Aroma vina

Matošević, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:509790

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Mia Matošević

Aroma vina

završni rad

Osijek, 2015.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Završni rad

AROMA VINA

Nastavni predmet:
Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla 2
Osnove tehnologije vina

Predmetni nastavnik: izv.prof.dr.sc. Andrija Pozderović
doc.dr.sc. Anita Pichler

Student/ica: Mia Matošević (MB: 3630/12)

Mentor: dr. sc. Anita Pichler, docent

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

AROMA VINA

SAŽETAK

Aroma je karakteristično svojstvo hrane i rezultat je interakcija spojeva od kojih je hrana sastavljena. Aroma grožđa je vrlo složena i različite sorte grožđa,sadrže različite spojeve. Prekursori arome vina su nezasićene masne kiseline,fenolne kiseline, karotenoidi, glikokonjugati, S-cistein konjugati te prekursori dimetil sulfida. Aromu vina čini nekoliko stotina raznih hlapljivih spojeva koji se nalaze u vinu. To su prvenstveno terepenski spojevi (linalol,geraniol,nerol i dr.) i alkoholi sa šest ugljikovih atoma (1-heksanol, 2-heksanol,trans i cis oblici 2- i 3-heksen-1-ola). Alkoholna fermentacija je posebno važna za razvoj arome vina. Tijekom alkoholne fermentacije odvijaju se bitne promjene kojima spojevi arome mošta ili masulja prelaze u spojeve arome vina. Nastaju brojni hlapljivi spojevi,među kojima su, izuzev etanola,kvantitativno najzastupljeniji oni iz skupine viših alkohola,hlapljivih kiselina i estera. Po završetku fermentacije vino ide na odležavanje kroz određeni period tijekom kojeg dolazi do njegovog daljnjeg dozrijevanja i starenja,te razvoja tz. Posfermentativnih aroma. Najznačajnije reakcije do kojih dolazi tijekom starenja vina su oksidacija već postojećih aromatskih spojeva i kemijsko-fizička ekstrakcija sastojaka iz bačve.

Ključne riječi: aroma vina, fermentacija, oksidacija, kiseline

FLAVOR OF WINE

SUMMARY

Flavour is a characteristic property of food and is the result of interactions of the compounds from which the food is assembled. The flavor of the grapes is very complex and different grape varieties, contain a variety of compounds. Wine flavor precursors are unsaturated fatty acids, phenolic acids, carotenoids, glycoconjugates, S-cysteine conjugates and dimethyl sulfide precursors Wine flavor makes hundreds of different volatile compounds found in wine. These compounds are primarily terepenski (linalool, geraniol, nerol, etc.) And alcohols with six carbon atoms (1-hexanol, 2-hexanol, cis and trans forms of 2- and 3-hexen-1-ol). Alcoholic fermentation is especially important for the aroma of wine. During the alcoholic fermentation take place important changes which flavor compounds must or mash into the compound of the flavors of wine. Numerous volatile compounds are formed, including, other than ethanol, the most common quantification of those of the higher alcohols, volatile esters and acids. Upon completion of fermentation the wine going through the certain period of aging during which the further ripening and its aging. The most important reactions that occur during the aging of wine are existing oxidation of aromatic compounds and chemical-physical extraction of ingredients from the barrel.

Key words: flavor of wine, fermentation, oxidation, acid

SADRŽAJ

1. Uvod 6

GLAVNI DIO 7

2. Prekursori arome vina 7

2.1. Nezasićene masne kiseline 7

2.1.1. Nastajanje C6 spojeva enzimskom degradacijom 7

2.2. Fenolne kiseline 8

2.2.1. Fenolne kiseline u grožđu 8

2.3. Karotenoidi 9

2.3.1. Karoteni i ksantofili u grožđu 9

2.4. Glikokonjugati 9

2.4.1. Glikozidno vezani aromatični spojevi 10

2.5. S-cistein konjugati 10

2.5.1. Utjecaj alkoholne fermentacije i starenja vina 11

2.6. Prekursori dimetilsulfida 11

3. Glavni sastojci arome vina 12

3.1. Terpeni 12

3.1.1. Aromatični terpeni grožđa i vina 12

3.2. Derivati C13 norizoprenoida 14

3.3. Metoksipirazini 15

3.4. Spojevi sa sumporom s tiolskom skupinom 16

3.4.1. Hlapivi tiolski spojevi arome vina 16

4. Utjecaj kvasaca na razvoj arome vina tijekom fermentacije 18

4.1. Interakcije kvasaca s hranjivim tvarima i prekursorima arome iz grožđa 18

4.1.1. Biotransformacija prekursora arome 18

4.2. Hlapivi aromatični spojevi nastali djelovanjem kvasaca 19

4.2.1. Esteri 20

4.2.2. Viši alkoholi 20

4.3. Hlapive masne kiseline 22
4.3.1. Karbonilni spojevi 22
4.3.2. Hlapivi spojevi sa sumporom 23
5. Razvoj tvari arome tijekom starenja vina 24
5.1. Promjene hlapivih spojeva tijekom starenja vina u bačvama 24
6. ZAKLJUČAK 26
7. LITERATURA 27

1. Uvod

Aroma je karakteristično svojstvo hrane,a ukupna aroma hrane je rezultat interakcije svih spojeva koje sadrži neka hrana. Aromatični spojevi su spojevi različitog kemijskog sastava: alkoholi, esteri, aldehidi, ketoni, kiseline, laktoni, eterična ulja, terpeni i različiti heterociklični spojevi.

Aroma grožđa i vina je složena. Grožđe različitih sorti sadrži različite aromatske spojeve. Na sadržaj aromatičnih spojeva u grožđu i vinu utječu čimbenici kao što su: mikroklimatski uvjeti kraja gdje se loza uzgaja, sastav tla, zdravstveno stanje loze i grožđa; od tehnoloških postupaka berba, transport i prerada; uvjeti pod kojima se provodi alkoholna fermentacija; te kako se provodi postupak dozrijevanja i starenja vina. Sazrijevanjem grožđa povećavaju se količine aromatičnih spojeva u kožici bobice gdje su oni najviše prisutni. Sorte vinove loze se međusobno razlikuju po količini, sastavu i kvaliteti prisutnih aromatičnih spojeva.

Nastajanje različitih tvari arome u vinu je vrlo složen proces. Neki aromatični spojevi postoje u slobodnom stanju u grožđu, drugi se formiraju iz prekursora koji se nalaze u grožđu i iz njega prelaze u mošt ili masulj. Jedan dio aromatičnih spojeva nastaje tijekom predfermentacijske faze kao rezultat djelovanja enzima grožđa, no najveći dio tvari arome se sintetizira tijekom alkoholne fermentacije mošta ili masulja. Prekursori arome, prisutni u grožđu, kao što su glikozidi, fenolne kiseline, nezasićene masne kiseline i aminokiseline su od velike važnosti za nastajanje konačne arome vina.

