

Karakterizacija vina sorte Merlot prema zaštićenoj oznaci izvornosti

Blašković, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:159:986837>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

Iva Blašković

1480/BPI

**KARAKTERIZACIJA VINA
SORTE MERLOT PREMA
ZAŠTIĆENOJ OZNACI
IZVORNOSTI**

Rad je izrađen u Laboratoriju za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju piva i slada na Zavodu za biokemijsko inženjerstvo Prehrambeno biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vesne Zechner-Krpan dok je eksperimentalni dio rada izrađen u Laboratoriju za fizikalno-kemijska ispitivanja u Centru za vinogradarstvo, vinarstvo i uljarstvo Hrvatske agencije za poljoprivredu i hranu uz pomoć mr. sc. Renate Leder i dr. sc. Ivane Vladimire Petric.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Vesni Zechner-Krpan na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade i pisanja ovog rada.

Veliko hvala dr.sc. Ivani Vladimiri Petric na dragocjenom vremenu kojeg je nesebično izdvojila za mene.

Najveće hvala mojoj majci Sanji, na žrtvi koju je podnijela da bi se sve ovo realiziralo. Zahvaljujem se obitelji na svojoj pruženoj podršci tijekom studiranja, posebice djedu Antunu Boldinu.

Hvala Mati jer je uvijek vjerovao u mene.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za biokemijsko inženjerstvo
Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju piva i slada

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

KARAKTERIZACIJA VINA SORTE MERLOT PREMA ZAŠTIĆENOJ OZNACI IZVORNOSTI

Iva Blašković, 1480/BPI

Sažetak: *Napravljen je sustavan pregled osnovnih fizikalno-kemijskih parametara crnog vina Merlot (berba 2015.) različitih proizvođača iz Republike Hrvatske. Ukupno je analizirano 138 uzoraka vina u prometu sa zaštićenom oznakom izvornosti (ZOI), od kojih je 84 dodatno označeno tradicionalnim izrazom „kvalitetno vino kontroliranog zemljopisnog podrijetla (KZP)“, dok je 54 uzorka dodatno označeno tradicionalnim izrazom „vrhunsko vino kontroliranog zemljopisnog podrijetla (KZP)“. U svakom uzorku su analizirani sljedeći parametri: relativna gustoća 20/20 °C, stvarni alkohol, ukupni suhi ekstrakt, reducirajući šećeri, ukupna kiselost, hlapiva kiselost, pH vrijednost, pepeo, slobodni i ukupni sumporni dioksid. Rezultati pokazuju da vina Merlot, iako su proizvedena od iste sorte grožđa, razlikuju se u pojedinim analiziranim parametrima, jer potječu iz područja Republike Hrvatske koja imaju različite klimatske i zemljopisne, ali i geološko/pedološke značajke.*

Ključne riječi: *crno vino, fizikalno-kemijski parametri, Merlot, ZOI*

Rad sadrži: 54 stranice, 20 slika, 3 tablice, 42 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: *prof.dr.sc. Vesna Zechner-Krpan*

Pomoć pri izradi: *dr.sc. Ivana Vladimira Petric*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof.dr.sc. *Mara Banović*
2. Prof.dr.sc. *Vesna Zechner-Krpan*
3. Prof.dr.sc. *Vlatka Petravić Tominac*
4. Prof.dr.sc. *Senka Djaković* (zamjena)

Datum obrane: 29. rujna 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Biochemical Engineering
Laboratory for Biochemical Engineering, Industrial Microbiology and Malting and Brewing Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Biotechnology

CHARACTERIZATION OF MERLOT WINE ACCORDING TO THE PROTECTED DESIGNATION OF ORIGIN

Iva Blašković, 1480/BPI

Abstract: *A systematic review of the basic physico-chemical parameters of red wine Merlot (vintage 2015) from various producers from the Republic of Croatia was made. A total of 138 wine samples on the market with protected designation of origin (PDO) were analyzed, of which 84 were additionally marked with the traditional term "quality wine with controlled designation of origin", while 54 samples were additionally marked with the traditional term "premium quality wine with controlled designation of origin". In each sample, the following parameters were analyzed: relative density 20/20 °C, alcohol, total dry extract, reducing sugars, total acidity, volatile acidity, pH value, ash, free and total sulfur dioxide. The results show that Merlot wines, although produced from the same grape variety, have differences in some analyzed parameters because they originate from the territories of the Republic of Croatia which have different climatic and geographical, but also geological/pedological characteristics.*

Keywords: *red wine, physico-chemical parameters, Merlot, PDO*

Thesis contains: 54 pages, 20 figures, 3 tables, 42 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: *PhD. Vesna Zechner-Krpan, Full professor*

Technical support and assistance: *PhD. Ivana Vladimira Petric*

Reviewers:

1. PhD. *Mara Banović*, Full professor
2. PhD. *Vesna Zechner-Krpan*, Full professor
3. PhD. *Vlatka Petravić Tominac*, Full professor
4. PhD. *Senka Djaković*, Full professor (substitute)

Thesis defended: 29 September 2021

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. SORTA MERLOT	3
2.2. POLITIKA KVALITETE EUROPSKE UNIJE.....	4
2.2.1. Zaštićena oznaka izvornosti.....	5
2.2.2. Zaštićene oznake izvornosti vina na razini EU.....	5
2.2.2.1. Dalmatinska zagora.....	6
2.2.2.2. Hrvatska Istra.....	7
2.2.2.3 Hrvatsko Podunavlje.....	8
2.2.2.4. Primorska Hrvatska.....	9
2.2.2.5. Slavonija	10
2.2.2.6. Srednja i Južna Dalmacija.....	11
2.3. STAVLJANJE VINA U PROMET.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. MATERIJALI	14
3.1.1. Uzorci za analizu	14
3.1.2. Kemikalije	15
3.1.3. Oprema	15
3.2. METODE	16
3.2.1. Određivanje relativne gustoće 20/20 °C.....	16
3.2.2. Određivanje alkoholne jakosti NIR spektrometrijom	16
3.2.3. Određivanje ukupnog suhog ekstrakta.....	18
3.2.4. Određivanje reducirajućih šećera automatskim titratorom	19
3.2.5. Određivanje pepela	21
3.2.6. Određivanje ukupne kiselosti titracijom uz indikator	22
3.2.7. Određivanje pH vrijednosti.....	23
3.2.8. Određivanje hlapive kiselosti	23
3.2.9. Određivanje slobodnog sumpornog dioksida.....	25
3.2.10. Određivanje ukupnog sumpornog dioksida	26
3.2.11. Određivanje parametara metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	27
3.3. OBRADA PODATAKA	28
4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. REZULTATI FIZIKALNO-KEMIJSKIH POKAZATELJA KVALITETE OBZIROM NA ZOI	30
4.2. REZULTATI FIZIKALNO-KEMIJSKIH POKAZATELJA KVALITETE OBZIROM NA ZOI I TRADICIONALNE IZRAZE	41
5. ZAKLJUČCI	48
6. LITERATURA	50

1. UVOD

Merlot spada u one zahvalne crne vinske sorte koje je podjednako uspješno moguće uzgojiti i u južnim i u sjevernim vinorodnim područjima, što je pravi razlog da se ova francuska sorta proširila po cijelome svijetu. Nastala je spontanim križanjem sorti Cabernet franca i Sauvignona bijelog, i to iz okolice Bordeauxa u Francuskoj. Sortu Merlot krasi rodnost, otpornost od zimskog smrzavanja i gljivičnih oboljenja. Vina Merlot bogata su alkoholom (obično oko 12,5 vol. %) i ukupnim kiselinama (oko 6,5 g L⁻¹), intenzivne su rubin-crvene boje s odsjajima ljubičastog, i mirisa koji podsjeća na zrelo crveno voće s naznakama šljive, šumske maline, travnate arome, te arome višnje i borovnice. Merlot u ustima nakon konzumacije ostavlja baršunastu mekoću zbog nježnih tanina koje sadrži, a koji vinu daje karakter i osobnost, a zadržavaju sklad i ravnotežu. Tijelo ovog vina je bogato, dugotrajno i lijepo balansirano, a završetak je aromatičan, s ugodnim i postojanim okusom koji ostaje u ustima nakon kušanja. U toplijim krajevima ima arome zrelog voća, a u hladnijima biljne arome. U svakom slučaju, okus vina sorte Merlot je intenzivan i prepoznatljiv.

Ova sorta se uzgaja i u Hrvatskoj, gdje je danas veći broj vina Merlot etiketiran kategorijom kvalitetnih i vrhunskih. Među prvim zaštitama Merlota u Hrvatskoj, u kategoriji vrhunskih, nalaze se upravo Istarska vina: prva su oznaku kvalitete dobila vina sorte Merlot iz Rovinja, zatim iz Poreča, te Bujštine. Stoga se i najveći broj „kvalitetnih vina sorte Merlot“ s kontroliranim zemljopisnim porijeklom sorte Merlot proizvodi u zapadno-istarskom vinogorju. Kod nas je sorta Merlot svrstana među preporučene kultivare samo u četiri podregije kontinentalne Hrvatske (Podunavlje, Slavonija, Prigorje-Bilogora i Pokuplje) i u svim podregijama regije Primorska Hrvatska.

Prema istraživanju Državnog zavoda za statistiku iz 2015. godine površina vinograda u Republici Hrvatskoj pod vinskom sortom Merlot sa zaštićenom oznakom izvornosti (ZOI) činila je 857,4 ha, a zastupljenost sorte Merlot u ZOI-ju te godine iznosio je 4,6 % (Državni zavod za statistiku, 2016). Prema tim podacima, sorta Merlot je četvrta najzastupljenija sorta u Republici Hrvatskoj 2015. godine, slijedeći time sorte Graševinu, Plavca malog i Malvaziju istarsku.

U ovom radu utvrđeni su fizikalno-kemijski parametri potrebni za puštanje vina u promet sukladno Zakonu o vinu (NN 32/2019) i pripadajućim Pravilnicima. Svi parametri koji su potrebni da bi vino dobilo oznaku ZOI moraju biti sukladni sa svim zahtjevima navedenim u predmetnoj specifikaciji. Isto tako, htjelo se utvrditi, kakav utjecaj ima geografski položaj

rasta vinove loze sorte Merlot na fizikalno-kemijske parametre koji su važni za dobivanje oznake ZOI.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SORTA MERLOT

Merlot je tipična francuska sorta grožđa, a samo ime mu govori da je crne boje (fr. *merle*, ptica kos). Potječe iz šireg područja Bordeauxa i nalazi se u svim svjetskim vinorodnim područjima zahvaljujući svojoj dobroj rodnosti (Mirošević i Turković, 2003). Velik broj vina proizvedenih iz sorte Merlot je u Hrvatskoj zaštićeno u kategoriji kvalitetnih i vrhunskih vina (Zoričić, 1996).

Bujnost loze je srednja, a rozgva je srednje debela, dugačkih internodija te smeđecrvenkaste boje. List je velik, trodijelan ili peterodijelan, otvorenih sinusa, a sinus peteljke je u obliku slova U. Grozd je srednje velik i piramidalan, ima 1-2 krila te je rastresit. Bobice su srednje veličine, okrugle ili produžene te su tamnoplave boje. Kožica je obilno oprášena maškom, a meso je čvrsto i bezbojno. Prosječna težina grozda varira 120 - 140 grama. Dozrijeva u III. epohi kao srednje kasna sorta (Licul i Premužić, 1982).

Mošt dobiven iz grožđa sorte sastoji se od 18 do 22 % šećera, 11 do 13 % alkohola s 5,5 do 7,5 g L⁻¹ ukupnih kiselina, 23 do 28 g L⁻¹ ukupnog ekstrakta, 6,7 do 10 g L⁻¹ glicerola i 1,8 do 2,9 g L⁻¹ pepela. Vino je rubinsko crvene boje. Ugodne je arome i bukea što podsjeća na šumske maline (Zoričić, 2005).

Merlot Bujštine je čuveno vino. Potječe od Merlota crnog s odabranih položaja vinograda Bujštine. Rubinske je boje, vrlo ugodna, karakteristična mirisa i dobre perzistencije. Njegov suh, čist, podatan i ljubak okus se povezuje s blagom gorčinom koju ostavlja u ustima. Količina alkohola varira mu od 12 do 13,8 vol. %, a sadrži najmanje 4,8 g L⁻¹ kiseline.

Merlot, kvalitetno vino vinogorja Bujštine, sadrži 11 vol. % alkohola, rubinske je boje, svojstvena mirisa, ponešto trpká, zaokružena i puna okusa.

Porečki Merlot je čuveno vino Porečkog vinogorja. Dobiva se od istoimene sorte na osunčanim položajima Poreštine. Tamne je granatno-crvene boje, naglašene arome i dobro razvijena bukea. Okus je najčešće suh, čist, ponekad lagano trpak i zaokružen. Sadržaj alkohola varira od 12 do 13,5 vol. %, a kiseline 5 do 6,5 g L⁻¹.

Kvalitetno vino Merlot crni iz Porečkog vinogorja je rubinske boje, ugodna mirisa i veoma skladna okusa. Sadrži od 11,5 do 12 vol. % alkohola i 5 do 6 g L⁻¹ kiselina (Zoričić, 1996).

Merlot neretvanski je kvalitetno vino. Proizvodi se od istoimene sorte grožđa u Neretvansko-opuzenskom vinogorju. Sadrži 12 do 13,5 vol. % alkohola i 5 do 7 g L⁻¹ ukupnih

kiselina. Tamno je rubinskocrvene boje, sortne arome, ugodne kiselosti, pun i skladan (Tadejević, 2005).

U Hrvatskoj je veći broj vina proizvedenih iz sorte Merlot zaštićeno kao čuveno (porečki Merlot i Merlot bujštine), odnosno kvalitetno vino s oznakom geografskog porijekla (Merlot erdutsko-daljskog vinogorja, iločko-vukovarsko vinogorja, vinogorja bujštine, porečkog vinogorja, rovinjski Merlot i Merlot neretvanski) (Sokolić, 1992).

2.2. POLITIKA KVALITETE EUROPSKE UNIJE

Politika kvalitete Europske unije je zaštita određenih proizvoda radi karakteristika povezanih s njihovim zemljopisnim podrijetlom, kao i tradicionalnim znanjem. Oznake zemljopisnog porijekla se odnose na pravo intelektualnog vlasništva za određene proizvode čija je kvaliteta vezana za zemlju proizvodnje. One se dijele na zaštićenu oznaku izvornosti, zaštićenu oznaku zemljopisnog podrijetla, oznaku zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalni specijalitet (European Commission, 2021).

Proizvodi označeni sa zaštićenom oznakom izvornosti su oni koji su najviše vezani za prostor na kojem su proizvedeni. Za vina to znači da grožđe mora rasti u mjestu gdje se proizvodi vino. Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla posebno naglašava vezu između naziva proizvoda i specifične geografske regije. Da bi proizvod dobio takvu oznaku, barem jedan korak proizvodnje se treba odvijati u toj regiji. Na primjer, u proizvodnji vina sa zaštićenom oznakom zemljopisnog podrijetla treba koristiti barem 85 % grožđa iz tog zemljopisnog područja. Oznaka zemljopisnog podrijetla se dodjeljuje proizvodu čija se kvaliteta i reputacija pripisuje njegovom zemljopisnom porijeklu. Proizvodi sa oznakom zemljopisnog podrijetla se pripremaju u regiji za koju je dana oznaka, ali sirovine ne moraju biti iz te regije. Zajamčeno tradicionalni specijalitet je oznaka koju dobivaju proizvodi koji nisu povezani s određenim geografskim područjem, ali ističe da proizvod ima tradicionalne aspekte. Registracijom kao Zajamčeno tradicionalni specijalitet, proizvod se štiti od krivotvorenja i zlouporabe. Takvo označavanje je obavezno za sve proizvode poljoprivrednog podrijetla. Označavanje zaštićenom oznakom izvornosti i zaštićenom oznakom zemljopisnog podrijetla obavezno je za hranu i poljoprivredne proizvode, a opcionalno za vino. Označavanje oznakom zemljopisnog podrijetla alkoholnih pića i aromatiziranog vina je opcionalno za sve proizvode (European Commission, 2021).

2.2.1. Zaštićena oznaka izvornosti

Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI) je naziv regije, određenog mjesta ili, u iznimnim slučajevima, zemlje koji se koristi za označavanje proizvoda: vino, likersko vino, pjenušavo vino, kvalitetno pjenušavo vino, kvalitetno aromatično pjenušavo vino, biser vino, gazirano biser vino, vino od prosušenog grožđa i vino od prezrelog grožđa:

- 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;
- proizvodnja se odvija u tom zemljopisnom području;
- grožđe za proizvodnju mora biti od vinskih sorti koje pripadaju vrsti *Vitis vinifera* (Pravilnik, 2010).

2.2.2. Zaštićene oznake izvornosti vina na razini EU

Zaštićene oznake izvornosti u Republici Hrvatskoj su:

- Ponikve
- Zapadna kontinentalna Hrvatska
- Zagorje-Međimurje
- Srednja i Južna Dalmacija
- Slavonija
- Sjeverna Dalmacija
- Prigorje
- Pokuplje
- Hrvatsko Podunavlje
- Plešivica
- Moslavina
- Istočna kontinentalna Hrvatska
- Hrvatsko primorje
- Dalmatinska zagora
- Dingač
- Hrvatska Istra
- Primorska Hrvatska

Pobliže će biti opisane one iz kojih su uzorci vina Merlot u ovom radu.

2.2.2.1. Dalmatinska zagora

ZOI „Dalmatinska zagora“ dijeli se na devet manjih zemljopisnih jedinica odnosno vinogorja:

- vinogorje Benkovac-Stankovci
- vinogorje Skradin
- vinogorje Knin
- vinogorje Promina
- vinogorje Drniš
- vinogorje Sinj – Vrlika
- vinogorje Kaštelanska zagora
- vinogorje Imotski
- vinogorje Vrgorac

ZOI „Dalmatinska zagora“ pripada prostoru izrazitog krša i nema trajnih vodenih tokova. Sastoji se od razmjerno niskih uzvisina, malenih udolina i polja između njih te golih brda ili brda prekrivenih šikarom i niskom šumom. Heterogena tla su razvijena uglavnom na vapnencu i manje dolomitu. U krškim poljima razvijena su duboka aluvijalna tla čija tekstura se razlikuje od gline ilovače pa sve do pjeskovitih ilovača (zbog različitog omjera pijeska, mulja i gline). Krška polja zahtijevaju hidrotehničke zahvate u svrhu otklanjanja poplava i uređenja vodnog režima. Uz rubove polja nalaze se ovi tipovi tla: crvenica, smeđa skeletoidna i skeletna tla, eluvirana tla, aluvijalno mineralna karbonatna tla i mineralno-organska tla (crnice) raspoređena duž mnogih dolaca, vrtača i drugih reljefnih oblika. Sastav tla utječe na veći udio pojedinih mikroelemenata u grožđu tako da su vina „Dalmatinske zagore“ bogata mineralima i ekstraktom, a zbog povoljne hidriranosti biljaka u doba zriobe grožđa zadržavaju svježinu i voćne arome.

