	3,86	7,10	0,025	0,137	1015	1,490	67,1	0,338	2,25	20,10	8,06	2,200	0,039	0,183	70,9	0,387
9A	0,388	0,000	3,460	0,090	67,1	0,000	3,08	16,70	0,037	0,566	1365	2,460	65,1	0,836	3,70	12,75	37,90	2,385	0,023	0,117	62,4	0,676
9B	0,238	0,000	3,575	0,064	64,3	0,000	6,27	22,35	0,087	1,025	1040	1,745	63,1	0,694	3,81	20,90	28,50	2,405	0,034	0,096	65,0	1,004
9C	0,359	0,000	6,110	0,057	64,0	0,000	5,72	40,85	0,033	0,513	1470	2,175	84,2	0,841	8,32	9,91	15,80	3,115	0,089	0,145	79,2	1,235
9D	0,179	0,000	5,545	0,041	59,3	0,000	4,26	25,00	0,037	0,393	995	1,550	86,3	0,961	4,80	7,83	32,10	2,320	0,049	0,094	83,9	1,590
10A	0,423	0,000	1,620	0,115	47,2	0,000	2,89	12,00	0,037	4,885	580	3,245	74,7	1,675	4,18	4,99	14,35	0,492	0,003	0,201	65,4	0,444
10B	0,138	0,000	1,845	0,172	66,3	0,000	4,68	11,60	0,013	1,280	820	2,275	87,8	3,030	3,77	14,50	12,80	0,762	0,040	0,327	82,2	0,665
10C	0,240	0,000	4,255	0,028	51,9	0,025	5,30	9,70	0,068	0,305	462	2,045	73,2	0,928	3,31	5,34	30,35	0,755	0,061	0,065	66,9	0,838
10D	0,094	0,000	1,890	0,317	77,4	0,000	2,47	11,40	0,033	1,630	910	3,880	111,0	2,470	2,19	4,32	14,60	1,110	0,048	0,624	98,6	0,553
11A	0,513	0,000	3,515	0,043	45,1	0,000	3,33	6,77	0,068	0,570	758	2,895	83,4	1,120	3,00	7,84	12,55	0,604	0,016	0,144	72,7	0,437
11B	0,312	0,000	3,715	0,047	49,2	0,000	4,17	7,96	0,182	1,085	686	1,930	60,6	0,733	2,41	6,36	24,65	0,520	0,039	0,085	62,5	1,070
11C	0,392	0,000	4,630	0,091	66,9	0,000	4,91	15,60	0,019	1,910	953	3,300	106,5	1,780	2,79	11,10	22,00	1,320	0,039	0,298	92,2	1,075
11D	0,339	0,000	3,480	0,043	50,2	0,000	5,19	11,55	0,054	0,834	507	3,275	89,8	1,090	1,99	10,70	19,75	0,764	0,043	0,121	83,7	0,720
12A	0,162	0,000	3,050	0,036	51,7	0,000	2,13	12,85	0,022	3,825	972	1,110	70,5	0,787	1,92	4,25	18,95	0,995	0,007	0,108	64,6	0,843
12B	0,400	0,000	4,040	0,043	50,3	1,495	3,58	15,70	0,040	14,100	1230	1,725	79,0	0,864	3,91	12,95	54,85	1,385	0,000	0,152	79,4	0,178
12C	0,684	0,000	5,910	0,036	56,5	0,968	5,22	14,15	0,017	7,595	979	1,180	94,4	0,951	2,81	4,93	19,85	1,240	0,047	0,097	83,1	0,325
12D	0,554	0,000	2,620	0,093	58,9	0,380	3,15	14,25	0,042	2,670	615	1,445	79,8	0,651	2,50	2,80	15,50	0,517	0,033	0,137	78,4	0,241
13A	0,549	0,000	2,770	0,060	41,9	0,252	1,73	10,44	0,059	0,993	770	1,335	94,1	1,205	3,64	9,60	41,40	1,435	0,016	0,121	77,9	0,328
13B	0,718	0,000	3,320	0,051	63,4	0,434	4,49	13,25	0,013	2,525	725	1,405	95,4	1,190	4,54	11,45	19,20	1,850	0,035	0,123	86,9	0,069
13C	0,524	0,000	4,160	0,068	41,9	0,162	4,68	8,72	0,012	1,165	620	2,545	86,5	0,766	2,56	9,95	49,95	1,635	0,064	0,140	77,7	0,459
13D	0,554	0,000	1,820	0,062	46,8	0,000	2,27	12,50	0,328	2,540	660	1,015	90,2	0,626	2,27	5,70	63,20	0,911	0,034	0,103	86,0	0,869
14A	0,545	0,000	3,305	0,054	54,5	0,355	2,33	11,45	0,032	0,588	1175	1,145	77,4	0,521	2,28	8,64	40,15	0,890	0,017	0,093	69,1	0,307
14B	0,680	0,000	3,210	0,032	58,1	0,304	2,25	11,40	0,024	2,610	1110	1,240	79,6	0,582	4,24	11,40	19,90	1,245	0,035	0,097	79,3	0,011
14C	0,412	0,000	4,640	0,045	47,5	0,000	3,83	9,05	0,012	0,882	1045	1,325	84,5	0,569	2,98	8,18	51,10	1,550	0,064	0,102	78,6	0,272
14D	0,601	0,000	2,615	0,053	57,4	0,000	2,26	11,85	0,181	4,275	774	1,315	75,3	0,450	2,37	7,83	48,60	1,165	0,031	0,100	76,0	0,727

**Tablica 7.** Prikaz prosječnih vrijednosti udjela makro i mikro elementa u ispitivanim vinima, berbe 2009-2012 - Nastavak 2

Oznaka uzorka	Element (mg/L, *µg/L)																					
	Al	As*	B	Ba	Ca	Cd*	Co*	Cr*	Cu	Fe	K	Li*	Mg	Mn	Mo*	Na	Pb*	Rb	Sn	Sr	V*	Zn
<b>15A</b>	0,368	0,000	2,000	0,033	58,8	0,470	2,04	13,80	0,009	1,445	705	0,930	82,6	0,485	2,22	7,26	17,55	0,611	0,014	0,078	71,0	0,311
<b>15B</b>	0,3930	0,000	3,161	0,042	50,2	0,210	2,03	10,30	0,015	1,239	823	1,245	95,8	0,592	2,74	6,53	21,55	0,869	0,047	0,105	84,3	0,248
<b>15C</b>	0,738	0,000	4,325	0,042	41,9	0,219	3,25	22,65	0,027	1,135	811	1,620	91,4	0,571	2,87	7,73	36,80	0,875	0,072	0,095	82,8	0,059
<b>15D</b>	0,074	0,000	3,160	0,050	50,0	0,260	2,83	15,55	0,011	0,132	953	1,055	114,5	0,770	3,11	4,75	16,80	1,105	0,048	0,163	99,2	0,368
<b>16A</b>	0,620	0,000	1,395	0,056	50,4	0,338	1,70	14,65	0,013	2,045	843	1,365	130,0	0,699	3,19	5,07	18,35	0,458	0,016	0,136	99,3	0,191
<b>16B</b>	0,4810	0,000	1,620	0,043	42,1	0,251	2,09	11,05	0,025	1,920	825	1,395	120,5	0,572	3,31	4,45	20,15	0,493	0,045	0,102	99,2	0,359
<b>16C</b>	0,634	0,000	2,455	0,040	37,7	0,397	3,94	18,05	0,012	2,315	640	1,360	104,5	0,480	2,50	4,42	24,05	0,553	0,068	0,088	90,0	0,239
<b>16D</b>	0,190	0,000	1,010	0,032	38,1	0,055	2,71	14,30	0,041	1,240	998	1,495	131,0	0,542	4,36	4,31	19,70	0,469	0,050	0,105	108,5	0,664

**A**-berba 2009; **B**-berba 2010; **C**-berba 2011; **D**-berba 2012.

**Tablica 8.** Značajnost utjecaja određenih izvora varijacije na udio određivanih makro i mikro elemenata u ispitivanim vinima berbe 2009-2012.

Statistički podatci				Makro elementi (mg/L)				Mikro elementi (mg/L)		
Test	Izvor varijacije	Broj varijacija	Broj podataka	K	Mg	Ca	Na	B	Fe	Rb
Anova	Uzorci	15	60	8,566E-05	1,452E-08	0,6360	0,0662	0,0007	1,53E-05	2,988E-12
	Godina berbe	4		0,1173	0,0153	0,5027	0,4660	0,0431	0,3549	0,1265
T-test	Boja vina (bijela/crna)	2	60	0,7815	0,0753	0,7889	0,5623	0,0848	0,0630	0,0015
Anova	Sorta (bijelo vino)	4	16	0,0032	8,27E-05	0,2727	0,0661	0,1934	0,3888	0,0001
	Godina berbe	4		0,0925	0,0465	0,6905	0,9349	0,9590	0,3838	0,6203
Anova	Sorta (crno vino)	3	12	0,1921	0,5296	0,2364	0,1839	0,0133	0,1244	0,0730
	Godina berbe	4		0,5290	0,6218	0,2358	0,0078	0,0022	0,6013	0,3576
T-test	Regije/Graševina	2	18	0,0222	0,0018	0,1862	0,3913	0,9221	0,0004	0,1285
T-test	Vrsta tla/Malvazija	2	8	0,3692	0,0757	0,6335	0,4229	0,2375	0,7985	0,1225
Anova	Godina berbe/Malvazija i.	4	8	0,0613	0,2646	0,1492	0,1651	0,1103	0,7395	0,1267
	Vrsta tla/Malvazija i.	2		0,1324	0,0725	0,4917	0,2873	0,1082	0,8353	0,0596
T-test	Podregije/Frankovka	8	2	0,8215	0,9070	0,9070	0,5453	0,0786	0,4057	0,9223
Anova	Podregije/Frankovka	2	8	0,8763	0,9178	0,9178	0,6470	0,0282	0,5096	0,9203
	Godina berbe	4		0,9910	0,6143	0,6143	0,8559	0,0859	0,7677	0,4206
T-test	Vinogorje/Plavac mali c.	2	16	0,6911	0,0045	0,0045	0,0009	0,1157	0,3269	0,0006
Anova	Uzorci/Plavac mali c.	8	16	0,7487	0,9562	0,9562	0,1389	0,2471	0,8280	0,3491
	Vinogorje	2		0,7283	0,0319	0,0319	0,0010	0,0917	0,4123	0,0020

**Tablica 8.** Značajnost utjecaja određenih izvora varijacije na udio određivanih makro i mikro elemenata u ispitivanim vinima berbe, 2009-2012  
- Nastavak 1

Statistički podatci				Mikro elementi (mg/L)						
Test	Izvor varijacije	Broj varijacija	Broj podataka	Mn	Zn	Al	Sr	Ba	Cu	Sn
Anova	Uzorci	15	60	1,92E-06	5,18E-05	0,0003	0,0009	0,0003	0,0680	0,0655
	Godina berbe	4		5,32E-01	0,2708	0,4340	0,2937	0,4038	0,8387	9,49E-10
T-test	Boja vina (bijela/crna)	2	60	0,6291	0,0541	0,0053	0,1169	0,7094	0,4860	0,1242
Anova	Sorta (bijelo vino)	4	16	0,0169	0,0011	0,0053	0,0972	0,0021	0,8196	0,2956
	Godina berbe	4		0,6215	0,0938	0,1004	0,6573	0,2013	0,8518	0,0025
Anova	Sorta (crno vino)	3	12	0,0403	0,5586	0,0919	0,1812	0,1091	0,4810	0,1208
	Godina berbe	4		0,4242	0,7195	0,9167	0,4435	0,2734	0,4350	0,0067
T-test	Regije/Graševina	2	18	0,0010	0,5298	0,5365	0,0643	0,6168	0,0058	0,0369
T-test	Vrsta tla/Malvazija	2	8	0,3857	0,9231	0,0427	0,0200	0,5565	0,9351	0,9457
Anova	Godina berbe/Malvazija i.	4	8	0,1879	0,0141	0,9586	0,3142	0,0929	0,0091	0,0081
	Vrsta tla/Malvazija i.	2		0,2722	0,7495	0,1543	0,0332	0,3365	0,7545	0,7859
T-test	Podregije/Frankovka	8	2	0,9070	0,2960	0,1021	0,3107	0,1497	0,2927	0,7905
Anova	Podregije/Frankovka	2	8	0,9178	0,1002	0,0140	0,4273	0,2390	0,4179	0,6321
	Godina berbe	4		0,6143	0,0667	0,0303	0,7827	0,6697	0,8126	0,0823
T-test	Vinogorje/Plavac mali c.	2	16	0,1986	0,5487	0,1432	0,9438	0,0428	0,1399	0,4203
Anova	Uzorci/Plavac mali c.	8	16	0,6657	0,1733	0,7339	0,8402	0,4671	0,4866	0,0001
	Vinogorje	2		0,2517	0,4687	0,2064	0,9529	0,0580	0,1592	0,0146

**Tablica 8.** Značajnost utjecaja određenih izvora varijacije na udio odredivanih makro i mikro elemenata u ispitivanim vinima berbe, 2009-2012  
- Nastavak 2

Statistički podatci				Mikro elementi (µg/L)			Elementi u tragovima (µg/L)		
Test	Izvor varijacije	Broj varijacija	Broj podataka	V	Pb	Cr	Co	Mo	Li
Anova	Uzorci	15	60	5,188E-07	0,0002	0,0002	0,0194	0,0714	9,04E-16
	Godina berbe	4		9,945E-06	0,7863	1,116E-11	0,0007	0,2013	0,0256
T-test	Boja vina (bijela/crna)	2	60	0,0427	0,0034	0,6168	0,0079	0,1198	0,0050
Anova	Sorta (bijelo vino)	4	16	0,0005	0,0058	0,0124	0,0505	0,1694	0,0005
	Godina berbe	4		0,0164	0,6386	0,0387	0,0929	0,6342	0,3310
Anova	Sorta (crno vino)	3	12	0,6336	0,2353	0,0724	0,3553	0,4789	0,0679
	Godina berbe	4		0,1315	0,9512	0,0002	0,0012	0,0861	0,9658
T-test	Regije/Graševina	2	18	0,0015	0,0781	0,0969	0,1671	0,0398	0,1232
T-test	Vrsta tla/Malvazija	2	8	0,1967	0,2189	0,7052	0,6283	0,5665	0,1588
Anova	Godina berbe/Malvazija i.	4	8	0,1308	0,1581	0,0539	0,1162	0,3682	0,0924
	Vrsta tla/Malvazija i.	2		0,0990	0,1275	0,4450	0,4505	0,5444	0,0598
T-test	Podregije/Frankovka	8	2	0,9612	0,7375	0,3247	0,5075	0,1410	0,9839
Anova	Podregije/Frankovka	2	8	0,9639	0,7208	0,1762	0,5065	0,0582	0,9806
	Godina berbe	4		0,5417	0,3733	0,1274	0,4220	0,1041	0,2740
T-test	Vinogorje/Plavac mali c.	2	16	0,0162	0,0046	0,6688	0,4212	0,7938	0,5707
Anova	Uzorci/Plavac mali c.	8	16	0,6505	0,4257	0,0023	0,1330	0,7902	0,1132
	Vinogorje	2		0,0383	0,0101	0,3119	0,3144	0,8225	0,4601

## **5. RASPRAVA**

## 5.1. MINERALNI PROFIL ISPITIVANIH UZORAKA VINA

U ispitivanim uzorcima vina (n=62) određena je koncentracija 22 makro i mikro elementa koji su korišteni kao deskriptori u određivanju kriterija za klasifikaciju i diferencijaciju uzoraka na osnovu *zemljopisnog podrijetla, sortne pripadnosti i godine berbe*.