GLAVNI DIO

2. Prekursori arome vina

Grožđe većine kultivara vinove loze *Vitis vinifera* koji se koriste u proizvodnji vina nema karakterističnu aromu, osim izrazito aromatičnih kultivara kao što su Muškat (monoterpenoidi) i Cabernet Sauvignon (2-alkil-3-metoksipirazin). Oni sadrže različite grupe nehlapivih prekursora arome: nezasićene masne kiseline, fenolne kiseline, karotenoide, S-cistein konjugate, glikokonjugate i S-metilmetionin koji su podložni transformaciji u hlapive aromatične spojeve tijekom biotehnološkog procesa proizvodnje vina; od sazrijevanja bobice grožđa do starenja vina tijekom skladištenja. Neki od njih su karakteristični za određene kultivare i ovise o nekoliko čimbenika koji definiraju „*terroir*“ (položaj, tlo, klima, vinogradarska praksa).

2.1. Nezasićene masne kiseline

Lipidi koji se nalaze u grožđu su uglavnom esteri nezasićenih masnih kiselina. Glavni među njima, esteri linolne i linolenske kiseline su prekursori spojeva koji su odgovorni za aromu vina. Njihov sadržaj u bobicama grožđa je oko 350 mg/kg, ne ovisi o kultivaru i smanjuje se s dozrijevanjem grožđa. Najvećim dijelom se nalaze u čvrstim dijelovima bobica grožđa i razgrađuju se djelovanjem određenih enzima iz grožđa do C6 spojeva kada se grožđe mulja uz izloženost zraku u predfermentativnom stadiju (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

2.1.1. Nastajanje C6 spojeva enzimskom degradacijom

Heksanal i 2-heksenal su glavni C6 spojevi u moštu, a heksanol i 3-heksen-1-ol su manje zastupljeni. Enzimi koji provode degradaciju su lipoksigenaze koje regiospecifično oksidiraju samo nezasićene lipide koji imaju 1-cis i 4-cis pentadienski oblik do hidroksiperoksida s cis- i trans-dienskim oblikom, te hidroksiperoksid liaze koje cijepaju hidroksiperokside do C6 aldehida.

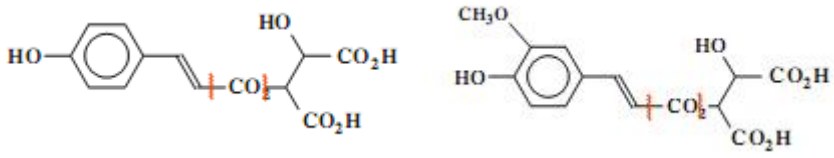
Udio C6 spojeva u vinu ovisi o količini nezasićenih lipida i aktivnosti enzima koji sudjeluju u njihovu nastajanju. Oni predstavljaju značajne mirisne tvari u moštu, no alkoholnom fermentacijom pod utjecajem kvasaca se reduciraju do heksanola, pa ih u vinu ima zanemarivo malo (Ferreira i sur., 1995.).

2.2. Fenolne kiseline

Hidroksicinamske kiseline nalaze se u grožđu u obliku estera s vinskom kiselinom (hidroksilna grupa vinske kiseline je esterificirana fenolnom kiselinom), a najčešće je trans oblik na dvostrukoj vezi cinamske kiseline (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

2.2.1. Fenolne kiseline u grožđu

Od fenolnih kiselina u grožđu najzastupljenije su kaftarna kiselina (< 800 mg/kg), kutarna kiselina (<300 mg/kg) i fertarna kiselina (<60 mg/kg). Na **Slici 1** prikazane su strukturne formule kutarne i kaftarne kiseline i označena mjesta gdje dolazi do pucanja veze i oslobađanja hlapivih aromatičnih fenola. Uglavnom se nalaze u čvrstim dijelovima bobica, a udio im se smanjuje dozrijevanjem grožđa. Njihov udio je različit kod pojedinih kultivara, pa je predloženo da se uzme kao jedan od taksonomskih kriterija (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).



Kutarna kiselina Kaftarna kiselina

Slika 1 Najzastupljenije fenolne kiseline u grožđu (Moreno-Arribas i Polo, 2009.)

2.2.1.1. Nastajanje hlapivih aromatičnih fenola

Samo neesterificirane kiseline su prekursori aromatičnih spojeva u vinu. Iz kumarinske kiseline nastaju 4-vinil i 4-etil fenoli, a iz ferulinske 4-vinil i 4-etil gvajakoli. Vinilni derivati, 4-vinil fenol i 4-vinil gvajakol, nastaju tijekom alkoholne fermentacije dekarboksilacijom slobodne cimetne kiseline s cinamat dekarboksilazom kvasca *Saccharomyces cerevisie*. Cinamat dekarboksilazu inhibiraju katehini i katehinski tanini, kojih ima više u crnim vinima, pa su i količine nastalih aromatičnih spojeva manje u crnim vinima nego u bijelim i rose vinima (Chatonnet i sur., 1993.).

Vinilfenoli pridonose aromi bijelih i rose vina, no u većim koncentracijama maskiraju voćne note i daju neugodnu fenolnu aromu. Starenjem vina bitno se smanjuje njihov udio, stoga hlapivi fenoli nemaju značajniju ulogu u aromi vina.

2.3. Karotenoidi

Najzastupljeniji karotenoidi u grožđu su β-karoten i lutein (85%), te u manjoj mjeri neoksantin, violaksantin, lutein-5,6-epoksid, zeaksantin, neokrom, flavoksantin i luteoksantin (Mendes Pinto i sur., 2004.).

2.3.1. Karoteni i ksantofili u grožđu

Jedini ugljikovodični karotenoid u grožđu je β-karoten, ostali su oksidirani karotenoidi (ksantofili). Udio karotenoida u grožđu se smanjuje tijekom dozrijevanja, ovisi o klimatskim čimbenicima, vinogradarskoj praksi i samom kultivaru. Najviše ih ima u kožici, a u soku nisu prisutni. Stoga ih nema niti u vinu, osim kod obogaćenih crnih vina kao što je Porto (Mendes Pinto i sur., 2004.).

2.3.1.1. Degradacija do C13 norizoprenoida

Sunčeva svjetlost pogoduje biosintezi karotenoida u bobicama, od formiranja bobica do pojave njihove obojenosti, a zatim do pune zrelosti i degradacije do C13 norizoprenoidskih spojeva. Karotenoid dioksigenaza (VvCCD1 – *Vitis vinifera Carotenoid Cleavage Dioxygenase*) rascjepljuje 9,10- i 9´,10´- dvostruke veze karotenoida. Nastali spojevi se dalje transformiraju djelovanjem oksidaza i reduktaza do C13 norizoprenoidskih spojeva različitog stupnja oksidacije, te glikoziliraju djelovanjem glikoziltransferaza (Mathieu i sur., 2005.).

2.4. Glikokonjugati

Prema strukturi prisutnog šećera u spojevima ova skupina prekursora može se podijeliti u 4 podgrupe: β-D-glukopiranozidi, 6-O-α-L-arabinofuranozil-β-D-glukopiranozidi, 6-O-α-L-ramnopiranozil-β-D-glukopiranozidi i 6-O-β-D-apiofuranozil-β-D-glukopiranozidi. Aglikonski dio molekule čine različiti hlapivi spojevi: monoterpenoidi, C13 norizoprenoidi, hlapivi fenoli, C6 spojevi, alifatski i benzil alkoholi i dr.(Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

2.4.1. Glikozidno vezani aromatični spojevi

U grožđu se većina hlapivih fenola, monoterpenoida i C13 norizoprenoida javlja upravo u obliku glikokonjugata. Ti glikozidi su podložni otpuštanju hlapivih aglikona hidrolizom. Aglikoni čine primarnu (sortnu) aromu vina. Količina glikokonjugata kod „nearomatičnog“ grožđa se kreće oko nekoliko mg/kg, a značajno je veća, čak i do 10 puta, kod aromatičnih sorti kao što je sorta Muškat. Najviše ih ima u kožici (> 50% od ukupne količine).