Klima je submediteranska, a na imotskom i vrgoračkom području mediteranska. Srednja godišnja temperatura je oko 13,3 °C, a u tijeku vegetacije iznosi 18,7 °C. U tijeku godine padne oko 1260 mm oborina. Zbog male količine padalina ljeti ima sušnih razdoblja.

Crna vina Dalmatinske zagore su skladna i pitka, boja im je modro crvena do rubin crvena, punog su okusa i bogatih aroma te uravnoteženog intenziteta zrelosti tanina. Zrelost tanina usko je povezana s razinom zrelosti grožđa pa odražava prirodu voćnog profila vina podsjećajući okusom na zrelo ili nezrelo grožđe. Ovakva vina nastaju kao posljedica utjecaja mediteranske i submediteranske klime. Tla s kamenom i šljunkom te velika stjenovita površina

oko krških polja utječu na više dnevne i niže noćne temperature nego u priobalju, što doprinosi dobrom nakupljanju šećera i očuvanju kiselina u grožđu u kasnoj fazi zrenja (Specifikacija proizvoda ZOI Dalmatinska zagora, 2013).

Tradicionalni izrazi koji se koriste za ZOI „Dalmatinska zagora“ za vino:

1. „Kvalitetno vino s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom“ (kvalitetno vino KZP)
2. „Vrhunsko vino s kontroliranim zemljopisnim podrijetlom“ (vrhunsko vino KZP)

2.2.2.2. *Hrvatska Istra*

Zaštićena oznaka izvornosti „Hrvatska Istra“ dijeli se na tri manje zemljopisne jedinice, odnosno vinogorja:

- vinogorje Zapadna Istra
- vinogorje Centralna Istra
- vinogorje Istočna Istra

Istra je sjeverozapadni dio stare jadranske karbonatne platforme, velikog paleogeografskog tijela na kojem su se u plitkome, toplome moru taložile karbonatne stijene.

Pedosfera Istre sastoji se od nekoliko cjelina: od niske vapnenačke zaravni zapadnog i južnog dijela poluotoka koja je na mnogim mjestima prekrivena crvenicom uzdiže se područje flišnog pobrđa bogatog vodom te dalje prema sjeveroistoku brdsko planinsko područje Čićarije.

Crvenice su siromašne humusom u površinskom sloju. Ispod njega je glinastiji crveni sloj nastao od neotopivih ostataka vapnenačkih stijena. Crvenice neujednačeno zadržavaju vlagu, a siromašne su dušikom i fosforom što se nadoknađuje gnojidbom. U tom dijelu Istre je vinogradarstvo najrazvijenije.

Na flišnim pobrđima reljef, nepropusnost matičnog materijala, oborine i čovjek utječu na jake erozivne pojave. Tla su mlađa, plitka, suha i vrlo podložna trošenju pa su stalno u nastajanju. Terasaste zaravnjene dijelove i blage padine čovjek čini što plodnijim i pogodnijim za vinogradarstvo te stvara i održava antropogeno tlo.

Takvi povoljni uvjeti omogućuju nakupljanje optimalnog odnosa razina šećera i kiselina u grožđu, specifičnih omjera hlapivih tvari sorte arome i fenolnih spojeva odgovornih za gorčinu i astringentnost te obojenje crnih vina.

Na klimu Hrvatske Istre utječe geološki položaj u toplom pojasu u kojem se susreću utjecaji zapadne zračne struje i Atlantskog oceana sa sjevera i sjeverozapada kao izvora topline i vlage. Poluotok je okružen morem s tri strane te ima položaj na prijelazu između Sredozemlja i euroazijske cjeline. Sredozemno i Jadransko more ublažuju suh i vruć zrak iz sjeverne Afrike

jer se on prelaskom preko mora vlaži. Takav zrak u Istri uzrokuje blaže i vlažne zime i suha i vruća ljeta. Srednja godišnja temperatura u Istri je 13,9 °C, a srednja temperature u vegetaciji je 19,5 °C. Izražene razlike u temperaturi između dana i noći pogoduju očuvanju kiselina, tvari sorte arome (terpeni, tioli itd.) te tvari boje kod crnog grožđa (antocijani). U tijeku godine padne oko 907 mm oborina. Istra ima umjereno toplu klimu.

Crna vina su bistra, srednje do jako alkoholna, boja im je ljubičasta s modrim tonovima do tamno crvena, umjerene do izražene kiselosti te uravnoteženog intenziteta zrelosti tanina i izraženih voćnih aroma (Specifikacija proizvoda ZOI Hrvatska Istra, 2013).

2.2.2.3 Hrvatsko Podunavlje

Zaštićena oznaka izvornosti „Hrvatsko Podunavlje“ dijeli se na tri manje zemljopisne jedinice odnosno vinogorja:

- vinogorje Srijem
- vinogorje Erdut
- vinogorje Baranja

ZOI „Hrvatsko Podunavlje“ je nizinsko područje koje se nalazi između tri rijeke: Dunava, Save i Drave.

Nizinske dijelove karakteriziraju duboka tla nastala na rastresitim kvartarnim sedimentima koje čine naplavine rijeka, močvarni prapor te eolski sedimenti. Dominantni pedogenetski čimbenici su klima, visoka podzemna voda i periodične poplave.

Klima ovog područja svrstava se u umjereno kontinentalnu. Srednja godišnja temperatura iznosi oko 11,2 °C, a u tijeku vegetacije srednja temperatura iznosi oko 18,6 °C. U tijeku godine padne oko 650-690 mm oborina ravnomjerno raspoređenih tijekom cijele godine.

Kontinentalna klima uzrokuje veće razlike između dnevnih i noćnih temperatura što pogoduje očuvanju kiselina u vrijeme dozrijevanja grožđa. Visoke dnevne temperature doprinose nakupljanju šećera u grožđu.

Od crnih sorti se proizvode bistra vina, različitog intenziteta rubin crvene boje, srednje do jako alkoholna, umjerene kiselosti, uravnotežene zrelosti tanina te izraženih voćnih aroma. Uglavnom se piju kao mlada, a mogu se proizvesti i vina pogodna za odležavanje. Karakteristike klime i tla omogućavaju proizvodnju vina s većim volumnim udjelom alkohola, a klimatske prilike optimalnu dozrelost polifenola. Merlot je pogodan za proizvodnju punih, snažnih crnih teških vina, bogatog tijela koja dozrijevaju više godina (Specifikacija proizvoda ZOI Hrvatsko Podunavlje, 2013).

2.2.2.4. Primorska Hrvatska

ZOI „Primorska Hrvatska“ dijeli se na ove podregije, s pripadajućim vinogorjima:

- Istra (Zapadno Istarsko vinogorje, Centralno Istarsko vinogorje, Istočno Istarsko vinogorje)
- Hrvatsko Primorje (Opatijsko-Riječko-Vinodolsko vinogorje, Krčko vinogorje, Rapsko vinogorje, Cresko-Lošinjsko vinogorje, Paško vinogorje)
- Sjeverna Dalmacija (Zadarsko-Biogradsko vinogorje, Benkovačko-Stankovačko vinogorje, Pirovačko-Skradinsko vinogorje, Kninsko, Prominsko vinogorje, Drniško vinogorje, Šibensko vinogorje, Primoštensko vinogorje)
- Dalmatinska Zagora (Sinjsko-Vrličko vinogorje, Imotsko vinogorje, Vrgorsko vinogorje)
- Srednja i Južna Dalmacija (Kaštelansko-Trogirsko, Splitsko-Omiško-Makarsko, Neretvansko, Konavosko, Mljetsko, Pelješko, Korčulansko, Lastovsko, Viško, Hvarsko, Bračko i Šoltansko vinogorje).

Granice Primorske Hrvatske omeđuju razvedene obale kopna i otoka uz Jadransko more s jedne strane, i planinski lanac Dinarida s druge strane. Na sjeveru Primorske Hrvatske nalazi se Istra, gdje ekološki uvjeti i crvena zemlja pogoduju uzgoju vinskih sorti, kako bijelih tako i crnih. U središnjem dijelu Primorske Hrvatske vinogradarstvo je najviše razvijeno na području Kastavštine, Novog Vinodolskog te otocima Krku, Susku i Pagu zahvaljujući pogodnom tlu-crvenica, antropogeno i rigolano tlo. Reljef karakteriziraju krški oblici, sa strmim, kamenitim i terasastim površinama koji se izmjenjuju s krškim poljima. Područje Dalmatinske zagore se sastoji od razmjerno niskih uzvisina malenih udolina i polja između njih, a obradive površine se nalaze u poljima. U krškim poljima i riječnim dolinama primorskog pojasa razvijena su duboka aluvijalna tla.

Klima je pretežito mediteranska s vrućim ljetima te blagim i vlažnim zimama. Isto tako, pronalazi se još i submediteranska ili prijelazna sredozemna, pomiješana s kontinentalnom klimom. Srednja godišnja temperatura se kreće između 13,3 i 16,9 °C, a u tijeku vegetacije iznosi između 18,7 i 21,8 °C. U tijeku godine padne oko 819-1200 mm oborina. Mediteranska i submediteranska klima na ovom području pogoduju uzgoju velikog broja autohtonih i udomaćenih sorti.

Crna vina iz sjevernog i središnjeg dijela Primorske Hrvatske su srednje do jako alkoholna, umjerene do izražene kiselosti, uravnoteženog intenziteta zrelosti tanina, izraženih voćnih aroma i razvijenim sortnim aromama i bukeom. Crna vina iz južnog dijela Primorske Hrvatske su jako alkoholna, bogata ekstraktom, različitog intenziteta zrelosti tanina, aromatski kompleksna i bogata (Specifikacija proizvoda ZOI Primorska Hrvatska, 2013).

2.2.2.5. Slavonija

ZOI „Slavonija“ dijeli se na deset manjih zemljopisnih jedinica odnosno vinogorja:

- vinogorje Đakovo
- vinogorje Slavonski Brod
- vinogorje Nova Gradiška
- vinogorje Požega-Pleternica
- vinogorje Kutjevo
- vinogorje Daruvar
- vinogorje Pakrac
- vinogorje Feričanci
- vinogorje Orahovica-Slatina
- vinogorje Virovitica

Najveći dio površina pod vinogradima nalazi se na pristrancima i pobježjima srednjeslavenskog gorja i istočnim pristrancima Bilogore. Reljef je brežuljkast i nisko brdovit. Vinogradi su smješteni na blagim pleistocenskim diluvijalnim terasama kojima su tla, uz prapor, obogaćena silikatnom komponentnom te usitnjenim kamenim i šljunčanim materijalom. U vinima s ovog područja izraženiji su minerali zahvaljujući silikatima u tlu. U južnom dijelu Slavonije prevladavaju blago nagibljene vinogradarske položaji. Na području Požeške doline neki su od najpoznatijih vinogradarskih položaja u Hrvatskoj. Vina s tih područja zbog klimatskih uvjeta su jače alkoholna i bogatija ekstraktom.

Klima ovog područja svrstava se u umjereno kontinentalnu. Srednja godišnja temperatura iznosi oko 10,9 °C, a u tijeku vegetacije srednja temperatura iznosi oko 18 °C. Klima ovog kraja se može svrstati u vlažnu. Kod takve klime se u doba zriobe iskazuje prekomjerna vlaga. U tijeku godine padne oko 714 do 890 mm oborina ravnomjerno raspoređenih tijekom cijele godine. Ovakvi uvjeti pogodni su za vinogradarstvo i omogućavaju dozrijevanje sorti III. epohe.

Kontinentalna klima uzrokuje veće razlike između dnevnih i noćnih temperatura, što pogoduje očuvanju kiselina u vrijeme dozrijevanja grožđa, dok visoke dnevne temperature doprinose nakupljanju šećera u grožđu (Specifikacija proizvoda ZOI Slavonija, 2013).

2.2.2.6. Srednja i Južna Dalmacija

ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ dijeli se na trinaest manjih zemljopisnih jedinica, odnosno vinogorja:

- vinogorje Kaštela-Trogir
- vinogorje Split-Omiš-Makarska
- vinogorje Neretva
- vinogorje Komarna
- vinogorje Konavle
- vinogorje Mljet
- vinogorje Pelješac
- vinogorje Korčula
- vinogorje Lastovo
- vinogorje Vis
- vinogorje Hvar
- vinogorje Brač
- vinogorje Šolta

Tla na području ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ su vrlo heterogena i odlikuju se različitim fizikalno-kemijskim karakteristikama. Prevladavaju različiti tipovi tala: crvenice, smeđa tla na vapnencu, karbonatno siva i smeđa tla na flišu.

Prevladava blaga mediteranska klima s vrućim ljetima i blagim zimama. Srednja godišnja temperatura kreće se oko 16,9 °C, a u tijeku vegetacije iznosi oko 21,8 °C. U tijeku godine padne oko 870 mm oborina, dok u vegetaciji padne oko 300 mm oborina. Sorte vinove loze koje se uzgajaju u ovom području osjetljivije su na vlagu, obzirom da u vegetaciji padne oko 300 mm oborina, a česta su razdoblja suše.

Najvažnija organoleptička svojstva crnih vina Srednje i Južne Dalmacije su: bistra vina, različitih nijansi granat crvene boje, jako alkoholna, ekstraktna, različitog intenziteta zrelosti tanina, aromatski kompleksna i bogata (Specifikacija proizvoda ZOI Srednja i Južna Dalmacija, 2013).

2.3. STAVLJANJE VINA U PROMET

Vina sa zaštićenom oznakom izvornosti moraju ispuniti određene uvjete kako bi mogla biti stavljena u promet. Uvjeti za stavljanje vina u promet su propisani „Pravilnikom o stavljanju u promet vina i vina sa zaštićenom oznakom izvornosti“ (NN 142/2013). Vino je u prometu kada je za njega izdano Rješenje za stavljanje u promet koje izdaje Hrvatski centar za poljoprivredu, hranu i selo, Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo. Uz Rješenje, Centar izdaje markice, odnosno vrpce kojima će proizvod biti označen u prometu. Rješenjem se određuje ukupna količina vina koja se stavlja u promet, zapremnina pretpakovina u kojima je vino u prometu i oznake markica kojima će vino biti označeno u prometu, te količina koja će biti u prometu kao otvorena roba (Pravilnik, 2013).

U Rješenju se navode rezultati fizikalno-kemijskog ispitivanja obaveznih parametara:

- Relativna gustoća 20/20 °C,
- Alkohol stvarni vol. %,
- Alkohol ukupni vol. %,
- Ekstrakt ukupni suhi (g L^{-1}),
- Reducirajući šećeri (g L^{-1}), odnosno ukupni šećeri izraženi kao glukoza i fruktoza (g L^{-1}),
- Ekstrakt suhi bez šećera (g L^{-1}),
- Ekstrakt bez šećera i nehlapive kiselosti (g L^{-1}),
- Ukupna kiselost (kao vinska) (g L^{-1}),
- Hlapiva kiselost (kao octena) (g L^{-1}),
- pH vrijednost,
- Pepeo (g L^{-1}),
- Slobodni SO_2 (mg L^{-1}),
- Ukupni SO_2 (mg L^{-1}).

Za predikatna vina se, uz obavezne parametre, navode i sljedeći dodatni parametri:

- vina s oznakom kasna berba i izborna berba; glicerol (g L^{-1}) i limunska kiselina (mg L^{-1}),
- vina s oznakom izborna berba bobica, izborna berba prosušenih bobica i ledeno vino; glicerol (g L^{-1}), limunska kiselina (mg L^{-1}) i glukonska kiselina (g L^{-1}).

Za pjenušava i gazirana vina se, uz obavezne parametre, navodi i rezultat analize parametra tlaka i sadržaja saharoze (g L^{-1}).

Za desertna, likerska i aromatizirana vina se, uz obavezne parametre, navodi i sadržaj saharoze (g L^{-1}).

U Rješenju se navode i rezultati organoleptičkog (senzornog) ispitivanja. Organoleptičko (senzorno) ispitivanje vina provodi se sukladno Pravilniku o organoleptičkom (senzornom) ocjenjivanju vina i voćnih vina (NN 106/2004).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Uzorci za analizu

Analizirano je ukupno 138 uzoraka vina sorte Merlot dostupnih na hrvatskom tržištu, berba 2015. godine, proizvedenih u različitim vinogorjima iz 6 različitih ZOI podijeljenih u kategorije kvalitetnog vina KZP i vrhunskog vina KZP. Popis analiziranih vina nalazi se u Tablici 1.

Tablica 1. Popis vina sorte Merlot iz 2015. godine analiziranih u ovom diplomskom radu

ZOI	Kvalitetno vino KZP	Vrhunsko vino KZP
Dalmatinska zagora	5	12
Hrvatska Istra	42	15
Hrvatsko Podunavlje	12	8
Primorska Hrvatska	5	6
Slavonija	9	7
Srednja i Južna Dalmacija	11	6

3.1.2. Kemikalije

Za analitičke svrhe korištene su kemikalije navedene u Tablici 2.