Prema dobivenim rezultatima određivani fizikalno kemijski parametri kod svih uzoraka zadovoljavaju propisane zahtjeve (Zakon o vinu, NN 32/19). Rezultati fizikalno kemijske analize prikazani su u Tablici 6.

Prema dobivenim rezultatima (Tablica 7) određivani makro i mikro elementi mogu se svrstati u: makroelemente (K, Mg, Ca, i Na, s prosječnom koncentracijom  $c > 10$  mg/L, izuzev Na sa koncentracijom nešto nižom od 10 mg/L); mikroelemente (B, Fe, Rb, Mn, Zn, Al, Sr, Ba, Cu, Sn, V, Pb i Cr, s koncentracijama nižim od 10 mg/L, odnosno većim od 10 µg/L) te elemente u tragovima (Co, Mo, Li, Cd i As, s koncentracijama ispod 10 µg/L) (Voica i sur. 2009). Statistički podatci i značajnost utjecaja izvora varijacije na udio određivanih elementa u vinu prikazani su u Tablici 8. Statistička obrada podataka s obzirom na izvor varijacije nije provedena za sve uzorke s obzirom da jedan od uzoraka nije bio dostupan iz sve četiri berbe. Kadmij je nađen samo u 24 uzorka, a arsen nije nađen u niti jednom uzorku te rezultati dobiveni mjerenjem za kadmij i arsen nisu uzeti u statističku obradu.

### 5.1.1. Makro elementi

#### *Kalij*

Sadržaj kalija u ispitivanim uzorcima kretao se od 462 mg/L do 1470 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). U ispitivanim uzorcima prosječna koncentracija kalija bila je 828,2 mg/L. Prema podacima statističke obrade podataka (Tablica 8) utvrđena je statistički značajna razlika ( $p=8,566E-05$ ) za sadržaj kalija između svih ispitivanih uzoraka (n=60). Prosječna vrijednost za kalij u bijelim vinima iznosila je 836 mg/L, dok je u crnim vinima prosječni udio kalija bio 819 mg/L. Očekivano kalij je element koji je najzastupljeniji u vinu, jer je ključan za rast i razvoj vinove loze i važan je u procesu oplodnje (Bora i sur. 2018). U uzorcima bijelih vina je zabilježena statistički značajna razlika ( $p=0,032$ ; Tablica 8) s obzirom na sortu od koje su vina proizvedena. Prosječni udio kalija u vinima proizvedenim od sorte Graševina (n=18) bio je 706,7 mg/L, u vinima proizvedenim od sorte Malvazija istarska (n=8) 824,6 mg/L, u vinima proizvedenim od sorte Žlahtina (n=4) 1009,8 mg/L, dok su vina proizvedena od sorte Pošip (n=4) prosječno sadržavala 1217,5 mg/L kalija. Također je utvrđeno da postoji statistički

značajan utjecaj vinogradarske regije na sadržaj kalija kod vina proizvedenih od sorte Graševina ( $p=0,032$ ; Tablica 8). Prosječni udio kalija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina podrijetlom iz Središnje bregovite Hrvatske ( $n=6$ ) bio je 833,3 mg/L, dok je u vinima proizvedenim od iste sorte podrijetlom iz regije Slavonija i hrvatsko Podunavlje ( $n=12$ ) udio kalija bio 643,2 mg/L. S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu kalija u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8).

Dobiveni rezultati su slični rezultatima koje su dobili Šimac i sur. (1997) u istraživanju nekih hrvatskih vina te onima koje su zabilježili Korenovska i Suhaj (2012) u slovačkim vinima. Vrijednosti za sadržaj kalija u bijelim vinima se slažu s vrijednostima koje su dobili Leder i sur. (2015) u istraživanju koje je provedeno za dokazivanje mogućnosti klasifikacije zemljopisnog podrijetla hrvatskih vina na osnovu elementarnog sastava, te s rezultatima koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011) u istraživanju u kojem su između ostalih parametara u različitim načinima uzgoja vinove loze (organski i konvencionalni) određivali i elementarni sastav vina. Dobivene vrijednosti za sadržaj kalija u crnim vinima su niže od vrijednosti koje su u gore navedenom istraživanju dobili Leder i sur. (2015) te Vinković Vrček i sur. (2011), ali su više od vrijednosti (690 mg/L) koje su u istraživanju elementarnog sastava bijelih i crnih vina i mogućnosti diskriminacije u odnosu na regiju, boju, i godinu berbe za vina u Srbiji dobili Đurđić i sur. (2017). Pasvanka i sur. (2018) u grčkim vinima također su zabilježili niže vrijednosti kalija za neka crna vina iz regije Attica, tako je npr. za vino od sorte Syrah udio kalija bio 783.55 mg/L, dok su Bora i sur. (2018) našli značajno niže vrijednosti za kalij u rumunjskim vinima (maks. 633.74 mg/L za crna vina te 327.64 mg/L za bijela vina).

### ***Magnezij***

Sadržaj magnezija u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 54,2 mg/L do 131,0 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2) dok je prosječni udio bio 87,4 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=1,452E-08$ ; Tablica 8) između svih ispitivanih uzoraka ( $n=60$ ), te između godina berbe ( $p=0,0153$ ; Tablica 8). Prosječni udio magnezija u uzorcima vina proizvedenim u 2009. godini ( $n=15$ ) bio je 84,3 mg/L, u vinima proizvedenim u 2010. godini ( $n=15$ ) 84,4 mg/L, u uzorcima vina iz berbe 2011. ( $n=15$ ) iznosio je 85,9 mg/L te je u vinima iz 2012. godine ( $n=15$ ) prosječni udio magnezija bio 94,8 mg/L. Kod bijelih vina vidljiv je statistički značajan utjecaj sorte vinove loze i godine berbe (Tablica 8;  $p=8,27E-05$ ). Prosječni udio magnezija u uzorcima vina proizvedenih od sorte Graševina ( $n=18$ ) bio je 90,7 mg/L, Malvazije istarske ( $n=8$ ) 79,4 mg/L, Žlahtine ( $n=4$ ) 62,6 mg/L te Pošipa ( $n=4$ ) 74,7 mg/L.



Prosječni udio magnezija u uzorcima bijelih vina proizvedenih u 2009. godini (n=8) bio je 81,4 mg/L, 2010. godini (n=8) 80,98 mg/L, 2011. godini (n=8) bilo je 80,9 mg/L, te u 2012. godini (n=8) 91,3 mg/L.

Također je vidljivo da postoji statistički značajna razlika u sadržaju magnezija u vinima proizvedenim od kultivara Graševina iz različitih vinogradarskih regija (Tablica 8;  $p=0,0018$ ). Prosječni udio magnezija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina podrijetlom iz Središnje bregovite Hrvatske (n=6) bio je 74,7 mg/L, dok je prosječni udio magnezija u vinima proizvedenim od iste sorte podrijetlom iz regije Slavonija i hrvatsko Podunavlje (n=12) bio 98,6 mg/L. Sadržaj magnezija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Plavac mali crni statistički se značajno razlikuje s obzirom na vinogorje ( $p=0,0319$ ; Tablica 8). U uzorcima vina proizvedenim od sorte Plavac mali crni s područja vinogorja Hvar (n=8) prosječni udio magnezija bio je 85,4 mg/L, dok je prosječni udio magnezija u uzorcima vina proizvedenim od istog kultivara s vinogorja Pelješac (n=8) bio 108,8 mg/L.

Dobiveni rezultati za sadržaj magnezija u vinima sorte Plavac mali crni su slični onima iz ranijih istraživanja (Vinković Vrček i sur., 2011; Leder i sur., 2015; Šimac i sur., 1997; Korenovska i Suhaj, 2012).

### ***Kalcij***

Sadržaj kalcija u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 29,1 mg/L 107,0 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). U ispitivanim uzorcima prosječna koncentracija kalcija bila je 52,4 mg/L. Nema statistički značajne razlike u sadržaju kalcija između ispitivanih uzoraka vina (n=60), berbi, boje vina, kultivara, regija i podregija (Tablica 8;  $p>0,05$ ). Postoji statistički značajna razlika u sadržaju kalcija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Plavac mali crni s obzirom na vinogorje (Tablica 8;  $p=0,0319$ ). U uzorcima vina proizvedenim od sorte Plavac mali crni s područja vinogorja Hvar (n=8) prosječni udio kalcija bio je 51,4 mg/L, dok je prosječni udio kalcija u uzorcima vina proizvedenim od istog kultivara s vinogorja Pelješac (n=8) bio 46,1 mg/L.

Dobivene vrijednosti za kalcij su nešto niže od onih koje su u istraživanju dobili Vinković Vrček i sur. (2011), Leder i sur. (2015) u hrvatskim vinima te Bora i sur. (2018) u rumunjskim vinima. Dobivene vrijednosti slične su podacima iz istraživanja Šimac i sur. (1997) za hrvatska vina te podacima koje su u istraživanjima dobili Sen i sur. (2014) za turska vina i Pasvanka i sur. (2019) za grčka vina, dok su prema podacima iz istraživanja Lara i sur. (2005) u argentinskim vinima vrijednosti za kalcij bile znatno niže (12,50 mg/L).

## ***Natrij***

Sadržaj natrija u ispitivanim uzorcima kretao se od 2,1 mg/L do 20,9 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2), dok je prosječna koncentracija natrija u ispitivanim uzorcima bila 7,4 mg/L. Nema statistički značajne razlike ( $p < 0,05$ ) u sadržaju natrija između ispitivanih uzoraka ( $n=60$ ), berbi, boje vina, kultivara, regija i podregija (Tablica 8). Utvrđena je statistički značajna razlika između godine berbe za vina proizvedena od crnih sorti ( $p=0,0078$ ; Tablica 8). Crna vina iz berbe 2009. prosječno su sadržavala 6,81 mg/L natrija, iz 2010. godine 9,66 mg/L, iz 2011. godine 7,38 mg/L, te iz 2012. godine 5,77 mg/L. Zabilježena je statistički značajna razlika ( $p=0,0010$ ) u sadržaju natrija u uzorcima vina proizvedenim od kultivara Plavac mali crni s obzirom na vinogorje (Tablica 8). U uzorcima vina proizvedenim od sorte Plavac mali crni s područja vinogorja Hvar ( $n=8$ ) prosječni udio natrija bio je 9,1 mg/L, dok je prosječni udio natrija u uzorcima vina proizvedenim od istog kultivara sa vinogorja Pelješac ( $n=8$ ) bio 5,6 mg/L.

Dobivene vrijednosti za natrij za bijela vina slične su vrijednostima iz istraživanja Vinković Vrček i sur. (2011), ali su nešto niže od onih koje su u istraživanju dobili Leder i sur. (2015), dok su za crna vina dobivene vrijednosti niže od onih iz istraživanja Vinković Vrček i sur. (2011) te Leder i sur. (2015), ali su slične onima iz istraživanja Šimac i sur. (1997). Sadržaj natrija u ispitivanim bijelim i crnim vinima također je sličan sadržaju natrija iz istraživanja Pasvanka i sur. (2019) za grčka vina.

### **5.1.2. Mikro elementi**

#### ***Bor***

Sadržaj bora u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 0,619 mg/L do 6,110 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2), dok je prosječna koncentracija bora u ispitivanim uzorcima bila 3,332 mg/L. Utvrđena je statistički značajna razlika ( $p=0,0007$ ) u sadržaju bora između svih ispitivanih uzoraka ( $n=60$ ), te u odnosu na berbu ( $p=0,0431$ ; Tablica 8). Prosječni udio bora u uzorcima vina proizvedenim u 2009. godini ( $n=15$ ) bio je 3,045 mg/L, u uzorcima vina proizvedenim u 2010. godini ( $n=15$ ) 3,464 mg/L, u uzorcima vina iz 2011. godine ( $n=15$ ) prosječni udio bora bio 3,833 mg/L te u uzorcima vina iz 2012. godine ( $n=15$ ) 2,986 mg/L. Također postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0133$ ; Tablica 8) u sadržaju bora u crnim vinima u odnosu na kultivar i godinu berbe ( $p=0,0022$ ; Tablica 8). Najmanji udio bora nađen je u vinima proizvedenim od sorte Plavac mali crni ( $n=16$ ) prosječne vrijednosti 2,810 mg/L, dok

su najveći udio bora (3,905 mg/L) sadržavala vina proizvedena od sorte Babić (n=4). Prosječni udio bora u vinima proizvedenim od sorte Frankovka (n=8) bio je 3,119 mg/L. Prosječni udio bora u crnim vinima berbe 2009. (n=7) bio je 2,522 mg/L, u crnim vinima berbe 2010. (n=7) 2,987 mg/L, vina berbe 2011. (n=7) sadržavala su prosječno 4,339 mg/L bora, dok je u crnim vinima berbe 2012. (n=7) prosječni udio bora bio 2,371 mg/L.

