

Primarne arome mošta sorte "Škrlet bijeli" (*Vitis vinifera* L.) pri različitoj gnojdbi

Trdenić, Mirela

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:150110>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Mirela Trdenić

**PRIMARNE AROME MOŠTA SORTE
'ŠKRLET BIJELI' (*Vitis vinifera* L.) PRI
RAZLIČITOJ GNOJIDBI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Mirela Trdenić

**PRIMARY AROMAS IN MUST OF
VARIETY 'ŠKRLET BIJELI' (*Vitis vinifera*
L.) BY DIFFERENT FERTILIZATION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Mirela Trdenić

**PRIMARNE AROME MOŠTA SORTE
'ŠKRLET BIJELI' (*Vitis vinifera* L.) PRI
RAZLIČITOJ GNOJIDBI**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

doc. dr. sc. Marko Petek

doc. dr. sc. Zvezdana Marković

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Mirela Trdenić

**PRIMARY AROMAS IN MUST OF
VARIETY 'ŠKRLET BIJELI' (*Vitis vinifera*
L.) BY DIFFERENT FERTILIZATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Assist. Prof. Marko Petek, Ph.D.

Assist. Prof. Zvezdana Marković, Ph.D.

Zagreb, 2020.

Bibliografski podaci:

- Znanstveno područje: Biotehničko područje
- Znanstveno polje: Poljoprivreda
- Znanstvena grana: Agrokemija
- Institucija: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za ishranu bilja, Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo
- Voditelji doktorskog rada: doc. dr.sc. Marko Petek i doc. dr.sc. Zvezdana Marković
- Broj stranica: 124
- Broj slika: 7
- Broj tablica: 18
- Broj grafikona: 3
- Broj priloga: 3
- Broj literaturnih referenci: 350
- Datum obrane doktorskog rada: _____
- Sastav povjerenstva za obranu doktorskog rada:
 1. izv. prof. dr. sc. Darko Preiner
 2. dr. sc. Ivana Tomaz
 3. dr. sc. Igor Palčić

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550, 10 000 Zagreb,

Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta, Svetošimunska 25, 10 000 Zagreb.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 03. 12. 2019. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 09. ožujka 2020.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, **Mirela Trdenić**, izjavljujem da sam samostalno izradila doktorski rad pod naslovom:

**PRIMARNE AROME MOŠTA SORTE 'ŠKRLET BIJELI' (*Vitis vinifera* L.) PRI
RAZLIČITOJ GNOJIDBI**

Svojim postupkom jamčim:

- da sam jedina autorica ovog dokorskog rada,
- da je doktorski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni,
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (čl. 19).

Zagreb, ____ ____ _____ godine

Potpis doktorandice

Ocjena doktorskog rada

Ovu disertaciju ocijenilo je povjerenstvo u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Darko Preiner,
izvanredni profesor u trajnom zvanju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
2. dr. sc. Ivana Tomaz,
viša stručna suradnica Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
3. dr. sc. Igor Palčić,
znanstveni suradnik Instituta za poljoprivredu i turizam Poreč

Disertacija je obranjena na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu,
_____ 2020. godine pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Darko Preiner

izvanredni profesor u trajnom zvanju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
2. dr.sc. Ivana Tomaz

viša stručna suradnica Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
3. dr. sc. Igor Palčić

znanstveni suradnik Instituta za poljoprivredu i turizam Poreč

Informacije o mentoru:

Mentor: doc. dr. sc. Marko Petek

Marko Petek rođen je 22. veljače 1978. godine u Zagrebu gdje je pohađao osnovnu školu i V. gimnaziju koju je završio 1996. godine s odličnim uspjehom. Iste je godine kao redovan student upisao Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studiranja na Agronomskom fakultetu ostvario je državnu stipendiju Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa i stipendiju Sveučilišta u Zagrebu. Dodiplomski studij Bilinogojstvo, usmjerenje Vrtlarstvo završio je 30. listopada 2003. godine obranivši diplomski rad naslova 'Količina dušika, fosfora i kalija u radiču (*Cichorium intybus* L. var. *foliosum*) pri različitim gnojdbama'. Po diplomiranju, od 1. prosinca 2003. godine zaposlen je na Zavodu za ishranu bilja Agronomskog fakulteta kao znanstveni novak u suradničkom zvanju asistenta na projektu 'Optimalna gnojdba za povrće visoke nutritivne kvalitete'.

Poslijediplomski doktorski studij 'Poljoprivredne znanosti' završio je obranom doktorske disertacije 'Mineralni sastav cikle (*Beta vulgaris* var. *conditiva* Alef.) pri organskoj i mineralnoj gnojdbi' 18. prosinca 2009. godine i stekao akademski stupanj doktora znanosti iz područja Biotehničkih znanosti, polja Poljoprivreda, grane Bilinogojstvo nakon čega biva biran u znanstvenog novaka u suradničkom zvanju višeg asistenta gdje radi do 30. studenog 2013. godine. U znanstveno zvanje znanstvenog suradnika izabran je 18. siječnja 2011. godine, a u zvanje višeg znanstvenog suradnika 02. ožujka 2012. U periodu 2014.-2015. godine zaposlen je u Ministarstvu poljoprivrede, a od 7. rujna 2015. zaposlen je na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu u znanstveno-nastavnom zvanju docenta.

Nastavna djelatnost obuhvaća sudjelovanje u nastavi kroz pripremu i samostalno izvođenje predavanja, seminara, vježbi, kolokvija te pisanih i usmenih ispita na modulima iz područja ishrane bilja na preddiplomskim, diplomskim i poslijediplomskim studijima na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Nositelj je modula 'Ishrana bilja i kvaliteta hrane' (diplomski studij Agroekologija) te 'Applied plant nutrition' (diplomski studij na engleskom jeziku Environment, agriculture and resource management; INTER-EnAgro). Suradnik je modulima 'Smjernice ishrane bilja u hortikulturi' (preddiplomski studij Hortikultura), 'Značaj ishrane bilja u krajobraznoj arhitekturi' (preddiplomski studij Krajobrazna arhitektura), 'Principi i perspektive ishrane u hortikulturi' (diplomski studij Hortikultura), te 'Primjena ishrane bilja u hortikulturi i krajobraznoj arhitekturi' (poslijediplomski doktorski studij 'Poljoprivredne znanosti').