Tablica 2. Popis kemikalija korištenih u analizi uzoraka

Naziv	Čistoća	Proizvođač
fenolftalein	p.a.	Kemika, Hrvatska
NaOH	p.a.	Kemika, Hrvatska
H ₂ SO ₄	p.a.	Kemika, Hrvatska
H ₃ PO ₄	p.a.	Kemika, Hrvatska
Na ₂ S ₂ O ₃	p.a.	Kemika, Hrvatska
KI	p.a.	Kemika, Hrvatska
I ₂	p.a.	Kemika, Hrvatska
Fehling I	p.a.	Kemika, Hrvatska
Fehling II	p.a.	Kemika, Hrvatska
glukoza	p.a.	Kemika, Hrvatska
škrob	p.a.	Kemika, Hrvatska
metilno crvenilo	p.a.	Kemika, Hrvatska
metilno plavilo	p.a.	Kemika, Hrvatska
EtOH	p.a.	Kemika, Hrvatska
H ₂ O ₂	p.a.	Kemika, Hrvatska

3.1.3. Oprema

- Denzimetar Anton Paar DMA 4500M, proizvođač: Anton Paar, Austrija
- Uređaj za određivanje alkoholne jakosti Anton Paar AlcoLyzer, proizvođač: Anton Paar, Austrija
- Uređaj za automatiziranu potenciometrijsku titraciju, proizvođač: Mettler Toledo, SAD
- pH metar, proizvođač: Mettler Toledo, SAD
- Uređaj za destilaciju vodenom parom Behr S1, proizvođač: Behr Labor-Technik, Njemačka
- FTIR spektroskop WineScan™ Auto, proizvođač: FOSS, Danska

3.2. METODE

3.2.1. Određivanje relativne gustoće 20/20 °C

Princip metode

Gustoća na 20 °C i relativna gustoća na 20 °C mjere se u ispitivanom uzroku primjenom denzimeta Anton Paar DMA 4500M na temelju principa oscilirajuće U-cijevi, odnosno elektronskom denzimetrijom s frekventnim oscilatorom. Rezonantna frekvencija U-cijevi je obrnuto proporcionalna drugom korijenu mase. Volumen U-cijevi je određen, gustoća tekućeg uzroka kojim se napuni cijev izračuna se iz rezonantne frekvencije (OIV, 2009; OIV, 2012).

Postupak rada sa uzorkom

Uzorak se profiltrira u kivetu koja se stavi na odgovarajuće mjesto na izmjenjivaču uzoraka.

Iskazivanje rezultata

Denzimetar Anton Paar DMA daje rezultat gustoće izražen u $g\ cm^{-3}$, te primjenom ugrađenog softwera preračunava u relativnu gustoću uzorka. Iz vrijednosti gustoće uzorka ($d_{20^{\circ}C}$) u $g\ cm^{-3}$ dijeljenjem sa gustoćom vode pri 20°C ($0,998203\ g\ cm^{-3}$) izračuna se relativna gustoća ($d_{20^{\circ}C/20^{\circ}C}$) kao što je prikazano u jednadžbi (OIV, 2009; OIV, 2012):

$$d_{20^{\circ}C/20^{\circ}C} = \frac{d_{20^{\circ}C}\ g\ cm^{-3}}{0,998203\ g\ cm^{-3}} \quad [1]$$

3.2.2. Određivanje alkoholne jakosti NIR spektrometrijom

Princip metode

Alkoholna jakost vina dobiva se primjenom Anton Paar AlcoLyzera, gdje se alkohol dobiva kao funkcija intenziteta apsorpcije kod NIR linije za alkohol (Benes i sur., 2004).

Priprema uzoraka

Ukloni se najveći dio ugljičnog dioksida iz mladih i pjenušavih vina filtriranjem kroz naborani filter papir.

Dobivanje destilata uzorka

Odmjernu tikvicu od 100 mL napuni se uzrokom vina nešto iznad oznake i temperira u vodenoj kupelji na 20 °C 30 minuta. Nakon temperiranja podesi se nivo vina na oznaku i kvantitativno prenese u tikvicu za destilaciju koja se spoji na klasičnu aparaturu za destilaciju te destilira dok se 80-85 mL destilata sakupi u odmjernoj tikvici od 100 mL. Ukoliko se destilira na uređaju za destilaciju, sakuplja se oko 98 % volumena destilata. Odmjernu tikvicu se potom nadopuni demineraliziranom vodom točno do oznake i temperira u vodenoj kupelji na 20 °C 30 minuta. Ukoliko se destilira u automatskoj destilacijskoj jedinici, destilat se sakuplja u volumetrijsku tikvicu smještenu na kraku vage, koja zaustavlja destilaciju kada se prikupi unaprijed postavljeni volumen od oko 85 mL destilata. Odmjernu tikvicu potom se nadopuni demineraliziranom vodom točno do oznake i temperira u vodenoj kupelji na 20 °C 30 minuta. Potom, ukoliko je potrebno dodati nekoliko kapi demineralizirane vode do oznake, promućkati.

Određivanje alkohola direktno iz uzorka

Uzorak se profiltrira u kivetu koja se stavi na odgovarajuće mjesto na izmjenjivaču uzoraka.

Određivanje alkohola iz destilata

Kiveta se napuni destilatom i stavi na odgovarajuće mjesto na izmjenjivaču uzoraka.

Iskazivanje rezultata

Uređaj Anton Paar daje rezultat relativne gustoće uzorka, odnosno destilata iskazano na pet decimalnih mjesta, alkoholnu jakost u g L⁻¹ s jednim decimalnim mjestom i alkoholnu jakost u vol. % na dva decimalna mjesta.

Rezultat se iskazuje na dva decimalna mjesta za alkoholnu jakost izraženu u vol. % i jedno decimalno mjesto za rezultat izražen u g L⁻¹.

Ukupna alkoholna jakost (vol. %) računa se prema jednadžbi:

$$\text{Ukupni alkohol} = \text{stvarni alkohol} + \text{masa reducirajućih šećera u gramima} \times 0,059 \quad [2]$$

Napomena: Ukupni alkohol kod voćnih vina računa se na ukupni šećer (Benes i sur., 2004).

3.2.3. Određivanje ukupnog suhog ekstrakta

Princip metode

Ekstrakt u vinu određuje se računskim putem, na osnovu razlike relativne gustoće vina ili voćnog vina i relativne gustoće destilata formulom po Tabarieu.

Kod primjene uređaja Anton Paar Alkolyzer DMA 4500M ekstrakt se također dobiva računskim putem preko Tabarieove formule iz podataka za alkohol i gustoću. Način računanja ekstrakta ugrađen je u program instrumenta, a rezultat se prikazuje zajedno s podacima za relativnu gustoću i alkohol na ekranu instrumenta (OIV, 2012).

Postupak rada

Ekstrakt u vinu i voćnom vinu koji se određuje na osnovu razlike relativne gustoće vina ili voćnog vina i relativne gustoće destilata računa se formulom prema Tabarieu na sljedeći način:

$$d_3 = (d_1 - d_2) + 1,0000 \quad [3]$$

gdje je:

d_1 = relativna gustoća vina ili voćnog vina

d_2 = relativna gustoća destilata

d_3 = razlika relativnih gustoća vina ili voćnog vina i destilata uvećana za 1,0000 (gustoća vode)

Za dobivene vrijednosti d_3 očitava se ekstrakt (g L^{-1}) u tabeli preuzetoj iz knjige (Tanner i Brunner, 1987).

Priprema uzorka kod primjene uređaja Anton Paar Alkolyzer DMA 4500M

Ukloni se najveći dio ugljičnog dioksida iz mladih i pjenušavih vina filtriranjem kroz naborani filter papir. Uzorak se profiltrira u kivetu koja se stavi na odgovarajuće mjesto na izmjenjivaču uzoraka.

Iskazivanje rezultata

Uređaj Anton Paar daje rezultat relativne gustoće uzorka odnosno destilata iskazano na pet decimalnih mjesta, alkoholnu jakost u g L^{-1} s jednim decimalnim mjestom i alkoholnu jakost u vol. % na dva decimalna mjesta, te ukupni ekstrakt u g L^{-1} na dva decimalna mjesta.

Ekstrakt u vinu i voćnom vinu izražava se u g L^{-1} na jedno decimalno mjesto.

Ekstrakt bez šećera izražava se u g L^{-1} na jedno decimalno mjesto, a izračunava se prema jednadžbi:

$$\text{Ekstrakt bez šećera} = \text{ukupni ekstrakt} - (\text{reducirajući šećeri} - 1) \quad [4]$$

Napomena: Kod voćnih vina izračunava se ekstrakt bez ukupnih šećera

Rezidualni ekstrakt izražava se u g L^{-1} na jedno decimalno mjesto, a izračunava se prema jednažbi (OIV, 2012):

$$\text{Rezidualni ekstrakt} = \text{ekstrakt bez šećera} - \text{nehlapiva kiselost} \quad [5]$$

3.2.4. Određivanje reducirajućih šećera automatskim titratorom

Princip metode

Reducirajući šećeri se oksidiraju uz istodobnu redukciju dvovalentnog iona bakra (Cu^{2+}) u jednovalentni ion bakra (Cu^+). Potom se jednovalentni ion bakra (Cu^+) oksidira s kalij jodidom (KI) u kiseloj sredini i nastali jod (I_2) titrira se s otopinom natrij tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) do završne točke titracije koja se određuje na temelju promjene potencijala otopine. Titracija se provodi na uređaju za automatiziranu potenciometrijsku titraciju, riječ je o mjerenju elektrodnih potencijala i njihovoj primjeni za određivanje koncentracije analita (Rebelein, 1973; Tanner i Brunner, 1987).

Priprema uzorka

U 20 mL vina stavi se na vrh žlice aktivnog ugljena pomoću kojeg se uklanja boja, tanin i druge reduksijske komponente u vinu. Vino sa dodanim aktivnim ugljenom se dobro promućka i ostavi da stoji 10 minuta. Nakon toga se filtrira preko filter papira da se dobije bistar i bezbojan filtrat koji se dalje koristi u postupku analize.

Vino sa sadržajem šećera do 13 g L^{-1} se ne mora razrijediti, dok vina koja sadrže šećer veći od 13 g L^{-1} moraju se razrijediti prije određivanja kako je prikazano u Tablici 3.

Tablica 3. Pravila razrjeđivanja uzoraka vina sa sadržajem šećera većim od 13 g L⁻¹ (Tanner i Brunner, 1987)

Pretpostavljena količina šećera (g L ⁻¹)	Razrjeđivanje s vodom	Faktor razrjeđivanja
<13	-	1
13-24	1+1	2
24-48	1+3	4
48-60	1+4	5
60-72	1+5	6
72-84	1+6	7
84-96	1+7	8
96-112	1+8	9
>112	1+9	10

Određivanje reducirajućih šećera

U staklenu čašu od 100 mL doda se 5 mL otopine bakar-sulfata, 5 mL otopine kalij-natrijtartrat tetrahidrata, 2 mL uzorka i nekoliko kuglica za vrenje. Na vrh čaše stavi se lijevak i sadržaj zagrijava na električnom grijaču 2 minute. Nakon zagrijavanja čašu se hladi tekućom vodom. Ohlađenu čašu stavi se na automatski izmjenjivač uzoraka i pokrene titraciju pritiskom na oznaku metode za određivanje reducirajućih šećera, na zaslonu titratora. Automatski titrator zatim sam dozira po 10 mL 10 %-tne otopine kalij jodida i 10 mL 10 %-tne otopine sulfatne kiseline te započinje titraciju tako pripremljenog uzorka sa otopinom 0,1 mol L⁻¹ natrij tiosulfata. Svaka od te tri otopine se dozira uz pomoć jedinice za doziranje na kojoj su smještene birete, a koja je putem odgovarajućeg čipa vezana za memoriju titratora. Nakon što se titracijom postigne završna točka titracije, titrator putem automatiziranog sustava za obradu podataka određuje završnu točku titracije, odnosno volumen 0,1 mol L⁻¹ otopine natrij-tiosulfata koji uzorak troši za svoju titraciju. Dobiveni podatak, zajedno s prethodno dobivenim i memoriranim podacima za slijepu probu i standardnu otopinu, automatski titrator koristi u matematičkom postupku i daje nam podatak o sadržaju šećera u uzroku vina/voćnog vina u g L⁻¹.

Iskazivanje rezultata

Količina reducirajućih šećera u uzorku vina ili voćnog vina u g L⁻¹ izražena je na jedno decimalno mjesto (Rebelein, 1973; Tanner i Brunner, 1987).

3.2.5. Određivanje pepela

Princip metode

Ekstrakt vina/voćnog vina se žari na temperaturi 500 i 550 °C do potpune oksidacije organske tvari (OIV, 2009).

Postupak rada

U prethodno izvaganu platinsku zdjelicu (početna masa P₀), odpipetira se 10 mL vina/voćnog vina. Upari se do suha na vodenoj kupelji, ostatak se zagrije u električnoj peći na 200 °C do početka karbonizacije. Kada se završi razvijanje dima, temperaturu peći se povisi na 525 °C ± 25 °C i tu temperaturu se održava tijekom žarenja. Nakon 15 minuta izvadi se zdjelicu iz peći, doda se nekoliko kapi demineralizirane vode, upari na vodenoj kupelji i dalje žari talog na 525 °C. Ako sagorijevanje (oksidacija karboniziranih čestica) nije potpuno, ponovi se dodavanje demineralizirane vode, uparavanje vode i žarenje. Kada je pepeo potpuno bijele boje, platinsku zdjelicu s pepelom se ohladi u eksikatoru i izvaži (masa P₁).

Iskazivanje rezultata

Masa pepela (P) izražena u gramima u 10 mL vina/voćnog vina jednaka je:

$$P = (P_1 - P_0) \quad [6]$$

gdje je:

P₀ = masa prazne platinske zdjelice u gramima

P₁ = masa platinske zdjelice i pepela u gramima

Masa pepela u gramima po litri (P') izražena na dva decimalna mjesta jednaka je (OIV, 2009):

$$P' = P \times 100 \quad [7]$$

3.2.6. Određivanje ukupne kiselosti titracijom uz indikator

Princip metode

Titracija uz indikator bromtimol modro i usporedba s bojenim standardom u završnoj točki (OIV, 2015).

Priprema uzroka

Eliminiranje ugljičnog dioksida na plameniku.

Određivanje ukupne kiselosti

U čašu od 400 mL odpipetira se 10 mL pripremljenog uzorka vina/voćnog vina i doda 2 kapi otopine indikatora bromtimol modro. Titrira se s otopinom 0,1 mol L⁻¹ natrij hidroksida dok se boja indikatora ne promijeni u plavo-zelenu.

n = volumen utrošenog 0,1 mol L⁻¹ natrij hidroksida (mL)

Iskazivanje rezultata

Ukupna kiselost izražena kao vinska kiselina - za vino: Ukupna kiselost (A) izražena u gramima vinske kiseline po litri na dva decimalna mjesta računa se iz jednadžbe:

$$A = 0,75 \times n \quad [8]$$

gdje je:

n = volumen 0,1 mol L⁻¹ natrij hidroksida (mL)

Ukupna kiselost izražena kao jabučna kiselina - za voćna vina: Ukupna kiselost (A) izražena u gramima jabučne kiseline po litri na dva decimalna mjesta računa se iz jednadžbe (Tanner i Brunner, 1987; Zoecklein i sur., 2013; OIV, 2015):

$$A = 0,67 \times n \quad [9]$$

gdje je:

n = volumen 0,1 mol L⁻¹ natrij hidroksida (mL)

3.2.7. Određivanje pH vrijednosti

Princip metode

Mjeri se razlika potencijala između dvije elektrode uronjene u tekućinu koja se ispituje. Potencijal jedne od elektroda ovisi o pH vrijednosti tekućine, dok druga elektroda ima stalan i poznat potencijal i predstavlja referentnu elektrodu (OIV, 2011).

Određivanje pH vrijednosti

Uroni se elektroda u uzorak vina/voćnog vina. Očita se pH vrijednost izravno sa skale pH metra. Određivanje pH vrijednosti ponovi se dva puta i kao konačni rezultat uzme aritmetička sredina.

Iskazivanje rezultata

pH vrijednost vina/voćnog vina izražen je broječanom vrijednosti s dva decimalna mjesta (OIV, 2011).

3.2.8. Određivanje hlapive kiselosti

Princip rada

Titiraju se hlapive kiseline izdvojene iz vina/voćnih vina destilacijom vodenom parom. Ugljični dioksid se prethodno odstrani iz vina/voćnog vina filtriranjem kroz naborani filter papir. Kiselost slobodnog i vezanog sumpornog dioksida u destilatu dobivenom pod ovim uvjetima mora se oduzeti od hlapive kiselosti (OIV, 2015).

Priprema uzorka

Eliminira se ugljični dioksid filtracijom kroz naborani filter papir.

Destilacija vodenom parom

Za destilaciju vodenom parom koristi se uređaj Behr S1. U tikvicu se ulije 20 mL vina/voćnog vina oslobođenog ugljičnog dioksida, doda se približno 0,5 g vinske kiseline i destilira dok se ne sakupi 250 mL destilata.

Titracija

Dobiveni destilat titrira se s $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ otopinom natrij hidroksida uz dvije kapi fenolftaleina. Neka je n volumen (mL) utrošenog natrij hidroksida.

Dodaju se četiri kapi klorovodične kiseline, 2 mL otopine škroba i nekoliko kristala kalijeve jodida. Titrira se slobodan sumporni dioksid s $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ otopinom joda.

n' = volumen utrošene otopine joda (mL)

Doda se zasićena otopina natrijeva borata dok se opet ne pojavi ružičasta boja. Titrira se ukupni sumporni dioksid s $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ otopinom joda.

n'' = volumen utrošene otopine joda (mL)

Iskazivanje rezultata

Hlapiva kiselost (A) izražena u gramima octene kiseline po litri, na dva decimalna mjesta, računa se jednadžbom:

$$A = 0,300 \times [n - 0,1 \times n' - 0,05 \times n''] \quad [10]$$

n = volumen utrošenog natrij hidroksida (mL)

n' = volumen utrošene otopine joda (mL)

n'' = volumen utrošene otopine joda (mL)

Nehlapiva kiselost izražava se u gramima vinske kiseline po litri, na jedno decimalno mjesto.

Nehlapiva kiselost izračunava se iz jednadžbe (OIV, 2015):

$$\text{Nehlapiva kiselost} = \text{ukupna kiselost} - (\text{hlapiva kiselost} \times 1,25) \quad [11]$$

3.2.9. Određivanje slobodnog sumpornog dioksida

Princip metode

Uzorak vina/voćnog vina zakiseljen s fosfatnom kiselinom (H_3PO_4) izložen je struji zraka na sobnoj temperaturi. Izdvojeni sumporni dioksid (SO_2) se potom oksidira u otopini vodikova peroksida (H_2O_2) i nastali vodikovi ioni se titiraju s otopinom natrijeva hidroksida (NaOH) uz kombinirani indikator (OIV, 2018).

Priprema otopine miješanog indikatora

1 g metilnog crvenila i 0,5 g metilenskog modrila otopi se u 1 L 50 %-tnog etanola.

Priprema otopine reagens indikatora

U tikvicu od 100 mL doda se 1 mL otopine vodikovog peroksida i nadopuni demineraliziranom vodom do oznake. Ova otopina se prelije u Erlenmeyerovu tikvicu i doda se nešto otopine miješanog indikatora da otopina bude ljubičasto obojena. Zatim se otopini doda $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ do pojave zelenog obojenja.