Statistički značajna razlika ( $p=0,0282$ ) u udjelu bora zabilježena je između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Frankovka s obzirom na vinogradarske podregije (Tablica 8). Vina proizvedena od sorte Frankovka iz podregije Slavonija (n=4) prosječno su sadržavala 2,403 mg/L bora, što je znatno manje u odnosu na vina proizvedena od iste sorte iz podregije Hrvatsko Podunavlje (n=4) u kojima je prosječna vrijednost udjela bora bila 3,835 mg/L.

Dobiveni rezultati za sadržaj bora slični su rezultatima koje su Sen i Tokatli (2014) dobili u istraživanju turskih vina, dok su Ivanova-Petropulos i sur. (2013) u istraživanju mogućnosti razlikovanja prema zemljopisnom podrijetlu makedonskih vina našli nešto viši sadržaj bora u ispitivanim vinima (od 5.34 mg/L do 9.0 mg/L) u crnim vinima te (4.19 mg/L do 8,69 mg/L) u bijelim vinima, dok su Coetzee i sur. (2014) u istraživanju mogućnosti klasifikacije vina iz vinogradarske regije Western Cape u Južnoafričkoj Republici našli niže vrijednosti udjela bora u ispitivanim vinima, najveća prosječna vrijednost udjela bora u ovim vinima bila je 0,86 mg/L.

### **Željezo**

Sadržaj željeza u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 0,091 mg/L do 14,100 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). U ispitivanim uzorcima vina prosječna koncentracija željeza bila je 1,804 mg/L. Utvrđena je statistički značajna razlika ( $p=1,53E-05$ ; Tablica 8) u sadržaju željeza između svih ispitivanih uzoraka vina (n=60). Sadržaj željeza u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina statistički se značajno razlikuje ( $p=0,0004$ ) s obzirom na vinogradarsku regiju (Tablica 8). Prosječni udio željeza u vinima proizvedenim od sorte Graševina podrijetlom iz regije Središnja bregovita Hrvatska (n=6) bio je 4,242 mg/L, dok je prosječni udio željeza u uzorcima vina proizvedenim od iste sorte s područja Slavonija i hrvatsko Podunavlje (n=12) bio značajno niži (0,609 mg/L). S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu željeza u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0.05$ ; Tablica 8).

Dobiveni rezultati slični su rezultatima koje su Leder i sur. (2015) našli u hrvatskim vinima (1,76 mg/L do 4,09 mg/L) te rezultatima koje su dobili Mirabal-Gallardo i sur. (2018) u čileanskim vinima (1,2 mg/L - 2,08 mg/L). Đurđić i sur. (2017) našli su također slične prosječne

vrijednosti za udio željeza od 0,61mg/L -2,01 mg/L te također nisu našli značajne razlike u sadržaju željeza u ispitivanim vinima s obzirom na godinu berbe, dok je sadržaj željeza u rumunjskim bijelim vinima koji su zabilježili Bora i sur. (2018) nešto viši od utvrđenog u ovom istraživanju, prosječna vrijednost željeza u tim vinima iznosila je 3,07 mg/L).

### ***Rubidij***

Sadržaj rubidija u svim uzorcima vina kretao se od 0,458 mg/L do 3,115 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). U ispitivanim uzorcima prosječna koncentracija rubidija bila je 1,205 mg/L. Utvrđeno je statistički značajna razlika (Tablica 8) u sadržaju rubidija između svih (n=60) ispitivanih uzoraka vina ( $p=2,988E-12$ ; Tablica 8), te između bijelih i crnih vina ( $p=0,0015$ ; Tablica 8). U uzorcima bijelih vina (n=32) prosječni udio rubidija bio je 1,430 mg/L, dok je u uzorcima crnih vina (n=28) prosječni udio rubidija bio 0,949 mg/L. Statistički značajna razlika utvrđena je i s obzirom na sortu kod bijelih vina ( $p=0,0001$ ; Tablica 8). Prosječni udio rubidija u vinima proizvedenim od sorte Graševina (n=18) bio je 0,872 mg/L, Malvazije istarske (n=8) 1,818 mg/L, Žlahtine (n=4) 1,639 mg/L, dok je najveći prosječni udio rubidija (2,556 mg/L) nađen u vinima proizvedenim od sorte Pošip (n=4). Također je utvrđena statistički značajna razlika u sadržaju rubidija između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Plavac mali crni u različitim vinogorjima ( $p=0,0020$ ; Tablica 8). Vina proizvedena od sorte Plavac mali crni sa području vinogorja Hvar (n=8) sadržavala su u prosjeku 1,335 mg/L rubidija, dok je prosječni udio rubidija u vinima proizvedenim od istog kultivara s vinogorja Pelješac (n=8) bio 0,679 mg/L. Statistički značajne razlike u udjelu rubidija u ispitivanim uzorcima s obzirom na ostale izvore varijacije nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8).

Dobiveni rezultati slični su rezultatima koje su dobili Đurđić i sur. (2017) 1,58 mg/L za bijela vina te rezultatima koje su dobili Geana i sur. (2013) u rumunjskim vinima (0,68 mg/L-1,163 mg/L), dok su Bora i sur. (2017) u rumunjskim bijelim vinima zabilježili nešto više vrijednosti (1,496 mg/L).

### ***Mangan***

Sadržaj mangana u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 0,261 mg/L do 3,030 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). Prosječna koncentracija mangana u ispitivanim uzorcima bila je 0,987 mg/L. Utvrđena je statistički značajna razlika ( $p=1,92E-06$ ; Tablica 8- Nastavak 1) u sadržaju mangana između svih ispitivanih uzoraka (n=60), te u odnosu na berbu ( $p=5,32E-01$ ; Tablica 8- Nastavak 1). Prosječni udio mangana u uzorcima vina proizvedenim u 2009. godini

(n=15) bio je 1,046 mg/L, u uzorcima vina proizvedenim u 2010. godini (n=15) 1,026 mg/L, dok je u uzorcima vina berbe 2011. (n=15) prosječni udio mangana bio 0,879 mg/L te u uzorcima vina proizvedenim u 2012. godini (n=15) 0,999 m/L. Također je utvrđena statistički značajna razlika udjela mangana i u bijelim ( $p=0,0169$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) i u crnim vinima u odnosu na kultivar ( $p=0,0403$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Najmanji prosječni udio mangana (0,368 mg/L) nađen je u vinima sorte Žlahtina (n=4), dok je najveći udio mangana (1,118 mg/L) nađen u vinima proizvedenim od sorte Graševina (n=18). U uzorcima crnih vina najmanji udio mangana (0,664 mg/L) nađen je u vinima sorte Plavac mali crni (n=16), dok su najveći udio mangana (1,603 mg/L) sadržavala vina proizvedena od sorte Frankovka (n=8). Prosječna vrijednost udjela mangana u uzorcima crnih vina proizvedenih od sorte Babić (n=4) bila je 0,813 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika u sadržaju mangana između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Graševina s obzirom na vinogradarske regije ( $p=0,0010$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio mangana u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina koja je uzgajana u vinogradarskoj regiji Središnja bregovita Hrvatska (n=6) bio je 0,747 mg/L, dok je u vinima proizvedenim od iste sorte iz regije Slavonija i hrvatsko Podunavlje (n=12) prosječna vrijednost udjela mangana bila 1,303 mg/L. S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu mangana u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0.05$ ; Tablica 8 - Nastavak 1).

Dobivene vrijednosti za sadržaj mangana slične su vrijednostima koje su dobili Leder i sur. (2015) u hrvatskim vinima, Ivanova-Petropulos i sur. (2013) u makedonskim vinima te Đurđić i sur. (2017) u srpskim vinima.

### ***Cink***

Sadržaj cinka u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 0,011 mg/L do 1,590 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 - Nastavak 1 i 2). Prosječna koncentracija cinka u ispitivanim uzorcima bila je 0,550 mg/L. Utvrđena je statistički značajna razlika u sadržaju cinka ( $p=5,18E-05$ ; Tablica 8 – Nastavak 1) između svih uzoraka (n=60) te s obzirom na boju vina ( $p=0,0541$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio cinka u uzorcima bijelih vina (n=32) bio je 0,629 mg/L, dok je u uzorcima crnih vina (n=28) prosječni udio cinka bio 0,460 mg/L. Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0011$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u sadržaju cinka u uzorcima bijelih vina s obzirom na sortu vinove loze. Najmanji udio cinka nađen je u bijelim vinima proizvedenim od sorte Žlahtina (n=4) prosječne vrijednosti 0,279 mg/L, dok je najveći udio cinka nađen u uzorcima vina proizvedenim od sorte Pošip (n=4) prosječne vrijednosti 1,126

mg/L. Vina proizvedena od sorte Graševina (n=18) prosječno su sadržavala 0,796 mg/L cinka, dok su vina od sorte Malvazija istarska (n=8) prosječno sadržavala 0,387 mg/L cinka.

Također je utvrđena statistički značajna razlika ( $p=0,0141$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) za sadržaj cinka u uzorcima vina proizvedenim od sorte Malvazija istarska (n=8) s obzirom na godinu berbe, ali ne i s obzirom na vrstu tla na kojoj je uzgajana vinova loza. Prosječna vrijednost sadržaja cinka u vinima proizvedenim od sorte Malvazija istarska u 2009. godini bila je 0,222 mg/L, u 2010. godini 0,389 mg/L, u 2011. godini 0,446 mg/L te u 2012. godini 0,493 mg/L. Statistički značajne razlike u udjelu cinka u ispitivanim uzorcima s obzirom na ostale izvore varijacije nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nasatvak 1).

Dobiveni rezultati udjela cinka u ispitivanim vinima slični su rezultatima koje su dobili Leder i sur. (2015), bijela vina su sadržavala više cinka od crnih vina, što je također nađeno i u ovom istraživanju. Rezultati za sadržaj cinka dobiveni u ovom radu također su slični onima koje su u svom istraživanju dobili Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim, Mirabal-Gallardo i sur. (2018) u čileanskim vinima te Đurđić i sur. (2017) u srpskim vinima, dok su Coetzee i sur. (2014) našli niže vrijednosti za sadržaj cinka u vinima Južnoafričke Republike. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da bijela vina sadrže različite udjele cinka s obzirom na kultivar, što je u svom istraživanju rumunjskih vina zabilježio i Oroian (2015).

### ***Aluminij***

Sadržaj aluminija u ispitivanim uzorcima kretao se od 0,056 mg/L do 1,020 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). Prosječni udio aluminija u ispitivanim uzorcima bio je 0,351 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0003$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u sadržaju aluminija između svih ispitivanih uzoraka vina (n=60). Također je zabilježena statistički značajna razlika ( $p=0,0053$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u sadržaju aluminija između uzoraka bijelih i crnih vina. Prosječni udio aluminija u ispitivanim uzorcima bijelih vina (n=32) bio je 0,272 mg/L, dok je u crnim vinima (n=28) bio 0,440 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika u sadržaju aluminija između uzoraka bijelih vina s obzirom na sortu od koje su proizvedena ( $p=0,0053$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio aluminija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina (n=18) bio je 0,365 mg/L, u vinima proizvedenim od sorte Pošip (n=4) 0,291 mg/L, u vinima sorte Malvazija istarska (n=8) 0,115 mg/L te u vinima od sorte Žlahtina (n=4) 0,113 mg/L. Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju aluminija između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Malvazija istarska u odnosu na vrstu tla ( $p=0,0427$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio aluminija u vinima proizvednim

od sorte Malvazija istarska (n=4) koja je uzgajana na bijelom tlu (fliš) bila je 0,084 mg/L, dok je prosječni udio aluminijsa u vinima od iste sorte koja je uzgajana na crvenici (n=4) bio 0,145 mg/L. Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju aluminijsa između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Frankovka s obzirom na podregiju ( $p=0,0140$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio aluminijsa u vinima proizvedenim od sorte Frankovka iz podregije Slavonija (n=4) bio je 0,224 mg/L, dok je prosječni udio aluminijsa u vinima od iste sorte iz podregije Hrvatsko Podunavlje (n=4) bio 0,389 mg/L. Statistički značajne razlike u udjelu aluminijsa u ispitivanim uzorcima s obzirom na ostale izvore varijacije nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8).

Dobiveni rezultati za sadržaj aluminijsa u ispitivanim uzorcima slični su rezultatima koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011) koji su našli da je sadržaj aluminijsa u crnim vinima bio veći nego u bijelim vinima, što je također nađeno i u ovom istraživanju. Rezultati za sadržaj aluminijsa dobiveni u ovom istraživanju također su slični rezultatima koje su dobili Đurđić i sur. (2017) u srpskim vinima. Leder i sur. (2015) dobili su nešto veće vrijednosti, dok su Coetzee i sur. (2014) našli niže vrijednosti u vinima Južnoafričke Republike.