Znanstveno-istraživački rad usmjeren je na istraživanja iz područja ishrane bilja, osobito utjecaja gnojdbе organskih i mineralnih gnojiva te poboljšivača tla na prinos i mineralni sastav tla i biljaka. Suradnik je (ili je bio) na nekoliko znanstvenih i stručnih projekata (Ministarstvo znanosti, Ministarstvo poljoprivrede, Hrvatska zaklada za znanost, Ministarstvo zaštite okoliša). Autor je više od 45 znanstvenih radova iz kategorija a1, a2 i a3, te je sudjelovao na više od 30 znanstvenih domaćih i međunarodnih skupova.

Koautor je sveučilišnog udžbenika 'Voda u agroekosustavima'.

Vrlo aktivno surađuje s gospodarstvom, lokalnom samoupravom te drugim subjektima, a njegova stručna djelatnost ogleda se i u sudjelovanjima na više stručnih skupova te objavljenih stručnih studija.

Dobitnik je Nagrade 'Mihovil Gračanin' koju mu je dodijelilo Hrvatsko tloznanstveno društvo 2012. godine i Godišnja nagrade Hrvatskih voda 2015. godine.

Član je Hrvatskog tloznanstvenog društva, International Society of Horticultural Sciences (ISHS) i International Society of Trace Element Biogeochemistry (ISTEB). Aktivno se služi računalom (Office, statistički program SAS i sl.). Aktivno se služi engleskim jezikom i pasivno njemačkim jezikom.

Informacije o mentoru:

Mentorica: doc. dr. sc. Zvezdana Marković

Zvezdana Marković rođena je 15. rujna 1982. godine u Zagrebu. Osnovnu školu pohađala je u rodnom mjestu Posavski Bregi, a opću gimnaziju u Ivanić Gradu, gdje je ostvarivala odličan uspjeh. 2001. godine upisuje Agronomski fakultet kao redovan student. Dodiplomski studij Bilinogojstvo, usmjerenje Voćarstvo, vinogradarstvo i vinarstvo završila je 23. srpnja 2007. godine obranivši diplomski rad naslova 'Izbor kultivara predivog lana (*Linum elongata* L.) za agroekološke uvjete sjeverozapadne Hrvatske'.

Po diplomiranju, od 15. siječnja 2008. godine zaposlena je na Zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo Agronomskog fakulteta kao znanstveni novak u suradničkom zvanju asistenta na projektu 'Unapređenje metoda klonske selekcije vinove loze'. Svoju doktorsku disertaciju radila je po programu dvojnog mentorstva tzv. „co-tutelle“ između Sveučilišta u Zagrebu i Sveučilišta u Montpellieru, pod nazivom „Cryopreservation and cryotherapy of grapevine (*Vitis vinifera* L.)“ koju je uspješno obranila 9. prosinca 2013. godine na Sveučilištu u Montpellieru. Tematika krioprezervacije odnosno načini dugoročne pohrane vinove loze dalje su razvijani u pokusima u Laboratoriju za kulturu tkiva, Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo, Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Ideja je da se za važne autohtone sorte nađu protokoli kojima bi se iste mogle na duži period smrznuti, s ciljem naknadne regeneracije u slučaju potrebe. Na taj način štedi se vrijeme i novac za održavanje skupih poljskih kolekcija u ovom slučaju kolekcija vinove loze.

Nastavna djelatnost obuhvaća sudjelovanje u nastavi kroz pripremu i samostalno izvođenje predavanja, seminara, vježbi, kolokvija te pisanih i usmenih ispita na modulima iz područja vinogradarstva i vinarstva na preddiplomskim i diplomskim studijima na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Suradnica je na modulima 'Vinogradarstvo 1' (preddiplomski studij Hortikultura), 'Osnove vinogradarstva' (preddiplomski studij: Agroekologija, Biljne znanosti, Ekološka poljoprivreda i Fitomedicina), te na diplomskom studiju Hortikultura-Vinogradarstvo i vinarstvo: 'Biologija i ekologija vinove loze', 'Lozno rasadničarstvo' i 'Ekološko vinogradarstvo'.

Znanstveno-istraživački rad usmjeren je na istraživanja iz područja vinogradarstva, klonske selekcije i biotehnologije vinove loze. Osobito je njen znanstveni doprinos posvećen kulturi tkiva vinove loze. Suradnica je (ili je bila) na znanstvenim projektima na vinovoj lozi (Hrvatska zaklada za znanost), međunarodnim projektima na inventarizaciji vinove loze (COST projekti), te na stručnim projektima revitalizacije vinove loze. Autorica je više od 25 znanstvenih radova iz kategorija a1, a2 i a3, te je sudjelovala na više od 15 znanstvenih domaćih i međunarodnih skupova.

Koautorica je tri fakultetska udžbenika o sortama vinove loze: 'Sorte vinove loze Hrvatskog Primorja' (2014.), 'Zelena knjiga-Hrvatske izvorne sorte vinove loze' (2015.) i 'Sorte vinove loze hrvatskog Zagorja' (2016.).

Aktivno se služi računalom (Office, statistički program SAS i sl.). Aktivno se služi engleskim i francuskim jezikom, a pasivno njemačkim jezikom.

Zahvaljujem svima koji su mi pomogli pri izradi doktorskog rada svojim savjetima i podrškom, a posebice mojim mentorima doc. dr. sc. Marku Peteku i doc. dr. sc. Zvezdani Marković.