Određivanje slobodnog sumpornog dioksida

U tikvicu A stavi se 50 mL vina/voćnog vina, priključi ju se na aparaturu i uroni u rashladnu kupelj. Kroz nastavak doda se 15 mL 25 % H_3PO_4 . U tikvicu B stavi se 3 mL otopine reagens-indikatora. Protok vode kroz vodenu vakuum pumpu podesi se tako da bude približno 40 litara u satu (kontrolira se mjeračem protoka zraka koji se nalazi između aparature i vodene vakuum pumpe). Od trenutka kada u tikvici B sa otopinom reagens-indikatora počnu prolaziti mjehurići mjeri se vrijeme od 15 minuta. Nakon 15 minuta skinu se tikvice s aparature i sadržaj tikvice B titrira s otopinom $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ sve dok prva dodana kap otopine $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ne promijeni ljubičasto u zeleno obojenje.

n' = volumen $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ koji je utrošen za titraciju (mL)

Iskazivanje rezultata

Količina slobodnog sumpornog dioksida u mg L^{-1} izražava se zaokruženo na najbliži cijeli broj, a računa se prema jednadžbi (OIV, 2018):

$$\text{Slobodni SO}_2 = n' \times 6,4 \quad [12]$$

gdje je:

n' = volumen $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ (mL)

3.2.10. Određivanje ukupnog sumpornog dioksida

Princip metode

Uzorak vina/voćnog vina zakiseljen fosfatnom kiselinom (H_3PO_4) izložen je struji zraka uz zagrijavanje. Izdvojeni sumporni dioksid se potom oksidira u otopini vodikova peroksida (H_2O_2) i nastali vodikovi ioni se titiraju s otopinom natrijeva hidroksida (NaOH) uz kombinirani indikator (OIV, 2018).

Određivanje ukupnog sumpornog dioksida

Uzorci koji sadrže $\leq 50 \text{ mg L}^{-1}$ ukupnog SO_2

U tikvicu A stavi se 50 mL vina/voćnog vina, priključi ju se na aparaturu, a kroz nastavak se doda 15 mL 25 % H_3PO_4 . U tikvicu B stavi se 3 mL otopine reagens-indikatora. Protok vode kroz vodenu vakuum pumpu podesi se tako da bude približno 40 litara u satu. Vino/voćno vino u tikvici A zagrijava se laganim plamenom. Od trenutka kada u tikvicu B sa otopinom reagens-indikatora počnu prolaziti mjehurići mjeri se vrijeme od 15 minuta. Nakon 15 minuta skinu se tikvice s aparature i sadržaj tikvice B titrira s otopinom $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ sve dok prva dodana kap otopine $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ne promijeni ljubičasto u zeleno obojenje. Neka je n' mL volumen $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ koji je utrošen za titraciju.

Uzorci koji sadrže $\geq 50 \text{ mg L}^{-1}$ ukupnog SO_2

U tikvicu A stavi se 20 mL vina/voćnog vina, priključi ju se na aparaturu, a kroz nastavak doda 5 mL 25 % otopine H_3PO_4 . U tikvicu B stavi se 3 mL otopine reagens-indikatora. Protok vode kroz vodenu vakuum pumpu podesi se tako da bude približno 40 litara u satu.

Vino/voćno vino u tikvici A zagrijava se laganim plamenom. Od trenutka kada u tikvici B počnu prolaziti mjehurići mjeri se vrijeme od 15 minuta. Nakon 15 minuta skine se tikvica B sa aparature i titrira sa otopinom $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH sve dok prva dodana kap otopine ne promijeni ljubičastu u zelenu boju. Neka je n' mL volumen $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH koji je utrošen za titraciju.

Iskazivanje rezultata

Količina ukupnog sumpornog dioksida u mg L^{-1} izražava se zaokruženo na najbliži cijeli broj, a računa se prema jednadžbi (OIV, 2018):

Za uzorke koji sadrže $\leq 50 \text{ mg L}^{-1}$ ukupnog SO_2 (50 mL uzorka):

$$\text{Ukupni SO}_2 = n' \times 6,4 \quad [13]$$

Za uzorke koji sadrže $\geq 50 \text{ mg L}^{-1}$ ukupnog SO_2 (20 mL uzorka):

$$\text{Ukupni SO}_2 = n' \times 16 \quad [14]$$

gdje je n' = volumen $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH (mL)

3.2.11. Određivanje parametara metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Princip metode

FTIR metoda se zasniva na mjerenju količine svjetlosti koju apsorbira uzorak u srednjem infracrvenom području. U analitici vina značajno je IR područje od 1542 do 965 cm^{-1} u kojem vibriraju molekule koje sadrže kovalentne veze (C-C, C-H, O-H, N-H), a odnose se na organske spojeve kao što su šećeri, alkoholi i organske kiseline. IR spektar uzorka vina pokazuje da su pikovi apsorpcije vode i etanola dominantni. FTIR je indirektna metoda koja podatke dobivene mjerenjem pretvara u matematički ili kalibracijski model prije njihove konačne interpretacije. WineScanTM Auto koristi FTIR spektroskopiju zajedno s multivarijantnim statističkim postupcima tako da međusobno povezuje odziv spektra uzroka s vrijednostima dobivenim referentnim metodama za pojedine parametre (OIV,2010).

Određivanje alkoholne jakosti, pH vrijednosti, ukupne i hlapive kiselosti, smjese glukoze i fruktoze i reducirajućih šećera

Uzorci vina se prije mjerenja filtriraju kroz naborani filter papir radi odstranjivanja čestica onečišćenja i CO₂.

U skladu s položajem na izmjenjivaču uzoraka slože se kivete s uzorcima vina. Namjesti se izmjenjivač uzoraka u odgovarajući položaj i instrument je spreman za rad. U softveru se zatim napravi dnevna radna lista i pokrene analiza. Nakon analize, uređaj se ispire sa sredstvom za čišćenje tri puta i provjeri nula pomoću otopine za podešavanje nule (zero-setting).

Iskazivanje rezultata

Alkoholna jakost izražava se vol. %, pH vrijednost u pH jedinicama, ukupna kiselost u g L⁻¹ vinske kiseline, hlapiva kiselost u g L⁻¹ octene kiseline, smjesa glukoze i fruktoze te reducirajućih šećera u g L⁻¹ na jedno decimalno mjesto. Ako je rezultat smjese glukoze i fruktoze te reducirajućih šećera manji od 1 g L⁻¹, rezultat se izražava kao <1 g L⁻¹.

Dobiveni rezultati obrađuju se i pohranjuju pomoću Integrator workstation softwarea (OIV,2010).

3.3. OBRADA PODATAKA

Eksperimentalni podaci su obrađeni programom Statistica 10.0 (TIBCO Software Inc., SAD). Izračunate su srednje vrijednosti i standardna devijacija za svaki parametar i pripremljen je njihov grafički prikaz pomoću programa Microsoft Excel 16.0 (Microsoft, SAD).

4. REZULTATI I RASPRAVA

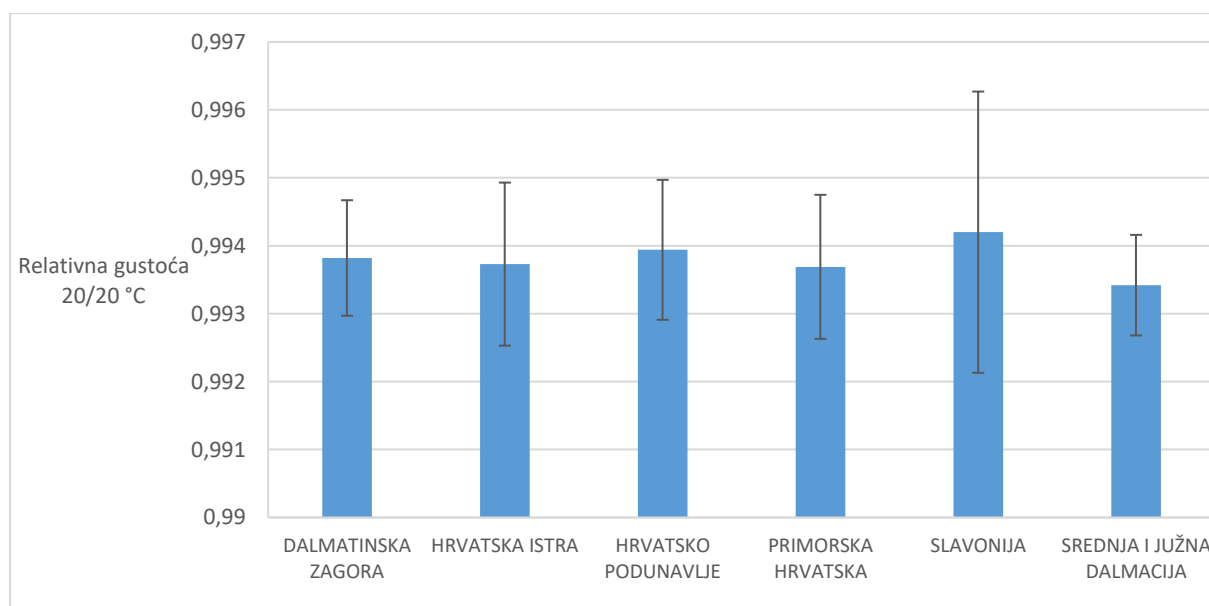
U ovom radu provedene su analize hrvatskih vina proizvedenih iz sorte Merlot da bi ih se na temelju dobivenih vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara i njihove pripadnosti određenom ZOI-ju moglo okarakterizirati i procijeniti postoje li razlike između vina sa različitim ZOI-jem i s različitim tradicionalnim izrazom. Osim toga, istražena je dosad poznata literatura o vinu sorte Merlot te su rezultati fizikalno-kemijskih parametara koje su dobili drugi autori uspoređeni s rezultatima analize vina iz ovog rada. Sva vina analizirana u ovom radu su prošla postupak stavljanja na tržište kroz certifikaciju ZOI koju provodi Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu; Centar za vinogradarstvo, vinarstvo i uljarstvo u Zagrebu. U svakom uzorku su analizirani, ranije opisanim metodama, sljedeći parametri: relativna gustoća 20/20 °C, stvarni alkohol (vol. %), ukupni suhi ekstrakt (g L^{-1}), reducirajući šećeri (g L^{-1}), ukupna kiselost (kao vinska) (g L^{-1}), hlapiva kiselost (kao octena) (g L^{-1}), pH vrijednost, pepeo (g L^{-1}), slobodni sumporni dioksid (mg L^{-1}) i ukupni sumporni dioksid (mg L^{-1}). Rezultati fizikalno-kemijskog ispitivanja propisani su uvjet za stavljanje u promet vina sa ZOI, proizvedenog u Republici Hrvatskoj sukladno Pravilniku o stavljanju u promet vina i vina sa zaštićenom oznakom izvornosti („Narodne novine“ br. 142/2013, 49/2014).

Istraživana vina podijeljena su po zaštićenoj oznaci izvornosti u šest skupina uzoraka: ZOI Dalmatinska Zagora, ZOI Hrvatska Istra, ZOI Hrvatsko Podunavlje, ZOI Primorska Hrvatska, ZOI Slavonija te ZOI Srednja i Južna Dalmacija. Iz podataka dobivenih analizom ispitivanih vina izračunate su srednje vrijednosti i standardna devijacija za svaki parametar. Dobivene vrijednosti su prikazane u obliku grafova (Slike 1.-20.).

4.1. REZULTATI FIZIKALNO-KEMIJSKIH POKAZATELJA KVALITETE OBZIROM NA ZOI

Relativna gustoća

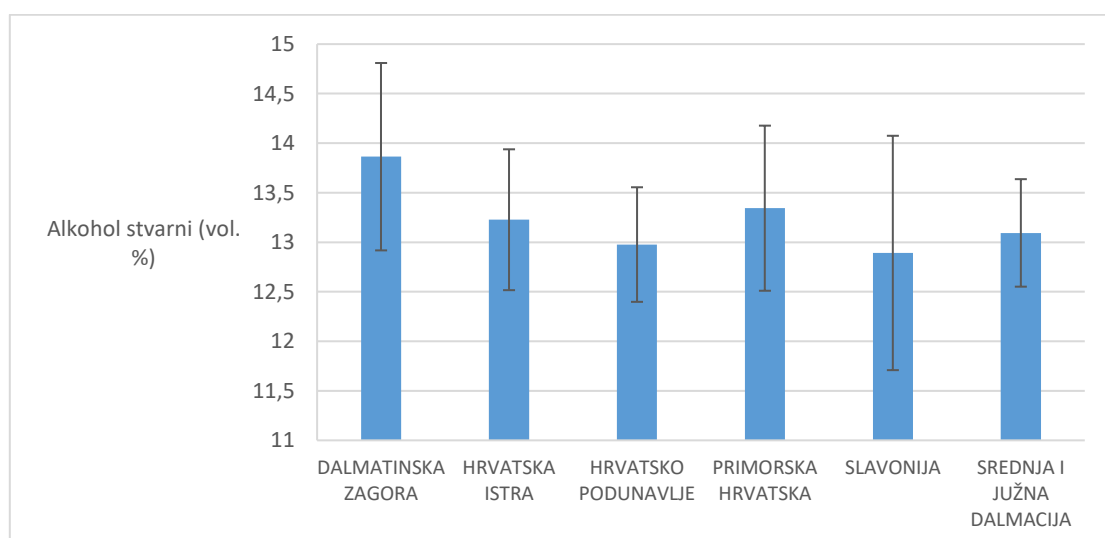
Relativna gustoća je jedan od pokazatelja složenih kemijskih i fizikalno-kemijskih promjena u sastavu vina. Uobičajene vrijednosti ovog parametra kreću se od 0,9850 do 0,9970. Taj parametar najviše ovisi o sadržaju šećera, alkohola i ukupnog ekstrakta (Popović-Đorđević i sur., 2016). Vrijednost relativne gustoće se može povezati s koncentracijom alkohola. Ukoliko je relativna gustoća niža, koncentracija alkohola je viša (Giosanu i Vijan, 2011). Merlot koji potječe iz Gročanskog vinogorja u Srbiji, odnosno njegovih 11 klonova koji su istraživani, imali su vrijednost relativne gustoće u rasponu od 0,9956 do 0,9975 (Popović-Đorđević i sur., 2016). Rezultati za rumunjski Merlot iz vinarije Valea Călugărească (Giosanu i Vijan, 2011) pokazuju srednju vrijednost relativne gustoće mjerenu piknometrom u iznosu od 0,9820 jedinice. Vujović i suradnici (2016) izmjerili su srednje vrijednosti relativne gustoće u rasponu od 0,9940 do 0,9950. Izmjerene srednje vrijednosti relativne gustoće u vinima analiziranim u ovom radu su manje nego one od srpskog Merlota, a veće od rumunjskog. Najniža srednja vrijednost je izmjerena za Merlot sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ (0,9934), dok je u Merlotu sa ZOI „Slavonija“ izmjerena maksimalna srednja vrijednost (0,9942) (Slika 1). Stvarni alkohol za vino sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ iznosi 13,09 vol. %, a za vino sa ZOI „Slavonija“ 12,89 vol. %, što potvrđuje navedenu činjenicu o odnosu koncentracije alkohola i vrijednosti relativne gustoće.



Slika 1. Rezultati određivanja relativne gustoće 20/20 °C ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Stvarni alkohol

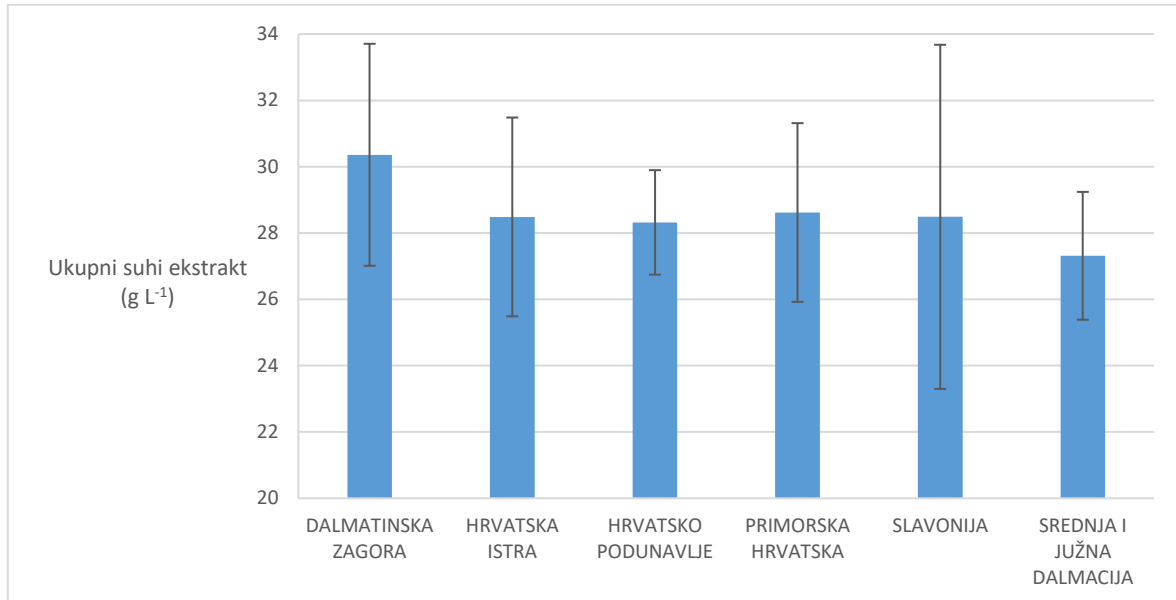
Udio etanola ovisi o udjelu fermentabilnih šećera, vrsti kvasaca, temperaturi i uvjetima fermentacije. U standardnim uvjetima fermentacije, može nastati 14-15 % etanola. Veće koncentracije upućuju na došećeravanje tijekom fermentacije, dok su vina s manje od 10 % etanola podložnija mikrobiološkim kvarenjima. Osim na stabilnost, etanol značajno utječe na sposobnost starenja i senzorske karakteristike vina (Leder i sur., 2017). Bora i suradnici (2018) proveli su analizu vina sorte Merlot, berbe 2015. i 2016., iz važnijih rumunjskih vinograda Dealu Bujorului i Ștefănești-Argeș. Te regije se razlikuju po zemljopisnim značajkama, a također i prema geološkim/pedološkim obrascima tla. Merlot iz vinograda Dealu Bujorului berbe 2015. imao je srednju vrijednost od 15,51 vol. % alkohola, a berbe 2016. srednju vrijednost od 15,40 vol. % alkohola. Nasuprot tome, Merlot iz vinograda Ștefănești-Argeș iz obiju berbi imao je srednju vrijednost alkohola 13,49 vol. %. Visan i suradnici (2020) su odredili u rumunjskom Merlotu, iz vinske regije Dealu Mare, koncentraciju stvarnog alkohola koja je varirala između 12,2 vol. % i 13,6 vol. %. Iako je značajno varirala, vina iz sve četiri berbe su označena kao vina sa ZOI. Banjanin i suradnici (2019) su za Merlot iz vinograda Trebinje u Bosni i Hercegovini, berbe 2016. i 2017., dobili vrijednosti između 13,65 i 14,20 vol. %. Od navedenih literaturnih podataka najveću sličnost s analiziranim vinima iz ovog rada ima regija Dealu Mare, dok su vinogradi Trebinje i Dealu Bujorului imali veće vrijednosti stvarnog alkohola nego vina Merlot u ovom radu. Najveća izmjerena srednja vrijednost stvarnog alkohola u Hrvatskoj u vinima sa ZOI „Dalmatinska zagora“ (13,86 vol. %), dok je najniža u vinima sa ZOI „Slavonija“ (12,89 vol. %) (Slika 2).