### ***Stroncij***

Sadržaj stroncija u ispitivanim uzorcima kretao se od 0,037 mg/L do 0,624 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2), dok je prosječan udio stroncija u ispitivanim uzorcima vina bio 0,169 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0009$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u sadržaju stroncija između svih ispitivanih uzoraka vina (n=60). Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju stroncija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Malvazija istarska u odnosu na vrstu tla ( $p=0,0332$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). U uzorcima vina proizvedenim od sorte Malvazija istarska (n=4) na bijelom tlu (fliš) prosječan udio stroncija bio je 0,245 mg/L, dok je prosječan udio stroncija u uzorcima vina iste sorte koja je uzgajana na crvenici (n=4) bio 0,059 mg/L. S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu stroncija u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 1).

Dobivene vrijednosti za sadržaj stroncija u ispitivanim vinima slične su vrijednostima koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011). Coetzee i sur. (2014) u vinima Južnoafričke Republike dobili su niže vrijednosti, Sen i Tokatli (2014) dobili su nešto više vrijednosti u turskim vinima, dok su vrijednosti koje su dobili Perez-Alvarez i sur. (2019) u španjolskim vinima bile veće od vrijednosti dobivenih u ovom istraživanju.

## ***Barij***

Sadržaj barija u svim uzorcima kretao se od 0,014 mg/L do 0,317 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 - Nastavak 1 i 2). Prosječni udio barija u ispitivanim uzorcima bio je 0,068 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0003$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u sadržaju barija između svih ispitivanih uzoraka vina ( $n=60$ ). Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika za sadržaj barija u vinima proizvedenim od bijelih kultivara ( $p=0,0021$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio barija u vinima proizvedenim od sorte Graševina ( $n=18$ ) bio je 0,094 mg/L, u vinima proizvedenim od sorte Malvazija istarska ( $n=8$ ) 0,048 mg/L, u vinima sorte Žlahtina ( $n=4$ ) 0,018 mg/L te 0,063 mg/L u uzorcima vina proizvedenim od sorte Pošip ( $n=4$ ). Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju barija između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Plavac mali crni s obzirom na vinogorje ( $p=0,0428$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječan udio barija u uzorcima vina iz vinogorja Hvar ( $n=8$ ) bio je 0,053 mg/L, dok su vina iz vinogorja Pelješac ( $n=8$ ) prosječno sadržavala 0,042 mg/L barija. Statistički značajne razlike u udjelu barija ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u ispitivanim uzorcima s obzirom na ostale izvore varijacije nisu zabilježene.

Dobivene vrijednosti za sadržaj barija u ispitivanim vinima slične su onima koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim vinima te Đurđić i sur. (2017) u srpskim vinima i Perez-Alvarez i sur. (2019) u španjolskim vinima, dok su vrijednosti za sadržaj barija koje su dobili Coetzee i sur. (2014) u vinima Južnoafričke Republike bile niže.

## ***Bakar***

Sadržaj bakra u svim uzorcima kretao se od 0,009 mg/L do 0,390 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 - Nastavak 1 i 2). Prosječna koncentracija bakra u ispitivanim uzorcima vina bila je 0,057 mg/L. Nije utvrđena statistički značajna razlika u sadržaju bakra između svih ispitivanih uzoraka vina ( $n=60$ ), berbe, boje vina, niti između uzoraka vina od crnih i bijelih sorti ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika u sadržaju bakra u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina u odnosu na vinogradarsku regiju ( $p=0,0058$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). U uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina s područja Središnja bregovita Hrvatska ( $n=6$ ) prosječni udio bakra bio je 0,159 mg/L, dok je u vinima proizvedenim od iste sorte s područja Slavonija i hrvatsko Podunavlje ( $n=12$ ) bio znatno niži (0,039 mg/L). Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0091$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u uzorcima vina proizvedenim od sorte Malvazija istarska s obzirom na godinu berbe. Prosječna



vrijednost u 2009. godini 0,016 mg/L, u 2010. udio je bio 0,086 mg/L, u 2011. godini 0,031 mg/L te u 2012. godini 0,019 mg/L.

Dobivene vrijednosti za sadržaj bakra u ispitivanim uzorcima vina slične su vrijednostima koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim vinima, dok su Leder i sur. (2015) našli nešto niže vrijednosti. Perez-Alvarez i sur. (2019) u španjolskim vinima te Sen i Tokatli (2014) u turskim vinima također su zabilježili slične vrijednosti. Sen i Tokatli (2014) zabilježili su različite količine bakra u pojedinim vinima s obzirom na kultivar, što je također nađeno i u ovom istraživanju.

### ***Kositar***

Sadržaj kositra u ispitivanim uzorcima kretao se od 0,003 mg/L do 0,089 mg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). U ispitivanim uzorcima vina prosječni udio kositra bio je 0,041 mg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika za sadržaj kositra u svim ispitivanim uzorcima s obzirom na godinu berbe ( $p=9,49E-10$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). U uzorcima vina proizvedenim u 2009. godini ( $n=15$ ) prosječna vrijednost udjela kositra bila je 0,021 mg/L, dok je u uzorcima vina proizvedenim u 2011. godini ( $n=15$ ) bila 0,059 mg/L. U uzorcima vina proizvedenim u 2010. ( $n=15$ ) i 2012. godini ( $n=15$ ) prosječni udio kositra bio je sličan. U vinima iz 2010. godine zabilježeno je 0,040 mg/L te 0,044 mg/L u vinima iz 2012. godine. Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju kositra ( $p=0,0025$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u uzorcima i bijelih i crnih vina s obzirom na godinu berbe ( $p=0,0067$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Prosječni udio kositra u bijelim vinima iz 2009. godine ( $n=8$ ) bio je 0,028 mg/L, dok je u bijelim vinima iz 2011. godine ( $n=8$ ) bio 0,059 mg/L. U bijelim vinima proizvedenim u 2010. ( $n=8$ ) i 2012. ( $n=8$ ) godini prosječni udio kositra bio je sličan. Bijela vina iz 2010. godine prosječno su sadržavala 0,044 mg/L kositra, a bijela vina iz 2012. godine 0,047 mg/L. U crnim vinima proizvedenim u 2009. godini ( $n=7$ ) prosječni udio kositra bio je 0,013 mg/L, u 2010. godini ( $n=7$ ) 0,034 mg/L, u 2011. godini ( $n=7$ ) 0,059 mg/L te u crnim vinima iz 2012. godine ( $n=7$ ) 0,041 mg/L. Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika za sadržaj kositra ( $p=0,0369$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina s obzirom na vinogradarsku regiju. Prosječni udio kositra u vinima od sorte Graševina iz regije Središnja bregovita Hrvatska ( $n=6$ ) bio je 0,035 mg/L, dok je u vinima proizvedenim od iste sorte podrijetlom iz regije Slavonija i hrvatsko Podunavlje ( $n=12$ ) bio 0,050 mg/L. Zabilježena je statistički značajna razlika u sadržaju kositra ( $p=0,0081$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) u uzorcima vina proizvedenim od sorte Malvazija istarska s obzirom na godinu

berbe, ali ne i s obzirom na vrstu tla na kojoj je uzgajana vinova loza. Prosječna vrijednost sadržaja kositra u vinima proizvedenim od sorte Malvazija istarska u 2009. godini bila je 0,024 mg/L, u 2011. godini 0,066 mg/L, dok je u vinima proizvedenim od sorte Malvazija istarska u 2010. i 2012. godini bila slična, 0,048 mg/L u vinima iz 2010. godine te 0,042 mg/L u vinima iz 2012. godine. Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju kositra između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Plavac mali crni ( $p=0,0001$ ; Tablica 8 - Nastavak 1). Sadržaj kositra u tim uzorcima kretao se od 0,014 mg/L do 0,072 mg/L (Tablica 7, Tablica -Nastavak 1 i 2), dok je prosječni udio kositra u vinima proizvedenim od ove sorte ( $n=16$ ) bio 0,041 mg/L. Utvrđeno je da postoji značajna statistička razlika ( $p=0,0146$ ; Tablica 8 - Nastavak 1) za sadržaj kositra istih vina s obzirom na vinogorje. Prosječni udio kositra u vinima proizvedenim od sorte Plavac mali crni iz vinogorja Hvar ( $n=8$ ) bila je 0,037 mg/L, dok je u vinima od iste sorte iz vinogorja Pelješac ( $n=8$ ) bio 0,045 mg/L.

Dobivene vrijednosti za sadržaj kositra u ispitivanim vinima su slične vrijednostima koje su dobili Mirabal-Gallardo i sur. (2018) u čileanskim vinima (0,030 mg/L) te niže od onih koje su dobili Leder i sur. (2015) i više od vrijednosti koje zabilježili Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim vinima.

### ***Vanadij***

Sadržaj vanadija u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 57,2  $\mu\text{g/L}$  do 108,5  $\mu\text{g/L}$  (Tablica 7, Tablica 7 - Nastavak 1 i 2). Prosječni udio vanadija u ispitivanim uzorcima ( $n=60$ ) bio je 78,9  $\mu\text{g/L}$ . Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=5,188\text{E}-07$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u sadržaju vanadija u svim ispitivanim uzorcima vina, te s obzirom na godinu berbe ( $p=9,945\text{E}-06$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio vanadija u uzorcima vina proizvedenim u 2009. godini ( $n=15$ ) bio je 72,5  $\mu\text{g/L}$ , u 2010. godini ( $n=15$ ) 78,3  $\mu\text{g/L}$ , u vinima berbe 2011. ( $n=15$ ) 78,2  $\mu\text{g/L}$  te u vinima proizvedenim u 2012. godini ( $n=15$ ) 86,5  $\mu\text{g/L}$ . Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju vanadija u uzorcima vina s obzirom na boju vina ( $p=0,0427$ ; Tablica 8 - Nasatvak 2). Prosječni udio vanadija u uzorcima bijelih vina ( $n=32$ ) bio je 76,2  $\mu\text{g/L}$ , dok je u crnim vinima ( $n=28$ ) bio 82,0  $\mu\text{g/L}$ . Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika za sadržaj vanadija u bijelim vinima s obzirom na kultivar ( $p=0,0005$ ; Tablica 8 Nastavak 2) i godinu berbe ( $p=0,0164$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio vanadija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina ( $n=18$ ) bio je 79,7  $\mu\text{g/L}$ , u vinima sorte Malvazija istarska ( $n=8$ ) 73,3  $\mu\text{g/L}$ , u vinima od sorte Žlahtina ( $n=4$ ) 63,7  $\mu\text{g/L}$ , dok je u vinima proizvedenim od sorte Pošip ( $n=4$ ) bio 72,6  $\mu\text{g/L}$ . U bijelim vinima proizvedenim u 2009.

godini (n=8) prosječni udio vanadija bio je 71,0 µg/L, iz 2010. godine (n=8) 75,1 µg/L, 2011. godine (n=8) 75,3 µg/L, te je 2012. godine (n=8) bilo 83,4 µg/L vanadija. Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju vanadija u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina s obzirom na vinogradarsku regiju (p=0,0015; tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio vanadija u vinima sorte Graševina podrijetlom iz regije Središnja bregovita Hrvatska (n=6) bio je 69,9 µg/L, dok su vina od iste sorte podrijetlom iz regije Slavonija i hrvatsko Podunavlje (n=12) prosječno sadržavala 84,6 µg/L vanadija. Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju vanadija između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Plavac mali crni s obzirom na vinogorje (p=0,0383; Tablica 8 - Nasatvak 2). Prosječni udio vanadija u vinima proizvedenim od sorte Plavac mali crni iz vinogorja Hvar (n=8) bio je 78,9 µg/L, dok je u vinima od iste sorte (n=8) iz vinogorja Pelješac bio 91,8 µg/L.

Dobivene vrijednosti za sadržaj vanadija u ispitivanim uzorcima su znatno veće od vrijednosti koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim vinima, a slične su vrijednostima koje su dobili Geana i sur. (2012) u rumunjskim vinima. Coetzee i sur. (2014) u vinima Južnoafričke Republike također su našli znatno niže vrijednosti za sadržaj vanadija od sadržaja vanadija u vinima koja su obuhvaćena ovim istraživanjem. Kruzlicova i sur. (2013) također su našli razlike u sadržaju vanadija između kultivara što je nađeno i u ovom istraživanju.

### ***Olovo***

Sadržaj olova u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 8,06 µg/L do 63,2 µg/L (Tablica 7, Tablica 7 - Nastavak 1 i 2). Prosječna koncentracija olova u ispitivanim uzorcima bila je 22,56 µg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika (p=0,0002; Tablica 8 - Nastavak 2) u sadržaju olova između svih ispitivanih uzoraka vina (n=60), te između uzoraka crnih i bijelih vina (p=0,0034; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio olova u crnim vinima (n=28) bio je 27,45 µg/L, dok je prosječni udio olova u bijelim vinima (n=32) bio 18,28 µg/L. Također je utvrđeno da se sadržaj olova u vinima proizvedenim od bijelih kultivara statistički značajno razlikuje u odnosu na kultivar (p=0,0058; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio olova u vinima proizvedenim od sorte Graševina (n=18) bio je 18,62 µg/L, u vinima proizvedenim od sorte Malvazija istarska (n=8) 15,57 µg/L, u vinima od sorte Žlahtina (n=4) 9,85 µg/L, dok je u vinima proizvedenim od sorte Pošip (n=4) bio 28,56 µg/L. Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju olova između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Plavac mali crni u odnosu na vinogorje (p=0,0101; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio olova u vinima proizvedenim od sorte Plavac mali crni iz vinogorja Hvar (n=8) bio je 41,69 µg/L,

dok je prosječni udio olova u vinima od iste sorte (n=8) iz vinogorja Pelješac bio 21,89 µg/L. S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu olova u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene (  $p > 0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 2).