Ovaj rad posvećujem svojoj obitelji.

Autor

SAŽETAK

Gnojidba predstavlja važnu agrotehničku mjeru kojom se u proizvodnji grožđa mogu postići veći prinosi poboljšane kvalitete. Učinkovitost gnojidbe ovisit će o svojstvima tla, vremenskim uvjetima, kondiciji sorte, podlozi, načinu uzgoja te ostalim agrotehničkim mjerama. Prvi korak kod određivanja gnojidbenog tretmana je provedba kemijske analize tla kojom se utvrđuju potencijalno raspoloživa hraniva u tlu te koliko je tlo pogodno za uzgoj određene kulture. Međutim, ukoliko se žele utvrditi stvarne potrebe biljke za hranivima odnosno utvrditi stupanj ishranjenosti onda je za vinovu lozu, analiza biljnog tkiva najpouzdanija metoda za procjenu potrebne gnojidbe jer hraniva u listu predstavljaju direktan izvor hraniva za grozd tijekom dozrijevanja. Kvalitetu grožđa osim kemijskog sastava poput sadržaja šećera, suhe tvari, ukupne kiselosti, organskih kiselina te mineralnog sastava određuje i sadržaj primarnih spojeva arome koji imaju izravan utjecaj na aromatski profil budućeg finalnog proizvoda vina. Posljednjih 20-tak godina ostvario se znatan napredak u razvoju metoda određivanja aromatskih spojeva primjenom plinske kromatografije, no do danas je malo podataka u literaturi vezanih za utjecaj hraniva na sadržaj primarnih aroma u grožđu. Stoga je cilj ovog istraživanja bio utvrditi utjecaj različitih gnojidbenih tretmana, posebice folijarne primjene kalija (K) te bora (B) i ostalih mikroelemenata na sadržaj makro (N, P, K, Ca, Mg) i mikroelemenata (Fe, Zn, Mn) u listu, komponente prinosa, osnovni kemijski sastav mošta i koncentraciju primarnih aroma u moštu sorte 'Škrlet bijeli' te utvrditi povezanost navedenih svojstava sa sadržajem hraniva u listu. U istraživanju su primjenjena četiri gnojidbena tretmana koja su uključivala: standardnu gnojidbu NPK gnojivom te tretmane koji su uz NPK gnojidbu uključivala i kalcizaciju s kalcij magnezij karbonatom te folijarnu prihranu borom i makro i mikroelementima. Pokus je postavljen na petogodišnjem vinogradu, na autohtonoj sorti Moslavine 'Škrlet bijeli' na lokaciji Kutina, regija Središnja bregovita Hrvatska, podregija Moslavina, vinogorje Voloder-Ivanić Grad. Uzorkovanje cjelovitih listova nasuprot grozdu obavljeno je u fazi cvatnje, šare i dozrijevanja tijekom tri godine istraživanja (2012., 2013. i 2014.). U uzorcima lista određen je sadržaj makro i mikroelemenata. Berba grožđa u sve tri godine istraživanja obavljena je u fazi pune zrelosti. Izmjerene su komponente prinosa te su u moštu određena osnovna kemijska svojstva. Koncentracija primarnih aroma odredila se primjenom plinske kromatografije s masenom detekcijom (GC/MS) uz prethodnu mikroekstrakciju na čvrstoj fazi (SPME-eng. solid-phase microextraction). Određeni su i kvantificirani spojevi primarne arome: monoterpeni, C₁₃ norizoprenoidi i C₆ spojevi. Usporedbom dobivenih vrijednosti makro i mikroelemenata u listu s referentnim vrijednostima, neovisno o gnojidbi i godini, utvrđeno je da su vrijednosti N, P, K, Fe i Zn u listu vinove loze 'Škrlet bijeli' unutar referentnih raspona, vrijednosti Ca i Mg ispod referentnog raspona dok su vrijednosti Mn iznad referentnih vrijednosti. Sadržaj minerala u listu nije bio pod utjecajem gnojidbenih tretmana. Iako statističkom obradom rezultata nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojidbenih tretmana na koncentraciju primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog', uočen je pozitivni trend povećanja koncentracije C₁₃ norizoprenoida i β-ionona te smanjenje koncentracije C₆ spojeva u moštu ovisno o gnojidbi. Najveće vrijednosti C₁₃ norizoprenoida te najmanje vrijednosti C₆ spojeva postignute su pri gnojidbenom tretmanu u kojem je uz osnovnu gnojidbu NPK 7-14-21, kalcizaciju Fertdolomitom, folijarno tretiranje borom (B) obavljeno i folijarno tretiranje makro i mikroelementima. Također je utvrđen statistički značajan utjecaj godina (2013. i 2014.) s nižom prosječnom temperaturom tijekom vegetacije, osim za β-damaskenone čije su vrijednosti bile značajno veće u godini sa višom prosječnom temperaturom tijekom vegetacije (2012.). Analizirajući povezanost sadržaja minerala u listu sa svojstvima prinosa i mošta, uočen je trend pozitivnog koreliranja mikroelemenata, posebice Mn, sa prinosom i svojstvima mošta.

