

Aromatski profil vina priznatih klonova sorte 'Graševina'

Sažetak

Klonska selekcija sorte 'Graševina' rezultirala je registracijom četiri klona, OB-412, OB-414, OB-435 i OB-445. S obzirom na raširenost sorte 'Graševina' u Hrvatskoj, kvaliteta vina je vrlo važan čimbenik u prihvaćenosti od strane potrošača. Vrlo važnu ulogu u kvaliteti imaju senzorna svojstva vina, koja su određena hlapljivim aromatskim spojevima. Cilj rada bio je analizirati aromatski profil vina 'Graševina' proizvedenih od četiri klona i provesti senzornu analizu. Rezultati kemijske i senzorne analize pokazali su aromatski sastav vina klonova 'Graševine', u kojem su se istaknule cvjetne i voćne arome. Najviša koncentracija hlapljivih spojeva zabilježena je u vinima klonova OB-445 i OB-414. Senzornom analizom najbolje je ocijenjeno vino klona OB-414.

Ključne riječi: aromatski spojevi, GC-MS, Graševina, hladna maceracija, senzorna svojstva

Uvod

Klonska selekcija je postupak izdvajanja klonova iz populacije pojedine sorte, koji se po nekom gospodarski važnom svojstvu razlikuje od ostatka sorte. Ovaj postupak predstavlja važnu oplemenjivačku metodu kod vinove loze. 'Graševina', kao najzastupljenija sorta u Hrvatskoj, koja zauzima 25 % ukupnih vinogradarskih površina (APPRRR- Vinogradarski registar, 2022), uključena je u postupak klonske selekcije 2004. godine, s ciljem unaprjeđenja genetske osnove i unaprjeđenja uzgoja ove sorte (Preiner, 2022). Rezultati klonske selekcije su četiri priznata i registrirana klona, OB-412, OB-414, OB-435 i OB-445.

Svi klonovi sorte 'Graševina' detaljno su opisani u istraživanju Preiner (2022). Ukratko, klon OB-412 karakterizira visok sadržaj šećera u punoj zrelosti i visok udio ukupne kiselosti, što rezultira vinima punijeg tijela i više alkoholne jakosti, dok harmoničnosti vina doprinosi viša koncentracija kiselina. Vina tipičnih sortnih karakteristika, uz nešto višu alkoholnu jakost i nižu koncentraciju kiselina daje klon OB-414. Klon 'Graševine' OB-435 u punoj zrelosti karakterizira niži udio šećera i vrlo visoka koncentracija kiselina te su vina nešto lakšeg tijela i svježja, s nižom koncentracijom alkohola. Klon OB-445 smatra se standardnim klonom prikladnim za proizvodnju tipičnih vina sorte 'Graševina'.

Aromatski profil vina određen je sekundarnim metabolitima, među kojima najznačajniju ulogu imaju hlapljivi organski spojevi. U vinima je identificirano više od 800 hlapljivih spojeva (Roman i sur., 2020), koji definiraju senzorne karakteristike vina, tako utječući na njegovu kvalitetu i prihvaćenost od strane potrošača (Bisson i sur., 2002). Stoga je cilj rada bio utvrditi aromatski profil vina 'Graševina' proizvedenih od četiri klona te provesti senzornu analizu.

¹ dr. sc. Iva Šikuten, prof. dr. sc. Ana Jeromel, Anja Budžaki, mag. ing. agr., dr. sc. Ivana Tomaz, izv. prof. dr. sc. Ana-Marija Jagatić Korenika
Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska;

^{1*} Student

Autor za korespondenciju: amjagatic@agr.hr

Materijali i Metode

Proizvodnja vina

Istraživanje je provedeno na Agronomskom fakultetu u Zagrebu, na znanstveno-nastavnom pokušalištu 'Jazbina'. Grožđe svakog klonova 'Graševine' brano je u fazi pune zrelosti u berbi 2022. godine. Masulj je podvrgnut hladnoj maceraciji u trajanju od 24 sata pri temperaturi 10 °C uz dodatak pektolitičkog enzima ENDOZYM®Cultivar (AEB). Alkoholna fermentacija mošta svih klonova provedena je uz dodatak selekcioniranog kvasca FERMOL®Blanc (AEB) pri temperaturi 17 °C. Dinamika fermentacije je bila ujednačena kod sva četiri klonova, što je dovelo do istovremenog završetka svih fermentacija. Prvi pretok s grubog taloga obavljen je nakon završetka alkoholne fermentacije uz korekciju slobodnog SO₂ (30 mgL⁻¹ slobodnog SO₂)

