

ISSN 2623-6575

UDK 60

UDK 631

UDK 663

UDK 630

GLASILO FUTURE

PUBLIKACIJA FUTURE - STRUČNO-ZNANSTVENA UDRUGA ZA PROMICANJE ODRŽIVOG RAZVOJA, KULTURE I MEĐUNARODNE SURADNJE, ŠIBENIK

VOLUMEN 2 BROJ 5-6

PROSINAC 2019.

Glasilo Future

Stručno-znanstveni časopis

Nakladnik:

FUTURA



Sjedište udruge: Šibenik

Adresa uredništva:

Bana Josipa Jelačića 13 a, 22000 Šibenik, Hrvatska / Croatia

☎ / ☎: +385 (0) 022 218 133

✉: urednistvo@gazette-future.eu / editors@gazette-future.eu

🌐: www.gazette-future.eu

Uredivački odbor / Editorial Board:
Doc. dr. sc. Boris Dorbić, v. pred. – glavni i odgovorni urednik / *Editor-in-Chief*Emilija Friganović, dipl. ing. preh. teh., v. pred. – zamjenica g. i o. urednika / *Deputy Editor-in-Chief*Ančica Sečan Matijaščić, mag. act. soc. – tehnička urednica / *Technical Editor*Antonia Dorbić, mag. art. – zamjenica tehničke urednice / *Deputy Technical Editor*

Prof. dr. sc. Željko Španjol

Mr. sc. Milivoj Blažević

Vesna Štibrić, dipl. ing. preh. teh.

Međunarodno uredništvo / International Editorial Board:

Prof. dr. sc. Kiril Bahcevandziev – Portugalska Republika (Instituto Politécnico de Coimbra)

Prof. dr. sc. Martin Bobinac – Republika Srbija (Šumarski fakultet Beograd)

Prof. dr. sc. Zvezda Bogevska – Republika Sjeverna Makedonija (Fakultet za zemjodelski nauki i hrana Skopje)

Dario Bognolo, mag. ing. – Republika Hrvatska (Veleučilište u Rijeci)

Prof. dr. sc. Agata Cieszewska – Republika Polska (Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie)

Dr. sc. Bogdan Cvjetković, prof. emeritus – Republika Hrvatska (Agronomski fakultet Zagreb)

Prof. dr. sc. Duška Ćurić – Republika Hrvatska (Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb)

Prof. dr. sc. Margarita Davitkovska – Republika Sjeverna Makedonija (Fakultet za zemjodelski nauki i hrana Skopje)

Prof. dr. sc. Dubravka Dujmović Purgar – Republika Hrvatska (Agronomski fakultet Zagreb)

Prof. dr. sc. Josipa Giljanović – Republika Hrvatska (Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu)

Prof. dr. sc. Semina Hadžiabulić – Bosna i Hercegovina (Agromediteranski fakultet Mostar)

Prof. dr. sc. Péter Honfi – Mađarska (Faculty of Horticultural Science Budapest)

Prof. dr. sc. Valeria Ivanova – Republika Bugarska (Fakultet za lozaro - gradinarstvo Plovdiv)

Prof. dr. sc. Mladen Ivić – Bosna i Hercegovina (Univerzitet PIM)

Doc. dr. sc. Orhan Jašić – Bosna i Hercegovina (Filozofski fakultet Tuzla)

Prof. dr. sc. Tajana Krička – Republika Hrvatska (Agronomski fakultet Zagreb)

Doc. dr. sc. Dejan Kojić – Bosna i Hercegovina (Univerzitet PIM)

Slobodan Kulić, mag. iur. – Republika Srbija (Srpska ornitološka federacija i Confederation ornithologique mondiale)

Prof. dr. sc. Biljana Lazović – Crna Gora (Biotehnički fakultet Podgorica)

Prof. dr. sc. Branka Ljevnaić-Mašić – Republika Srbija (Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Novom Sadu)

Doc. dr. sc. Zvonimir Marijanović – Republika Hrvatska (Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu)

Doc. dr. sc. Ana Matin – Republika Hrvatska (Agronomski fakultet Zagreb)

Prof. dr. sc. Bosiljka Mustać – Republika Hrvatska (Sveučilište u Zadru)

Hrv. akademik prof. dr. sc. Stanislav Nakić – Bosna i Hercegovina (Sveučilište Hercegovina Mostar)

Sandra Popović, mag. ing. – Republika Srbija (Poljoprivredni fakultet Beograd)