Ključne riječi: aromatski profil, gnojidba, kvaliteta grožđa, makroelementi, mikroelementi, prinos grožđa, Škrlet bijeli, vinova loza

EXTENDED SUMMARY

PRIMARY AROMAS IN MUST OF VARIETY 'ŠKRLET BIJELI' (*Vitis vinifera* L.) BY DIFFERENT FERTILIZATION

Fertilization as an agrotechnical practice can be a powerful viticultural tool that can achieve higher yields of improved quality in grape production. The efficiency of fertilization will depend on a number of factors such as soil properties, weather conditions, condition and reaction of the variety to the applied nutrients, substrate, method of cultivation and other implemented agrotechnical measures. The first step in the approach to determining fertilizer treatment is to conduct a chemical analysis of the soil to determine the potentially available nutrients in the soil that can be absorbed by the root and how suitable the soil is for growing a particular crop. However, if you want to determine the actual needs of the plant for nutrients or determine the degree of nutrition, then for permanent crops, including vines, plant tissue analysis is the most reliable method for assessing the need for additional fertilization because nutrients in the leaf are a direct source of nutrients for the grape. The quality of grapes, in addition to basic chemical and physical properties such as sugar content, dry matter, total acidity, organic acids, phenols, relative density and mineral composition, is determined by the quality of primary aroma compounds that have a direct impact on the aromatic profile of future final product or wine. Although significant progress has been made in the last 20 years in the development and improvement of the method for determining aromatic compounds using gas chromatography, to date there is little data in the literature related to the influence of nutrients or fertilizers on the content of primary aromas in grapes / must. Therefore, the aim of this study was to determine the impact of different fertilization treatments, especially foliar application of potassium (K) and boron (B) and other trace elements on the status of macro (N, P, K, Ca, Mg) and trace elements (Fe, Zn, Mn).) in the leaf, yielding components, basic properties of must and the content of primary aromas in the must of the cultivar 'Škrlet bijeli'. Also, the aim was to determine the connection of these properties with the status of nutrients in the leaf in phenophase veraison. Four fertilization treatments were applied in the research, which included: standard fertilization with NPK fertilizer and treatments which, in addition to NPK fertilization, also included calcization with calcium magnesium carbonate and foliar fertilization with boron and macro and microelements. The experiment was set up on a five-year old vineyard (planted in 2008), on the autochthonous variety of Moslavina 'Škrlet bijeli', clone ŠK-29, at the location Kutina, region Središnja bregovita Hrvatska, subregion Moslavina, vineyards Voloder-Ivanić Grad. Sampling of whole leaves opposite the cluster was performed in the flowering, veraison and ripening phase during the three years of the study (2012, 2013 and 2014). The status of macro and microelements was determined in leaf samples. Grape harvest in all three years of research was performed in the phase of full maturity. Yield components such as yield per vine, mass of grapes and average number of grapes per vine, were measured. Also, the basic chemical properties sugar content, total acids, must pH value and content of yeast assimilable nitrogen were determined in the must. The content of primary aromas were analyzed by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME-GC/MS). The primary aroma compounds which were determined and quantified are: monoterpenes, C₁₃ norisoprenoids and C₆ compounds. By comparing the obtained values of macro and microelements in the leaves with reference values, regardless of fertilization and year, it was determined that the values of N, P, K, Fe and Zn in the leaves of 'Škrlet bijeli' are within the reference ranges, while Ca and Mg values are below the reference range and the values of Mn are above the reference values. The mineral status in the leaves was not affected by fertilization treatments. However, it was found a statistically significant effect of phenophase on the mineral content in the leaf. Comparing the dynamics of movement of all investigated nutrients in the leaf 'Škrlet bijeli' with respect to the studied phenophases of flowering, veraison and ripening, it was generally found that the content of N and P was higher in flowering than in veraison and ripening, and the content of Ca, Mg, Fe and Mn was higher in veraison and ripening, In

the studied years, the content of K increased from flowering to veraison, and decreased towards the end of vegetation. Also, the values of Zn in the leaf only decreased in 2012 from flowering to the end of vegetation, while in 2013 and 2014 they increased from flowering to the end of vegetation. Although the statistical interpretation of the results did not determine a significant effect of fertilization treatments on the content of primary aromas in the must of 'Škrlet bijeli', a positive trend was observed in increasing the content of total free forms of C₁₃ norisoprenoids and decreasing the total content of C₆ compounds in the must depending on fertilization. The highest values of the total free forms of C₁₃ norisoprenoids and the lowest values of the total C₆ compounds were achieved with fertilization treatment in which, in addition to basic fertilization NPK 7-14-21 was performed a calcification with calcium magnesium carbonate and also the foliar treatment with boron (B) and foliar treatment with macro and microelements were applied. It was also found a statistically significant effect of years (2013 and 2014) with a lower average temperature during vegetation to increase the content of the primary aromas, except the content of β-damaskenone which values were significantly higher in the year with a higher average temperature during vegetation (2012). Analyzing the correlation between the changes in the content of macro and microelements in the leaf with the yield components, basic chemical properties of the must and the concentration of primary aromas in the must of 'Škrlet bijeli', it was found a statistically significant strong positive correlation between the content of K in the leaf and the number of grapes per vine and the concentration of total acids in the must. Also, it was found a statistically significant strong positive correlation between the Mn content in the leaf and the yield per vine, the number of grapes per vine, the concentration of total free forms of C₁₃ norisoprenoids, the total free forms of terpenes, free forms of β-ionone and the concentration of the yeast assimilable nitrogen in the must of 'Škrlet bijeli'. Based on the obtained results it can be concluded that the application of the fertilization treatment which include fertilization with NPK, calcium magnesium carbonate and foliar application of boron and macro and microelements is proposed, with corrective fertilization of calcium and magnesium in the following period. The application of this fertilization treatment can affect the concentration of primary aroma compounds in the must and increase the concentration of total free forms of C₁₃ norisoprenoids, especially the free form of β-ions and reduce the concentration of total C₆ compounds in the must of 'Scarlet White'

Key words: aromatic profile, fertilization, grape quality, macroelements, microelements, grape yield, škrlet bijeli, grapevine