2.4.1.1. Razvoj aromatičnih spojeva iz glikozida grožđa

Nastajanje aromatičnih tvari iz glikozida grožđa je vrlo spor kemijski proces koji se uglavnom odvija tijekom starenja vina. Kinetika reakcije ovisi o strukturi aglikona i mjestu glikoziliranja, temperaturi i pH vina, a čini se da ne ovisi o strukturi šećera.

Hidrolizom glikozida se oslobađa aromatični aglikon, spoj s hidroksilnom funkcionalnom skupinom (alkohol, fenol ili kiselina) koji može proći kroz niz kemijskih promjena tijekom starenja vina. U vinu je identificirano više od 100 aromatičnih tvari nastalih iz glikozida npr. linalol, geraniol, 1,8-cineol i laktoni vina kao monoterpenoidni derivati; eugenol, gvajakol, zingeron i metilsalicilat kao hlapivi fenolni derivati, te β-damascenon i 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen kao norizoprenoidni derivati. Linalol, geraniol, eugenol, gvajakol, zingeron i metilsalicilat potječu u vinu direktno od aglikona iz grožđa, a ostali su nastali kemijskim promjenama određenih aglikona (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

2.5. S-cistein konjugati

S-cistein konjugati su aromatični nehlapivi prekursori mnogih aromatičnih hlapivih tiolskih spojeva. Kemijski, oni su S-supstituirani derivati L-cisteina, a razlikuju se po prirodi strukture na cisteinskom atomu sumpora. Do sada ih je u grožđu identificirano tri: S-(1-hidroksiheks-3-il)-L-cistein (P3MH), S-(4-metil-2-oksopent-4-il)-L-cistein (P4MMP) i S-(4-metil-2-hidroksipent-4-il)-L-cistein (P4MMPOH). Njihov udio u moštu grožđa Sauvignon blanc je nizak i ne prelazi 100 μg/L P3MH koji je najzastupljeniji, te nekoliko μg/L P4MMP i P4MMPOH (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

2.5.1. Utjecaj alkoholne fermentacije i starenja vina

Iako nisu brojni i nema ih u značajnim količinama, S-cistein konjugati su značajni prekursori arome vina. U vinu stvaraju vrlo aromatične tiolske spojeve: 3-tioheksanol (3MH), 3-tioheksan-1-ol acetat (ac 3MH), 4-metil-4-tiopentan-2-on (4MMP) i 4-metil-4-tiopentan-2-ol (4MMPOH). 3MH je najzastupljeniji i uvijek prisutan u vinu bez obzira na vrstu kultivara.

Tijekom alkoholne fermentacije ugljik-sumpor (C-S) liaze kvasca s β-eliminacijskom aktivnosti cijepanjem C-S veze u strukturi cisteina otpuštaju aromatične spojeve s tiolskom skupinom. Tijekom odležavanja i starenja vina udio tiolskih spojeva se smanjuje. SO_2, glutation i antocijanini djeluju zaštitno, dok veći kontakt s kisikom pogoduje njihovoj degradaciji (Roland i sur., 2011.).

2.6. Prekursori dimetilsulfida

DMS (dimetilsulfid) nastaje tijekom fermentacije mošta ili masulja i starenja vina. On je izrazito aromatičan spoj, njegov prag osjetljivosti u crnim vinima je 27 μg/L, te 25 μg/L kod bijelih vina. Karakterističan je za aromu buteljiranih *premium* crnih vina i vina kasne berbe.

Kvasci stvaraju DMS tijekom alkoholne fermentacije iz DMSO (dimetilsulfoksid) i aminokiselina sa sumporom (cistein, cistin i glutation). Mliječno kisele bakterije i kvasci ne mogu stvarati DMS iz metionina. Udio dimetilsulfida se povećava s vremenom odležavanja i porastom temperature tijekom odležavanja vina u bocama (Segurel i sur., 2005).

3. Glavni sastojci arome vina

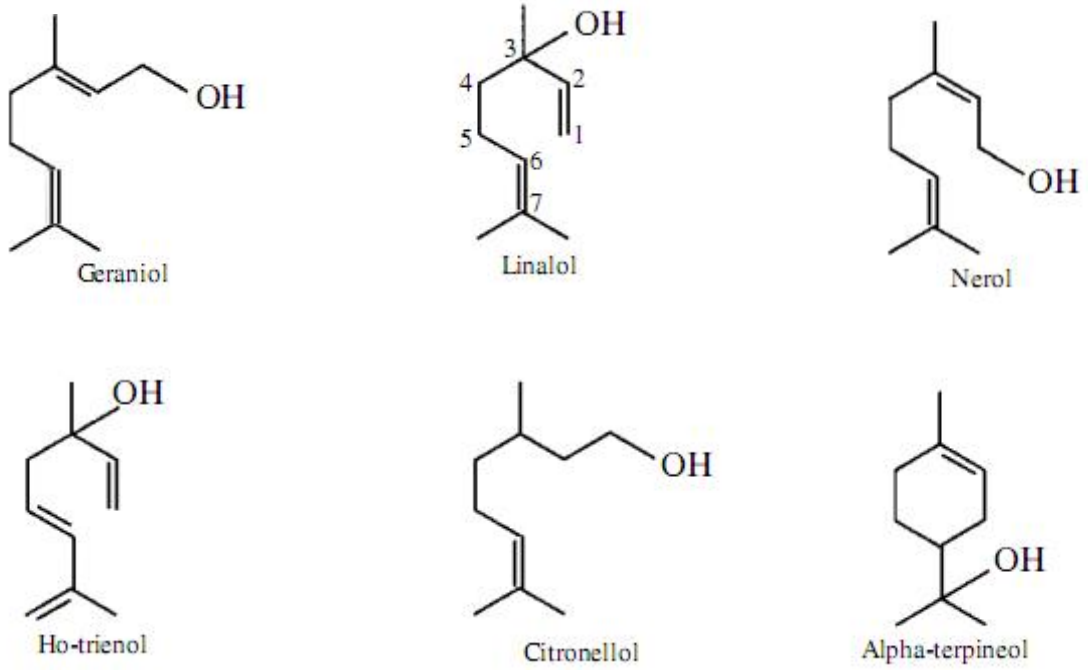
Aromu vina čini nekoliko stotina raznih hlapivih spojeva koji se nalaze u vinu u koncentracijama od nekoliko mg/L do svega nekoliko ng/L. Pojam primarna (sortna) aroma vina obuhvaća sve aromatične spojeve koji potječu iz grožđa i aromatične spojeve koji nastaju primjenom posebnih tehnologija u predfermentativnoj fazi (npr. prosušivanjem bobica grožđa, karbonskom maceracijom i sl.). To su prvenstveno terpenski spojevi (linalol, geraniol, nerol i dr.) i alkoholi sa šest ugljikovih atoma (1-heksanol, 2-heksanol, trans i cis oblici 2- i 3-heksen-1-ola).