Dobivene vrijednosti za sadržaj olova slične su onima koje su dobili Mirabal-Gallardo i sur. (2018) u čileanskim vinima koji su utvrdili razlike u sadržaju olova u crnim vinima s obzirom na kultivar kao što je također utvrđeno za crna vina obuhvaćena ovim istraživanjem. Vrijednosti za sadržaj olova u ispitivanim vinima su niže od onih koje su dobili Leder i sur. (2015), dok su Geana i sur. (2013) u rumunjskim vinima utvrdili nešto niže vrijednosti. Vinković Vrček i sur. (2011) također su dobili niže vrijednosti u hrvatskim vinima te Perez-Alvarez i sur. (2019) u španjolskim vinima. Koncentracija olova u svim ispitivanim uzorcima je ispod maksimalno dopuštene granice (0,15 mg/L) prema standardima Međunarodne organizacije za vino i lozu (OIV).

### ***Krom***

Sadržaj kroma u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 2,56 µg/L 25,25 µg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). Prosječni udio kroma u ispitivanim uzorcima vina bio je 10,57 µg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0002$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u sadržaju kroma u svim ispitivanim uzorcima vina (n=60), te s obzirom na berbu ( $p=1,116E-11$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio kroma u vinima proizvedenim u 2009. godini (n=15) bio je 12,08 µg/L, u vinima iz 2010. godine (n=15) 11,63 µg/L, u vinima berbe 2011. (n=15) 4,37 µg/L te u vinima iz 2012. godine (n=15) 14,18 µg/L. Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika za sadržaj kroma u uzorcima vina proizvedenim od bijelih kultivara s obzirom na kultivar ( $p=0,0124$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) i godinu berbe ( $p=0,0387$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio kroma u vinima proizvedenim od sorte Graševina (n=18) bio je 10,91 µg/L, u vinima proizvedenim iz sorte Malvazija istarska (n=8) 10,50 µg/L, u vinima proizvedenim od sorte Žlahtina (n=4) 5,87 µg/L, dok je u vinima proizvedenim od sorte Pošip (n=4) bio 17,44 µg/L. U bijelim vinima (n=8) proizvedenim u 2009. godini prosječni udio kroma bio je 12,41 µg/L, u bijelim vinima iz 2010. godine (n=8) 11,65 µg/L, u bijelim vinima iz 2011. godine (n=8) 4,31 µg/L, dok je u bijelim vinima iz 2012. godine (n=8) bio 15,16 µg/L. Također je utvrđeno da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0002$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) udjela kroma u vinima proizvedenim od crnih sorti s obzirom na godinu berbe. Prosječni udio kroma u crnim vinima iz 2009. godine (n=7) bio je 11,71 µg/L, u crnim vinima iz 2010. godine (n=7) 11,61 µg/L, u crnim vinima iz 2011. godine (n=7) 4,45 µg/L, dok je u crnim vinima iz 2012. godine

(n=7) bio 13,06  $\mu\text{g/L}$ . Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0539$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u sadržaju kroma između uzoraka vina proizvedenih od sorte Malvazija istarska s obzirom na berbu, ali ne i na vrstu tla na kojoj je uzgajana vinova loza ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio kroma u uzorcima tih vina iz 2009. godine bio je 11,83  $\mu\text{g/L}$ , iz 2010. godine 9,83  $\mu\text{g/L}$ , iz 2011. godine 4,98  $\mu\text{g/L}$  te iz 2012. godine 15,38  $\mu\text{g/L}$ . Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0023$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u sadržaju kroma između uzoraka vina proizvedenih od kultivara Plavac mali crni s obzirom na berbu. Prosječni udio kroma u uzorcima vina proizvedenim od sorte Plavac mali crni u 2009. godini (n=4) bio je 12,59  $\mu\text{g/L}$ , u 2010. godini (n=4) 11,50  $\mu\text{g/L}$ , u 2011. godini (n=4) 3,93  $\mu\text{g/L}$  te u 2012. godini (n=4) 13,55  $\mu\text{g/L}$ . Statistički značajne razlike s obzirom na ostale izvore varijacije u udjelu kroma u ispitivanim uzorcima vina nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 2).

Dobivene vrijednosti za sadržaj kroma u ispitivanim vinima slične su onima koje su dobili Sen i Tokatli (2014) u turskim vinima te Mirabal-Gallardo i sur. (2018) u čileanskim vinima i Perez-Alvarez i sur. (2019) u španjolskim vinima. Rezultati u ovom istraživanju također pokazuju razliku u sadržaju kroma u bijelim vinima s obzirom na kultivar kao što su u svom istraživanju također dobili i Kruzlicova i sur. (2013). Vrijednosti za sadržaj kroma u vinima obuhvaćenim ovim istraživanjem su nešto niže od vrijednosti koje su dobili Leder i sur. (2015) i Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim vinima te su više od onih koje su dobili Đurđić i sur. (2017) u sprskim vinima. Geana i sur. (2013) u rumunjskim vinima dobili su znatno više vrijednosti za sadržaj kroma (254.79  $\mu\text{g/L}$ ) od vrijednosti dobivenih u ovom istraživanju.

### **5.1.3. Elementi u tragovima**

#### ***Kobalt***

Sadržaj kobalta u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 1,56  $\mu\text{g/L}$  do 8,89  $\mu\text{g/L}$  (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). Prosječna koncentracija kobalta u ispitivanim uzorcima bila je 3,76  $\mu\text{g/L}$ . Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika ( $p=0,0194$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u svim ispitivanim uzorcima vina (n=60) te s obzirom godinu berbe ( $p=0,0007$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) i boju vina ( $p=0,0079$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio kobalta u uzorcima vina iz 2009. godine (n=15) bio je 2,70  $\mu\text{g/L}$ , iz 2010. godine (n=15) 3,85  $\mu\text{g/L}$ , iz 2011. godine (n=15) 4,37  $\mu\text{g/L}$  te u uzorcima vina iz 2012. godine (n=15) 4,11  $\mu\text{g/L}$ . Prosječni udio kobalta u uzorcima bijelih vina (n=32) bio je 4,19  $\mu\text{g/L}$ , dok je u uzorcima crnih vina (n=28) bio 3,27  $\mu\text{g/L}$ . Također je utvrđeno da se sadržaj kobalta u vinima proizvedenim od bijelih kultivara

statistički značajno razlikuje ( $p=0,0505$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u odnosu na kultivar. Prosječni udio kobalta u vinima proizvedenim od sorte Graševina ( $n=18$ ) bio je  $4,28 \mu\text{g/L}$ , u vinima od sorte Malvazija istarska ( $n=8$ )  $3,56 \mu\text{g/L}$ , u od sorte Žlahtina ( $n=4$ )  $3,97 \mu\text{g/L}$ , dok je u vinima proizvedenim od sorte Pošip ( $n=4$ ) bio  $4,83 \mu\text{g/L}$ . Također je zabilježeno da postoji statistički značajna razlika u sadržaju kobalta u uzorcima crnih vina s obzirom na godinu berbe ( $p=0,0012$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio kobalta u crnim vinima iz 2009. godine ( $n=7$ ) bio je  $2,31 \mu\text{g/L}$ , u crnim vinima iz 2010. godine ( $n=7$ )  $3,33 \mu\text{g/L}$ , u crnim vinima iz 2011. godine ( $n=7$ ) bio je  $4,45 \mu\text{g/L}$ , dok je u crnim vinima proizvedenim u 2012. godini ( $n=7$ ) bio  $2,98 \mu\text{g/L}$ . S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu kobalta u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nasatvak 2).

Dobivene vrijednosti za sadržaj kobalta u ispitivanim vinima slažu se s vrijednostima koje su dobili Leder i sur. (2015), Vinković Vrček i sur. (2011) za vina iz konvencionalnog uzgoja grožđa, Đurđić i sur. (2017) u srpskim vinima te su slične onima koje su dobili Ivanova-Petropulos i sur. (2013) u makedonskim vinima, Sen i Tokalti (2015) u turskim vinima, Geana i sur. (2013) u rumunjskim vinima, dok su vrijednosti dobivene u ovom istraživanju više od vrijednosti koje su dobili Perez-Alvarez (2019) u španjolskim vinima.

### ***Molibden***

Sadržaj molibdena u ispitivanim uzorcima vina kretao se od  $1,91 \mu\text{g/L}$  do  $8,32 \mu\text{g/L}$  (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). Nije utvrđena statistički značajna razlika u sadržaju molibdena između svih ispitivanih uzoraka ( $n=60$ ), berbe, boje vina, niti između uzoraka vina od crnih i bijelih sorti ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika u sadržaju molibdena u uzorcima vina proizvedenim od sorte Graševina s obzirom na vinogradarsku regiju ( $p=0,0398$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio molibdena u vinima proizvedenim od sorte Graševina podrijetlom iz regije Središnja bregovita Hrvatska ( $n=6$ ) bio je  $4,06 \mu\text{g/L}$ , dok je prosječni udio molibdena u vinima proizvedenim od iste sorte podrijetlom iz regije Slavonija i hrvatsko Podunavlje ( $n=12$ ) bio  $3,16 \mu\text{g/L}$ . S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu molibdena u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 2).

Dobivene vrijednosti za sadržaj molibdena u ispitivanim vinima slične su vrijednostima koje su dobili Vinković Vrček i sur. (2011) u hrvatskim vinima te Ivanova-Petropulos i sur. (2013) u makedonskim vinima.

## ***Litij***

Sadržaj litija u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 0,68 µg/L do 15,10 µg/L (Tablica 7, Tablica 7 - Nastavak 1 i 2). Prosječna koncentracija litija u ispitivanim uzorcima bila je 2,85 µg/L. Utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika u sadržaju litija ( $p=9,04E-16$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) u svim ispitivanim uzorcima vina ( $n=60$ ), te s obzirom na godinu berbe ( $p=0,0256$ ; Tablica 8 - Nastavak 2) i boju vina ( $p=0,0050$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio litija u vinima iz 2009. godine ( $n=15$ ) bio je 2,52 µg/L, u vinima iz 2010. godine ( $n=16$ ) 2,35 µg/L, u vinima iz 2011. godine ( $n=15$ ) 3,06 µg/L te u vinima iz 2012. godine ( $n=15$ ) 3,47 µg/L. Prosječni udio litija u uzorcima bijelih vina ( $n=32$ ) bio je 3,78 µg/L, dok je u uzorcima crnih vina ( $n=28$ ) bio 1,79 µg/L. Također je zabilježeno da se sadržaj litija u vinima proizvedenim od bijelih kultivara statistički značajno razlikuje u odnosu na kultivar ( $p=0,0005$ ; Tablica 8 - Nastavak 2). Prosječni udio litija u vinima proizvedenim od sorte Graševina ( $n=18$ ) bio je 5,99 µg/L, u vinima sorte Malvazija istarska ( $n=8$ ) 1,16 µg/L, u vinima od sorte Žlahtina ( $n=4$ ) 1,46 µg/L te u vinima od sorte Pošip ( $n=4$ ) 1,98 µg/L. S obzirom na ostale izvore varijacije statistički značajne razlike u udjelu litija u ispitivanim uzorcima nisu zabilježene ( $p>0,05$ ; Tablica 8 - Nastavak 2).

Dobivene vrijednosti za sadržaj litija u ispitivanim vinima su više od onih koje su dobili Coetzee i sur. (2014) u vinima Južnoafričke Republike. Značajnu razliku u sadržaju litija u bijelim vinima s obzirom na kultivar, koja je nađena u ovom istraživanju, zabilježio je i Oroian (2015) u rumunjskim vinima.

## ***Kadmij***

Od 62 uzorka kadmij je nađen u 24 uzorka. Udio kadmija u ispitivanim uzorcima vina kretao se od 0,020 do 1,495 µg/L (Tablica 7, Tablica 7 -Nastavak 1 i 2). Rezultati mjerenja koncentracije kadmija s obzirom na broj uzoraka u kojima je nađen nisu statistički obrađivani. Prosječna koncentracija kadmija bila je 0,118 µg/L. Leder i sur. (2015) našli su nešto više vrijednosti za kadmij (0,02 mg/L - 0,08 mg/L). Sadržaj kadmija izmjeren u ispitivanim uzorcima je ispod maksimalno dopuštene granice (0,01 mg/L) prema standardima Međunarodne organizacije za vino i lozu (OIV).

## ***Arsen***

U svim ispitivanim uzorcima vina, koncentracija arsena bila je ispod praga detekcije (27,861 µg/L; Tablica 3) te arsen nije nađen u niti jednom od 62 uzorka, što je i indikator da tijekom

obrade vinograda nisu korišteni pesticidi koji u svom sastavu sadrže arsen. Maksimalno dopuštene granice prema standardima Međunarodne organizacije za vino i lozu (OIV) su (0,01 mg/L).



## **6. ZAKLJUČCI**

Za provedena ispitivanja odabrani su uzorci autentičnih vina, iz berbi 2009-2012, koji su proizvedeni u skladu s uputama prema EU regulativi. Primjenom ICP-OES tehnike određeno je 22 makro i mikro elementa. Iz dobivenih podataka i rasprave ukratko se mogu donijeti slijedeći zaključci:

1. Iz dobivenih rezultata ispitanih uzoraka može se zaključiti da se svi uzorci međusobno značajno razlikuju po udjelu gotovo svih određivanih elemenata, s izuzetkom Ca, Na, Cu, i Mo.
2. S obzirom na *boju*, vina su se značajno razlikovala po udjelu Rb, Zn, Al, V, Pb, Co i Li. U bijelim vinima zabilježen je veći prosječni udio Rb, Zn, Co i Li, dok je kod crnih vina bilo više Al, V i Pb.
3. Vina proizvedena od bijelih sorti međusobno su se značajno razlikovala po udjelu K, Mg, Rb, Mn, Zn, Al, Ba, V, Pb, Cr, Co i Li, dok su se crna vina međusobno značajno razlikovala po udjelu B i Mn.
4. Utvrđeno je da je *zemljopisno podrijetlo* vina značajno utjecalo na udio makro i mikro elemenata u pojedinim vinima.
  - a) Utjecaj *regije*: vina proizvedena od grožđa sorte Graševina podrijetlom iz regije Središnja bregovita Hrvatska sadržavala su značajno veći udio K, Fe, Cu, i Mo, dok su vina iz regije Slavonija i Hrvatsko Podunavlje bila bogatija na udjelu Mg, Mn, Sn, V.
  - b) Utjecaj *podregije*: vina sorte Frankovka proizvedena od grožđa iz podregije Hrvatsko Podunavlje sadržavala su znatno veći udio B i Al u odnosu na vina iste sorte iz podregije Slavonija.
  - c) Utjecaj *vinogorja*: vina dobivena od sorte Plavac mali crni iz vinogorja Hvar sadržavala su značajno veći udio Ca, Na, Rb, Ba i Pb, dok je u vinima od iste sorte iz vinogorja Pelješac zabilježen veći udio Mg, Sn i V.
5. Udio makro i mikro elemenata u vinima iz različitih berbi značajno se razlikovao s obzirom na *godinu berbe*.
  - a) kod svih ispitivanih vina iz različitih berbi zabilježene su razlike u udjelu Mg, B, Mn, Sn, V, Cr, Co i Li.
  - b) u *bijelim* vinima godina berbe značajno je utjecala na udio Mg, Sn, V i Cr i Li.
  - c) *crna* vina iz različitih berbi značajno su se razlikovala prema udjelu Na, B, Sn, Cr i Co.