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. HIPOTEZE I CILJEVI ISTRAŽIVANJA	3
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	4
2.1. VINOVA LOZA – SVIJET, HRVATSKA, MOSLAVINA	4
2.1.1. Sorta 'Škrlet bijeli'	5
2.1.2. Klonska selekcija	7
2.1.2.1. Klonska selekcija 'Škrleta bijelog'	7
2.1.2.2. Klon 'Škrleta bijelog' ŠK-29	9
2.2. ISHRANA VINOVE LOZE	9
2.2.1. Analiza lista – metoda za određivanje potrebne količine hraniva	10
2.2.2. Dušik	12
2.2.3. Fosfor	14
2.2.4. Kalij	15
2.2.5. Kalcij	17
2.2.6. Magnezij	18
2.2.7. Željezo	19
2.2.8. Cink	20
2.2.9. Mangan	20
2.3. AROMA GROŽĐA/MOŠTA	21
2.3.1. Primarne arome grožđa	21
2.3.1.1. Terpeni	21
2.3.1.2. Norizoprenoidi	24
2.3.1.3. C ₆ spojevi – derivati masnih kiselina	27
2.3.2. Utjecaj okolišnih čimbenika na aromatske spojeve u grožđu	27
2.3.2.1. Utjecaj insolacije (sunčeve svjetlosti)	28
2.3.2.2. Utjecaj vodnog režima u vinogradu	30
2.3.2.3. Utjecaj gnojidbe na aromatski profil grožđa i vina	32
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	35
3.1. POKUSNI NASAD	35
3.2. ODREĐIVANJE KEMIJSKOG SASTAVA TLA	36
3.2.1. Određivanje pH reakcije tla	36
3.2.2. Određivanje humusa po modificiranoj metodi Schollenbergera i Grahama (spektrofotometrija)	37
3.2.3. Određivanje fosfora u tlu po metodi Egner-Riehma i Urlicha (spektrofotometrija)	37
3.2.4. Određivanje kalija u tlu po metodi Egner-Riehma (plamenfotometrija)	37
3.2.5. Rezultati kemijske analize tla	38
3.3. POSTAVLJANJE POKUSA I GNOJIDBENI TRETMANI	39
3.4. VREMENSKI UVJETI U RAZDOBLJU ISTRAŽIVANJA	40
3.5. UZORKOVANJE BILJNOG MATERIJALA (LIST)	42
3.6. KEMIJSKE ANALIZE BILJNOG MATERIJALA (LIST)	43
3.6.1. Određivanje ukupnog dušika u biljnom materijalu metodom po Kjeldahlu	43
3.6.2. Određivanje fosfora u biljnom materijalu – spektrofotometrija	44
3.6.3. Određivanje kalija u biljnom materijalu – plamena fotometrija	44
3.6.4. Određivanje kalcija, magnezija, željeza, mangana i cinka u biljnom materijalu – AAS metoda	44
3.7. ODREĐIVANJE KOMPONENTI PRINOSA	44
3.8. KEMIJSKE ANALIZE SASTAVA MOŠTA	45
3.8.1. Određivanje sadržaja šećera i reducirajućih šećera	45

3.8.2.	Određivanje relativne gustoće	45
3.8.3.	Određivanje ukupnog suhog ekstrakta	46
3.8.4.	Određivanje pH vrijednosti i ukupne kiselosti mošta	46
3.8.5.	Određivanje sadržaja asimilacijskog dušika (N) u moštu	46
3.8.6.	Analiza aromatskog profila mošta	47
3.9.	STATISTIČKA ANALIZA PODATAKA	48
4.	REZULTATI.....	49
4.1.	SADRŽAJ MINERALA U LISTU 'ŠKRLETA BIJELOG'	49
4.2.	KOMPONENTE PRINOSA	58
4.3.	KEMIJSKA SVOJSTVA MOŠTA.....	60
4.4.	KONCENTRACIJA PRIMARNIH AROMA U MOŠTU 'ŠKRLETA BIJELOG'	62
4.5.	POVEZANOST MINERALA U LISTU I SVOJSTAVA 'ŠKRLETA BIJELOG'	67
5.	RASPRAVA	72
5.1.	KEMIJSKA ANALIZA MINERALA U LISTU.....	72
5.1.1.	Dušik u listu 'Škrleta bijelog'	72
5.1.2.	Fosfor u listu 'Škrleta bijelog'	74
5.1.3.	Kalij u listu 'Škrleta bijelog'	75
5.1.4.	Kalcij u listu 'Škrleta bijelog'	76
5.1.5.	Magnezij u listu 'Škrleta bijelog'	77
5.1.6.	Željezo u listu 'Škrleta bijelog'	78
5.1.7.	Cink u listu 'Škrleta bijelog'	80
5.1.8.	Mangan u listu 'Škrleta bijelog'	81
5.2.	KOMPONENTE PRINOSA	84
5.3.	KEMIJSKA ANALIZA MOŠTA	86
5.3.1.	Sadržaj šećera, reducirajućih šećera i ukupnog suhog ekstrakta u moštu 'Škrleta bijelog'	87
5.3.2.	Komponente kiselosti u moštu 'Škrleta bijelog'	89
5.3.3.	Koncentracija asimilacijskog dušika u moštu 'Škrleta bijelog'	91
5.4.	KONCENTRACIJA PRIMARNIH AROMA U MOŠTU 'ŠKRLETA BIJELOG'.....	92
5.4.1.	Koncentracija linalola i geranil-acetona u moštu 'Škrleta bijelog'	93
5.4.2.	Koncentracija β -ionona i β -damaskenona u moštu 'Škrleta bijelog'	94
5.4.3.	Koncentracija 1-heksanola i trans-2-heksenala u moštu 'Škrleta bijelog'	96
6.	ZAKLJUČCI	98
7.	LITERATURA.....	100
8.	ŽIVOTOPIS	122
9.	PRILOZI	123