3.1. Terpeni

Spojevi iz skupine terpena koji pridonose aromi vina su monoterpeni (10 C atoma) i seskviterpeni (15 C atoma), a sastoje se od 2 ili 3 izoprenske jedinice. Monoterpeni se javljaju u obliku jednostavnih ugljikovodika (limonen, miricen itd.), aldehida (linalal, geranial itd.), alkohola (linalol, geraniol), kiselina (linalna i geranijska kiselina) i estera (linalil acetat) (Ribereau-Gayon, 2006.).

3.1.1. Aromatični terpeni grožđa i vina

Oko 40 terpenskih spojeva je identificirano u grožđu. Među najaromatičnijima su neki monoterpenski alkoholi: citronelol, linalol, geraniol, α-terpineol, nerol i hotrienol **(Slika 2).** Monoterpeni imaju značajnu ulogu u aromi grožđa i vina sorte Muškat, Traminac mirisavi i Rizling. Koncentracije terpena u vinima s jednostavnim aromatičnim spojevima (Sauvignon blanc, Cabernet Sauvignon, Merlot) su uglavnom ispod praga osjetljivosti. Oko 15 oksidiranih i hidroksiliranih oblika glavnih monoterpenskih alkohola je identificirano u grožđu sorti s muškatnim karakterom. Rose oksid je među njima najaromatičniji i djelomično odgovoran za cvjetnu aromu vina Traminac mirisavi (Jackson, 2014.).



Slika 2 Glavni alkoholni oblici monoterpena u grožđu i vinu (Ribereau-Gayon, 2006.)

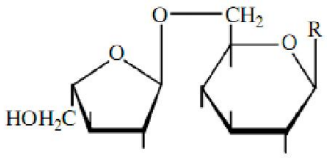
Monoterpenski polioli (dioli i trioli) u grožđu se nalaze u koncentracijama do 1 mg/L. Oni nisu jako aromatični, no u kiseloj sredini hidrolizom daju druge monoterpene, npr. kiselom hidrolizom 3,7-dimetilokta-1,5-dien-3,7-diola nastaje hotrienol (Marais i Wyk, 1986.).

3.1.1.1. Povećanje glikoziliranog potencijala grožđa

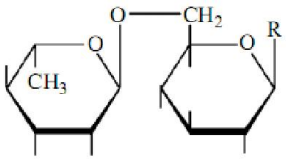
Monoterpeni u obliku alkohola se javljaju kao slobodni (nevezani) i glukozidni (vezani) monoterpeni. U glukozidnim molekulama monoterpena je vezana, uz molekulu glukoze i molekula jednog od specifičnih šećera (arabinoza, apioza i ramnoza), te oni zajedno tvore aglikon **(Slika 3).** Slobodni monoterpeni predstavljaju hlapivi, aromatični oblik monoterpena (Ribereau-Gayon, 2006.). Najveća količina monoterpena se nalazi u kožici bobice, te se načinom i dužinom trajanja maceracije može utjecati na njihovu količinu u moštu i vinu (Radeka i sur., 2011.).

U grožđu se nalazi enzim β-glukozidaza koji ima sposobnost otpuštanja slobodnih aromatičnih terpena iz aglikonskog oblika. No tijekom uobičajenog procesa proizvodnje vina taj enzim ima ograničeno malo djelovanje. Stoga su se provodila istraživanja kako bi se pronašao način povećanja aromatičnog potencijala grožđa (Ribereau-Gayon, 2006.). Enzimi β-glikozidaza, α-L-ramnozidaza, α-L-arabinozidaza i β-D-apiozidaza su pronađeni kao

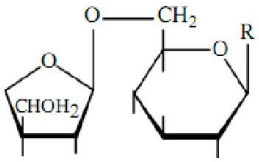
kontaminanti u industrijskim preparatima pektinaza dobivenih iz kulture *Aspergillus niger*. Enzimi α-L-ramnozidaza, α-L-arabinozidaza ili β-D-apiozidaza odcjepljuju disaharid, a zatim β-glikozidaza otpušta određeni aromatični aglikon. Do takvih reakcija može doći samo u suhim vinima jer se β-glikozidaza iz plijesni inhibira glukozom (Ribereau-Gayon, 2006.).



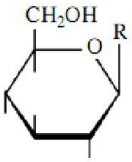
6-O-α-L-arabinofuranozil-β-D-glukopiranozid



6-O-α-L-ramnopiranozil-β-D-glukopiranozid



6-O-β-L-apiofuranozil-β-D-glukopiranozid



β-D-glukopiranozid

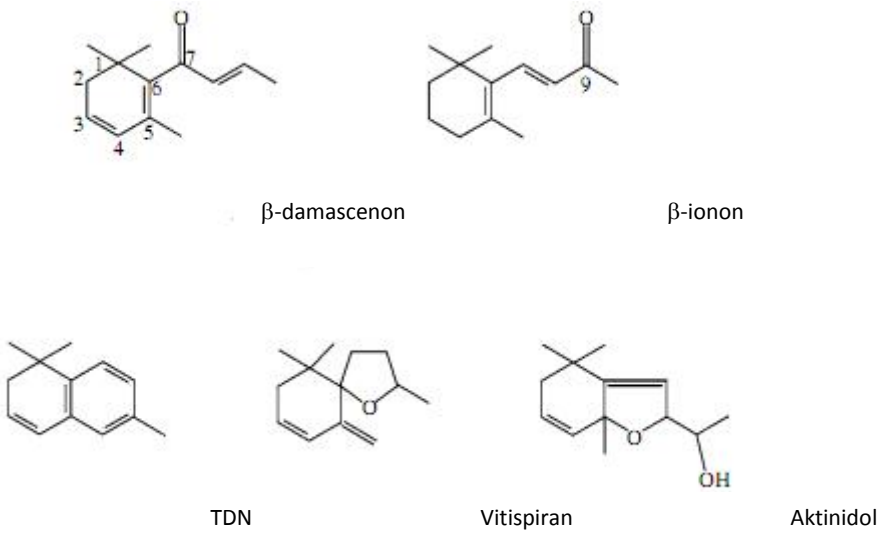
Slika 3 Različiti oblici terpenskih glikozida pronađenih u grožđu (R=terpenol ili C13 norizoprenoid) (Ribereau-Gayon, 2006.)

3.2. Derivati C13 norizoprenoida

Oksidativnom degradacijom karotenoida (terpena s 40 C atoma) nastaju derivati s 9, 10, 11 ili 13 C atoma. Među njima norizoprenoidni derivati s C13 atoma imaju značajna aromatična svojstva. S obzirom na kemijsku strukturu C13 norizoprenoidni derivati se dijele na dvije skupine: megastigmani i ne-megastigmani. Megastigmansku strukturu karakterizira benzenski prsten substituiran na 1C, 5C i 6C i nezasićeni alifatski lanac s četiri ugljikova atoma na C6.

Megastigmani su oksidirani C13 norizoprenoidi, a dijele se na damascenonsku (oksidirani na C7) i iononsku (oksidirani na C9) grupu. β-damascenon s kompleksnom aromom na cvijeće, tropsko voće i kuhanu jabuku ima značajan utjecaj na aromu vina. Veće koncentracije su pronađene u crnim vinima, nego u bijelim suhim vinima. β-ionon ima karakterističan miris na ljubičice. Na slici 4 su prikazani glavni C13 norizoprenoidni derivati grožđa (Ribereau-Gayon, 2006.).