Analiza hlapljivih spojeva u vinu

Hlapljivi spojevi u vinu analizirani su pomoću vezanog sustava plinska kromatografija-spektrometar masa (GC-MS; Thermo Fischer, SAD) uz prethodnu ekstrakciju spojeva pomoću tehnike mikroekstrakcija na čvrstoj fazi u izvedbi klinom (Solid-Phase Microextraction-Arrow, SPME-Arrow). Cijeli sustav pripreme uzoraka je automatiziran. Volumen uzorka 5 mL uz dodatak 2 g NaCl stavljen je u posudicu za uzorke. Kao čvrsta faza prilikom ekstrakcije korišten je trofazni sustav DVB/CWR/PDMS, dok su uvjeti ekstrakcije bili sljedeći: adsorpcija analita pri 50 °C u trajanju od 60 min, a desorpcija u injektoru tekućinskog kromatografa pri 250 °C u trajanju od 7 min. Kromatografska analiza provedena je pomoću TG-WAXMS kolone 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Thermo Scientific) uz temperaturni program u rasponu 40-210 °C povišenjem temperature od 2 °C /min. Snimanje spektara mase provedeno je praćenjem svih iona u rasponu 30-300 m/z uz energiju elektrona 70 eV. Identifikacija pojedinačnih hlapljivih spojeva provedena je pomoću usporedbe vremena zadržavanja, retencijskih indeksa i spektara mase dostupnih u Wiley/NIST bazama podataka.

Statistička obrada podataka provedena je koristeći analizu varijance (ANOVA), dok su razlike u srednjim vrijednostima izračunate pomoću Tukey's HSD testa. Za statističke analize koristio se XLSTAT (Lumivero 2023) statistički program.

Senzorno ocjenjivanje vina

Senzorno ocjenjivanje provelo je 12 ocjenjivača na Agronomskom fakultetu u Zagrebu, primjenom metode redoslijeda i opisnom metodom. Mirisna i okusna svojstva koja su ocjenjivana bila su kakvoća vanjskog izgleda (0-2), intenzitet arome (0-4), intenzitet kiselosti (0-1), harmoničnost okusa (0-2), duljina trajanja okusa (0-3) te opći dojam (0-2).

Rezultati i Rasprava

Rezultati analize hlapljivih spojeva nađenih u vinima klonova 'Graševine' prikazani su u tablici 1. Ukupno su identificirana 56 hlapljiva spoja, koja pripadaju kemijskim grupama poput viših alkohola, estera, C₁₃-norisoprenoida, terpena i masnih kiselina.

Tablica 1. Rezultati analize hlapljivih spojeva u vinima klonova 'Graševine' 2022.
Table 1. Results of volatile compounds analysis of Graševina clone wines, 2022