Doc. dr. sc. Bojan Simovski – Republika Sjeverna Makedonija (Fakultet za šumarski nauki, pejzažna arhitektura i eko inženiring "Hans Em" Skopje)

Prof. dr. sc. Davor Skejić – Republika Hrvatska (Građevinski fakultet Zagreb)

Doc. dr. sc. Milan Stanković – Republika Srbija (Univerzitet u Kragujevcu)

Akademik prof. dr. sc. Refik Šećibović – Bosna i Hercegovina (Visoka škola za turizam i menadžment Konjic)

Prof. dr. sc. Andrej Šušek – Republika Slovenija (Fakulteta za kmetijstvo i biosistemsko vede Maribor)

Prof. dr. sc. Elma Temim – Bosna i Hercegovina (Agromediteranski fakultet Mostar)

Mr. sc. Merima Toromanović – Bosna i Hercegovina (Biotehnički fakultet Univerziteta u Bihaću)

Doc. dr. sc. Ivana Vitasović Kosić – Republika Hrvatska (Agronomski fakultet Zagreb)

Doc. dr. sc. Ana Vujošević – Republika Srbija (Poljoprivredni fakultet Beograd)

Prof. dr. sc. Vesna Židovec – Republika Hrvatska (Agronomski fakultet Zagreb)

Lektura i grafička priprema: Ančica Sečan Matijaščić, mag. act. soc.

Objavljeno: 31. prosinca 2019. godine.

Časopis izlazi u elektroničkom izdanju dva puta godišnje, krajem lipnja i prosinca, a predviđena su i dva interdisciplinarna specijalna izdanja tijekom godine iz STEM i ostalih znanstvenih/umjetničkih područja.

Časopis je besplatan. Rukopisi i recenzije se ne vraćaju i ne honoriraju.

Umnogovanje (reproduciranje), stavljanje u promet (distribuiranje), priopćavanje javnosti, stavljanje na raspolaganje javnosti odnosno prerada u bilo kojem obliku nije dopuštena bez pismenog dopuštenja Nakladnika.

Sadržaj objavljen u Glasilu Future može se slobodno koristiti u osobne i obrazovne svrhe uz obvezno navodenje izvora.

Glasilo Future

Stručno-znanstveni časopis

FUTURA – stručno-znanstvena udruga za promicanje održivog razvoja, kulture i međunarodne suradnje, Bana Josipa Jelačića 13 a, 22000 Šibenik, Hrvatska

(2019) 2 (5-6) 01–72

SADRŽAJ:

	Str.
<i>Izvorni znanstveni rad (original scientific paper)</i>	
<i>Ivana Gašparović, Ž. Španjol, B. Dorbić, I. Tolić, Irena Milčić Perivoj dvorca Kulmer-Bračak (Republika Hrvatska) – biološko i prostorno vrednovanje The public garden of the Kulmer-Bračak Castle (The Republic of Croatia) – biological and spatial evaluation</i>	01–23
<i>Emilija Friganović, Nikolina Tokmakčija, Ančica Sečan Matijaščić, M. Kelava, Mladenka Šarolić, B. Dorbić Salmonella spp. in RASFF notifications involving Croatia in the period from 01/01/2014 to 31/12/2018</i>	24–36
<i>T. Svalina, Sara Nasić, M. Šuste, Žana Delić, Emilija Friganović, Mladenka Šarolić, B. Dorbić Aromatski profil kupinovih vina Aromatic profile of blackberry wines</i>	37–47
<i>Mladenka Šarolić, Nikolina Bosnić, Emilija Friganović, Žana Delić, M. Šuste, T. Svalina, B. Dorbić, Z. Marijanović Kemijska analiza hlapljivih spojeva tradicionalne rakije Aničete s otoka Korčule – Republika Hrvatska Chemical analysis of volatile compounds of traditional brandy Aničeta from the island of Korčula – Republic of Croatia</i>	48–57
<i>Stručni rad (professional paper)</i>	
<i>Doroteja Benko, Ivana Vitasović-Kosić Primjena utilitarnog i ukrasnog bilja u razdoblju baroka na primjeru dvoraca Hrvatskog zagorja Use of utilitarian and ornamental plants in the Baroque period on the example of castles in Hrvatsko zagorje</i>	58–70
<i>Upute autorima (instructions to authors)</i>	71–72