Slika 2. Rezultati određivanja stvarnog alkohola ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Ukupni suhi ekstrakt

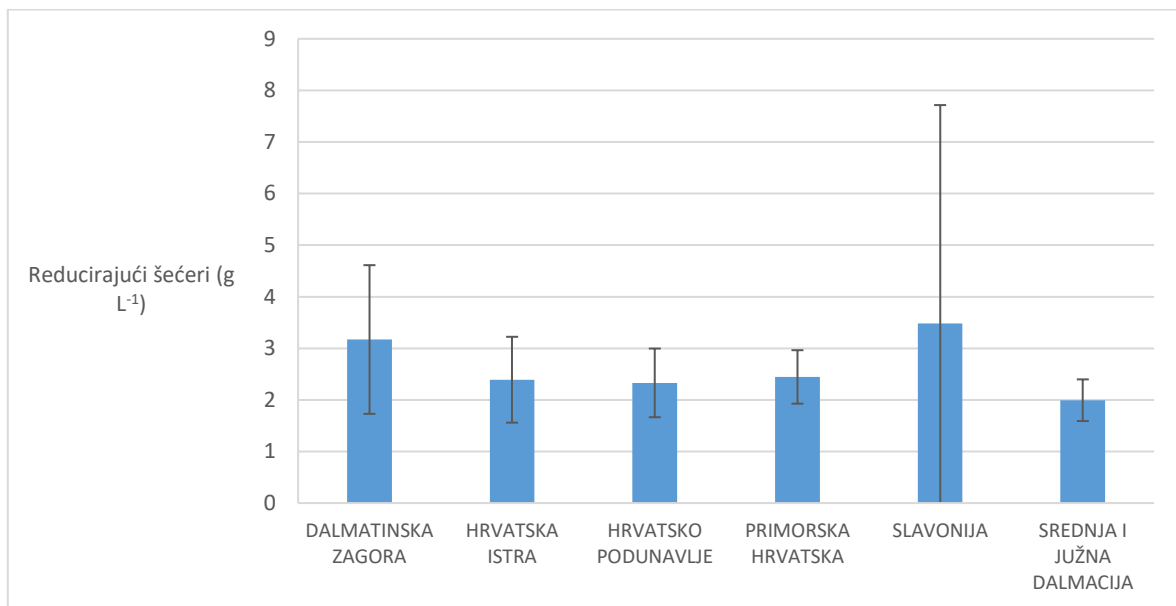
Ukupni ekstrakt je važan parametar kvalitete. Vina s niskom koncentracijom ukupnog ekstrakta su neharmonična i prazna, dok su vina koja imaju povećanu koncentraciju ekstrakta teška i gusta. Ukoliko vina imaju poželjnu koncentraciju ekstrakta onda su ona harmonična i puna. Koncentracija ekstrakta u vinu ovisi o kultivaru, načinima i uvjetima kultivacije, zrelosti grožđa i korištenoj tehnologiji u proizvodnji vina (Banjanin i sur., 2019). Banjanin i suradnici (2019) dobili su vrijednost ekstrakta od $26,80 \text{ g L}^{-1}$ (berba 2016.) i $27,50 \text{ g L}^{-1}$ (berba 2017.). Visan i suradnici (2020) su odredili ukupni suhi ekstrakt u vinima Merlot iz 2013.-2016. godine berbe. Vrijednosti su se kretale od $26,40 \text{ g L}^{-1}$ do $30,90 \text{ g L}^{-1}$ što je unutar granica vina analiziranih u ovom radu. Za Merlot iz 2015. su odredili maksimalnu vrijednost od $30,90 \text{ g L}^{-1}$ zbog povoljnih vremenskih uvjeta te godine. Brazilski Merlot iz regije Serra Gaúcha (Neto i sur., 2014) imao je koncentraciju suhog ekstrakta u iznosu od $26,80 \text{ g L}^{-1}$. Iz Slike 3. mogu se očitati dobivene vrijednosti za ukupni suhi ekstrakt za hrvatska vina s različitim ZOI. U Hrvatskoj najveću srednju vrijednost ukupnog suhog ekstrakta ima vino sa ZOI „Dalmatinska zagora“ ($30,36 \text{ g L}^{-1}$), dok najmanju srednju vrijednost ima vino sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ ($27,31 \text{ g L}^{-1}$). Rezultati dobiveni u ovom radu u skladu su s navedenim literaturnim podacima.



Slika 3. Rezultati određivanja ukupnog suhog ekstrakta ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Reducirajući šećeri

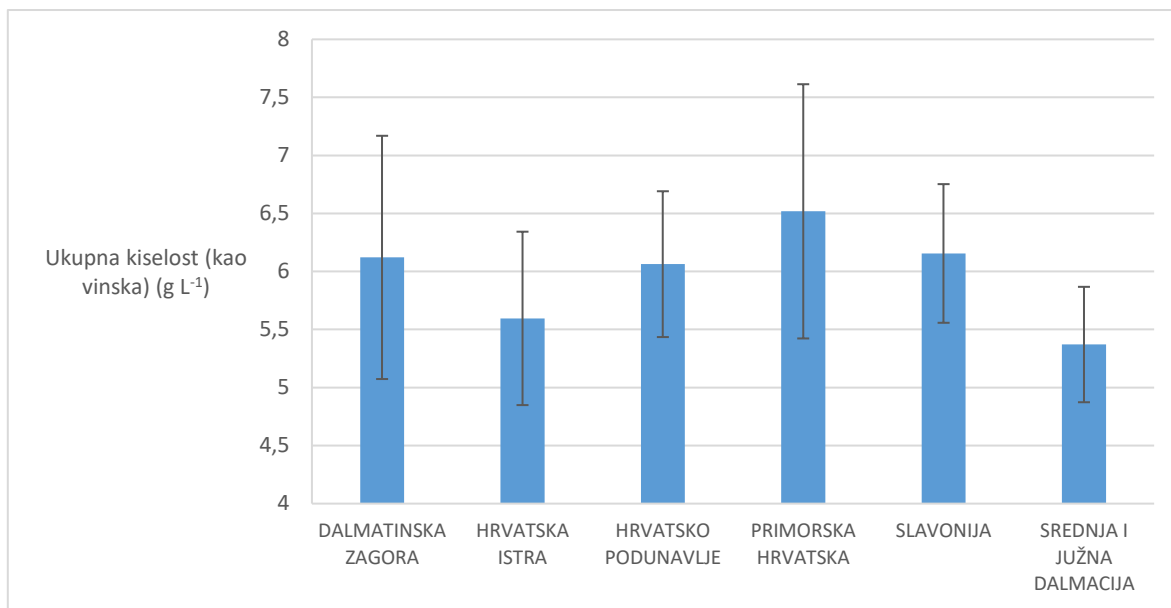
Reducirajući šećeri su glukoza i fruktoza, a oni čine glavni udio ugljikohidrata u grožđu i vinu. Sadržaj šećera u grožđu ovisi o sorti, zrelosti i zdravstvenom stanju grožđa. Tijekom faze sazrijevanja sorte vinove loze mogu akumulirati oko 20 % šećera ili čak više. Tijekom fermentacije šećeri se, uz djelovanje kvasca, razgrađuju do etanola i ugljičnog dioksida (Ivanova-Petropulos i Mitrev, 2014). U istraživanju koje su proveli Bora i suradnici (2018) koncentracije šećera u Merlotu iz vinograda Dealu Bujorului su dosta varirale s obzirom na godinu berbe. Merlot iz 2015. pokazuje srednju vrijednost od $36,89 \text{ g L}^{-1}$, dok Merlot iz istog vinograda berbe 2016. pokazuje vrijednost od $10,40 \text{ g L}^{-1}$. Srednje vrijednosti šećera u Merlotu iz vinograda Ștefănești- Argeș su puno niže ($1,89 \text{ g L}^{-1}$ berba 2015. i $1,87 \text{ g L}^{-1}$ berba 2016.), međutim, puno su bliže dobivenim vrijednostima za hrvatska vina analizirana u ovom radu čije vrijednosti su u rasponu $1,99 \text{ g L}^{-1}$ za vina sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ do $3,48 \text{ g L}^{-1}$ za vina sa ZOI „Slavonija“ (Slika 4). Neto i suradnici (2014) izmjerili su u brazilskom Merlotu, iz regije Serra Gaúcha, vrijednost reducirajućih šećera u iznosu od $3,80 \text{ g L}^{-1}$, što je nešto iznad vrijednosti dobivenih za Merlot sa ZOI „Slavonija“ i „Dalmatinska zagora“.



Slika 4. Rezultati određivanja reducirajućih šećera ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Ukupna kiselost

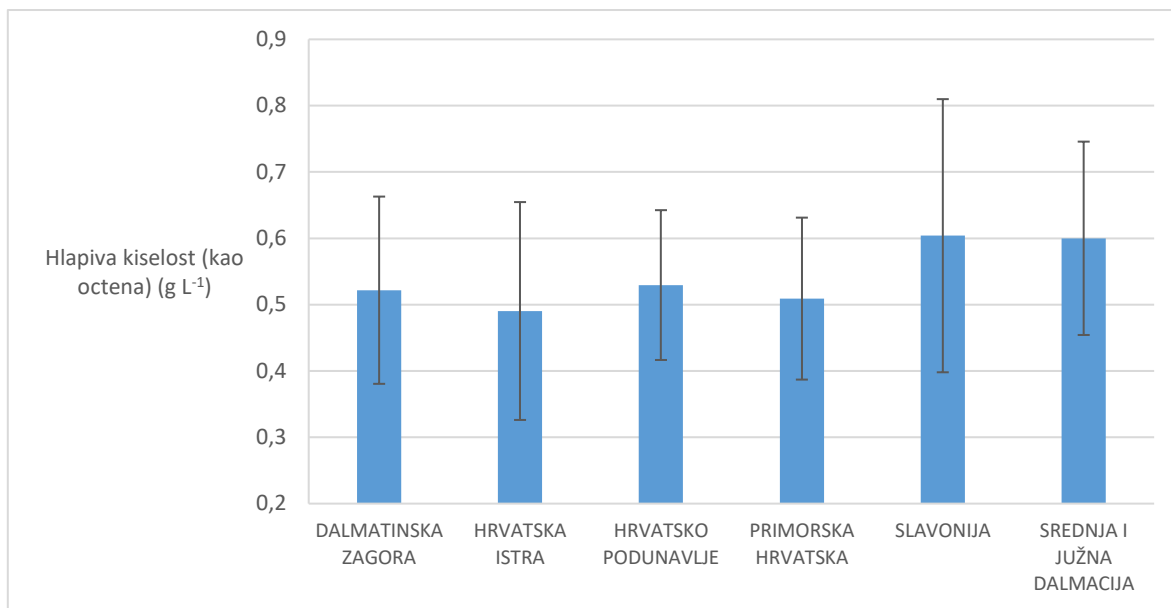
Ukupna kiselost ima veliki utjecaj na stabilnost vina te na kvalitetu sazrijevanja i starenja. Crna vina su stabilna pri niskoj kiselosti zato što posjeduju fenolne komponente koje povećavaju kiselost i pomažu zadržati stabilnost vina tijekom starenja (Banjanin i sur., 2019). Ovisno o stupnju disocijacije, ukupnoj kiselosti doprinose organske i anorganske kiseline. Od organskih kiselina, najviše su zastupljene vinska, limunska, jabučna i mliječna, a od anorganskih fosfatna, sulfatna i ugljična kiselina (Leder i sur., 2017). U radu Raducu i suradnika (2019) dobivene su srednje vrijednosti za ukupnu kiselost, izraženu kao vinska kiselina, za vina Merlot iz vinograda Asconi u Moldaviji, godina berbe 2013.-2017. U tom radu je analizirano 10 uzoraka za svaku godinu, a pritom je korištena metoda FTIR spektrometrije, koja je spomenuta i korištena u ovom radu. Dobili su srednje vrijednosti ukupne kiselosti u rasponu od 5,3 g L⁻¹ (berba 2016.) do 6,4 g L⁻¹ (berba 2014.). Bora i suradnici (2018) su za Merlot iz vinograda Dealu Bujorului dobili srednju vrijednost ukupne kiselosti 8,83 g L⁻¹ (berba 2015.) i 8,53 g L⁻¹ (berba 2016.), a za Merlot iz vinograda Ștefănești-Argeș 6,83 g L⁻¹ (berba 2015.) i 7,28 g L⁻¹ (berba 2016.). Banjanin i suradnici (2019) dobili su vrijednost ukupne kiselosti za vino berbe 2016. (4,56 g L⁻¹) i berbe 2017. (4,72 g L⁻¹). Visan i suradnici (2020) izmjerili su vrijednosti u rasponu od 5,42 g L⁻¹ (berba 2015.) do 6,48 g L⁻¹ (berba 2014.) za četiri Merlota iz godina berbe 2013.-2016. Slika 5. prikazuje vrijednosti za vina s različitim ZOI, najveća vrijednost je dobivena za vina sa ZOI „Primorska Hrvatska“ (6,52 g L⁻¹), dok je najmanja vrijednost dobivena za vina sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ (5,37 g L⁻¹). Vrijednosti dobivene za vina u ovom radu slična su vrijednostima iz radova Raducu i suradnika (2019) te Visan i suradnika (2020). Vujović i suradnici (2015) istraživali su klonove koji bi mogli imati pozitivna svojstva u odnosu na matično vino Merlot. Za matično vino su izmjerili ukupnu kiselost od 5,68 g L⁻¹, a za njegove klonove 5,67 g L⁻¹, 5,66 g L⁻¹ i 5,66 g L⁻¹. Vina Merlot koja su proizvedena u regijama s hladnijom (kontinentalnom) klimom (Hrvatsko Podunavlje i Slavonija) su uglavnom pokazala veću vrijednost ukupne kiselosti, dok vina iz regija s toplom (mediteranskom) klimom (Hrvatska Istra te Srednja i Južna Dalmacija) su pokazala manju vrijednost ukupne kiselosti.



Slika 5. Rezultati određivanja ukupne kiselosti ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Hlapiva kiselost

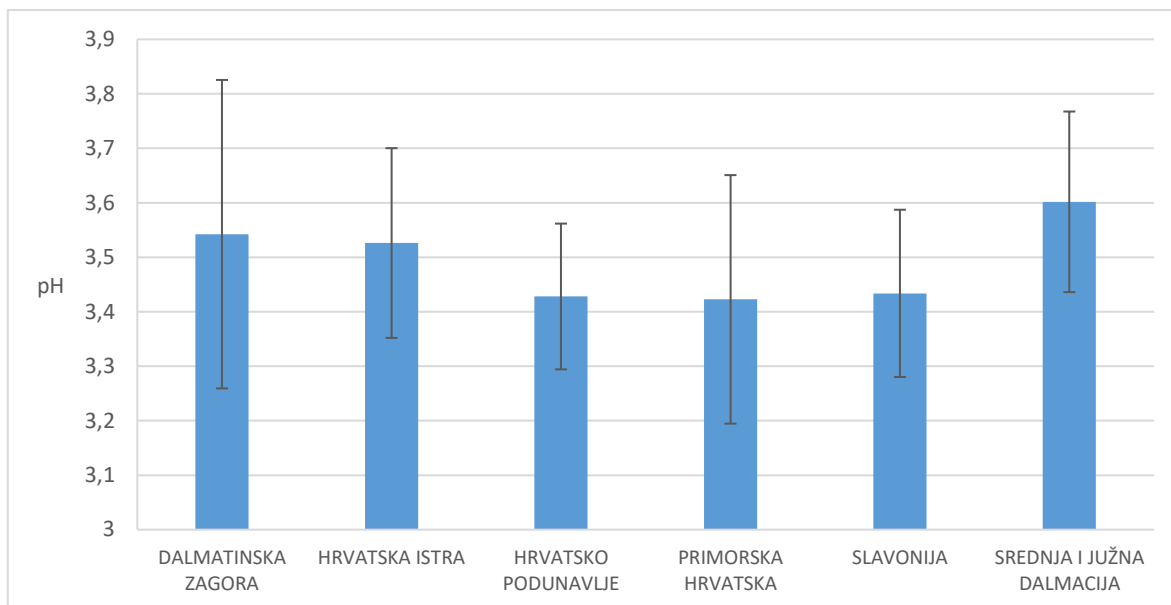
Hlapiva kiselost rutinski se koristi kao indikator kvarenja vina. Povećana koncentracija hlapive kiselosti se može povezati s mikrobnom proizvodnjom niskomolekularnih kiselina i njihovih estera. Označava se kao sadržaj octene kiseline u gramima po litri, ali u analizu hlapive kiselosti su uključene i ostale kiseline koje se mogu destilirati parom iz originalnog uzorka vina. Molekule koje ulaze u sastav hlapive kiselosti su ugljični dioksid (karbonatna kiselina), sumporni dioksid (sumporna kiselina) te, u manjoj mjeri, mliječna, mravlja, maslačna i propionska kiselina (Zoecklein i sur., 1990). Visan i suradnici (2020) su istraživali utjecaj klimatskih uvjeta na kvalitetu Merlot vina. Uzorkovali su vina iz regije Dealu Mare, u Rumunjskoj, iz godina 2013.-2016. Vrijednost hlapive kiselosti u većini vina je bila ispod 0,50 g L⁻¹, dok je 2015. godine bila povećana na vrijednost 0,61 g L⁻¹. Zaključili su da bi razlog mogao biti u visokoj koncentraciji šećera u izvornoj sirovini, što znači grožđu. Bora i suradnici (2018) su za Merlot iz vinograda Dealu Bujorului dobili vrijednosti 0,72 g L⁻¹ (berba 2015.) i 0,65 g L⁻¹ (berba 2016.). Vujović i suradnici (2016) su za klonove Merlota dobili vrijednosti hlapive kiselosti u iznosu od 0,67 g L⁻¹, 0,66 g L⁻¹ i 0,65 g L⁻¹, dok su za matično vino one iznosile 0,68 g L⁻¹. Klonovi su dobivenim selekcijom matične vinove loze. Vrijednosti hrvatskih vina Merlot sa ZOI se kreću u rasponu od 0,49 g L⁻¹ (ZOI „Hrvatska Istra“) do 0,60 g L⁻¹ (ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ i ZOI „Slavonija“), što je slično rasponu vrijednosti u radu Visan i suradnika (2020) (Slika 6).