| Hlapljivi spojevi/ Volatile compounds | Mirisni prag detekcije/ Odor threshold ($\mu\text{g/L}$) | Mirisni deskriptori/ Odor descriptors | OB-412 | OB-414 | OB-435 | OB-445 |
|---|---|--|-------------------|--------------------|-------------------|------------------------|
| 1-Butanol | 150000 | medicinski | 1026,87 c* | 2498,73 a | 2006,23 b | 1858,80 b |
| Izobutanol | | | 311,31 c | 615,82 bc | 587,37 b | 675,78 a |
| 1-Dekanol | 5000 | kruška, ljubica | 2465,02 b | 2709,39 b | 167,58 c | 7322,33 a |
| 1-Heksanol | 8000 | zelena trava | 1968,26 c | 3264,30 b | 3235,51 b | 3990,65 a |
| 1-Oktanol | 110-130 | kemijski | 31,31 c | 40,64 bc | 35,96 ab | 42,21 a |
| 1-Nonanol | | | 8,102 b | 0,00 d | 9,70 c | 14,01 a |
| Benzil alkohol | | | 76,41 c | 127,09 a | 64,34 c | 111,54 b |
| 2-Etil-1-heksanol | | | 0,00 b | 0,00 b | 0,00 b | 28,33 a |
| 3-Etoksi-1-propanol | | | 5594,12 d | 18320,76 a | 10049,40 b | 14442,88 c |
| Izoamilni alkohol | 30000 | slatko, alkohol | 61026,99 b | 61697,43 ab | 63616,22 ab | 71012,60 a |
| 3-Metil-3-pentanol | | | 117,63 a | 0,00 c | 67,03 b | 0,00 c |
| 3-Metilpentan-1-ol | | | 5330,01 b | 5011,97 b | 5149,74 b | 7519,02 a |
| Feniletil alkohol | 14000 | cvjetni, ruže, med | 14203,05 b | 16407,14 b | 7901,79 c | 23139,55 a |
| 2-Heptanol | | | 8,55 c | 5,77 b | 10,65 a | 0,00 d |
| 2-Nonanol | | | 9,74 b | 12,23 a | 0,00 c | 8,94 b |
| 1-Propanol | 830 | zrelo voće, alkohol | 258,46 d | 1154,61 c | 535,33 b | 2735,33 a |
| <i>trans</i> -2-Okten-1-ol | | | 30,94 a | 0,00 b | 0,00 b | 31,03 a |
| Σ Viši alkoholi/ Higher alcohols | | | 92466,82 c | 111865,89 b | 93436,84 c | 132933,01 a |
| 3-Metilbutanska kiselina | 33 | balzamično | 681,29 c | 1525,28 a | 773,83 c | 1161,92 b |
| Maslačna kiselina | 400 | balzamično | 491,85 b | 750,12 a | 727,85 a | 703,49 a |
| Dekanska kiselina | 1000 | balzamično | 6572,06 c | 8150,45 b | 7031,73 ab | 10506,04 a |
| Laurinska kiselina | | | 149,49 b | 159,37 b | 157,91 b | 431,47 a |
| Kapronska kiselina | 420 | masno | 11383,09 b | 16211,43 c | 9023,03 d | 18710,06 a |
| Nonanska kiselina | | | 68,62 c | 93,37 b | 67,61 c | 109,37 a |
| Kaprilna kiselina | 500 | balzamično | 9810,99 c | 11781,24 b | 9101,30 c | 14691,78 a |

| Hlapljivi spojevi/ Volatile compounds | Mirisni prag detekcije/ Odor threshold (µg/L) | Mirisni deskriptori/ Odor descriptors | OB-412 | OB-414 | OB-435 | OB-445 |
|---|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sorbinska kiselina | | | 8,87 c | 13,53 a | 9,89 ab | 10,73 b |
| 2-Metil-propionska kiselina | | | 362,47 c | 656,77 a | 537,62 b | 729,63 a |
| 2-Etil-kaprionska kiselina | | | 153,82 c | 101,33 b | 0,00 d | 263,13 a |
| Undekanska kiselina | | | 9,01 ab | 9,60 ab | 8,48 b | 10,32 a |
| Σ Masne kiseline/ Fatty acids | | | 29691,56 c | 39452,52 b | 27439,25 c | 47327,98 a |
| 2,5,8-Trimetil-1,2- dihidronaftalen | | | 7,25 c | 0,00 a | 5,36 b | 0,00 a |
| TDN | 2 | petrolej | 0,00 a | 6,69 c | 7,89 d | 5,44 b |
| TPB | | | 5,12 a | 9,12 bc | 8,41 b | 10,17 c |
| β-Damaskenon | | cvjetni | 8,22 b | 7,74 b | 0,00 a | 10,92 c |
| Σ C13 norisoprenoidi/ C13 norisoprenoids | | | 20,60 a | 23,55 ab | 21,67 a | 26,54 b |
| 2-Feniletil-acetat | 250 | ruža, ljubica | 412,76 a | 736,71 c | 496,78 b | 519,67 b |
| Izoamil-acetat | 30 | banana | 1540,72 c | 1892,11 b | 2406,03 a | 1838,80 b |
| Oktanska kiselina, 3-Metilbutil ester | | | 8,40 b | 8,10 b | 0,00 c | 15,09 a |
| Etil dekanooat | 200 | cvjetno | 473,08 c | 563,36 b | 519,16 ab | 678,57 a |
| Etil-9-dekenooat | | | 126,29 a | 126,03 a | 126,44 a | 130,76 a |
| Etil-dodekanoat | 1500 | | 22,58 b | 18,01 b | 20,65 b | 60,68 a |
| Etil-oktanoat | 580 | slatko, voćno, cvjetno | 1789,23 b | 1809,39 b | 2358,61 a | 1701,41 b |
| Etil-pentadekanoat | | | 218,34 a | 187,44 b | 184,47 b | 6,15 c |
| Dietil-sukcinat | | | 201,41 b | 164,80 ab | 130,01 c | 423,35 a |
| 3-Metilbutil- pentadekanoat | | | 13,523 c | 16,955 b | 13,250 c | 21,323 a |
| Etil-2- hidroksiopropanooat | | | 79,15 b | 148,07 a | 71,66 b | 76,21 b |