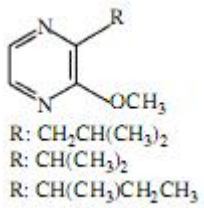
Među ne-megastigmanima najznačajniji je TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen) s karakterističnim mirisom na kerozin. On je karakterističan za vina sorte Rizling. U moštu i mladom vinu on ne dolazi do izražaja, dok za vrijeme starenja vina u boci može postići koncentraciju do 200 μg/L. Aktinodol i vitispiran također pripadaju skupini ne-megastigmana, a podsjećaju na miris kamfora (Mendes Pinto, 2009.).



Slika 4 Glavni C13 norizoprenoidni derivati grožđa (Ribereau-Gayon, 2006.)

3.3. Metoksipirazini

Metoksipirazini su heterociklični hlapivi aromatični spojevi s dušikom koji nastaju u bobici grožđa kao produkti metaboliozma aminokiselina. Imaju karakterističan miris na zelenu papriku i zemlju. Na slici 5 su prikazana 3 najznačajnija predstavnika metoksipirazina: 2-metoksi-3-izobutilpirazin, 2-metoksi-3-izopropilpirazin i 2-metoksi-3-sek-butilpirazin. Osim grožđa vinove loze 2-metoksi-3-izobutilpirazin sadrže i druge biljne vrste kao što su grašak, zeleni papar, krumpir, a prvi put je identificiran u grožđu sorte Cabernet Sauvignon (9). Koncentracija 2-metoksi-3-izobutilpirazina u Sauvignon Blanc i Cabernet Sauvignon moštu i vinu je oko 0,5 do 50 ng/L, dok je u crnim Bordeaux vinima njegov prag osjetljivosti oko 15 ng/L, a veće koncentracije daju izrazito travnatu aromu koja loše utječe na ukupnu aromu vina (Ribereau-Gayon, 2006.).



2-metoksi-3-izobutilpirazin
2-metoksi-3-izopropilpirazin
2-metoksi-3-sek-butilpirazin

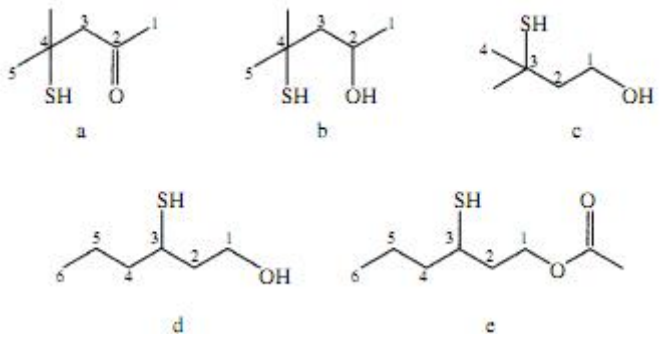
Slika 5 Metoksipirazini identificirani u grožđu (Ribereau-Gayon, 2006.)

3.4. Spojevi sa sumporom s tiolskom skupinom

Prije se smatralo da spojevi sa sumporom s tiolskom skupinom daju neugodne arome. Međutim ustanovljeno je da oni značajno pridonose aromi mnogih aromatičnih biljaka i voća. Dva tiola, etil-3-tiopropionat i etil-2-tiopropionat su identificirani kao spojevi arome grožđa vinove loze *Vitis labrusca* (sorta Concord).

3.4.1. Hlapivi tiolski spojevi arome vina

Jedan od karakterističnih spojeva arome vina Sauvignon blanca je 4-tio-4-metilpentan-2-on. Također su identificirani i neki drugi hlapivi aromatični tioli: 3-tioheksan-1-ol acetat, 4-tio-4-metilpentan-2-ol, 3-tioheksan-1-ol i 3-tio-3-metilbutan-1-ol (slika 5). Kompleksan miris 3-tioheksil acetata podsjeća na grejpfrut, šimširovinu i marakuju. Prag osjetljivosti mu je 4 ng/L, a neka Sauvignon blanc vina mogu ga sadržavati i do nekoliko stotina ng/L. Starenjem vina smanjuje se njegova koncentracija jer prelazi u 3-tioheksanol. Prag osjetljivosti 3-tioheksanola je 60 ng/L,a u vinu Sauvignon blanc je uvijek prisutan u koncentraciji od nekoliko ng/L (Rigou i sur., 2014.).



Slika 5 Aromatični hlapivi tiolski spojevi identificirani u vinu Sauvignion blanc: a) 4-tio-4-metil-pentan-2-on, b) 4-tio-4-metil-pentan-2-ol, c) 3-tio-3-metil-butan-1-ol, d) 3-tioheksan-1-ol, e) 3-tioheksil acetat (Ribereau-Gayon, 2006.).

4-tio-4-metilpentan-2-on ima miris po citrus voću, a njegove koncentracije u vinu rijetko prelaze prag osjetljivosti od 55 ng/L. 3-tioheksan-1-ol izrazito pridonosi aromi Traminca mirisavog i Rizlinga, a mirisom podsjeća na grejpfrut i tropsko voće. Benzenmetantiol je izrazito aromatičan tiol. Identificiran je u nekoliko bijelih (Chardonnay, Sauvignon blanc) i crnih (Merlot, Cabernet) vina, a ima miris po dimu. Njegova koncentracija u Chardonnay vinima se kreće oko 30-40 ng/L, a u Sauvignon blanc 10-20 ng/L (Ribereau-Gayon, 2006.).

4. Utjecaj kvasaca na razvoj arome vina tijekom fermentacije

Alkoholna fermentacija je posebno važna za razvoj arome vina. Tijekom alkoholne fermentacije odvijaju se bitne promjene kojima spojevi arome mošta ili masulja prelaze u spojeve arome vina. Nastaju brojni hlapivi spojevi, među kojima su, izuzev etanola, kvantitativno najzastupljeniji oni iz skupine viših alkohola, hlapivih kiselina i estera.

4.1. Interakcije kvasaca s hranjivim tvarima i prekursorima arome iz grožđa

Spojevi koji se nalaze u moštu mogu se podijeliti u 3 velike skupine: hranjive tvari, prekursori arome vina koji potječu iz grožđa i aromatični spojevi mošta. Najznačajniji spojevi iz skupine hranjivih tvari su šećeri (heksoze). Razgradnjom šećera tijekom fermentacije pomoću kvasaca nastaju nehlapivi spojevi, polioli i karboksilne kiseline i hlapivi spojevi, viši alkoholi, acetatni esteri, etil esteri, karbonili, hlapive masne kiseline i hlapivi sumporni spojevi (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

4.1.1. Biotransformacija prekursora arome

U usporedbi s vinom grožđe i mošt dobiven iz grožđa imaju slabo izraženu aromu. Vina imaju karakterističnu aromu koja jednim dijelom potječe od spojeva prekursora koji se nalaze u grožđu. Tijekom fermentacije i starenja vina ti nehlapivi spojevi bez mirisa se transformiraju u hlapive, aromatične spojeve. Kao što je prikazano u **Tablici 1,** uključene su različite biokemijske reakcije: hidroliza, redukcija, esterifikacija, dekarboksilacija i druge (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