Aromatski profil kupinovih vina

Aromatic profile of blackberry wines

**Tomislav Svalina^{1*}, Sara Nasić^{1,2}, Marko Šuste¹, Žana Delić¹, Emilija Friganović¹,
Mladenka Šarolić¹, Boris Dorbić¹**

izvorni znanstveni rad (original scientific paper)

doi: 10.32779/gf.2.5-6.3

Sažetak

Cilj ovog rada je utvrditi razlike u kemijskom profilu aromatskih spojeva vina dobivenih od šumskih i kultiviranih kupina. Hlapljivi spojevi su izolirani metodom ekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) korištenjem sivog vlakna s DVB/CAR/PDMS ovojnicom. Analiza izoliranih hlapljivih spojeva provedena je pomoću vezanog sustava plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC-MS). U uzorku vina od šumske kupine je identificirano 27 spojeva (ukupno 93,7 %), dok je kod uzorka vina od kultivirane kupine identificiran 21 spoj (ukupno 92,3 %). U vinu od šumskih kupina je prisutno značajno više monoterpena i norizoprenoida koji su nositelji primarne arome kupine. U vinu od šumskih kupina je prisutno više viših alkohola, a kod vina od kultiviranih kupina više estera, stoga bi u tehnološkom postupku trebalo obratiti pažnju na temperaturu fermentacije koja je jedan od najbitnijih čimbenika za nastanak ovih spojeva.

Ključne riječi: GC-MS, HS-SPME, hlapljivi spojevi, kupina, vino.

Abstract

The aim of this paper is to determine the differences in the chemical profile of aromatic compounds of wines obtained from wild and cultivated blackberries. The volatile compounds were isolated by solid phase extraction method (HS-SPME) using gray fiber with DVB / CAR / PDMS sheath. The analysis of isolated volatile compounds was carried out using a coupled gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) system. In the forest blackberry wine sample, 27 compounds were identified (93.7 % in total), while in the cultivated blackberry wine sample, 21 compounds were identified (92.3 % in total). Blackberry wine contains significantly more monoterpenes and norisoprenoids, which are the carriers of the primary blackberry flavor. More high alcohols are present in the wild blackberry wine, and more esters in wines made of cultivated blackberries, therefore, the technological

¹ Veleučilište "Marko Marulić" u Kninu, Petra Krešimira IV 30, 22300 Knin, Republika Hrvatska.

* E-mail: tsvalina@veleknin.hr.

² Završena studentica preddiplomskog stručnog studija Prehrambena tehnologija.

process should pay attention to the fermentation temperature, which is one of the most important factors for the formation of these compounds.

Key words: GC-MS, HS-SPME, volatile compounds, blackberry, wine.

Uvod

Pravilnik o voćnim vinima definira kupinovo vino kao prehrabeni proizvod koji je dobiven alkoholnom fermentacijom soka ili masulja svježe kupine (NN 73/06). Ovo vino se smatra najpoznatijim voćnim vinom kojeg karakterizira kristalna rubin boja i izvrsna aroma. Ubraja se u teža vina zbog ugodne trpkosti, sklada ukupnih kiselina, alkohola i karakterističnih ekstrakta (Opačić, 2010).

Kupinovo vino je važan izvor minerala i vitamina. Zbog visokog udjela antocijana, elagitanina i polifenola ono ima snažan antioksidacijski učinak. Također ima blagotvoran utjecaj na ljudsko zdravlje i pomaže u sprječavanju raznih bolesti (Johnson i Gonzalez de Mejia, 2012). Proces proizvodnje sastoji se od nekoliko osnovnih operacija: muljanja, maceracije (predfermentacije), fermentacije te zrenja i odležavanja. Način provođenja procesa proizvodnje jasno utječe i na kvalitetu dobivenog vina.

Organoleptička svojstva ove vrste vina ovise i o dodacima koji se koriste u procesu maceracije. Uobičajeni dodaci su kalijev metabisulfit i kvaci te razni enzimi koji pridonose povećanju ekstrakcije boje, tanina i prekursora arome.

Aroma vina nastaje složenom ravnotežom nekoliko hlapljivih spojeva (ugljikovodici, alkoholi, terpenski alkoholi, esteri, aldehidi, ketoni, kiseline, eteri, laktoni, sumpornih i dušični spojevi). Sastav hlapljivih frakcija vina ovisi i o proizvodnim faktorima (sorta kupine, tlo, klima, berba i vinarski postupci). S druge strane gledišta, vina se u velikoj mjeri oporezuju i na temelju njihove razine alkohola, premda je dobro poznata činjenica da je metanol toksična i štetna tvar za ljudsko zdravlje (Amidžić et al., 2018).