| Hlapljivi spojevi/ Volatile compounds | Mirisni prag detekcije/ Odor threshold (µg/L) | Mirisni deskriptori/ Odor descriptors | OB-412 | OB-414 | OB-435 | OB-445 |
|--|--|--|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| Etil- hidrogen sukcinat | | | 272,30 b | 120,00 d | 162,86 c | 348,56 a |
| Etil-2,4- Heksadiendionska kiselina, etil ester | | | 0,00 d | 30,33 c | 53,78 b | 109,41 a |
| 3-Metilbutil- dekanooat | | | 8,10 a | 0,00 b | 8,86 a | 0,00 b |
| Etil-butanoat | | | 0,00 b | 0,00 b | 329,81 a | 334,21 a |
| Etil-heksanoat | 14 | voćno | 370,01 d | 639,06 c | 992,22 b | 1611,09 a |
| Etil-nonanoat | | | 48,92 a | 48,91 a | 49,16 a | 49,78 a |
| Σ Esteri/ Esters | | | 5584,83 b | 6509,35 b | 7923,79 a | 7925,09 a |
| 4-Hidroksi-β-ionon | | | 5,19 a | 0,00 b | 4,97 a | 0,00 b |
| Guaiazulen | | | 5,06 b | 10,84 a | 5,63 b | 5,38 b |
| cis-α-Bisabolen | | | 6,68 b | 0,00 c | 5,87 b | 7,878 a |
| cis-β-Farnesen | | | 12,09 b | 0,00 c | 0,00 c | 23,95 a |
| Citronelol | 40 | cvjetni | 54,98 b | 42,66 c | 28,36 d | 85,10 a |
| Σ Terpeni/ Terpenes | | | 84,00 b | 53,50 c | 44,84 c | 122,31 a |
| Metionol | | | 2,39 b | 1,95 c | 0,33 d | 4,22 a |
| 4-Vinilgvajakol | | | 86,87 a | 37,32 c | 62,95 b | 67,56 b |
| Σ Ostali spojevi/ Other compounds | | | 89,27 a | 39,26 c | 63,28 b | 71,78 b |
| Σ Hlapljivi spojevi/ Volatile compounds | | | 127853,09 c | 157890,59 b | 128884,86 c | 188284,41 a |

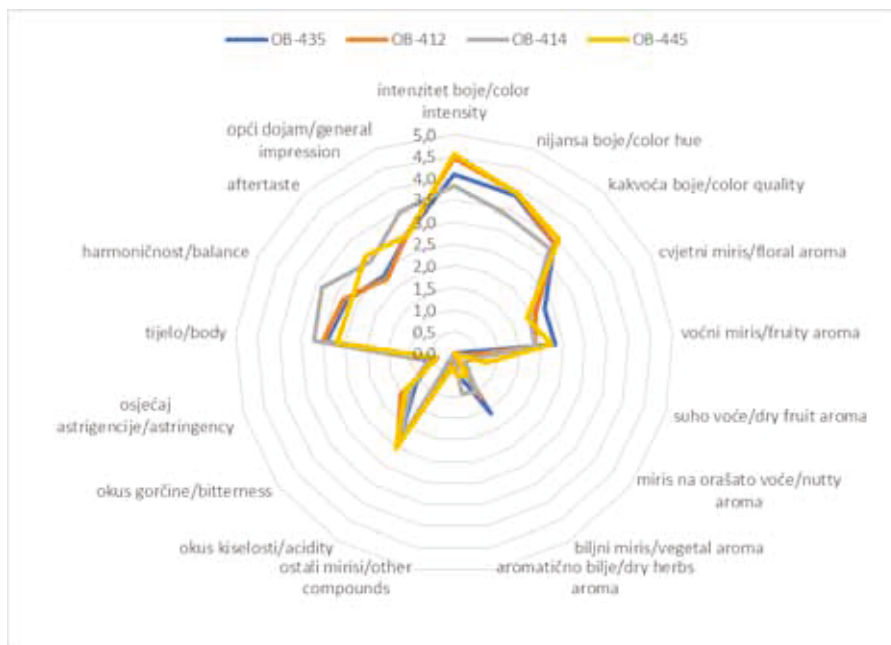
Rezultati predstavljaju srednje vrijednosti (n= 3), a različita slova u redu (a,b,c) upućuju na značajnu različitost pri $p < 0,05$ / The results represent the mean values (n = 3), and the different letters in the row (a, b, c) indicate a significant difference at $p < 0.05$.