6. Utvrđeno je da *vrsta tla* ima utjecaj na sadržaj mikroelemenata u vinu. Sadržaj Al bio je značajno veći u vinima Malvazije istarske proizvedenim od grožđa koje je uzgajano na crvenici, dok su vina proizvedena od grožđa uzgajanog na bijelom tlu (fliš) sadržavala više Sr.

7. Udio toksičnih elemenata (Pb, Cd i As) u svim ispitivanim vinima bio je ispod maksimalno dopuštene granice prema standardima Međunarodne organizacije za vino i lozu (OIV).

8. Budući da su utvrđene razlike u sadržaju makro i mikro elemenata s obzirom na *područje* rasta vinove loze, *sorte* (Graševina, Plavac mali crni, Frankovka), na godinu *berbe* (sva vina), te na vrstu *tla* (Malvazija istarska) potrebno je nastaviti daljnja istraživanja, kako bi se na osnovu većeg broja uzoraka dobio bolji uvid u profil makro i mikro elemenata, što bi bio značajan doprinos prepoznavanju autentičnosti hrvatskih vina.

9. Za daljnje proširenje spoznaja o utjecaju zemljopisnog *podrijetla*, *sorte* i *godine berbe* na mineralni profil hrvatskih vina bilo bi korisno odrediti:

- udio makro i mikroelemenata u *tlu* na kojem je uzgajana vinova loza i grožđe za proizvodnju vina
- udio makro i mikroelemenata u vinima dostupnim na tržištu, podrijetlom iz istih zemljopisnih područja
- utjecaj klimatskih uvjeta na udio makro i mikroelemenata na područjima proizvodnje grožđa i vina.

## **7. LITERATURA**

- Aceto, M., Abollino, O., Concetta Bruzzonit, M., Mentastiz, E., Sarzaniniz, C., Malandrinoz, M. (2002) Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. *Food Addit. Contam.* **19**, 126-133.
- Alkis, I.M., Öz, S., Atakol, A., Yilmaz, N., Anli, R.E., Atakol, O. (2014) Investigation of heavy metal concentrations in some Turkish wines. *J. Food Compos. Anal.* **33**, 105-110.
- Almeida, C.M.R., Vasconcelos, M.T.S.D. (2003) Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin. *J. Agr. Food Chem.* **51**, 4788-4798.
- Alpeza, I., Bukovčan, R., Mihaljević, B., Kubanović, V., Gašparec-Skočić, Lj. (2005) Macro and micro elements content in Malvasia istriana wines. Book of abstracts: International scientific conference Mediterranean Malvasias, str.50-52, Poreč.
- Álvarez, M., Moreno, I. M., Jos, Á., Cameán, A. M., González, A. G. (2007a) Differentiation of 'two Andalusian DO 'fino' wines according to their metal content from ICP-OES by using supervised pattern recognition methods. *Microchemical J.* **87**(1), 72-76.
- Álvarez, M., Moreno, I.M., Jos, A.M., Cameán, A.M., González, A.G. (2007b) Study of mineral profile of Montilla-Moriles „fino“ wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. *J. Food Compos. Anal.* **20**, 391-395.
- Alvarez, M., Moreno, Isabel, M., Pichardo, S., Camean, Ana, M., Gonzalez, A. Gustavo (2012) Mineral profile of „fino“ wines using inductively coupled plasma optical emission spectrometry methods. *Food Chem.* **135**, 309-313.
- Anitha, P., Amitha, P., Sindhu, K. S., Parnell, J.V. (2018) A Review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *IJSRR (International Journal of Scientific Research and Review)* **7**, 724-734.
- Arozarena, I., Casp, A., Marín, R., Navarro, M. (2000) Differentiation of some wines according to variety and region based on their anthocyanin composition. *Eur. Food Res. Technol.* **212**, 108-112.
- Ashenfelter, O., Storchmann, K. (2016) Climate change and wine: A review of the economic implications. *J. Wine Econ.* **11**, 105-138.
- Aung, M. M., Chang, Y. S. (2014) Traceability in a food supply chain: Safety and quality perspectives. *Food Control* **39**, 172-184.
- Avram, V., Magdas, D. A., Voica, C., Cristea, G., Cimpoi, C., Hosu, A., Marutoiu, C. (2014a) Isotopic oxygen ratios and trace metal determination in some romanian commercial wines. *Anal. Lett.* **47**, 641-653.
- Avram, V., Voica, C., Hosu, A., Cimpoi, C., Marutoiu, C. (2014b) ICP-MS characterization of some Romanian white wines. *Rev. Roum. Chim.*, **59**, 1009-1019.

Ballabio, D., Mauri, A., Todeschini, R., Buratti, S. (2006) Geographical classification of wine and olive oil by means of classification and influence matrix analysis (CAIMAN). *Anal. Chim. Acta* **570**, 249-258.

Banc, R., Socaciu, C., Miere, D., Filip, L., Cozma, A., Stanciu, O., Loghin, F. (2014) Benefits of Wine Polyphenols on Human Health: A Review. *Bulletin UASVM Food Science and Technology* **71**, 79-87.

Basalekou, M., Stratidaki, A., Pappas, C., Tarantilis, P., Kotseridis, Y., Kallithraka, S. (2016) Authenticity determination of greek-cretan mono-varietal white and red wines based on their phenolic content using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy and chemometrics. *Curr. Res. Nutr. Food Sci. J.* **4**, 54-62.

Bentlin, F.R.S., Pulgati, F.H., Dressler, V.L., Pozebon, D. (2011) Elemental Analysis of Wines from South America and their Classification According to Country, *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**, 327-336.

Bertoldi, D., Larcher, R., Bertamini, M., Otto, C., Concheri, G., Nicolini, G. (2011) Accumulation and Distribution Pattern of Macro- and Microelements and Trace Elements in *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay Berries. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 7224-7236.

Blesić, M., Drmać, M., Batinić, K., Spaho, N., Smajić Murtić, M., Zele, M. (2017) Levels of selected metals in wines from different Herzegovinian viticultural localities. *Croat. J. Food Sci. Technol.* **9**, 1-10.

Bora, F. D., Ripanu, O., Donici, A., Bunea, C. I, Pop, N., Lung, M. L., Popescu, D. (2016) Influence of micro-, macroelements and heavy metals on wine quality. *Annal. Food Science and Technology* **17**, 1-10.

Bora, F-D., Donici, A., Calugar, A., Bunea, C-I. (2017) Metal concentration and lead-strontium isotope characterization of italian riesling. *Carpath. J. Food Sci. Technol.* **9**, 5-22.

Bora, F.D, Donici, A., Rusu, T., Bunea, T., Popescu, D., Bunea, A.I. (2018) Elemental Profile and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Isotope Ratio as Fingerprints for Geographical Traceability of Romanian Wines. *Not Bot Horti Agrobi* **46**, 223-239.

Borec, A., Zdrilić, I., Prpić, A.M., Ivanov, K., Surać, L. (2017) Prepoznatljivost i korištenje oznaka kvalitete i izvornosti u svakodnevnoj uporabi. *Oeconomica Jadertina* **7**, 4-15.

Castiñeira, M. M., Brandt, R., von Bohlen, A., Jakubowski, N. (2001) Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. *Fresen. J. Anal. Chem.* **370**, 553-558.

Castiñeira-Gomez, M. D. M., Brandt, R., Jakubowski, N., Andersson, J. T. (2004) Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Agri. Food Chem.* **52**, 2953-2961.

Chambery, A., del Monaco, G., Di Maro, A., Parente, A. (2009) Peptide fingerprint of high quality Campania white wines by MALDI-TOF mass spectrometry. *Food Chem.* **113**, 1283-1289.

Cheng, J., Liang, C. (2011) The variation of mineral profiles from grape juice to monovarietal Cabernet Sauvignon wine in the vinification process. *J. Food Process Preserv.* **36**, 262-66.

Cheng, J., Zhai, Y., Taylor, D.K. (2015) Several Mineral Elements Discriminate the Origin of Wines from Three Districts in China. *I. J. Food Prop.* **18**, 460-1470.

Clark, A. C., Scollary, G.R. (2000) Determination of total copper in white wine by stripping potentiometry. *Anal. Chim. Acta* **413**, 25-32.

Coetzee, P.P., van Jaarsveld, F.P., Vanhaecke, F. (2014) Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chem.* **164**, 485-492.

Commission Regulation (EEC) No 2347/91 of 29 July 1991 on the collection of samples of wine products for the purposes of cooperation between Member States and for analysis by nuclear magnetic resonance, including analysis for the purposes of the Community databank. *OJ L* **214**, 2.8.1991, p. 32-38.

Dalipi R., Borgese L., Zacco A., Tsuji K., Sangiorgi E., Piro R., Bontempi E., Depero L.E. (2015) Determination of trace elements in Italian wines by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **95**, 1-11.

Čížková, H., Voldřich, M., Pipek, P. (2018) Food traceability and authenticity. Department of Food Preservation and Meat Technology of ICT Prague. <http://ukp.vscht.cz/files/uzel/0037557/0001~~c8vPT1EoKUpMTk1MyszJLKIUSMxLUUgsLclIzSvJTAYJ6CqUHulNTco7vFahJLWiBAA.pdf?redirected> (pristupljeno 17, prosinca 2018.).

Danezis, G. P., Tsagkaris, A. S., Camin, F., Brusic, V., Georgiou, C. A. (2016) Food authentication: techniques, trends & emerging approaches. *Trends in Anal. Chem.* **85**, 123-132.

Dhuri, V. G., Dichwalkar, S. A., Tiwari, P. N., Amrapurkar, P. D. (2018) ICP-MS and ICP-OES – A Review. I. *IJARIT (International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology)* **4**, 2275-2280.

Di Paola-Naranjo, R.D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H.R., Fabani, F. B., Badini, R.G., Inga, M., Oстера, H.A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-Garcia, P., Hoogewerff, J., Wunderlin, D.A. (2011) Fingerprints for main varieties of argentinean wines: terroir differentiation by inorganic, organic, and stable isotopic analyses coupled to chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 7854-7865.

Diaz, C., Conde, J. E., Estevez, D., Perez Olivero, S. J., Perez Trujillo, J. P. (2003) Application of Multivariate Analysis and Artificial Neural Networks for the Differentiation of Red Wines from the Canary Islands According to the Island of Origin. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 4303-4307.

- Dimara, E., Skuras, D. (2005) Consumer demand for informative labeling of quality food and drink products: a European Union case study. *J. Consum. Mark.* **2**, 90-100.
- Drivelos, S. A., Georgiou, C. A. (2012) Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *Trends Analyt. Chem.* **40**, 38-51.
- Duchowicz, P. R., Giraud, M. A., Castro, E. A., Pomilio, A. B. (2013) Amino acid profiles and quantitative structure-property relationship models as markers for Merlot and Torrontés wines. *Food Chem.* **140**, 210-216.
- Durante, C., Bertacchini, L., Bontempo, L., Camin, F., Manzini, D., Lambertini, P., Marchetti, A., Paolini, M. (2016) From soil to grape and wine: Variation of light and heavy elements isotope ratios. *Food Chem.* **210**, 648-659.
- Dutra, S. V., Adam, L., Marcon, A. R., Carnieli, G. J., Roani, C. A., Spinelli, F. R., i sur. (2011) Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 1571-1576.
- Đurđić, S., Pantelić, M., Trifković, J., Vukojević, V., Natić, M., Tešić, Ž., Mutić, J. (2017) Elemental composition as a tool for the assessment of type, seasonal variability, and geographical origin of wine and its contribution to daily elemental intake. *RSC Adv.* **7**, 2151-2162.
- Eschnauer, H., Neeb, R. (1988) Micro-Element Analysis. U: Wine and Grapes. (H.F. Linskens and J.F. Jackson, ured.) „*Wine Analysis*“, Springer-Verlag, Berlin, str. 67-91.
- Esparza, I., Salinas, I., Caballero, I., Santamaria, C., Calvo, I., Garcia Mina, J.M., Fernandez, J. M. (2004) Evolution of metal and polyphenol content over a 1-year period of vinification: sample fractionation and correlation between metals and anthocyanins. *Anal. Chim. Acta* **524**, 215-224.
- Espinoza, M., Olea Azar, C., Massiff, G., Villa, A. (2008) Development of a reference material for copper and iron in wine. *J. Food Comp. Anal.* **21**, 684-688.
- Esslinger, S., Fahl-Hassek, C., Wittkowski, R. (2015) Authentication of wine by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy: opportunities and challenges. U: Advances in Wine Research, (Ebeler, S., Sacks, G., Vida, S., Winterhalter, P., ured.) ACS Publication, Washington, DC, str. 85-108.
- Esslinger, S., Riedl, J., Fahl-Hassek, C. (2014) Potential and limitations of nontargeted fingerprinting for authentication of food in official control. *Food Res. Int.* **60**, 189-204.
- Fabani, M. P., Arrúa, R. C., Vázquez, F., Diaz, M.P., Baroni, M.V., Wunderlin, D.A. (2010) Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.* **119**, 372-379.
- Feher, J., Lengyel, G., Lugasi, A. (2007) Cultural history of wine, the theoretical background of wine therapy. *Cent. Eur. J. Med.* **2**, 379-391.