Promatrajući kupinu iz biološkog aspekta ona je višegodišnja grmolika biljka. Pripada porodici *Rosaceae*, rodu *Rubus* L. koji ima oko 250 vrsta.

Stabljika kupine je mjestimično odrvenjela i pokrivena trnjem dok joj bodlje služe za penjanje i kao obrambeni mehanizam protiv životinja. Cvjeta od lipnja do kolovoza. Iz svakog pojedinačnog cvijeta razvija se jagodičasti plod crvene boje, koji prilikom zrenja, kasnije potamni do tamnopлавne tj. crne boje. Najčešće užgajane sorte su: ThornlessLogan, Thornfree, BlackSatin i Tayberry (Velić, 2015).

U nutritivnom pogledu, kupina sadrži velike količine šećera, organskih kiselina i biljnih vlakana te malo proteina i masti. Predstavlja izvor bogat biološki aktivnim tvarima kao što su: polifenoli

(tanini, antocijani), vitamini topljivi u vodi (vitamini B skupine i vitamin C) i mastima (npr. karotena), te minerali: kalij, kalcij, magnezij, fosfor, željezo i bakar (Amidžić Klarić, 2011).

Tijekom posljednjih nekoliko godina, proizvodnja i konzumacija kupinova vina u nas je u stalnom porastu. Većina proizvođača su mala obiteljska gospodarstva koja ne mogu osigurati dovoljne količine vina za tržište. Zato je kupinovo vino još uvijek malo zastupljeno na tržištu te kupci nisu dovoljno informirani o njegovom pozitivnom učinku na zdravlje (Klarić et al., 2016). U pogledu kemijskog sastava ploda divlje kupine su superiornije u odnosu na kultivirane (Skender et al., 2017).

Cilj ovog rada je kroz određene metode utvrditi i usporediti rezultate koji će nam prikazati količinu i kemijski sastav hlapljivih tvari vina od šumske i kultivirane kupine.

Materijali i metode

Materijali

Za analizu hlapljivih spojeva korišteni su uzorci vina od šumske i kultivirane kupine kupljeni na domaćem tržištu (Slika 1). Vina su do same analize čuvana na temperaturi hlađenja od 8 °C:



- uzorak I. – vino od šumske kupine (VŠK)
- uzorak II. – vino od kultivirane kupine (VKK).

Slika 1. Uzorci vina (izvor: autor)

Figure 1. Wine samples (Source: author)

Metode

Izolacija hlapljivih spojeva

Aktiviranje vlakna (kondicioniranje)

SPME igla se stavi u GC injektor u vremenu od 1 h na temperaturi od 280 °C (za sivo vlakno). Napomena: prije ubacivanja igle u injektor na SPME nosaču se mora namjestiti *cca* 3,5 cm za ulazak

vlakna u injektor. Nakon 30 min vlakno se uvuče u SPME nosač te se sada SPME vlakno može koristiti za adsorpciju hlapljivih komponenti.

Priprema uzorka

Uzorak vina (10 mL) i 2 g NaCl stavi se u bočicu od 20 mL te se hermetički zatvori teflonskom septom. Bočica se postavi u vodenu kupelj te se održava konstantna temperatura od 40 °C u vremenu od 15 min. Uzorak je miješan s magnetskom miješalicom na 750 rpm.

Sakupljanje hlapljivih spojeva

Nakon kondicioniranja uzorka od 20 min na 40 °C, SPME igla se postavi u bočicu sa uzorkom, te se vlakno (DVB/CAR/PDMS) izvuče iz SPME igle u bočicu i u vremenu od 30 min vlakno sakuplja hlapljive komponente. Nakon uzorkovanja, SPME vlakno se vrati u SPME iglu te je spremno za desorpciju i analizu. Napomena: prije ubacivanja igle u bočicu na SPME nosaču se namjesti *cca* 2,8 – 3,0 cm za ulazak vlakna u bočicu.