POPIS TABLICA

- Tablica 1. Granične vrijednosti nedostatka, optimuma i suviška hraniva u listu vinove loze
- Tablica 2. Mirisni opisi i pragovi detekcije glavnih monoterpenskih spojeva
- Tablica 3. Mirisni opisi i prag detekcije C₁₃ norizoprenoida
- Tablica 4. Kemijska svojstva tla i mehanički sastav tla
- Tablica 5. Vremenski podaci 2012. 2013. i 2014. godine
- Tablica 6. Kromatografski uvjeti za određivanje spojeva arome u moštu
- Tablica 7. Analiza varijance ponovljenih mjerenja i usporedba srednjih vrijednosti makro i mikroelemenata u listu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini
- Tablica 8. Analiza varijance ponovljenih mjerenja i usporedba srednjih vrijednosti makro i mikroelemenata u listu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini
- Tablica 9. Analiza varijance ponovljenih mjerenja i usporedba srednjih vrijednosti makro i mikroelemenata u listu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini
- Tablica 10. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za komponente prinosa 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini
- Tablica 11. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za kemijska svojstva mošta 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini
- Tablica 12. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju ukupnih monoterpena, C₁₃ norizoprenoida i C₆ spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini
- Tablica 13. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju slobodnih oblika linalola i geranil-acetona u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014.
- Tablica 14. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju slobodnih oblika β-ionona i β-damaskenona u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini
- Tablica 15. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju 1–heksanola i *trans*-2-heksenala u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini
- Tablica 16. Pearsonov korelacijski koeficijent između sadržaja minerala u listu sa svojstvima komponenti prinosa, osnovnim svojstvima mošta i koncentracijom primarnih aroma u moštu, 2012. godina

Tablica 17. Pearsonov korelacijski koeficijent između sadržaja minerala u listu sa svojstvima komponenti prinosa, osnovnim svojstvima mošta i koncentracijom primarnih aroma u moštu, 2013. godina

Tablica 18. Pearsonov korelacijski koeficijent između sadržaja minerala u listu sa svojstvima komponenti prinosa, osnovnim svojstvima mošta i koncentracijom primarnih aroma u moštu, 2014. godina

POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1. Walterov klima dijagram za meteorološku postaju Kutina, 2012. godina

Grafikon 2. Walterov klima dijagram za meteorološku postaju Kutina, 2013. godina

Grafikon 3. Walterov klima dijagram za meteorološku postaju Kutina, 2014. godina

POPIS SLIKA

Slika 1. Grozd 'Škrleta bijelog'

Slika 2. Strukturna formula linalola i geranil-acetona

Slika 3. Struktura β -damaskenona i β -ionona

Slika 4. Topografski prikaz istraživane lokacije na području Općine Kutina

Slika 5. Nasad 'Škrleta bijelog' u Kutini

Slika 6. Pozicije mjesta uzorkovanja listova na mladici

POPIS PRILOGA

- Prilog 1. Prosječne vrijednosti, minimumi i maksimumi u $\mu\text{g/L}$ detektiranih hlapljivih aromatskih spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini
- Prilog 2. Prosječne vrijednosti, minimumi i maksimumi u $\mu\text{g/L}$ detektiranih hlapljivih aromatskih spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' u 2013. godini
- Prilog 3. Prosječne vrijednosti, minimumi i maksimumi u $\mu\text{g/L}$ detektiranih hlapljivih aromatskih spojeva arome u moštu 'Škrleta bijelog' u 2014. godini

POPIS KRATICA

AAS	atomska apsorpcijska spektroskopija
ADH	alkohol dehidrogenaza
acetil-CoA	acetil koenzim A
ANOVA	analiza varijance
APPRRR	Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju
ArMV	virus mozaika lista vinove loze
ATP	adenozin trifosfat
DNA	deoksiribonukleinska kiselina
DMAPP	Dimetilpirofosfat
EU	Europska unija
FAN	slobodni amino dušik
GC/MS	plinska kromatografija s masenom detekcijom
GfKv	šarena pjegavost vinove loze
GLFV	virus lepezastog lista vinove loze
GLRaV-1, 2, 3	virus uvijenosti lista (3 tipa)
GPP	geranil-difosfat
GPS	globalni pozicijski sustav
HPL	Hidroperoksidaza
HPLC	high performance liquid chromatography
IPP	izopentil pirofosfat
LOX	Lipoksigenaza
MSD	maseni detektor
MVA	mevalonska kiselina
n.d.	nije detektirano
°Oe	Oechel
PCA	Aanaliza glavnih sastavnica
PDMS	Polidimetilsiloksan
RNA	ribonukleinska kiselina
RPP	relativna površina pika
SPME	mikroekstrakcija na čvrstoj fazi (solid phase microextraction)
ST	suha tvar
TDN	1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen
TPB	1-(2,3,6-trimetilfenil) buta-1,3-dien
TPS	terpen sintetaza
YAN	asimilacijski dušik

1. UVOD

Danas je uzgoj vinove loze (*Vitis vinifera* L.) ekonomski vrlo važna i profitabilna grana poljoprivredne i prehrambene proizvodnje, ali ne samo uzgoj vinove loze već i s tim povezano vinarstvo. Perjanica hrvatskog vinogradarstva i vinarstva su 120 autohtonih sorti (Maletić i sur., 2008) od kojih se samo 30-tak svojim potencijalom i autentičnošću ističu na tržištu vina te svojim specifičnostima obilježavaju vinogradarstvo i vinarstvo Hrvatske. Sorta 'Škrlet bijeli' autohtona je sorta podregije Moslavina koja je prva sorta u Hrvatskoj na kojoj je od strane znanstvenika s Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu provedena klonska selekcija. Iako sorta 'Škrlet bijeli' u moslavačkom kraju nikada nije pala u zaborav zbog svojih dobrih proizvodnih svojstava, projekt klonske selekcije osigurao je kvalitetni sadni materijal te potaknuo mlade naraštaje vinogradara na širenje površina pod autohtonom sortom 'Škrlet bijeli'.