Među klonovima 'Graševine' izdvojio se klon OB-445, kod kojeg su zabilježene značajno najviše koncentracije ukupnih hlapljivih spojeva. Klon koji slijedi bio je OB-414, dok su ostali klonovi, OB-412 i OB-435, imali slične, najniže koncentracije hlapljivih spojeva.

Najzastupljenija skupina hlapljivih spojeva bili su viši alkoholi. Ova skupina spojeva većinom nastaje tijekom alkoholne fermentacije kao produkt metabolizma kvasaca, a u previsokim koncentracijama mogu negativno utjecati na aromatska svojstva vina (Cordente i sur., 2021).

Najviše koncentracije alkohola zabilježene su kod klonova OB-445 i OB-414. Od pojedinačnih spojeva najzastupljeniji bili su izoamilni alkohol, koji doprinosi oštrim aromama na alkohol (Xi i sur., 2011) i feniletil alkohol, koji doprinosi cvjetnim (ruža) i mednim aromama (Cordente i sur., 2021). Najviše koncentracije oba spoja zabilježene su kod klona OB-445, dok se vina ostalih klonova ne razlikuju u sadržaju. Druga najzastupljenija skupina hlapljivih spojeva bile su masne kiseline, a najviše koncentracije ponovno bilježi klon OB-445, a slijedi OB-414. Masne kiseline mogu doprinijeti kompleksnosti vina, dok u visokim koncentracijama negativno utječu na aromatska svojstva (Swiegers i sur., 2005). Iako većina masnih kiselina negativno utječe na arome, doprinoseći aromama kao što su sir, maslac i kiselo, služe kao preteče poželjnijih spojeva, estera i laktona (IlcWerck-Reichhart i Navrot, 2016). Stoga, svi klonovi pokazuju potencijal za daljnje stvaranje poželjnih hlapljivih spojeva tijekom dozrijevanja. Esteri, povezani s cvjetnim i voćnim aromama vrlo su važni nosioci aromatskog profila vina. Također nastaju tijekom alkoholne fermentacije kao produkt metabolizma kvasaca (Romano i sur., 2022). Najviše koncentracije estera imala su vina klonova OB-435 i OB-445. Iako je ukupno identificirano 17 pojedinačnih spojeva, samo je nekolicina bila iznad mirisnog praga detekcije (2-feniletil acetat, etil dekanoat, etil heksanoat). Međutim, ester i su vrlo mirisni spojevi s vrlo niskom mirisnim pragom detekcije, stoga i male promjene u koncentracijama mogu imati značajan utjecaj na aromatska svojstva vina (Pineau i sur., 2009).

Kako bi se ocijenila kvaliteta vina, osim kemijskih analiza, potrebno je provesti i senzorno ocjenjivanje. Rezultati senzornog ocjenjivanja prikazani su u grafikonu 1.



Grafikon 1. Rezultati senzornog ocjenjivanja vina klonova 'Graševine' 2022.

Graph 1. Results of sensory analysis of 'Graševina' clone wines 2022

Prvi parametar pri ocjenjivanju vina bio je vanjski izgled. Vina klonova 'Graševine' nisu se razlikovala u kakvoći i nijansi boje. Nešto jači intenzitet boje bio je kod vina klonova OB-445 i OB-412. Kod ocjene mirisnih svojstava, kod vina svih klonova najzastupljenije bile su cvjetne

i voćne arome. Ovim aromama vrlo vjerojatno doprinose feniletil alkohol, kao jedan od dominantnih spojeva u vinima, i esteri. Osim primarno cvjetnih i voćnih aroma, istaknute su i biljne arome. Među klonovima, naglašenije biljne arome imao je klon OB-414. Prema okusnim svojstvima, vina svih klonova nisu se značajno razlikovala u parametrima kiselosti, gorčine i astringentnosti. Od ostalih okusnih parametara, poput tijela, harmoničnosti i *aftertaste*-a, izdvojio se klon OB-414. Kod ocjene općeg dojma, najbolje ocijenjeno vino bilo je ono klona OB-414, dok su vina ostalih klonova bila slično ocijenjena.