Slika 6. Rezultati određivanja hlapive kiselosti ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

pH vrijednost

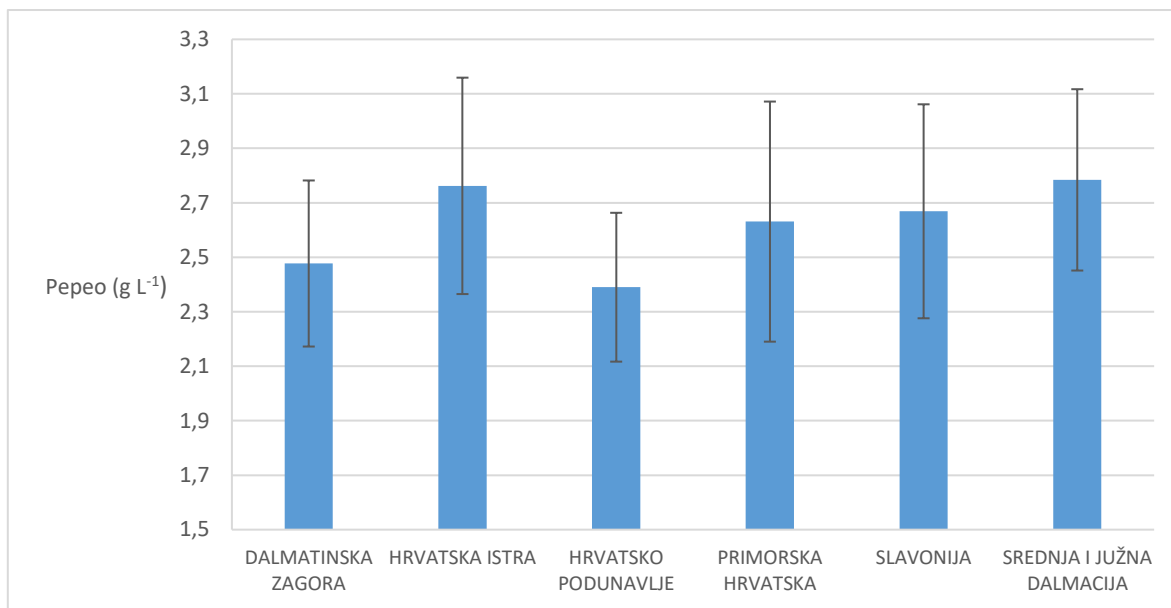
Kiselost ima veliki utjecaj na kvalitetu vina kao i na niz fizikalnih i biokemijskih procesa tijekom njegova sazrijevanja i starenja. Vina s manjom pH vrijednošću su kiselijeg, svježijeg okusa i lako se čuvaju, jer se u njima teže razmnožavaju mikroorganizmi koji uzrokuju njihovo kvarenje. Kiselijska vina se nakon vrenja brže bistre, tijekom čuvanja su stabilnija, a oksidacijski procesi u njima su sporiji (Zechner-Krpan, 2017). Klenar i suradnici (2004) za svoje su istraživanje koristili kultivare Merlota, berbe 1999., iz slovenskih vinograda Prade, Škocjan i Kortina. U navedenim uzorcima pH vrijednost je iznosila između 3,21 i 3,49. Bora i suradnici (2018) zabilježili su pH vrijednosti za Merlot iz vinograda Dealu Bujorului koje su iznosile 3,31 pH jedinice (berba 2015.) i 3,23 pH jedinice (berba 2016.), dok su za Merlot iz vinograda Štefânești-Argeș zabilježili vrijednosti od 3,77 pH jedinice (berba 2015.) i 3,32 pH jedinice (berba 2016.). Raducu i suradnici (2019) dobili su srednje pH vrijednosti u rasponu od 3,41 do 3,56 pH jedinice za Merlot berbe 2013.-2017. godine., što je vrlo slično rasponu vrijednosti iz ovog rada. Srednje pH vrijednosti dobivene i za Merlot iz Srbije (Vujović i sur., 2016) za klonove iznose kako slijedi: 3,56; 3,58 i 3,55; dok su za matično vino odredili vrijednost od 3,55, što je bliže maksimalnoj vrijednosti u ovom radu. Vino sa ZOI „Primorska Hrvatska“ ima najnižu pH vrijednost (3,42 pH jedinice), a najvišu vino sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ (3,60 pH jedinice) (Slika 7). Vina sa ZOI „Hrvatsko Podunavlje“ i ZOI „Slavonija“ također imaju pH vrijednost oko 3,42 pH jedinice.



Slika 7. Rezultati određivanja pH vrijednosti ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Pepeo

Važan pokazatelj izvornosti vina je sadržaj pepela. Vino je patvoreno ako sadrži manje od $1,2 \text{ g L}^{-1}$ pepela (Vujović i sur., 2016). Sadržaj pepela je definiran kao ukupnost svih produkata koji ostaju nakon žarenja taloga preostalog od isparavanja vina. Žarenje vina se izvodi na takav način da se svi kationi (osim amonijevog) pretvore u karbonatne ili druge bezvodne anorganske soli (OIV, 2021). Koncentracija alkohola, temperatura i vrijeme trajanja maceracije utječu na povećanje koncentracije mineralnih tvari koje su zaslužne za povećan sadržaj pepela u vinu (Banjanin i sur., 2019). Vujović i suradnici (2016) dobili su vrijednosti pepela u rasponu od $2,62$ do $2,75 \text{ g L}^{-1}$ i time su dokazali autentičnost analiziranih vina. Banjanin i suradnici (2019) su za vina Merlot iz vinograda Trebinje dobili vrijednosti $2,40 \text{ g L}^{-1}$ (berba 2016.) i $1,92 \text{ g L}^{-1}$ (berba 2017.). Iz Slike 8. vidi se da se sadržaj pepela između svake ZOI dosta razlikuje, a kreće se u rasponu od $2,39 \text{ g L}^{-1}$ (ZOI „Hrvatsko Podunavlje“) do $2,78 \text{ g L}^{-1}$ (ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“). Uzorci vina sa ZOI „Hrvatska Istra“ imaju visoku vrijednost pepela ($2,76 \text{ g L}^{-1}$). Yokotsuka i suradnici (2000) su odredili sadržaj pepela u rasponu od $1,55$ do $2,45 \text{ g L}^{-1}$, što se razlikuje od vrijednosti dobivenih za vina sa ZOI u ovom radu, dok se vrijednosti dobivene u ostalim radovima poklapaju s ovim radom.

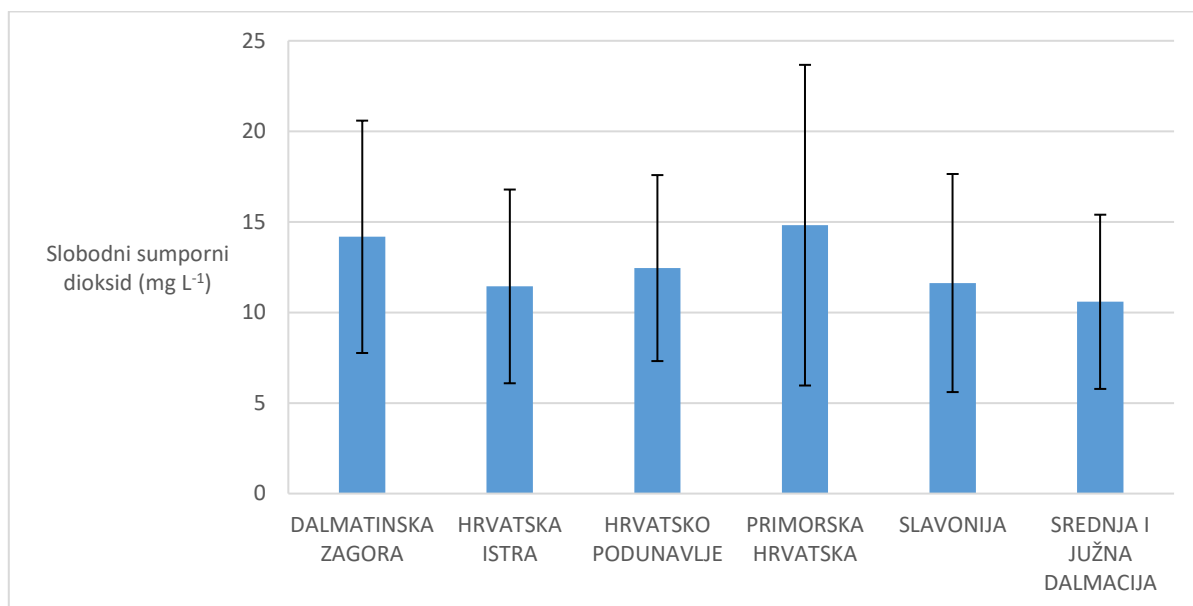


Slika 8. Rezultati određivanja pepela ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Slobodni sumporni dioksid

U vinskoj industriji sumporni dioksid se dodaje u mošt kao konzervans da bi spriječio rast bakterija i inhibirao oksidacijske enzime kako bi se usporio proces oksidacije. Sumporni dioksid također poboljšava okus te zadržava voćni okus i svježinu vina. Obično se dodaje kao kalij ili natrij metabisulfit koji u otopini formira spojeve ovisne o pH vrijednosti. Pri niskoj pH vrijednosti, dominantni spoj je molekularni sumporni dioksid (SO₂), koji pokazuje germicidna svojstva. Pri pH vrijednosti vina (između 3,0 i 3,8), dominantni spoj je bisulfidni anion (HSO₃⁻), koji djeluje kao antioksidans. Slobodni sumporni dioksid može reagirati i tada ima germicidna i antioksidativna svojstva (Monro i sur., 2012). Prema Pravilniku o proizvodnji vina (NN 2/2005) sadržaj slobodnog sumpornog dioksida ne smije biti veći od 30 mg L⁻¹, a ako je ostatak šećera (izražen kao invertni šećer) veći od 5 g L⁻¹, onda može iznositi do 40 mg L⁻¹. Bora i suradnici (2018) dobili su za vina Merlot iz vinograda Ștefănești-Argeș vrijednosti sumpornog dioksida od 31,62 mg L⁻¹ (berba 2015.) i 23,25 mg L⁻¹ (berba 2016.). U vinogradu Dealu Bujorului je zabilježena puno niža koncentracija slobodnog sumpora za berbu 2015. (12,90 mg L⁻¹), što je bliže rezultatima dobivenim u ovom radu, a za berbu 2016. dobivena je vrijednost od 25,88 mg L⁻¹. Visan i suradnici (2020) dobili su vrijednosti u rasponu od 30 do 48 mg L⁻¹. Najveću srednju vrijednost slobodnog sumpornog dioksida u ovom radu imaju vina sa ZOI „Primorska Hrvatska“ (14,82 mg L⁻¹), te ZOI „Dalmatinska zagora“ (14,18 mg L⁻¹) (Slika 9). Čak i najveća vrijednost određena u ovom radu je manja od vrijednosti dobivenih u ostalim radovima. Najmanja srednja vrijednost slobodnog sumpornog dioksida dobivena je za vino sa

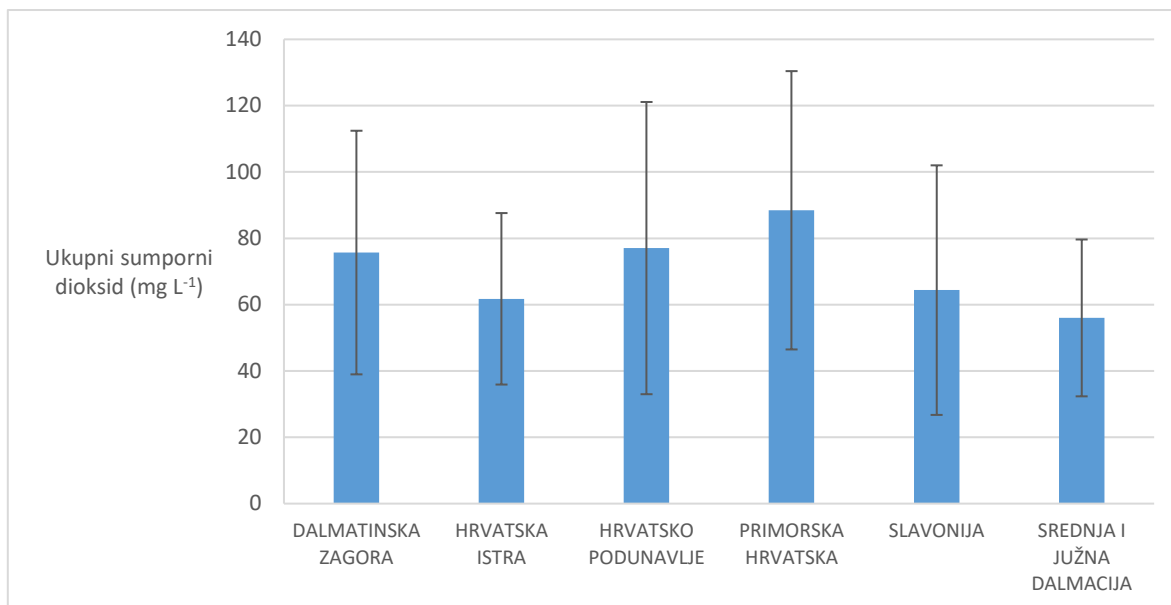
ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ ($10,59 \text{ mg L}^{-1}$). Vrijednosti slobodnog sumpornog dioksida u ovom radu u skladu su s navedenim Pravilnikom (NN 2/2005).



Slika 9. Rezultati određivanja slobodnog sumpornog dioksida ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

Ukupni sumporni dioksid

Osim slobodnog sumpornog dioksida, u vinu se nalazi i vezani sumporni dioksid. Zajedno čine ukupni sumporni dioksid koji se također određuje u vinu. Vezani sumporni dioksid je onaj koji reagira (reverzibilno i ireverzibilno) s molekulama u vinu (Monro i sur., 2012). Na Slici 10. prikazane su srednje vrijednosti ukupnog sumpornog dioksida za vina Merlot s različitim ZOI. Najmanju srednju vrijednost ukupnog sumpornog dioksida ima vino sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ ($56,00 \text{ mg L}^{-1}$), dok najveću ima vino sa ZOI „Primorska Hrvatska“ ($88,45 \text{ mg L}^{-1}$). Prema Pravilniku (2/2005) ukupni sadržaj sumpornog dioksida u crnim vinima ne smije biti veći od 160 mg L^{-1} , a kod crnih vina sa ostatkom šećera većim od 5 g L^{-1} (izražen kao invertni šećer) do 210 mg L^{-1} . Bora i suradnici (2018) su za Merlot iz vinograda Dealu Bujorului dobili srednje vrijednosti $65,33$ i $85,11 \text{ mg L}^{-1}$, a za Merlot iz vinograda Ștefănești-Argeș $48,32$ i $81,13 \text{ mg L}^{-1}$, što je približno sličan raspon kao za vrijednosti u ovom radu. Visan i suradnici (2020) su za vina Merlot iz Dealu Mare regije odredili puno veće koncentracije ukupnog sumpornog dioksida ($165, 108, 155$ i 180 mg L^{-1}) nego što je određeno u ovom radu za hrvatska vina Merlot.