Tablica 1 Neke od biokemijskih reakcija koje se odvijaju tijekom alkoholne fermentacije mošta ili masulja

Rakcija	Enzim/metabolit	Prekursor	Produkt
Hidroliza	β-glukozidaza β-glukanaza	Linalil-glukozid Malvidin-3-O-glukozid	Linalol Malvidin
Redukcija	Alkohol dehidrogenaza	Vanilin Geranilol	Vanilin alkohol Citronelol
Dekarboksilacija	Dekarboksilaza fenil akril kiseline	p-kumarna kiselina	4-vinil fenol
Esterifikacija	Alkohol aciltransferaza	3-merkapto heksanol	3-merkapto heksil acetat

Kvasci sadrže hidrolitičke enzime (β-glukozidaza i β-glukanaza) koji mogu potaknuti hidrolizu glikozida tijekom fermentacije mošta. Spojevi koji potječu iz grožđa mogu ući u stanice kvasca difuzijom nedisocirane lipofilne molekule ili prijenosom nabijene molekule kroz membranu i ondje raznim biokemijskim transformacijama prevesti u druge spojeve koji su značajni za aromu vina (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

4.2. Hlapivi aromatični spojevi nastali djelovanjem kvasaca

Anaerobnom fermentacijom šećera iz mošta pomoću kvasca *Saccharomyces cerevisiae* stvaraju se različiti hlapivi spojevi koji utječu na ukupnu aromu vina. To su esteri, viši alkoholi, hlapive masne kiseline, karbonilni spojevi i aromatični spojevi sa sumporom. Nastajanje tih spojeva u vinu ovisi o vrsti kvasca, kemijskom sastavu mošta i uvjetima fermentacije (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

4.2.1. Esteri

Spojevi estera koji nastaju tijekom fermentacije su u velikoj mjeri odgovorni za voćnu aromu mladih crnih i bijelih vina. Dvije glavne skupine estera koji nastaju fermentacijom mošta, a odgovorni su za voćnu aromu vina, su acetatni esteri (etil acetat, 2-metilpropil acetat, 2-metilbutil acetat, 3-metilbutil acetat, heksil acetat i 2-feniletil acetat) i etilni esteri masnih kiselina (etil C_3 – etil C_{12}).

$$\text{Acil-CoA + alkohol} \underset{\text{Esteraza}}{\overset{\text{Alkohol acetiltransferaza}}{\rightleftharpoons}} \text{ester}$$

Slika 6 Biosinteza i degradacija estera

Acetatni esteri nastaju reakcijom kondenzacije viših alkohola s acetil-CoA, reakcija je katalizirana s enzimom alkohol acetiltransferazom. Ukupni sadržaj tih estera je rezultat ravnoteže između enzima alkohol acetiltransferaze koji promovira njihovu sintezu i enzima esteraze koji promovira njihovu hidrolizu **(Slika 6).**

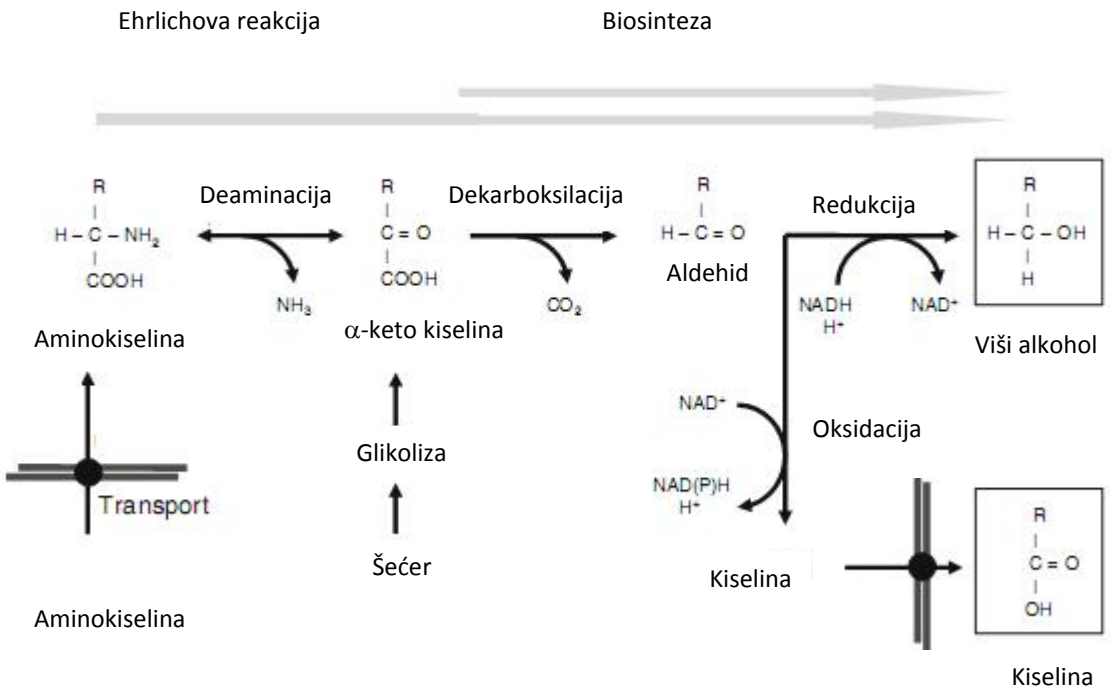
Nastajanje etilnih estera masnih kiselina još nije u potpunosti objašnjeno. Etilpropanoat nastaje iz propanonske kiseline dobivene iz α-ketobutirata. Smatra se da najveći dio etilnih estera masnih kiselina nastaje enzimskim reakcijama esterifikacije aktivirane masne kiseline (acil-CoA) nastale tijekom početnog stadija biosinteze lipida.

Etilacetat u većim količinama proizvode kvasci koji nisu iz roda *Saccharomyces* kao što su *Hanseniaspora uvarum, Hanseniaspora guilliermondii* i *Pichia anomala*. Različiti sojevi kvasaca proizvode i različite količine pojedinih estera. Najvažniji faktori koji utječu na nastajanje estera su sadržaj šećera, kisika, lipida, raspoloživog dušika i temperatura fermentacije (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

4.2.2. Viši alkoholi

Viši alkoholi su s kvantitativne točke gledišta najvažnija skupina hlapivih spojeva koji nastaju tijekom alkoholne fermentacije šećera u moštu pomoću kvasaca. Oni mogu nastati metabolizmom ugljikohidrata (anabolički) i transformacijom odgovarajućih aminokiselina (katabolički) – Ehrlichova reakcija (Hazelwood i sur., 2008.).

Glavni predstavnici viših alkohola u vinu su 1-propanol, izobutanol (2-metil-1-propanol), amilni alkohol (2-metil-1-butanol), izoamilni alkohol (3-metil-1-butanol) i 2-feniletanol. Prema Rappu i Versiniju (1996) poželjne su koncentracije viših alkohola ispod 300 mg/L (15). Za aromu Chardonnay vina značajni su 2-metil propanol i 2- i 3-metilbutanol dok kod Rizlinga viši alkoholi nemaju značajnu ulogu u ukupnoj aromi (Moreno-Arribas i Polo, 2009.). Na **Slici 7** je prikazano nastajanje viših alkohola iz šećera i aminokiselina.