Zaključak

Cilj rada bio je analizirati aromatski profil vina priznatih klonova sorte 'Graševina'. Kemijska analiza hlapljivih spojeva pokazala je da postoje značajne razlike među svim klonovima u sadržaju hlapljivih spojeva. Najviše koncentracije hlapljivih spojeva zabilježene su u vinima klonova OB-445 i OB-414. Senzorna analiza vina potvrdila je kemijsku analizu i pokazala aromatski potencijal klonova 'Graševine', s dominantno cvjetnim i voćnim aromama. Vino klona OB-445 istaknulo se intenzitetom boje, dok se vino klona OB-414 istaknulo u okusnim svojstvima. Međutim, zaključno je vino OB-414 ocijenjeno kao najbolje.

Literatura

- Bisson, L. F., Waterhouse, A. L., Ebeler, S. E., Walker, M. A., Lapsley, J. T. (2002) The Present and Future of the International Wine Industry. *Nature*, 418, 696-699.
- Cordente, A. G., Espinase Nandorfy, D., Solomon, M., Schulkin, A., Kolouchova, R., Francis, I. L., Schmidt, S. A. (2021) Aromatic Higher Alcohols in Wine: Implication on Aroma and Palate Attributes During Chardonnay Aging. *Molecules*, 26, 4979.
- Ilc, T., Werck-Reichhart, D., Navrot, N. (2016) Meta-Analysis of the Core Aroma Components of Grape and Wine Aroma. *Frontiers in Plant Science*, 7, 15.
- Pineau, B., Barbe, J. C., Van Leeuwen, C., Dubourdieu, D. (2009) Examples of Perceptive Interactions Involved in Specific "Red-" and "Black-Berry" Aromas in Red Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 3702-3708.
- Preiner, D. (2022) Graševina- a Symbol of Croatian Viticulture. *Glasnik zaštite bilja*, 45, 86-94.
- Roman, S. M. S., Rubio-Breton, P., Perez-Alvarez, E. P., Garde-Cerdan, T. (2020) Advancement in Analytical Techniques for the Extraction of Grape and Wine Volatile Compounds. *Food Research International*, 137, 13.
- Romano, P., Braschi, G., Siesto, G., Patrignani, F., Lanciotti, R. (2022) Role of Yeasts on the Sensory Component of Wines. *Foods*, 11, 1921.
- Swiegers, J. H., Bartowsky, E. J., Henschke, P. A., Pretorius, I. S. (2005) Yeast and Bacterial Modulation of Wine Aroma and Flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 139-173.
- Xi, Z.-M., Tao, Y.-S., Zhang, L., Li, H. (2011) Impact of Cover Crops in Vineyard on the Aroma Compounds of Vitis Vinifera L. Cv Cabernet Sauvignon Wine. *Food Chemistry*, 127, 516-522.

Prispjelo/Received: 25.8.2023.

Prihvaćeno/Accepted: 10.10.2023.

Original scientific paper

Aromatic profile of wines of certified cv. Graševina clones

Abstract

Clonal selection of the variety 'Graševina' resulted in the registration of four clones, OB-412, OB-414, OB-435 and OB-445. Considering the prevalence of the 'Graševina' variety in Croatia, the quality of the wine is a very important factor in consumer acceptance. The sensory properties of wine, which are determined by volatile aromatic compounds, play a very important role in quality. The aim of this work was to analyze the aromatic profile of the 'Graševina' wine produced from four clones and to carry out a sensory analysis. The results of the chemical and sensory analysis showed the aromatic composition of the wine of 'Graševina' clones, in which floral and fruity aromas stood out. The highest concentration of volatile compounds was recorded in the wines of clones OB-445 and OB-414. According to the sensory analysis, the wine from clone OB-414 was evaluated as the best.

Keywords: aromatic compounds, cold maceration, GC-MS, sensory properties