Desorpcija i analiza

SPME nosač se postavi u GC injektor te se vlakno ispusti iz SPME igle u injektor u vremenu od 7 min na temperaturi od 250 °C. Nakon desorpcije hlapljivih spojeva, vlakno se vrati u SPME iglu te se nosač ukloni iz GC injektora. Tada je SPME nosač spreman za daljnje uzorkovanje i analizu. Napomena: prije ubacivanja igle u injektor na SPME nosaču se namjesti 3 cm za ulazak vlakna u injektor (Jerković i Radonić, 2009).



Slika 2. Aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) (Izvor: autori).
Figure 2. Equipment for headspace solid phase microextraction method (HS-SPME) (Source: authors).

Analiza hlapljivih spojeva

Analiza izoliranih hlapljivih spojeva provedena je vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS). Za plinsku kromatografiju korišten je plinski kromatograf Agilent Technologies GC 7890 A u kombinaciji sa spektrometrom masa MS 5975 C, Agilent Technologies. Za analize je korištena nepolarna HP-5MS kapilarna kolona.

Kolona HP-5MS

Stacionarna faza: 5 % fenil-metilpolisilosan; Duljina: 30 m; Promjer: 0,25 mm; Debljina sloja stacionarne faze: 0,25 μm.



Slika 3. Kolona HP-5MS (Izvor: autori).
Figure 3. Column HP-5MS (Source: authors).

Uvjeti rada plinskog kromatografa:

- temperatura izvođenja plinske kromatografije je programirana na 2 min i 70 °C, a zatim je rasla 2 °C po minuti dok nije postignuta temperatura od 200 °C;
- "solvent delay" bio je 3,0 min vrijeme u kojem se ne snima spektar, jer u tom vremenu izlazi otapalo, a korištenjem HS-SPME tehnike za izolaciju "solvent delay" je uklonjen jer kod ove tehnike se ne koristi otapalo;
- temperatura injektor-a je bila 250 °C;
- količina injektor-a uzorka bila je 1 μL;
- mobilna faza (plin nositelj): helij protoka $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Uzorak je dodan odjednom u ugrijani injektor tako da trenutno ispari. Kao detektor se koristi spektar masa. Kad su uspostavljeni stacionarni uvjeti, stabilizirani protoci i temperatura osigurana je reproducibilnost.

Uvjeti rada spektrometra mase:

- energija ionizacije: 70 eV;
- temperatura ionskog izvora: 280 °C;

- interval snimanja spektara: 30 – 300 masenih jedinica.

Za svaki analizirani uzorak kao rezultat plinske kromatografije-spektrometrije masa (GC-MS) dobivaju se sljedeći rezultati:

- kromatogram ukupne struje;
- vrijeme zadržavanja svake komponente koja je na kromatogramu predstavljena pikom (odakle se izračunava retencijski indeks);
- relativni udio pojedine komponente izražen u postotcima (udio površine pika u ukupnoj površini);
- naziv spoja ili spojeva čiji spektar je najsličniji spektru nepoznate komponente (sličnosti spektra koji su uspoređeni izraženi u postotcima) (Jerković i Radonić, 2009).



Slika 4. Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS) (Izvor: autori).
Figure 4. Coupling system gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (Source: authors).

Rezultati i diskusija

Rezultati analize (Tablica 1.) pokazuju da je u uzorku VŠK ukupno detektirano 27 spojeva što predstavlja 93,6 % ukupne površine pod pikom, dok je u uzorku VKK ukupno detektiran 21 spoj što predstavlja 92,7 % ukupne površine pod pikom.

U uzorku VŠK detektirano je: 13 estera (38,7 %), 3 alkohola (41,4 %), 6 monoterpena (10,0 %), 2 norizoprenoida (0,9 %), 1 fenil propanski derivat (0,1 %), 1 aldehid (1,1 %) i 1 spoj sa sumporom (1,4 %).

U uzorku VKK je identificiran ukupno 21 spoj, od toga je identificirano: 13 estera (61,8 %), 3 alkohola (28,6 %), 1 monoterpen (0,1 %), 1 norizoprenoid (0,3 %), 1 hlapljiva organska kiselina (0,2 %), 1 aldehid (0,4 %) i 1 spoj sa sumporom (1,3 %).

Tablica 1. Kemijski sastav hlapljivih spojeva vina od šumske i kultivirane kupine.

Table 1. Chemical composition of volatile compounds of forest and cultivated blackberry.