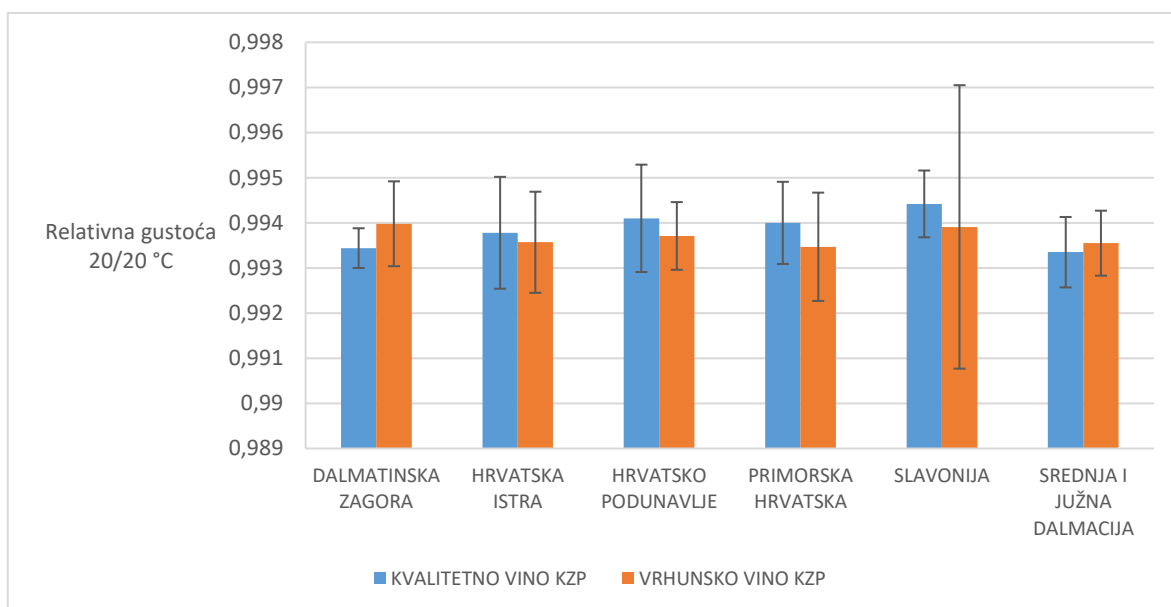


Slika 10. Rezultati određivanja ukupnog sumpornog dioksida ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI

4.2. REZULTATI FIZIKALNO-KEMIJSKIH POKAZATELJA KVALITETE OBZIROM NA ZOI I TRADICIONALNE IZRAZE

Relativna gustoća

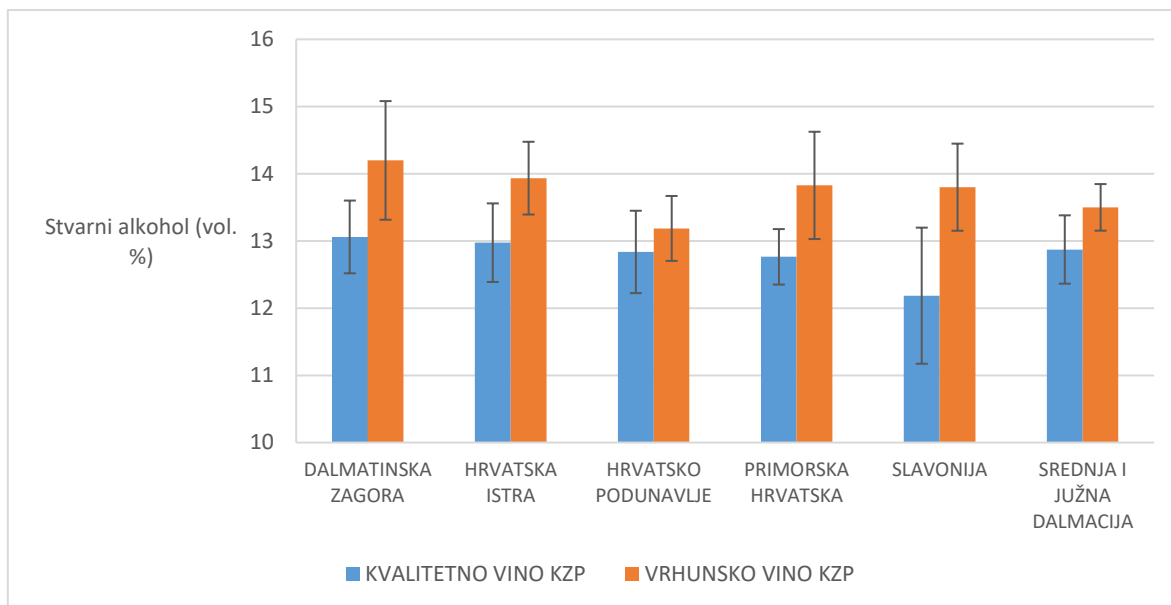
Srednje vrijednosti relativne gustoće se za kvalitetno vino KZP kreću u rasponu od 0,9934 (ZOI „Dalmatinska zagora“) do 0,9944 (ZOI „Slavonija“) (Slika 11). Za vrhunsko vino KZP te vrijednosti se kreću u rasponu od 0,9935 (ZOI „Primorska Hrvatska“) do 0,9940 (ZOI „Dalmatinska zagora“). Iz dobivenih rezultata se može primijetiti da nema većih razlika u relativnoj gustoći između kategorija kvalitetno vino KZP i vrhunsko vino KZP, ali uglavnom kvalitetna vina KZP pokazuju nešto veću vrijednost relativne gustoće, osim vina sa ZOI „Dalmatinska zagora“ i „Srednja i Južna Dalmacija“ za koje to ne vrijedi (Slika 11).



Slika 11. Rezultati određivanja relativne gustoće ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Stvarni alkohol

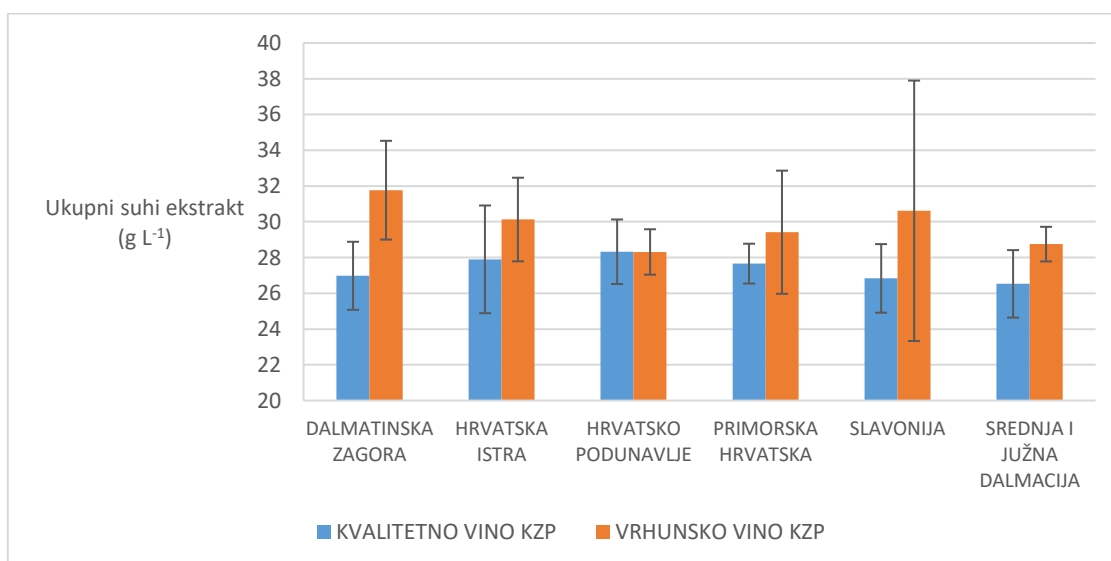
Srednja vrijednost volumnog udjela stvarnog alkohola u kvalitetnom vinu KZP je u rasponu od 12,19 vol. % (ZOI „Slavonija“) do 13,06 vol. % (ZOI „Dalmatinska zagora“) (Slika 12). Vrhunsko vino KZP ima volumni udio stvarnog alkohola u rasponu od 13,19 vol. % (ZOI „Hrvatsko Podunavlje“) do 14,20 vol. % (ZOI „Dalmatinska zagora“). U oba slučaja vina sa ZOI „Dalmatinska zagora“ ima najveći volumni udio stvarnog alkohola u odnosu na ostala vina sa ZOI koja su analizirana u ovom radu. Na slici 12. se može primijetiti da vina označena kao kvalitetno vino KZP imaju niže volumne udjele stvarnog alkohola nego vrhunska vina KZP.



Slika 12. Rezultati određivanja stvarnog alkohola ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Ukupni suhi ekstrakt

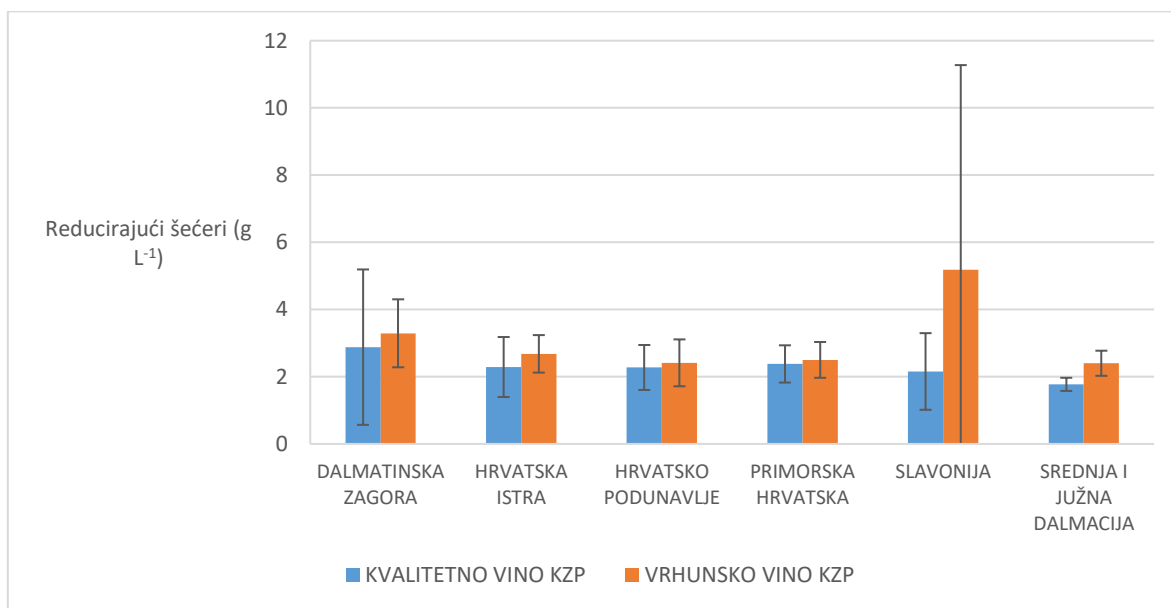
Srednje vrijednosti za ukupni suhi ekstrakt (Slika 13) kreću se u rasponu od 26,53 g L⁻¹ (ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“) do 28,32 g L⁻¹ (ZOI „Hrvatsko Podunavlje“) za kvalitetna vina KZP. Vrijednosti za vrhunska vina su u rasponu od 28,31 g L⁻¹ (ZOI „Hrvatsko Podunavlje“) do 31,77 g L⁻¹ (ZOI „Dalmatinska zagora“). Vrhunska vina imaju veće vrijednosti ukupnog suhog ekstrakta nego kvalitetna vina, osim vina sa ZOI „Hrvatsko Podunavlje“ gdje je ta vrijednost jednaka za obje kategorije vina.



Slika 13. Rezultati određivanja ukupnog suhog ekstrakta ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Reducirajući šećeri

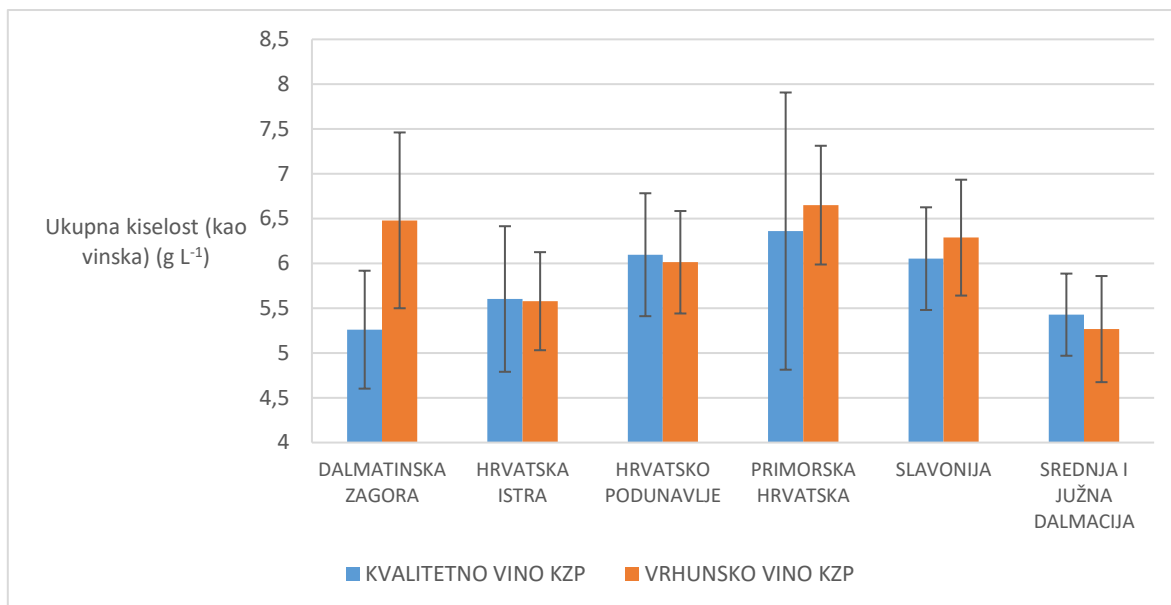
Iz Slike 14. se može vidjeti da, osim za vina Merlot sa ZOI „Slavonija“, između ostalih kategorija vrhunsko vino KZP i kvalitetno vino KZP unutar svakog ZOI-ja nema velikih razlika u srednjoj vrijednosti reducirajućih šećera. Očitane srednje vrijednosti za ZOI „Slavonija“ iznose od $2,16 \text{ g L}^{-1}$ za kvalitetno vino KZP i $5,19 \text{ g L}^{-1}$ za vrhunsko vino KZP. Isto tako, može se vidjeti da vrhunska vina imaju nešto veću koncentraciju reducirajućih šećera nego što imaju kvalitetna vina.



Slika 14. Rezultati određivanja reducirajućih šećera ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Ukupna kiselost

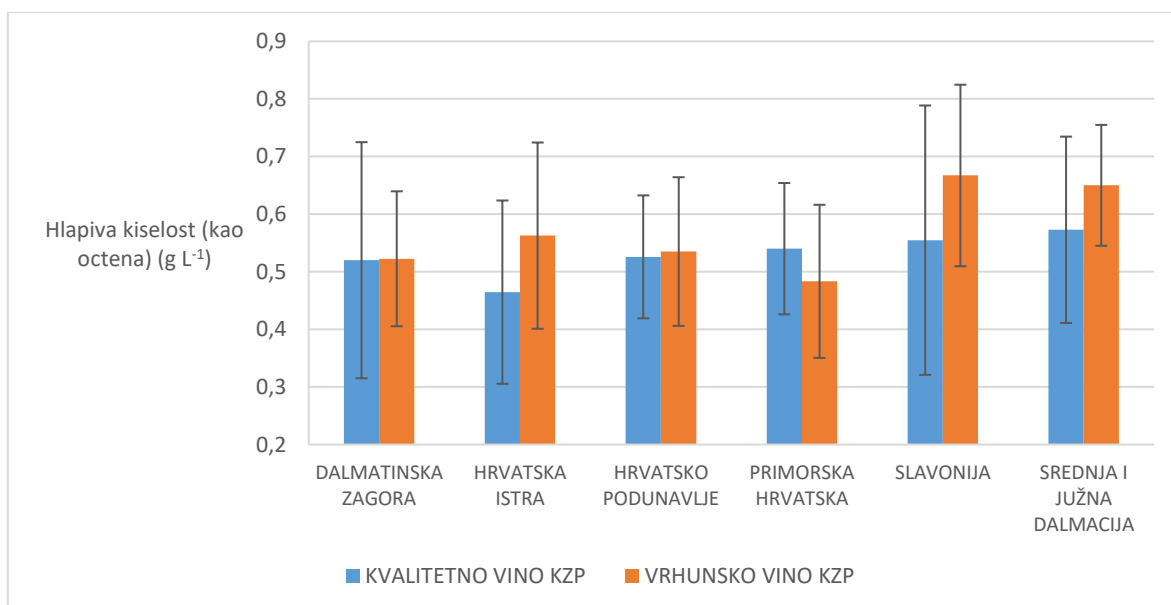
Na Slici 15. se može uočiti da vino sa ZOI „Dalmatinska zagora“ ima različitu srednju vrijednost ukupne kiselosti između kategorija kvalitetno i vrhunsko vino KZP. Međutim, u ostalim ZOI-jima te vrijednosti su jako bliske. Vina sa ZOI „Dalmatinska zagora“ imaju vrijednost ukupne kiselosti od $5,26 \text{ g L}^{-1}$ za kvalitetno vino KZP, dok za vrhunsko vino iznosi $6,48 \text{ g L}^{-1}$.



Slika 15. Rezultati određivanja ukupne kiselosti ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Hlapiva kiselost

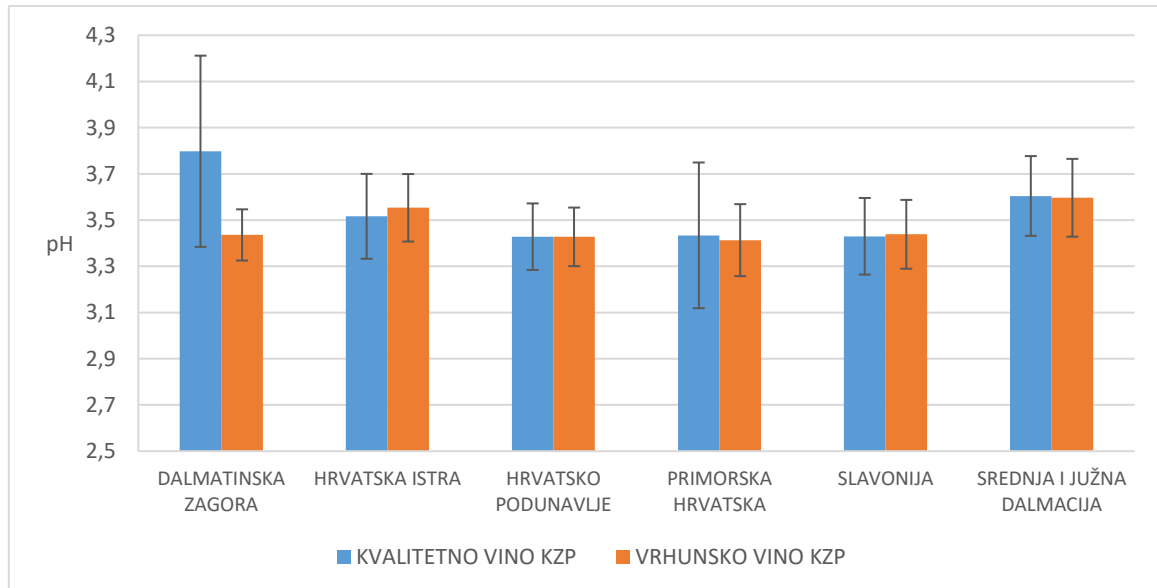
Iz Slike 16. se može primijetiti da se srednje vrijednosti hlapive kiselosti vina sa ZOI „Dalmatinska zagora“ i „Hrvatsko Podunavlje“ ne razlikuju između kategorija. Kod ZOI-ja „Slavonija“ i „Srednja i Južna Dalmacija“ te se vrijednosti ne razlikuju unutar iste kategorije ukoliko uspoređujemo ta dva ZOI-ja.