Slika 7 Nastajanje viših alkohola iz šećera i aminokiselina (Moreno-Arribas i Polo, 2009.)

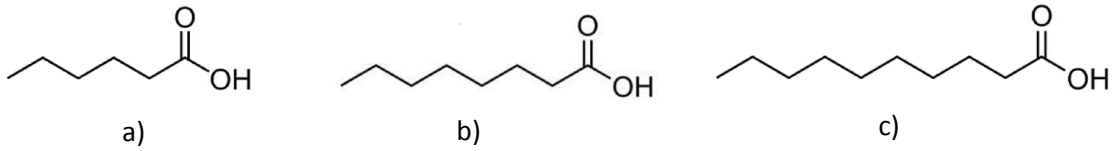
Aminokiseline iz kojih nastaju viši alkoholi su valin, leucin, izoleucin, fenilalanin, tirozin, triptofan i metionin iz kojega nastaje tioalkohol metionol.

Kvasac *Saccharomyces cerevisiae* daje manje količine viših alkohola za razliku od kriotolerantnih sojeva *Saccharomyces bayanus/uvarum*.

Koncentracije viših alkohola u vinu ovise o sastavu mošta, temperaturi fermentacije, te tehnologiji proizvodnje (bijela i crna vina). Bijela vina uvijek imaju niži sadržaj viših alkohola (162-266 mg/L) nego crna vina (140-417 mg/L) (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

4.3. Hlapive masne kiseline

Vino sadrži masne kiseline kratkog lanca (C_2 - C_4), srednjeg lanca (C_6 - C_{10}), dugačkog lanca (C_{12} - C_{18}) i skupinu masnih kiselina razgranatog lanca (2-metil propanonska, 2-metil butanonska i 3-metil butanonska kiselina). Masne kiseline srednjeg lanca (C_6 - C_{10}) važne su za ukupnu aromu vina, a sintetiziraju ih kvasci kao međuprodukt pri biosintezi masnih kiselina dugog lanca (Jackson, 2014.). Među njima najznačajnije su kapronska, kaprilna i kaprinska kiselina **(Slika 8).**



Slika 8 Masne kiseline srednjeg lanca bitne za aromu vina: a) kapronska kiselina, b) kaprilna kiselina i c) kaprinska kiselina (web 1, web 2, web 3)

Octena kiselina je najdominantnija kiselina u vinu i čini oko 90% hlapive kiselosti vina (Eglinton i Henschke, 1999.). Suha bijela vina imaju niže koncentracije hlapivih kiselina, za razliku od slatkih bijelih vina koja imaju veće koncentracije, posebno vina proizvedena iz grožđa zaraženog Botrytisom. Prema Pravilniku o vinu maksimalna dozvoljena koncentracija hlapivih kiselina izražen kao octena kiselina u vinu kontroliranog podrijetla je 1g/L (Pravilnik o vinu, N. N. 96/96, 7/97, 117/97, 57/00).

4.3.1. Karbonilni spojevi

Tijekom alkoholne fermentacije kvasci proizvode različite karbonilne spojeve: aldehide, ketone i keto kiseline. Acetaldehid je među njima kvantitativno najznačajniji. Prag osjetljivosti mu je 100 mg/L, a u vinima ga nalazimo u količinama od 10 do 75 mg/L, u suhim vinima doprinosi aromi jabuke i lješnjaka. Acetaldehid nastaje tijekom alkoholne fermentacije kao intermedijarni proizvod, a jedan njegov dio se stvara oksidacijom etanola za vrijeme starenja vina. Veće količine ovog spoja imaju sherry vina čiji je proces proizvodnje takav da se omogućava veliki kontakt vina sa zrakom i time potiče oksidativne reakcije od strane samog kvasca.

Najznačajniji iz skupine ketona je diacetil (2,3-butandion), prag osjetljivosti mu je 0,2 – 2,9 mg/L i daje aromu po maslacu i lješnjacima (Jackson, 2014.).

Također značajna skupina karbonilnih spojeva koje proizvode kvasci tijekom fermentacije su laktoni. Najzastupljeniji su γ - laktoni (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

4.3.2. Hlapivi spojevi sa sumporom

Hlapivi spojevi sa sumporom koji pridonose aromi vina imaju vrlo nizak prag osjetljivosti, od ng/L do svega nekoliko μg/L. Općenito, većina spojeva sa sumporom daje nepoželjne arome vinu koje mirisom podsjećaju na pokvarena jaja, kuhani kupus ili luk. Sumporni spojevi dugačkog lanca prisutni u vinu pri niskim koncentracijama daju ugodne voćne note. Dimetilsulfid (DMS) također pri nižim koncentracijama u vinu pridonosi ugodnoj aromi koja mirisom podsjeća na kukuruz, a posebno je značajan kod crnih vina gdje pridonosi voćnoj aromi bobica.

5. Razvoj tvari arome tijekom starenja vina

Po završetku fermentacije vino ide na odležavanje kroz određeni vremenski period tijekom kojega dolazi do njegovog daljnjeg dozrijevanja i starenja te razvoja tzv. postfermentativnih aroma (tercijarna aroma ili „bouquet starenja“). Odležavanje vina nakon fermentacije u hrastovim bačvama do trenutka punjenja u boce je česta praksa u vinarijama (uglavnom za crna vina, a rijetko za bijela vina). Jedan od glavnih razloga toga postupka je otpuštanje „arome drveta“.

Tijekom starenja vina u reduktivnim uvjetima boce dolazi do promjene kiselosti, estera i viših alkohola, odnosno pojedinačnih spojeva arome. Također nastaju nove tvari arome, smanjuje se količina voćnih estera, izoamil acetata i 2-fenilacetata, te povećavaju količine dietil sukcinata. Starenjem vina u boci ono postaje bogatije novim, punijim mirisima i okusima, te se postiže složenija ukupna aroma vina (Marić, 1999.).

Najznačajnije reakcije do kojih dolazi tijekom starenja vina su oksidacija već postojećih aromatskih spojeva i kemijsko-fizička ekstrakcija sastojaka iz drveta bačve.

Oksidacijom dolazi do povećanja sadržaja aldehidnih sastojaka (uključujući acetaldehid koji nastaje oksidacijom etilnog alkohola) koji doprinose mirisu na dunju, jabuku, suho orašasto voće.

Ekstrakcijom sastojaka podrijetlom iz drvenih bačvi u vino dospijevaju različiti aromatski spojevi kao što su: aldehidi, ketoni, laktoni i hlapivi fenoli (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

5.1. Promjene hlapivih spojeva tijekom starenja vina u bačvama

Za odležavanje vina u bačvama vrlo su bitni temperaturni uvjeti (idealna temperatura se kreće od 11 do 13 °C) i relativna vlažnost zraka u podrumu (ne bi smjela biti ispod 70-80%). Oksidacija do koje dolazi zbog ulaska kisika kroz pore drveta utječe na hlapive spojeve vina i spojeve ekstrahirane iz drveta. Mikroorganizmi, koji potječu iz vina ili iz bačve, posebno mliječne bakterije i kvasci, mogu proizvesti značajne hlapive spojeve koji utječu na aromu (npr. vinilfenol i vinilgvajakol). Također može doći do adsorpcije određenih hlapivih spojeva na talog koji se stvorio u bačvi. Daljnje odležavanje vina u bocama također dovodi do određenih promjena koje utječu na konačni aromatski sastav vina.