No.	Kemijski spoj	Rt	(% površine pod peakom) vino od šumske kupine (VŠK)	(% površine pod peakom) vino od kultivirane kupine (VKK)
1.	Izoamil-alkohol	2,432	26,4	23,6
2.	Izoamil- acetat	3,608	9,4	2,7
3.	Benzaldehid	5,828	1,1	0,4
4.	Etil-heksanoat	6,600	2,9	8,0
5.	Heksil-acetat	6,895	4,5	-
6.	Limonen	7,392	2,0	-
7.	N-oktanol	8,768	0,5	0,7
8.	2-alil-toluen	9,438	1,4	1,3
9.	Linalol	9,761	3,2	-
10.	2-feniletanol	10,437	14,5	4,3
11.	Borneol	12,250	0,4	-
12.	4-terpineol	12,608	1,8	-
13.	Dietil- sukcinat	12,906	8,9	9,0
14.	α-terpineol	13,240	2,3	-
15.	Etil –oktanoat	13,598	9,0	28,3
16.	Bornilen	14,783	0,3	0,1
17.	4-etilfenil-acetat	15,420	-	0,8
18.	Vitispiran	16,825	0,7	0,3
19.	Etil-nonanat	17,540	0,6	0,2
20.	Metil-dekanoat	18,705	-	0,2
21.	Etil 3-fenilpropionat	19,672	0,2	-
22.	Eugenol	20,015	0,1	-
23.	Dekanska kiselina	20,662	-	0,2
24.	Geranil-acetat	21,148	1,2	-
25.	Etil 9- dekanoat	21,320	-	0,1
26.	Etil -dekanoat	21,701	1,1	11,2
27.	α-ionon	22,888	0,2	-
28.	Etil 3-metilbutilsukcinat	23,055	0,3	0,3
29.	Izoamil-oktanoat	23,666	-	0,1
30.	Geranil-butirat	28,129	0,3	-
31.	Etil- dodekanoat	29,43	0,1	0,6
32.	Izopropil-dodekanoat	30,669	0,2	0,3
Ukupno detektirano		93,6 %	92,7 %	

Tablica 2. Detektirani hlapljivi spojevi iz VŠK i VKK.

Table 2. Detected volatile compounds from VŠK (forest blackberry wine) and VKK (cultivated blackberry wine).

Detektirani hlapljivi spojevi	% (površine pod peakom) vino od šumske kupine (VŠK)	% (površine pod peakom) vino od kultivirane kupine (VKK)
Esteri	38,7	61,8
Alkoholi	41,4	28,6
Monoterpeni	10,0	0,1
Norizoprenoidi	0,9	0,3
Hlapljive organske kiseline	-	0,2
Aldehydi	1,1	0,4
Spojevi sa sumporom	1,4	1,3
Fenilpropanski derivati	0,1	-