Slika 16. Rezultati određivanja hlapive kiselosti ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

pH vrijednost

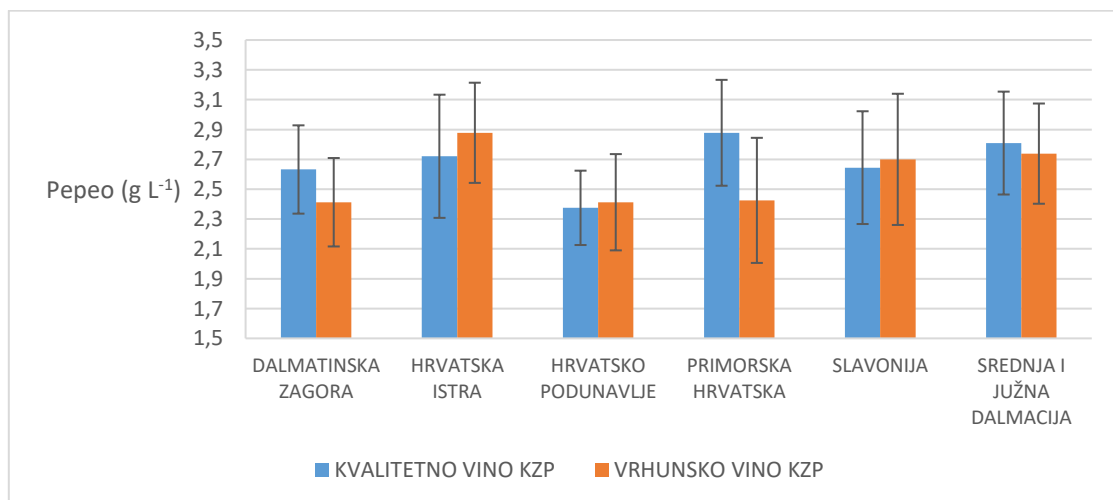
Na temelju Slike 17. se može primijetiti da se srednje pH vrijednosti između kategorija u svakom od ZOI-ja, osim ZOI-ja „Dalmatinska zagora“, ne razlikuju. pH vrijednosti koje su dobivene za ZOI „Dalmatinska zagora“ iznose 3,44 za vrhunsko vino KZP i 3,80 za kvalitetno vino KZP.



Slika 17. Rezultati određivanja pH vrijednosti ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Pepeo

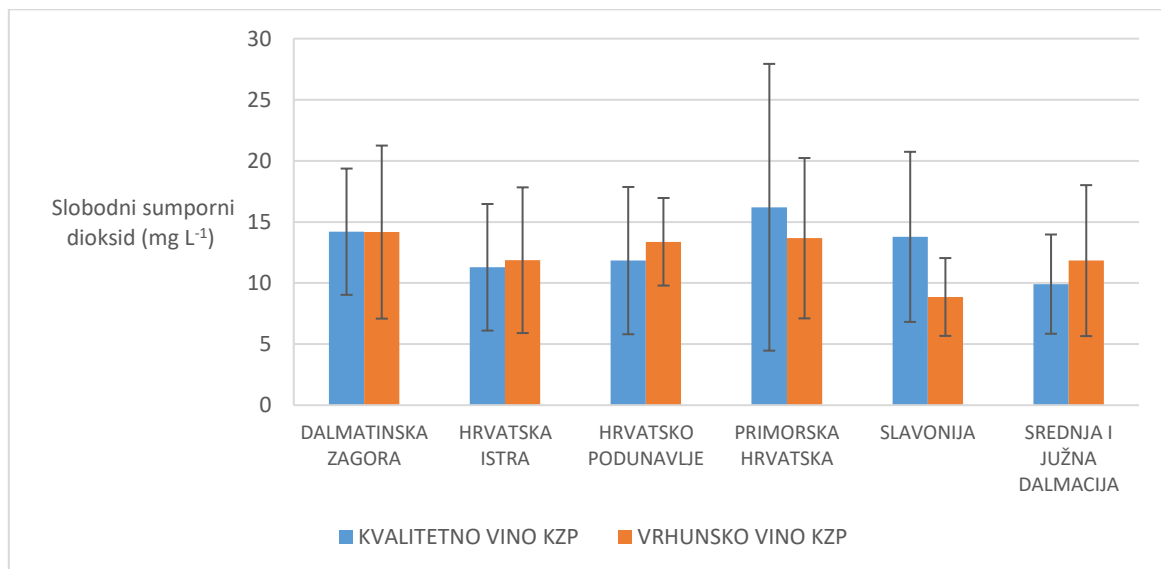
Na Slici 18. vidi se da za ZOI „Primorska Hrvatska“ postoji veća razlika u koncentraciji pepela između kategorija. Za kategoriju vrhunsko vino KZP dobivena je srednja vrijednost u iznosu od 2,43 g L⁻¹, dok je za kategoriju kvalitetno vino KZP dobivena srednja vrijednost u iznosu od 2,88 g L⁻¹.



Slika 18. Rezultati određivanja pepela ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Slobodni sumporni dioksid

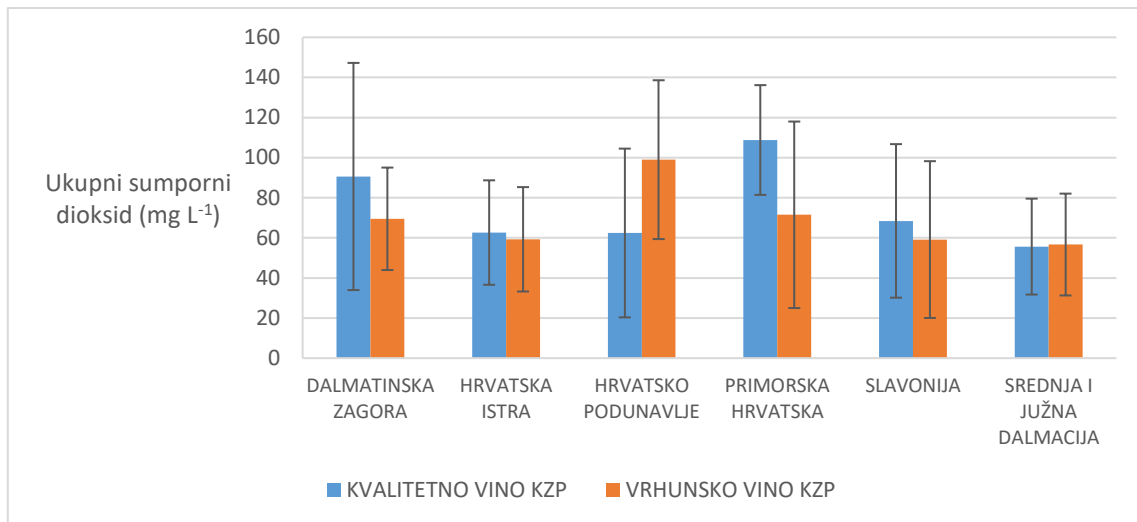
Vina sa ZOI „Primorska Hrvatska“, „Slavonija“ i „Srednja i Južna Dalmacija“ imaju različite vrijednosti slobodnog sumpornog dioksida između kategorija vrhunsko i kvalitetno vino KZP (Slika 19). Kod vina s ostalim ZOI ne vidi se veća razlika u vrijednosti slobodnog sumpornog dioksida.



Slika 19. Rezultati određivanja slobodnog sumpornog dioksida ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

Ukupni sumporni dioksid

Vina sa ZOI „Dalmatinska zagora“, „Hrvatsko Podunavlje“ i „Primorska Hrvatska“ imaju različite koncentracije ukupnog sumpornog dioksida između kategorija vrhunsko i kvalitetno vino KZP, dok vina sa ZOI „Hrvatska Istra“, „Slavonija“ i „Srednja i Južna Dalmacija“ nemaju većih razlika (Slika 20).



Slika 20. Rezultati određivanja ukupnog sumpornog dioksida ($\bar{x} \pm$ standardna devijacija) u vinima Merlot s različitim ZOI i tradicionalnim izrazom

5. ZAKLJUČCI

Usporedbom fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete vina Merlot koja su u prometu označena sa ZOI i tradicionalnim izrazima može se zaključiti da:

1. Vino Merlot sa ZOI „Slavonija“ ima najveću relativnu gustoću (0,9942) i koncentraciju reducirajućih šećera (3,48 g L⁻¹). Kod vrhunskih vina sa ZOI „Slavonija“ primijećena je veća koncentracija reducirajućih šećera nego kod kvalitetnih vina sa ZOI „Slavonija“.
2. U vinima sa ZOI „Dalmatinska zagora“ zabilježen je najveći volumni udio stvarnog alkohola (13,86 vol. %) i ukupni suhi ekstrakt (30,36 g L⁻¹).
3. Volumni udio stvarnog alkohola i koncentracija ukupnog suhog ekstrakta veći su kod vrhunskih vina KZP nego kod kvalitetnih vina KZP.
4. Vina Merlot sa ZOI „Primorska Hrvatska“ ima najveću koncentraciju ukupne kiselosti (6,52 g L⁻¹) i slobodnog sumpornog dioksida (14,82 mg L⁻¹).
5. Između vina Merlot sa ZOI „Primorska Hrvatska“ i ZOI „Slavonija“ primijećene su veće razlike u koncentraciji slobodnog sumpornog dioksida.
6. Vina Merlot sa ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ i „Slavonija“ imaju najveću koncentraciju hlapive kiselosti (0,60 g L⁻¹).
7. Vina Merlot sa ZOI „Primorska Hrvatska“, „Hrvatsko Podunavlje“ i „Slavonija“ imaju najnižu pH vrijednost (3,42), dok vina Merlot sa ZOI „Dalmatinska zagora“ imaju razliku u pH vrijednosti između kategorija kvalitetno i vrhunsko vino KZP.
8. Vina Merlot sa ZOI „Hrvatska Istra“ (2,76 g L⁻¹) i ZOI „Srednja i Južna Dalmacija“ (2,78 g L⁻¹) imaju najveći sadržaj pepela.
9. Za vina Merlot sa ZOI „Primorska Hrvatska“ postoji razlika u sadržaju pepela između kategorija.

10. Vrijednosti standardne devijacije za neke uzorke su jako velike što upućuje na veliku varijabilnost podataka u uzorku pa se iz takvih uzoraka ne može doći do statistički značajnih zaključaka. Srednje vrijednosti s velikim standardnim devijacijama nisu pokazatelji statistički značajnih razlika između istraživanih ZOI-ja. Za usporedbu takvih ZOI-ja bilo bi potrebno primijeniti odgovarajuće kemometrijske tehnike poput analize varijance (eng. ANOVA; Analysis of variance) i analize glavnih komponenata (eng. PCA; Principal component analysis) koje pružaju mogućnost sistematiziranja dobivenih podataka iz različitih ZOI-ja.

11. U nekim ZOI-jima je primijećena manja standardna devijacija, odnosno varijabilnost podataka, ukoliko se uzorci prikazuju razvrstani u kategorije kvalitetno vino KZP i vrhunsko vino KZP.

6. LITERATURA

Banjanin, T., Lisov, N., Petrović, A., Ranković-Vasić, Z., Blesić, M. (2019) The quality of grape and wine of Merlot and Blatina varieties in the agroecological conditions of the Trebinje vineyard. Book of proceedings. VIII International symposium on agricultural sciences AgroReS, Banja Luka, str. 69-75.

Benes, R., Pleschiutschnig, J., Reininger, F., Del Bianco, A. (2004) Method for the spectroscopic determination of the concentration of alcohols with 1 to 5 carbon atoms. US Patent 6,690,015.

Bora, F.D., Ionica, D., Iliescu, M., Zaldea, G., Guță, I.C. (2018) Quality evaluation of white and red wine varieties, from the main vineyards of Romania. *Food Technol.* **42**, 40-60.

DZS (2016) Bazno istraživanje o strukturi vinograda u 2015. DZS - Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, < https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2016/01-01-33_01_2016.htm >. Pristupljeno 30. kolovoza 2021.

European Comission (2021) Quality schemes explained. < https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/food-safety-and-quality/certification/quality-labels/quality-schemes-explained_en#pdo >. Pristupljeno 24.9.2021.

Giosanu, D., Vijan, L.E. (2011) The appreciation of red wines quality in terms of chemical and chromatic parameters. The contribution of ethanol, density and glycerol on the viscosity of wines. Annals of “Dunărea de Jos”, University of Galati, Mathematics, physics, theoretical mechanics, fascicle II. III (XXXIV). str. 241-244.

Ivanova-Petropulos, V., Mitrev, S. (2014) Determination of SO₂ and reducing sugars in Macedonian wines. Godišnji zbornik, Goce Delčev University-Štip, Poljoprivredni fakultet, Republika Makedonija. str. 8-17.

Klenar, I., Berovič, M., Wondra, M. (2004) Phenolic compounds from the fermentation of cultivars Cabernet Sauvignon and Merlot from the Slovenian coastal region. *Food Technol. Biotechnol.* **42**, 11-17.

Leder, R., Ščitnik, V., Vukoja, M., Boras, A., Petrić, I.V., Antunac, N., Banović, M. (2017) Osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja vina u analitičkom laboratoriju. *Food Technol. Biotechnol.* **12**, 146-154.

Licul, R., Premužić, D. (1982) Praktično vinogradarstvo i podrumarstvo, 5. izd., Nakladni zavod Znanje, Zagreb. str. 115

Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske (2013) Specifikacije proizvoda zaštićenih oznaka izvornosti vina na razini EU. <<https://poljoprivreda.gov.hr/istaknute teme/poljoprivreda-173/poljoprivreda-175/vinogradarstvo-i-vinarstvo/zasticene-oznake-izvornosti-vina-na-razini-eu/203>>. Pristupljeno 27. kolovoza 2021.

Mirošević, M., Turković, Z. (2003) Ampelografski atlas, II. Dio. Golden marketing i Tehnička knjiga, Zagreb. str. 254-330.

Monro, T. M., Moore, R. L., Nguyen, M.-C., Ebendorff-Heidepriem, H., Skouroumounis, G. K., Elsey, G. M., Taylor, D. K. (2012) Sensing free sulfur dioxide in wine. *Sensors* **12**, 10759–10773.

Neto, F., de Castilhos, M., Telis, V., Telis-Romero, J. (2014) Effect of ethanol, dry extract and reducing sugars on density and viscosity of Brazilian red wines. *J. Sci. Food Agric.* **95**, 1421-1427.

OIV (2009) Ash. OIV- International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/2472/oiv-ma-as2-04.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2009) Reference method for the determination of real alcoholic strength by volume of spirit drinks of viti-vinicultural origin: measurement by electronic densimetry. OIV - International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/2665/oiv-ma-bs-04.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2010) Guidelines on infrared analysers in enology, OIV -International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/1239/oiv-oeno-390-2010-en.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2011) pH. OIV-International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/2514/oiv-ma-as313-15.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021

OIV (2012) Density and Specific Gravity at 20 °C. OIV- International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/2467/oiv-ma-as2-01a.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2012) Total dry matter. OIV- International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/2471/oiv-ma-as2-03b.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2015) Total acidity. OIV- International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/3731/oiv-ma-as313-01.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2015) Volatile Acidity. OIV-International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/3732/oiv-ma-as313-02.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2018) Sulphur dioxide (titrimetry). OIV-International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/public/medias/2429/oiv-ma-as323-04a.pdf>>. Pristupljeno 16. rujna 2021.

OIV (2021) Compendium of International Methods of Analysis of Wines and Musts (2 vol.). OIV - International Organisation of Vine and Wine, <<https://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis/compendium-of-international-methods-of-analysis-of-wines-and-musts-2-vol>>. Pristupljeno 30. kolovoza 2021.

Popović-Đorđević, J., Vujović, D., Ristić, R., Žunić, D., Dramićanin, A., Pejin, B. (2016) Osvrt na hemijski sastav vina odabranih klonova sorte Merlot. Zbornik radova 2. / XXI savetovanje o biotehnologiji sa međunarodnim učešćem. Agronomski fakultet, Čačak, Srbija. str. 761-765.

Pravilnik o proizvodnji vina (2005) *Narodne novine* 2, Zagreb.

Pravilniku o organoleptičkom (senzornom) ocjenjivanju vina i voćnih vina (2004) *Narodne novine* **106**, Zagreb.

Pravilnik o zaštićenim oznakama izvornosti i zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla, tradicionalnim izrazima i označavanju vina (2010) *Narodne novine* **141**, Zagreb.

Pravilnik o stavljanju u promet vina i vina sa zaštićenom oznakom izvornosti (2013) *Narodne novine* **142**, Zagreb.

Răducu, C., Mireșan, V., Balta, I., Longodor, A.L., Maris, S., Coroian, A. (2019) Characterization of merlot dry red wine composition according to the year of production. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies* **23**, 194-199.

Rebelein, H. (1973) Rapid method for the determination of the alcohol, sugar and total SO₂ contents (by distillation) in wine and fruit juices. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* **2**, 112-115.

Sokolić, I. (1992) Prvi hrvatski vinogradarsko vinarski leksikon, Vitagraf, Rijeka.

Tadejević, V. (2005) Praktično podrumarstvo, Marjan tisak, Split. str. 55-67.

Tanner, H., Brunner, H. R. (1987) Getranke-Analytik-Verlag Heller Chemie-und Verwaltungsgesellschaft, Njemačka.

Visan, V.L., Tamba-Berehoiu, R.M, Popa, N.C., Danaila-Guidea, S.M., Dobrinoiu, R., Groposila-Constantinescu, D. (2020) Studies on the influence of climate conditions on the quality of Merlot wines. *Sci. Papers, Ser. Manag. Econom. Eng. Agric. Rural Dev.* **20**, 613-618.

Vujović, D., Pejin, B., Popović-Đorđević, J., Kosovic, A., Velickovic, M., Tešević, V. (2016) An insight into selected properties of Merlot wines obtained from three new clone candidates. *Rev. Chim.* **67**, 998-1000.

Yokotsuka, K., Sato, M., Ueno, N., Singleton, V.L. (2000) Colour and sensory characteristics of Merlot red wines caused by prolonged pomace contact. *J. Wine Res.* **11**, 7-18.

Zechner-Krpan, V. (2017) Biotehnološki aspekti proizvodnje vina. <http://www.pbf.unizg.hr/zavodi/zavod_za_biokemijsko_inzenjerstvo/laboratorij_za_biim_i_tsp/biotehнологski_aspekti_proizvodnje_vina/nastavni_materijali>. Pristupljeno 14.7. 2021.

Zoecklein, B.W., Fugelsang, K.C., Gump, B.H., Nury, F.S. (1990) Volatile Acidity. U: *Production Wine Analysis*, Springer, Boston, MA, USA. str. 98-113.

Zoecklein, B., Fugelsang, K. C., Gump, B. H., Nury, F. S. (2013) *Wine analysis and production*, Chapman & Hall, New York.

Zoričić, M. (1996) *Podrumarstvo*, 2. Izd., Nakladni zavod Globus, Zagreb. str. 18-29.

Zoričić, M. (2005) *Domaće vino: bijelo, ružičasto, crno*. Gospodarski list, Zagreb, Hrvatska. str. 26-34.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Iva Blašković', written in a cursive style.

Iva Blašković