Danas na tržištu postoje tri certificirana klona 'Škrleta bijelog' te je na jednom od njih ŠK-29 provedeno i ovo istraživanje. U istraživanjima tijekom klonske selekcije utvrđeno je da klon ŠK-29 pripada u rodnije klonove prosječne kvalitete grožđa (Vokurka i sur., 2005; Šimon i sur., 2008; Petric, 2013) te se primijenjenim gnojidbenim tretmanima u ovom istraživanju žele osigurati i poboljšati uvjeti za što izraženiju ekspresiju kvalitetnih svojstava grožđa. Također, tržište i potrošači izvan granica Moslavine, prepoznali su lagano, osvježavajuće vino cvjetno-voćnih aroma od 'Škrleta bijelog' (Maletić i sur., 2015), te je sorta postala sve više prepoznatljiva ne samo na hrvatskom već i na europskom tržištu vina.

Privlačnost i kvaliteta vina ne odnosi se samo na sadržaj alkohola i odnos šećera i kiselina već i na sadržaj aroma koje u velikom dijelu potječu od primarnih, sortnih aroma iz grožđa. Također, vina za razliku od drugih prehrambenih i modernih namirnica, svoju privlačnost ne temelje na jakoj izražajnosti arome, već upravo u malim promjenama senzacije okusa, zbog čega je i njihov šarm teško definirati (Bisson i sur., 2002).

Danas je poznato puno učinkovitih agrotehničkih mjera kojima se može utjecati na krajnji ishod podizanja visine prinosa i kvalitete grožđa; od izbora podloge, sustava uzgoja, načina gospodarenja tлом, mjera suzbijanja bolesti i štetnika, ampelotehničkih zahvata, navodnjavanja, pa tako i primjene odgovarajućeg dizajna ishrane vinove loze odnosno gnojidbe. U literaturi se može pronaći puno znanstvenih podataka vezanih za utjecaj gnojidbe na visinu prinosa i kvalitetu grožđa (Christensen i Peacock, 2000; Jackson, 2008; Brataševac i sur., 2013; Arrobas i sur., 2015; Bruwer i sur., 2019) te za fiziološke i biokemijske procese koji se odigravaju u bobici tijekom faze dozrijevanja (Conde i sur., 2007) i koji su doveli do poboljšanja vinogradarske proizvodnje, odnosno kvalitete grožđa i finalnog proizvoda – vina.

Međutim, do danas je jako malo podataka i istraživanja koja se odnose na utjecaj gnojidbe na sadržaj hlapljivih organskih spojeva u grožđu. Zbog svega navedenog, u ovom istraživanju pratio se utjecaj različitih oblika gnojidbe (putem tla i folijarno) na sadržaj biogenih elemenata u listu i kemijska svojstva mošta te koncentraciju primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog'. Također, ispitala se i povezanost između sadržaja biogenih elemenata u listu i kemijskih svojstava mošta odnosno koncentracije primarnih aroma u moštu. Rezultati navedenog istraživanja doprinijet će znanstvenoj spoznaji o specifičnosti gnojidbenog dizajna 'Škrleta bijelog' na odabranoj lokaciji koji će uz manje korekcije moći biti primjenjiv i na ostalim bijelim kontinentalnim sortama i ostalim sličnim uvjetima uzgoja vinove loze.

1.1. Hipoteze i ciljevi istraživanja

Hipoteze:

Kalcizacija i folijarna primjena makro i mikroelemenata će:

- povećati prinos grožđa i pozitivno utjecati na osnovni kemijski sastav i koncentraciju primarnih aroma u moštu
- tijekom vegetacije povećati sadržaj N, P, K, Ca, Mg, te smanjiti sadržaj Fe, Zn, Mn u listu te će postojati povezanost navedenih promjena s kemijskim sastavom i koncentracijom primarnih aroma u moštu.

Ciljevi:

1. Utvrditi utjecaj primjene različitih gnojidbenih tretmana na:
 - prinos grožđa i osnovni kemijski sastav mošta
 - koncentraciju primarnih aroma u moštu.
2. Utvrditi sadržaj minerala u lišću tijekom vegetacije te povezanost sadržaja minerala u lišću s kemijskim sastavom i koncentracijom primarnih aroma u moštu.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Vinova loza – svijet, Hrvatska, Moslavina

Uzgoj vinove loze kao jedne od najstarijih poljoprivrednih kultura i korištenje njezinih proizvoda smješta se u prapovijesno vrijeme. Najstariji dokazi o proizvodnji vina nađeni su na području sjevernog Irana i sežu 5400-5000 godina prije Krista (McGovern, 2003; Mirošević i Karoglan Kontić, 2008). Za daljnji razvoj vinogradarstva i njegovo širenje prema zapadu zaslužni su Grci, međutim veliki doprinos širenju dali su i Etrušćani u središnjoj Italiji te Iliri na području današnje Hrvatske. Promicanju i širenju vinogradarstva i vinarstva na području Europe, doprinijeli su i kršćanski redovnici, posebice Benediktinci (Herjavec i sur., 2002). Južne obronke Moslavačke gore kao vrlo plodna vinorodna područja, zamijetili su Rimljani, stoga se vinogradarstvo na ovom području smatra jednim od najstarijih u kontinentalnoj Hrvatskoj (Sokolić, 1976).

Na prostoru današnje Hrvatske uzgoj vinove loze i vinarstvo ima veliki gospodarski značaj te vinogradarstvo postaje jedan od najprofitabilnijih segmenata poljoprivredne proizvodnje (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008). Prema službenim podacima Državnog zavoda za statistiku, ukupna površina pod vinovom lozom u Hrvatskoj iznosi 19.824 ha, glavčina od toga prerađuje se u vino te je bilanca vina u proizvodnoj 2017./2018. godini iznosila 726.000 tisuća hL (DZS, 2020).