- Ferreira, R. B., Picarra-Pereira, M. A., Monteiro, S., Loureiro, V. B., Teixeira, A. R. (2002) The wine proteins. *Trends Food Sci. Techn.* **12**, 230-239.
- Ferrise, R., Trombi, G., Moriondo, M., Bindi, M. (2016) Climate change and grapevines: A simulation study for the Mediterranean basin. *J. Wine Econ.* **11**, 88-104.
- Fiket, Ž., Mikac, N., Kniewald, G. (2011) Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chem.* **126**, 941-947.
- Flamini, R., De Rosso, M. (2006) Mass spectrometry in the analysis of grape and wine proteins. *Expert Rev. Proteomic.* **3**, 321-331.
- Fraga, H., Malheiro, A. C., Moutinho-Pereira, J., Santos, J. A. (2013) An overview of climate change impacts on European viticulture. *Food Energy Secur.* **1**, 94-110.
- Fraga, H., Malheiro, A. C., Moutinho-Pereira, J., Cardoso, R. M., Soares, P. M. M., Cancela, J. J., Pinto, J. J., Santos, J. A. (2014) Integrated Analysis of Climate, Soil, Topography and Vegetative Growth in Iberian Viticultural Regions. *PLoS ONE* **9**, 1-14, e108078.
- Fraga, H., Santos, J. A., Malheiro, A. C., Moutinho-Pereira, J. (2012) Climate change projections for the Portuguese viticulture using a multi-model ensemble. *Ciência Téc. Vitiv.* **27**, 39-48.
- Galani-Nikolakaki, S., Kallithrakas-Kontos, N., Katsanos, A.A. (2002) Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Sci. Total Environ.* **285**, 155-163.
- Garcia-Jares, C. M., Médina, B. (1993) Research on white and red wine blending in the production of rosés wines by means of the partial least squares method. *J. Sci. Food Agric.* **63**, 349-354.
- Geana, I., Iordache, A., Ionete, R., Marinescu, A., Ranca, A., Culea, M. (2013) Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chem.* **138**, 1125-1134.
- Georgiev, V., Ananga, A., Tsoleva, V., (2014) Recent Advances and Uses of Grape Flavonoids as Nutraceuticals. *Nutrients* **6**, 391-415.
- Ghosh, S., Prasanna, V. L., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M., Banji, D. (2013) Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectroscopy: A Review. *Asian J. Pharm. Ana.* **3**, 24-33.
- Giaccio, M., Vicentini, A. (2008) Determination of the geographical origin Of wines by means of the mineral content and the Stable isotope ratios: a review. *J. Commod. Sci. Technol. Qual.* **47**, 267-284.
- Gladstones, J. S. (2011) Wine, terroir and climate change. Wakefield Press.
- Gonzalves, A., Llorens, A., Cervera, M.L., Armenta, S., Guardia, M. (2009) Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chem.* **112**, 26-34.

Green, A. M., Clark, A. C., Scollary, G. R. (1997) Determination of free and total copper and lead in wine by stripping potentiometry. *Fresen. J. Anal. Chem.* **358**, 711-717.

Grindlay, G., Mora, J., Grasa, L., de Loos-Vollebregt, M. T.C (2011) Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. *Anal. Chim. Acta* **691**, 18-32.

Grindlay, G., Mora, J., Maestre, S., Gras, L. (2008) Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques. *Anal. Chim. Acta* **629**, 24-37.

Guilford, J. M., Pezzuto, J. M. (2011) Wine and Health: A Review. *Am. J. Enol. Vitic.* **62**, 4.

Hague, T., Petroczi, A., Andrews, Paul LR, Barker, J., Naughton, D. (2008) Determination of metal ion content of beverages and estimation of target hazard quotients: a comparative study. *Chem. Cent. J.* **2**, 13.

He, Z. L., Yang, X. E., Stoffella, P. J. (2005) „Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **19**, 125-140.

Hong, E., Lee, S. Y., Jeong, J. Y., Park, J. M., Kim, B. H., Kwon, K., Chun, H. S. (2017) Modern analytical methods for the detection of food fraud and adulteration by food category. *J. Sci. Food Agric.* **97**, 3877-3896.

Hopfer, H., Nelson, J., Collins, T. S., Heymann, H., Ebele, S. E.E. (2015). The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chem.* **172**, 486-496.

Hopfer, H., Nelson, J., Mitchell, A.E., Heymann, H., Ebeler, S.E. (2013) Profiling the trace metal composition of wine as a function of storage temperature and packaging type. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 1288-1291.

Hou, X., Amais, R.S., Jones, B. T., Donati, G.L. (2016) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. U *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Meyers, R. A., ured.) John Wiley & Sons: Hoboken, USA.

Ivanova-Petropulos, V., Balabanova, B., Mitrev, S., Nedelkovski, D., Dimovska, V., Gulaboski, R.(2016) Optimization and Validation of a Microwave Digestion Method for Multi-element Characterization of Vranec Wines. *Food Anal. Methods* **9**, 48-60.

Ivanova-Petropulos, V., Jakabová, S., Nedelkovski, D., Pavlík, V., Balážová, Ž., Hegedűs, O. (2015) Determination of Pb and Cd in Macedonian wines by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Food Anal. Methods.* **8**, 1947-1952.

Ivanova-Petropulos, V., Wiltsche, H., Stafilov, T., Stefova, M., Motter, H., Lankmayr, E. (2013) Multielement analysis of Macedonian wines by Inductively coupled Plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled Plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) for their classification *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **32**, 265-281.

Karatas, D.D., Aydin, F., Aydin, I., Karatas, H. (2015) Elemental Composition of Red Wines in Southeast Turkey. *Czech J. Food Sci.* **33**, 228-236.

Karoglan, M., Telišman Prtenjak, M., Šimon, S., Osrečak, M., Anić, M., Karoglan Kontić, J., Andabaka, Ž., Tomaz, I., Grisogono, B., Belušić, A., Marki, A., Prša, Ž., Omazić, B., Jelić, D., Večenaj, Ž., Vučetić, V., Počakal, D., Petric, I. V., Leder, R., Prša, I. (2018) Classification of Croatian winegrowing regions based on bioclimatic indices. *XII Congreso Internacional Terroir*. E3S Web of Conferences 50, 01032.

Katalinić, V., Smole Možina, S., Skroza, D., Generalić, I., Abramović, H., Miloš, M., Ljubenković, I., Piskernik, I., Pezo, I., Terpinč, P., Boban, M. (2010). Polyphenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape skin extracts of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia). *Food Chem.* **119**, 715-723.

Kiran B., S. S., Raja, S. (2017) A Review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Icp-Oes) with a Special Emphasis on its Applications. *Der Pharmacia Lettre* **9**, 44-54.

Korenovska, M., Suhaj, M. (2012) Chemometric prediction of wines affiliation with organic and conventional production systems through their elemental profiles. *J. Food Nutr. Res.* **51**, 23-32.

Koussissi, E., Paterson, A., Piggott, J. R. (2003). Sensory flavour discrimination of Greek dry red wines. *J. Sci. Food Agric.* **83**, 797-808.

Kruzlicova, D., Fiket, Ž, Kniewald, G. (2013) Classification of Croatian wine varieties using multivariate analysis of data obtained by high resolution ICP-MS analysis. *Food Res. Int.* **54**, 621-626.

Kwan W.O., Kowalski B.R.(1978) Classification of wines by applying pattern recognition to chemical composition data. *J. Food Sci.* **43**, 1320-1323.

Lachenmeier, D.W., Przybylski M. C., Rehm, J. (2012) Comparative risk assessment of carcinogens in alcoholic beverages using the margin of exposure approach. *Int. J. Cancer* **131**, E995-E1003.

Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J. A., Olsina, R. A., Martinez, L. D. (2005) Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food Chem. Toxicol.* **43**, 293-297.

Larcher, R., Nicolini, G. (2001) Survey of 22 mineral elements in wines from Trentino (Italy) using ICP-OES. *Ital. J. Food Sci.* **13**, 233-241.

Leder, R., Kubanović, V., Petric, I.V., Vahčić, N., Banović, M. (2015) Chemometric prediction of the geographical origin of Croatian wines through their elemental profiles. *J. Food Nutr. Res.* **54**, 229-238.

Lopez-Garcia, I., Hernandez-Cordoba, M. (2015) Atomic absorption spectrometry. U: Handbook of Mineral Elements in Food (de la Guardia, M. i Garrigues, S., ured.), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

Luque de Castro, M. D., González-Rodríguez, J., Pérez-Juan, P. (2005). Analytical Methods in Wineries: Is It Time to Change? *Food Rev. Int.* **21**, 231-265.

Makris, D. P., Kallithraka, S., Mamalos, A. (2006) Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents. *Talanta*, **70**, 1143-1152.

Maletić, E., Karoglan Kontić, J., Pejić, I. (2008) Vinova loza - ampelografija, ekologija, oplemenjivanje, Školska knjiga, Zagreb.

Maletić, E., Karoglan Kontić, J., Pejić, I., Preiner, D., Zdunić, G., Bubola, M., Stupić, D., Andabaka, Ž., Marković, Z., Šimon, S., Žulj Mihaljević, M., Ilijaš, I., Marković, D. (2015) Zelena knjiga: Hrvatske izvorne sorte vinove loze, Državni zavod za zaštitu prirode, Zagreb.

Marchionni, S., Braschi E., Tommasini S., Bollati A., Cifelli F., Mulinacci N., Mattei M., Conticelli S. (2013). High-Precision  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Analyses in Wines and Their Use as a Geological Fingerprint for Tracing Geographic Provenance. *J. Agr. Food Chem.* **61**, 6822-6831.

Marini F., Bucci R., Magri A. L., Magri A. D. (2006) Authentication of Italian CDO wines by class-modeling techniques. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **84**, 164-171.

Martin, A. E., Watling, R. J., Lee, G.S. (2012) The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chem.* **133**, 1081-1089.

Martyna, A., Zadora G., Stanimirova, I., Ramos D., (2014) Wine authenticity verification as a forensic problem: An application of likelihood ratio test to label verification. *Food Chem.* **150**, 287-295.

Medina, B., Salagoity, M. H., Guyon, F., Gaye, J., Hubert, P., Guillaume, F. (2013) Using new analytical approaches to verify the origin of wine. U: New analytical approaches for verifying the origin of food, (Brereton, P., ured.) Woodhead Publishing Ltd., Cambridge.

Mercurio, M., Grilli, E., Odierna, P., Morra, V., Prohaska, T., Coppola, E., Grifa, C., Buondonno, A., Langella, A. (2014) A 'Geo-Pedo-Fingerprint' (GPF) as a tracer to detect univocal parent material-to-wine production chain in high quality vineyard districts, Campi Flegrei (Southern Italy). *Geoderma* **230-231**, 64-78.

Ministarstvo poljoprivrede RH. Zaštićene oznake izvornosti vina na razini EU. Dostupno na: <https://poljoprivreda.gov.hr/istaknute-teme/poljoprivreda-173/poljoprivreda-175/vinogradarstvo-i-vinarstvo/zasticene-oznake-izvornosti-vina-na-razini-eu/203> (pristupljeno 29. 4.2019.).

Mirabal-Gallardo, Y., Caroca-Herrera, M. A., Muñoz, L., Meneses, M., Laurie, V. F. (2018) Multi-element analysis and differentiation of Chilean wines using mineral composition and multivariate statistics. *Cien. Inv. Agr.* **45**, 181-191.

Mirošević, N., Karoglan Kontić, J. (2008) Vinogradarstvo, Nakladni zavod Globus, Zagreb.

Naughton, D., Petróczi, A. (2008) Heavy metal ions in wines: meta-analysis of target hazard quotients reveal health risks. *Chem. Cent. J.* **2**. doi:10.1186/1752-153X-2-22.

Nicolini, G., Larcher, R., Pangrazzi, P., Bontempo, L. (2004) Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis* **43**, 41-45.

Oczkowski, E. (2016) The effect of weather on wine quality and prices: An Australian spatial analysis. *J. Wine Econ.* **11**, 48-65.

OIV-MA-C1-01:R2011. Maximum acceptable limits of various substances contained in wine. In: Compendium of international methods of analysis Paris : International Organization of Vine and Wine, 2011. [http://www.oiv.int/oiv/files/OIV-MA-C1-01\\_EN.pdf](http://www.oiv.int/oiv/files/OIV-MA-C1-01_EN.pdf) (pristupljeno 21. 1.2019.)

Oroian, M. (2015) Romanian white wine authentication based on mineral content. *J. Agroaliment. Proc. Technol.* **21**, 9-13.

Palade, M., Popa, M-E. (2014) Wine Traceability And Authenticity - A Literature Review. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies* **18**, 226-223.

Parker, A., Garcia de Cortazar Atauri, I., van Leeuwen, C., Chuine, I. (2011) General phenological model to characterise the timing of flowering and véraison of *Vitis vinifera* L. *Aust. J. Grape Wine Res.* **17**, 206-216.

Pasvanka, K., Tzachristas, A., Kostakis, M., Thomaidis, N., Proestos, C. (2019) Geographic characterization of Greek wine by inductively coupled plasma-mass spectrometry macroelemental analysis. *Anal. Lett.* **1-10**.