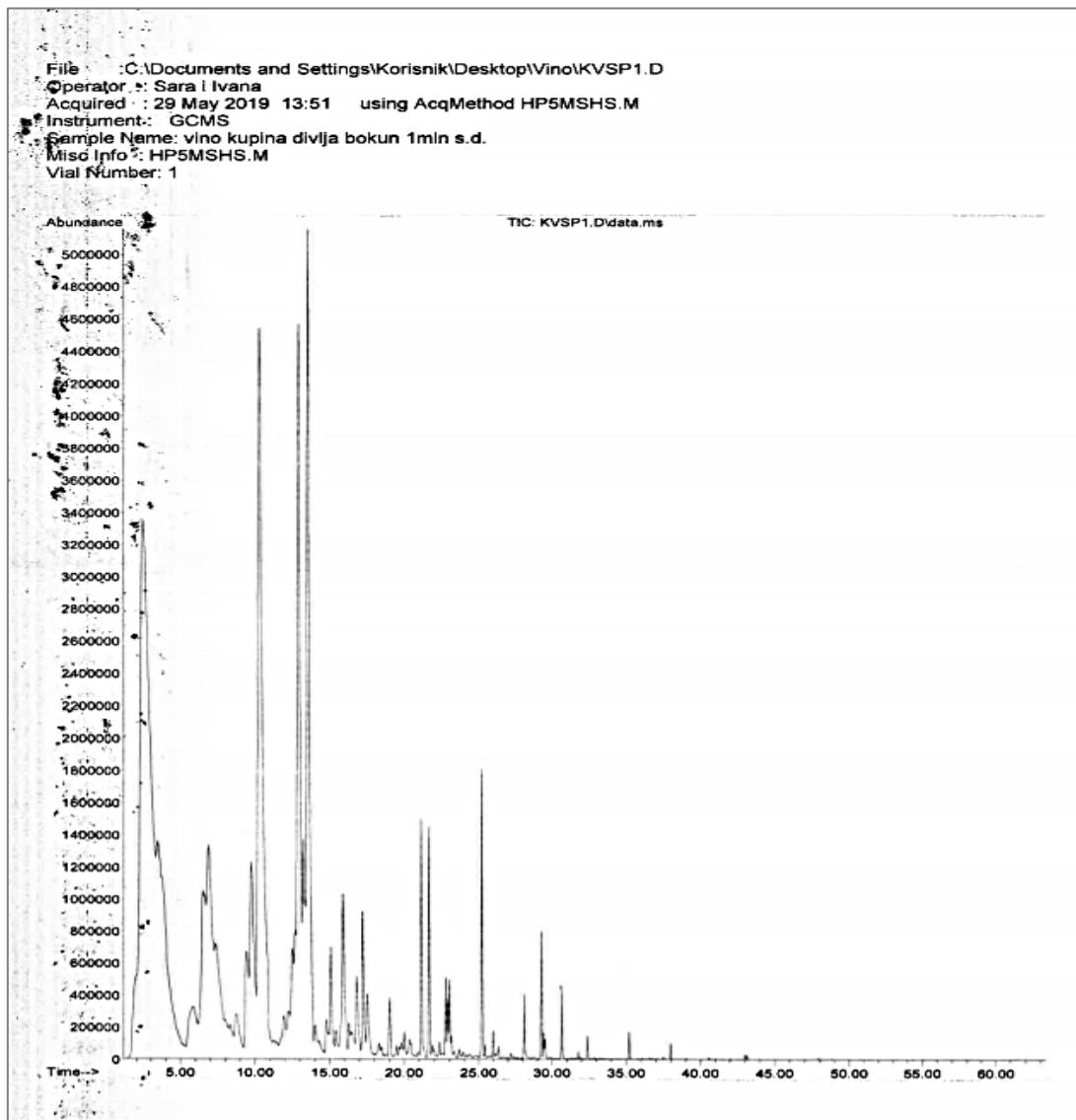
Iz Tablice 1. je uočljivo da je u VŠK identificirano 6 spojeva više nego u uzorku VKK.

U uzorku VŠK su prisutna četiri estera koja nisu detektirana u uzorku VKK, a to su: heksil-acetat (4,5 %), etil-3-fenilpropionat (0,2 %), geranil-acetat (1,2 %) i geranil-butirat (0,2 %). Također u uzorku VKK su detektirana četiri estera kojih nema kod uzorka VŠK, a to su: 4-etilfenil-acetat (0,8 %), metil-dekanoat (0,2 %), etil-9-dekanoat (0,1 %) i izoamil-oktanoat (0,1 %). U uzorku VŠK prisutno je šest spojeva iz skupine monoterpena: limonen (2,0 %), linalol (3,2 %), borneol (0,4 %), 4-terpineol (1,8 %), α -terpineol (2,3 %) i bornilen (0,3 %). U uzorku VKK prisutan je samo jedan spoj iz navedene skupine, a to je bornilen (0,1 %). Od fenilpropanskih derivata detektiran je samo eugenol (0,1 %) i to u uzorku VŠK, a u uzorku VKK detektirana je samo jedna hlapljiva organska kiselina (dekanska kiselina 0,2 %) koja nije bila prisutna u uzorku VŠK. Iz skupine norizoprenoidea detektirana su dva spoja kod uzorka VŠK (vitispiran 0,7 % i α -ionon 0,2 %), dok je kod uzorka VKK bio prisutan samo vitispiran (0,3 %).

Uzorak VŠK ima veće vrijednosti alkohola (41,4 % naprema 28,6 %) i kod njega je izoamil-alkohol spoj koji zauzima najveću površinu pod pikom. Također, u ovom uzorku ima više 2-feniletanola (14,5 % naprema 4,5 %). Kod uzorka VKK zabilježeni su veći relativni udjeli estera (61,8 % naprema 38,7 %), a etil-oktanoat je spoj koji zauzima najveću površinu pod pikom. Mogući uzrok ovakvih razlika viših alkohola i estera je u različitim temperaturama fermentacije (Molina et al., 2007).