Prvi identificirani aromatski spojevi koji potječu iz hrastovine su dva laktonska izomera: cis- i trans-β-metil-γ-oktalakton. Pri niskim koncentracijama cis-lakton daje aromu sirovog drveta dok pri višim koncentracijama aroma podsjeća na kokos.

Glavni fenolni aldehidi, vanilin i siringaldehid, i njihovi derivati potječu od fragmenata lignina. Vanilin jedini utječe na aromu vina.

Gvajakol i njegovi derivati (4-etil i 4-vinil gvajakol) zajedno s eugenolom i isoeugenolom su glavni hlapivi fenoli koji imaju značajan učinak na aromu vina koja odležavaju u bačvama (Prida i Chatonnet, 2010.).

Sadržaj i sastav hlapivih spojeva koji potječu od drveta bačve ovise o njezinom podrijetlu (vrsta drveta, geografskoj regiji, starosti drveta itd.) kao i o samom načinu proizvodnje.

Otpuštanje hlapivih spojeva iz drveta tijekom starenja vina u drvenim bačvama je regulirano kinetikom difuzije. Općenito, ekstrakcija hlapivih spojeva je najveća na početku odležavanja da bi se postepeno smanjivala s vremenom odležavanja i starosti bačve. Male količine spojeva kao što su gvajakol, furfural i 5-metilfurfural su prisutne u vinima koja odležavaju u prethodno upotrijebljenim bačvama. Koncentracija laktona koji potječu iz drveta bačve se povećava u drugoj godini upotrebe bačve, a opada u trećoj godini. Korisni „životni“ vijek bačve je 5-6 godina (Moreno-Arribas i Polo, 2009.).

6.ZAKLJUČAK

U grožđu, moštu i vinu je do sada identificirano oko 3000 različitih spojeva, od toga oko 2000 spojeva su aromatični spojevi. Ako se izraze u težinskom omjeru, tih 2000 aromatičnih spojeva čini tek 1 ‰ (oko 0,8 – 1,2 g/L) u vinu, ali bez obzira na tako mali sadržaj, oni imaju veliki utjecaj na organoleptička svojstva vina. Manji dio aromatskih spojeva u vinu potječe od grožđa. U grožđu se nalaze brojni prekursori arome kao što su: nezasićene masne kiseline, karotenoidi, fenolne kiseline, S-cistein konjugati, glikokonjugati i prekursori dimetilsulfida. Oni su uglavnom nearomatični i njihovom razgradnjom i pretvorbom tijekom dozrijevanja grožđa, alkoholne fermetacije mošta ili masulja, te starenjem vina nastaju različiti aromatični spojevi. Ta aroma koja potječe od grožđa se označava kao sortna (primarna) aroma. Najznačajniji predstavnici ove skupine aromatičnih spojeva su terpeni (linalol, geraniol, nerol i dr.), te alkoholi s šest ugljikovih atoma (1-heksanol, 2-heksanol i dr.). Tijekom alkoholne fermentacije mošta ili masulja pomoću kvasaca iz roda *Saccharomyces* nastaju važni aromatični spojevi iz skupine viših alkohola (1-propanol, izobutanol i dr.), hlapivih kiselina (octena kiselina), estera (acetatni i etilni esteri masnih kiselina), te karbonilni spojevi (acetaldehid, diacetil i dr.). Dozrijevanjem i starenjem vina razvija se aroma koja se često naziva „bouquetom starenja“. Ukoliko se dozrijevanje vina provodi u drvenim bačvama u vinu se povećava sadržaja vanilina i kisika.

7. LITERATURA

Chatonnet P, Dubourdieu D, Boidron JN, Lavigne V: Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 62: 191-202, 1993.

Eglinton JM, Henschke PA: The occurrence of volatile acidity in Australian wines. *Australian Grapegrower & Winemaker* 426a: 7-12, 1999.

Ferreira B, Hory C, Bard MH, Taissant C, Olsson A, Le Fur Y: Effects of skin contact and settling on the level of C18:2, C18:3 and C6 compounds on Burgundy Chardonnay musts and wines. *Food Quality Preference* 6: 35-41,1995.

Hazelwood LA, Daran JM, van Maris AJA, Pronk JT, Dickinson JR: The Ehrlich pathway for fusel alcohol production: a century of research on *Saccharomyces cerevisiae* metabolism. *Applied and Environmental Microbiology* 74 (8): 2259-2266, 2008.

Jackson RS: *Wine science: Principles and applications*. Elsevier, 2014.

Marais J, Wyk CJ: Effect of grape maturity and juice treatments on terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. cv. Weisser Riesling and Bukettraube. *South African Journal of Enology and Viticulture* 7(1): 26-35, 1986.

Marić J: Promjene kemijskog sastava i senzornih svojstava vina Chardonnay tijekom starenja u boci. *Disertacija*. Agronomski fakultet, Zagreb, 1999.

Mathieu S, Terrier N, Procureur N, Bigey F, Gunata Z: A carotenoid cleavage dioxygenase from *Vitis vinifera* L: Functional characterization and expression during grape berry development in relation to C13 norisoprenoid accumulation. *Journal of Experimental Botany* 56: 2721-2731, 2005.

Mendes Pinto M, Ferreira SA, Oliveira MB, Guedes de Pinho P: Evaluation of some carotenoids in grapes by reversed and normal phase liquid chromatography: A quantitative analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 3182-3188, 2004.

Mendes Pinto MM: Carotenoid breakdown products the –norisoprenoids- in wine aroma. *Archives of bichemistry and biophysics* 483: 236-245, 2009.
Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH: Pravilnik o vinu. Narodne novine 96/96, 7/97, 117/97, 57/00.

Moreno-Arribas MV, Polo MC: *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, 2009.

Prida A, Chatonnet P: Impact of oak-derived compounds on the olfactory perception of barrel-aged wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 61(3): 408-413, 2010.

Radeka S, Lukić I, Peršurić Đ: Influence of different maceration treatments on the aroma profile of rose and red wines from Croatian aromatic cv. Muškat Ruža Porečki (*Vitis vinifera* L.). *Food technology and biotechnology* 5(4): 442-453, 2012.

Rapp A, Versini G: Influence of nitrogen on compounds in grapes on aroma compounds in wines. *Journal Internationale des Sciences de la Vigne et du Vin* 51: 193-203, 1996.

Ribereau-Gayon P: *Handbook of Enology Vol 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments.* 2nd edition, Wiley & Sons, 2006.

Rigou P, Triay A, Razungles A: Influence of volatile thiols in the development of blackcurrant arome in red wine. *Food Chemistry* 142: 242-248, 2014.

Roland A, Schneider R, Razungles A, Cavelier F: Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications. *Chemical reviews* 111: 7355-7376, 2011.
Segurel MA, Razungles AJ, Riou C, Trigueiro MG, Baumes RL: Ability of possible DMS precursors to release DMS during wine aging and in the conditions of heat-

alkaline treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(7): 2637-2645, 2005.

web 1: http://en.wikipedia.org/wiki/Hexanoic_acid

web 2: http://en.wikipedia.org/wiki/Caprylic_acid

web 3: http://en.wikipedia.org/wiki/Decanoic_acid