Pavloušek, P., Kumšta, M., (2013) Authentication of Riesling Wines from the Czech Republic on the Basis of the Non-flavonoid Phenolic Compounds. *Czech J. Food Sci.* **31**, 474-482.

Perestrelo, R., Silva, C., Câmara, J.S. (2014) A useful approach for the differentiation of wines according to geographical origin based on global volatile patterns. *J. Sep. Sci.*, **37**, 1974-1981.

Perez Alvarez, E.P, Garcia, R., Barrulas, P., Dias, C., Cabrita, M.J., Garde-Cerdán, T. (2019) Classification of wines according to several factors by ICP-MS multi-element analysis. *Food Chem.* **270**, 273-280.

Pieri, P. (2010) Changement climatique et culture de la vigne: l'essentiel des impacts. U Changement climatique, agriculture et forêt en France: simulations d'impacts sur les principales espèces. Brisson and F. Levrault (ured.) *Livre Vert CLIMATOR*, ADEME, 213-224.

Pii, Y., Zamboni, A., Dal Santo, S., Pezzotti, M., Varanini, Z., Pandolfini, T. (2017) Prospect on Ionic Signatures for the Classification of Grapevine Berries According to Their Geographical Origin. *Front. Plant Sci.* **8**, 640.

Pravilnik o zemljopisnim područjima uzgoja vinove loze, *Narodne novine Republike Hrvatske*, **74**, 2012, **80**, 2012, **48**, 2013, **159**, 2013,.

Pravilnik o kategorijama proizvoda od grožđa i vina, enološkim postupcima i ograničenjima, *Narodne novine Republike Hrvatske*, **114**, 2010.

Pravilnik o zaštićenim oznakama izvornosti i zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla, tradicionalnim izrazima i označavanju vina, *Narodne novine Republike Hrvatske*, **141**, 2010.

Provenzano, M. R., Bilali, H.E, Simeone, V., Baser, N., Mondelli, D., Cesari, G. (2010) Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard. *Food Chem.* **122**, 1338-1343.

Pyrzynska, K. (2004) Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **34**, 69-83.

Pyrzynska, K. (2007) Chemical speciation and fractionation of metals in wine. *Chem. Spec. Bioavailab.* **19**, 1-8.

Rački Marinković, A. (2015) Osnovna obilježja i opseg zaštite oznaka zemljopisnog podrijetla i žigova, *Zbornik Pravnog fakulteta u Zagrebu*, **65**, 665-692.

Rapeanu, G., Vicol, C., Bichescu, C. (2009) Possibilities to asses the wines authenticity. *Innov. Rom. Food Biotechnol.* **5**, 1-9.

Reffatti, L., Dutra, S., Leonardelli, S., Silva, F., Carnieli, G., Vanderlinde, R. (2015) Brazilian wines differentiation by isotopic analysis and mineral content. 38<sup>th</sup> World Vine and Wine Congress. 5<sup>th</sup> to 10<sup>th</sup> July 2015, Mainz, Germany.

Regulation (EC) No 178/2002, laying down the general principles and requirements of food law, establishing the European Food Safety Authority and laying down procedures in matters of food safety. *Off. J. of the Eur. Comm.* **L 31/1**, Brussels.

Rešetar, D., Marchetti-Deschmann, M., Allmaier, G., Katalinić, J. P., Kraljević Pavelić, S. (2016) Matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry linear time-of-flight method for white wine fingerprinting and classification. *Food Control* **64**, 157-164.

Riganakos, K.A., Veltsistas, P.G. (2003) Comparative spectrophotometric determination of the total iron content in various white and red Greek wines. *Food Chem.* **82**, 637-643.

Robinson, J. (2006) *The Oxford Companion to Wine*. Oxford University Press, New York.

Rodrigues, C., Brunner, M, Steiman, S., Bowen, G. J., Nogueira, J. M. F., Gautz, L., Prohaska, T., Maguas, C. (2011) Isotopes as Tracers of the Hawaiian Coffee-Producing Regions. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 10239-10246.

Schlesier, K., Fauhl-Hassek, C., Forina, M., Cotea, V., Kocsi, E., Schoula, R., Van Jaarsveld, F., Wittkowski, R. (2009) Characterisation and determination of the geographical origin of wines. Part I: overview. *Eur. Food Res. Technol.* **230**, 1-13.

Segarić, A., Mršić, G., Merkaš, S., Tomić, M., Kozačinski, L., Njari, B., Alagić, D., Smajlović, M., Cvrtić, Ž. (2016) Molekularne metode utvrđivanje patvorenja mesnih proizvoda. *MESO*, **4**, 330-334.

Sen, I., Tokatli, F. (2014) Characterization and Classification of Turkish Wines Based on Elemental Composition. *Am. J. Enol. Vitic.* **65**, 134-142.

- Shimizu, H., Akamatsu, F., Kamada, A., Koyama, K., Okuda, M., Fukuda, H., Iwashita, K., Goto-Yamamoto, N. (2017) Discrimination of wine from grape cultivated in Japan, imported wine, and others by multi-elemental analysis. *J. Biosci. Bioeng.* **125**, 413-418.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2007) Principles of Instrumental Analysis, 6. izd. Thomson Brooks/Cole, Belmont, USA.
- Sokolić, I. (2002) Tek i slast vina, 4. izd., vlastita naklada, Novi Vinodolski.
- Sperkova, J., Suchanek, M. (2005) Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). *Food Chem.* **93**, 659-663.
- Stafilov, T., Karadjova, I. (2009) Atomic absorption spectrometry in wine analysis. *Maced. J. Chem. Chem. En.* **28**, 17-31.
- Šelih, V.S., Šala, M., Drgan, V. (2014) Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. *Food Chem.* **153**, 414-23.
- Šimac, Lj., Maleš, P., Katalinić, V. (1997) Važnost određivanja makro i mikro elemenata u vinu. *Agronomski glasnik* **3-4**.
- Šuklje, K., Carlin, S., Stanstrup, J., Antalick, G., Blackman, J.W., Meeks, C., Deloire, A., Schmidtke, L.M., Vrhovsek, U. (2019) Unravelling wine volatile evolution during shiraz grape ripening by untargeted HS-SPME-GC×GC-TOFMS. *Food Chem.* **277**, 753-765.
- Tariba, B. (2011) Metals in Wine -Impact on Wine Quality and Health Outcomes. *Biol. Trace Elem. Res.* **144**, 143-156.
- Tariba, B., Pizent, A., Kljaković-Gašpić, Z. (2011a) Determination of lead in Croatian wines by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Estimation of copper intake in moderate wine consumers in Croatia. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **62**, 25-32.
- Tariba, B., Kljaković-Gašpić, Z., Pizent, A. (2011b) Estimation of copper intake in moderate wine consumers in Croatia. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **62**, 229-234.
- Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, Diego A., Garcia-Viguera, C. (2014) Natural Bioactive Compounds from Winery By-Products as Health Promoters: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **15**, 15638-15678.
- Van der Linde, G., Fischer, J.L., Coetzee, P.P. (2010) Multi-element Analysis of South African Wines and their Provenance Soils by ICP-MS and their Classification according to Geographical Origin using Multivariate Statistics. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **31**, 143-153.
- Van Leeuwen, C., Friant, P., Choné, X., Tregoat, O., Koundouras, S., Dubourdieu, D., (2004) Influence of Climate, Soil, and Cultivar on Terroir. *Am. J. Enol. Vitic.* **55**, 207-217.
- Van Leeuwen, C., Darriet, P. (2016) The Impact of Climate Change on Viticulture and Wine Quality. *J. Wine Econ.* **11**, 150-167.
- Van Leeuwen, C., Seguin, G. (2006) The Concept of Terroir in Viticulture. *J. Wine Res.* **17**, 1-10.

- Van Leeuwen, C., Trégoat, O., Choné, X., Bois, B., Pernet, D. and Gaudillère, J.-P. (2009). Vine water status is a key factor in grape ripening and vintage quality for red Bordeaux wine. How can it be assessed for vineyard management purposes? *J. Int. Sci. Vigne. Vin.* **43**, 121-134.
- Vaudour, E., Costantini, E., Jones, G. V., Mocali, S.(2015) An overview of the recent approaches to terroir functional modelling, footprinting and zoning. *Soil* **1**, 287-312.
- Versari, A., Felipe Laurie, V., Ricci, A., Laghi, L., Parpinello, G.P. (2014) Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches. *Food Res. Int.* **60**, 2-18.
- Vinković Vrček, I., Bojić, M., Žuntar, I., Mendaš, G., Medić-Šarić, M. (2011) Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes. *Food Chem.* **124**, 354-361.
- Viviers, M. Z., Smith, Mark E., Wilkes, E., Smith, P (2013) Effects of Five Metals on the Evolution of Hydrogen Sulfide, Methanethiol, and Dimethyl Sulfide during Anaerobic Storage of Chardonnay and Shiraz Wines. *J. Agric. Food Chem.* **61**, 12385-12396.
- Voica, C. Dehelean, A. Pamula, A. (2009) Method validation for determination of heavy metals in wine and slightly alcoholic beverages by ICP-MS. *J. Phys. Conf. Ser.* **182**, 012036.
- Volpe, M.G., La Cara, F., Volpe, F., De Mattia, A., Petitto, F., Di Stasio. M., Serino, V. (2009) Heavy metal uptake in the enological food chain. *Food Chem.* **117**, 553-560.
- White, M. A., Whalen, P., Jones, G. V. (2009) Land and wine. *Nat. Geosci.* **2**, 82-84.
- Winkler, A.J., Cook, J.A., Kliewer, W.M., Lider, L.A. (1974) General viticulture, University of California press, Berkeley, Los Angeles, London.
- Xia, E.Q., Deng, G.F., Guo, Y.J., Li, H.B. (2010) Biological activities of polyphenols from grapes. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 622-646.
- Zachariadis, G.A., Vogiatzis, C. (2013) An Overview of the Use of Yttrium for Internal Standardization in Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **45**, 220-239.
- Zakon o vinu, *Narodne novine Republike Hrvatske*, **32**, 2019.
- Zakon o zaštićenim oznakama izvornosti, zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnim specijalitetima poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda, *Narodne novine Republike Hrvatske*, **80**, 2013.
- Zannella, C., Carucci, F., Aversano, R., Prohaska, T., Vingiani, S., Carputo, D., Adamo, P. (2017) Genetic and geochemical signatures to prevent frauds and counterfeit of high-quality asparagus and pistachio. *Food Chem.* **237**, 545-552.
- Zoričić, M. (2009) Kultura vina, Grafotisak Fućak d.o.o., Rijeka.



## **8. PRILOZI**

## **Prilog 1.**

### **UPITNIK BROJ 1**

Uzorkovanje grožđa, za pripremanje vina za NMR i IRMS analizu

#### **Osnovne informacije:**

Šifra uzorka:

Ime i prezime osobe, te tvrtke odgovorne za uzorkovanje:

#### **Opis uzorka:**

Vinogorje, lokalitet, katastarska općina:

Vinograd, najbliže mjesto:

Nadmorska visina:

Okrenutost Suncu i inklinacija (nagib):

Osoba odgovorna za vinograd:

Tip tla:

Broj trsova po hektaru:

Starost nasada:

Uzgojni oblik:

Sorta:

Način berbe:

Procjena količine grožđa po ha:

Zdravstveno stanje grožđa i vlažnost grožđa:

Datum uzorkovanja (berbe):

Oborine unutar 10 dana prije berbe:

*Potpis povjerenika koji je odgovoran za uzorkovanje i proizvodnju vina:*

*Potpis i štambilj institucije nositelja suradnje:*

**Prilog 2.**

**UPITNIK BROJ 2**  
**MIKROVINIFIKACIJA**

Oznaka uzorka:

Volumen mošta za fermentaciju:

Sadržaj suhe tvari u moštu (Oe, Brix):

Tip vina koji se uobičajeno proizvodi od grožđa (kakvoća):

Kvasac korišten za fermentaciju:

Trajanje vrenja i temperature tijekom vrenja:

Provjera završetka fermentacije (način, test):

Filtriranje vina:

Kmetabisulfit, kada i koliko:

Ukupna alkoholna jakost u vinu (vol%):

Neprevreli šećer (g/L):

Dodatne informacije o uzorku:

*Datum:*

*Potpis i štambilj institucije i osobe koja je obavila vinifikaciju:*

## ŽIVOTOPIS

---

Dragica Kaštelanac rođena je 1959. u Benkovcu, gdje je završila opću gimnaziju. Na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu je 1984. godine završila VI stupanj obrazovanja i stekla stručni naziv inženjera prehrambene tehnologije. Od 2002. godine zaposlena je u Hrvatskom zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo (danas Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu), gdje radi kao analitičar na poslovima fizikalno kemijske analize vina i jakih alkoholnih pića te kao član Povjerenstva za organoleptičko ocjenjivanje vina i voćnih vina. Također radi i kao voditelj kvalitete na uspostavi i održavanju sustava kvalitete prema normama ISO 9001, HRN EN ISO/IEC 17025 i HRN EN ISO/IEC 17065. Godine 2011. diplomirala je na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, te stekla visoku stručnu spremu i stručno zvanje diplomirani inženjer prehrambene tehnologije. Na istom fakultetu, je 2013. godine upisala poslijediplomski specijalistički studij „Kvaliteta i sigurnost hrane“. Stručna aktivnost pristupnice očituje se u obnašanju i povezivanju više segmenata sustava kvalitete, fizikalno kemijskih ispitivanja, senzornih ispitivanja i sustava certifikacije proizvoda iz područja vinarstva. Uz navedeno, javlja se kao koautor radova objavljenih iz područja vinarstva, sudjeluje na nacionalnim i međunarodnim znanstvenim i stručnim skupovima te je pohađala brojne seminare iz područja struke i upravljanja sustavima kvalitete. Njena stručna i znanstvena aktivnost te položeni ispiti tijekom specijalističkog studija rezultirali su sa 199 ECTS bodova.