Monoterpeni su više zastupljeni u uzorku VŠK gdje ukupno zauzimaju 10 % površine pod pikom, a u uzorku VKK samo 0,1 % površine. Terpeni imaju značajnu ulogu za sortnu aromu i nalaze se u pokožici bobica vezani sa šećerima (Mateo i Jimenez, 2000). Uzorak VŠK ima više norizoprenoidea u odnosu na uzorak VKK (0,9 % naprema 0,3 %). Norizoprenoidi nastaju razgradnjom karotenoida ili

mogu biti pohranjeni u obliku glikokonjugata u plodu koji mogu oslobođati svoj hlapljivi aglikon tijekom fermentacije enzimskom i kiselinskom hidrolizom. Sastav karotenoidnog profila ploda, postupak fermentacije i uvjeti skladištenja vina su presudni čimbenici za aromu vina (Mendes-Pinto, 2009).



Slika 5. GC/MS kromatogram vina od kupine.
Figure 5. GC/MS chromatogram of blackberry wine.

Zaključak

Nakon provedenih istraživanja na osnovu rezultata i rasprave, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. u vinu od šumskih kupina je prisutno značajno više monoterpena i norizoprenoida koji su nositelji primarne arome kupine, stoga bi trebalo prilagoditi tehnološke postupke proizvodnje vina (korištenje kvasaca s betaglukozidaznom aktivnošću).

2. U vinu od šumskih kupina je prisutno više viših alkohola, a kod vina od kultiviranih kupina više estera, stoga bi u tehnološkom postupku trebalo obratiti pažnju na temperaturu fermentacije koja je jedan od najbitnijih čimbenika za nastanak ovih spojeva.
3. Kod vina od šumskih kupina identificirano je 6 spojeva više nego u vinu od kultiviranih kupina što bi moglo imati efekta na kompleksnost arome.
4. Daljnja istraživanja bi trebalo usmjeriti prema različitim temperaturama fermentacije i primjeni različitih sojeva selekcioniranih kvasaca

Zahvala

Rad je izrađen u okviru izrade Završnog rada Sare Nasić, bacc. ing. preh. teh. (vidi Literaturu).

Literatura

Amidžić, D., Mornar, A., Klarić, I., Nigović, B., Vedrina-Dragojević, I. (2018). Gas Chromatographic Quantification of Volatile Compounds in Blackberry Wines, Croatia 14th International Symposium on Separation Science: New achievements in chromatography: Book of Abstracts, Šegudović, N. (ur.), Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, 49.

Amidžić, Klarić D. (2011). Utjecaj ekološkog uzgoja kupine na udio nutritivnih i biološki aktivnih sastavnica kupinovog vina. Doktorski rad. Farmaceutsko-biokemijski fakultet Zagreb.

Jerković, I., Radonić, A. (2009). *Praktikum iz organske kemije*. Split: Udžbenici Sveučilišta u Splitu.

Johnson, MH., Gonzalez de Mejia, E. (2012). Comparison of Chemical Composition and Antioxidant Capacity of Commercially Available Blueberry and Blackberry Wines in Illinois. *Journal of Food Science* 71, 141-148.

Mendes-Pinto, MM, (2009). Carotenoid break down product the-norisoprenoids-inwine aroma, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 483(2), 236-245.

Molina, A M, Swiegers, J H, Varela, C, Pretorius I S, Agosin, E. (2007). Influence of wine fermentation temperature on the synthesis of yeast-derived volatile aroma compounds; *Appl Microbiol Biotechnol* 77, 675-687.

Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva RH: Pravilnik o vinu. Narodne novine 96/1996.

Nasić, S. (2019). Aromatski profil kupinovih vina, Završni rad, Veleučilište "Marko Marulić" u Kninu.

Opačić, T. (2010). Tehnološki proces proizvodnje kupinovog vina. Završni rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.

Skender, A., Ajdinović, T., Bećirspahić, D., Kurtović, M., Hadžiabulić, S., Aliman, J., Ercisli, S. (2017): The Comparison of Pomological Characteristics of Comercial Improved and Wild Blackberry Genotypes. *Works of the Faculty of Agriculture and Food Sciencies, University of Sarajevo*, Vol. LXII, No. 67/1.

Velić, D. (2015). Razvoj i standardizacija proizvodnje ekoloških kupinovih vina. Priručnik, VIP projekt, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.

Primljeno: 09. prosinca 2019. godine

Received: December 09, 2019

Prihvaćeno: 30. prosinca 2019. godine

Accepted: December 30, 2019