Procjenjuje se da u svijetu trenutno egzistira između 5000 i 10000 različitih sorata, međutim tek ih nekih 300-400 ima veću komercijalnu važnost (Maletić i sur., 2008.). U većini vinogradarsko-vinarskih zemalja nekoliko međunarodnih sorata zauzima glavčinu površina, a u manjem broju zastupljene su lokalne (autohtone) sorte. Upravo one daju prepoznatljivost pojedinim vinskim regijama. Hrvatsku kao vinsku zemlju mnogi primarno prepoznaju po vinima autohtonih sorata kao što su 'Plavac mali', 'Malvazija istarska', 'Babić', 'Pošip' i sl., stoga su za opstojnost i razvoj nacionalnoga vinogradarstva i vinarstva autohtone sorte izuzetno važne (Pejić i Maletić, 2013). Osim njihove uloge u diverzifikaciji i posebnosti vinske ponude, te sorte mogu imati i veliko značenje u oplemenjivanju vinove loze (razvoju novih sorata) te mogu biti važne za budućnost i opstojnost vinogradarstva (Pejić i sur., 2000).

U Hrvatskoj se u vinogradarskom uzgoju nalazi oko 200 sorata (uključujući zobatice), od toga broja 120 sorata smatra se autohtonima kojima je dokazano podrijetlo ili ih se nalazi isključivo u hrvatskim vinogorjima (Maletić i sur., 2008). U autohtone sorte Hrvatske pripada i sorta sjeverozapadnog dijela Hrvatske 'Škrlet bijeli' s najvećim površinama uzgoja na području Moslavine (Maletić i sur., 2015). Zbog očuvanja i revitalizacije autohtonih sorti, u

Moslavini je prije 20 godina pokrenut postupak klonske selekcije autohtone sorte 'Škrlet bijeli' čijim je završetkom na tržištu dostupan kvalitetni sadni materijal.

2.1.1. Sorta 'Škrlet bijeli'

Hrvatska autohtona sorta 'Škrlet bijeli' gospodarski je najznačajnija sorta podregije Moslavina, zastupljena na samo 0,36 % ukupnih vinogradarskih površina u Hrvatskoj ili na 73,52 ha, od toga najviše u Moslavini (62,90 ha). U manjem obimu zastupljena je u Pokuplju i Vukomeričkim goricama (APPRRR, 2019). Razmatrajući sa svjetskog stajališta, zastupljenost 'Škrleta' mjerena u hektarima vrlo je mala, ali upravo u takvom obimu zastupljenosti i ovakvim autohtonim sortama krije se originalnost, prepoznatljivost, autentičnost i snaga hrvatskog vinogradarstva i vinarstva.

Prema Maletić i sur. (2015) 'Škrlet bijeli' prvi put spominje se 1854. godine u Gospodarskim novinama koje prate izložbu vina u Zagrebu, nadalje Vukotinović (1856) navodi da 'Škrlet bijeli' pripada sortimentu Petrinje, a prvi morfološki opis sorte daje Turković u svojem kapitalnom djelu Ampelografski atlas 1952. godine. Nadalje Petric (2013) navodi da se nakon toga objavljuje niz stručnih i publicističkih radova, a prvo znanstveno ampelografsko istraživanje na ovoj sorti provodi Mirošević 1986. godine.

Ime 'Škrlet bijeli' najvjerojatnije dolazi od danas pomalo arhaičnog pojma "škrletno", što korelira s istim pojmom u drugim jezicima susjednih zemalja kao što su "scarlato", "scharlachrote", "purpurrotter", a znači ljubičasto. Naime, tijekom zriobe na osunčanoj strani grozda bobice 'Škrleta bijelog' (Slika 1) posute su sitnim ljubičastim točkicama koje im daju ljubičastu nijansu. U starijoj literaturi kao sinonimi za 'Škrlet bijeli' pojavljuju se i nazivi 'Ovnek žuti', 'Osukač' i 'Maslec'.



Slika 1. Grozd 'Škrlet bijeli' (autor I. Pejić)

Najveća prepoznatljivost sorte proizlazi iz oblika grozda koji podsjeća na rogove ovna odakle mu potječe i sinonim 'Ovnek žuti'. Zbog takovog rastresitog oblika grozda sorta je manje podložna napadima bolesti, posebice sive plijesni, stoga se djelomično i iz tog razloga, uz sva ostala dobra proizvodna svojstva, sorta uspjela sačuvati kroz povijest u sortimentu Moslavine.

Istražujući utjecaj mikrolokacije na varijabilnost klonskih kandidata 'Škrleta bijelog', Šimon i sur. (2008) utvrdili su da je prosječni prinos po trsu u rasponu od 2,92-3,56 kg/trs s prosječnim sadržajem šećera u moštu od 75,5°Oe, dok su Petric i sur. (2009) utvrdili sadržaj šećera od 71,80 do 96,50 °Oe (17,0-22,6 °Brix) s ukupnom kiselošću 6,40-8,90 g/L.

U moštovima klonskih kandidata 'Škrleta bijelog' prevladavaju hlapljivi spojevi odgovorni za cvjetne mirise s prosječnim udjelom od 46,10 % te ga slijedi miris na zeleno i svježe s prosječnom zastupljenošću od 22,10 % (Petric, 2013). Vino od 'Škrleta bijelog' je puno, zaobljeno, kiselkasto, s izraženom finom, nježnom, nenametljivom specifičnom sortnom aromom.

Posljednjih 20 godina zamjećuje se rast proizvodnje grožđa i vina navedene sorte zbog provedene klonske selekcije od strane Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i dostupnosti kvalitetnog sadnog materijala te zahtjeva ne samo hrvatskog već i svjetskog tržišta vina za originalnim vinima od autohtonih sorata koja predstavljaju Hrvatsku kao prepoznatljivu vinogradarsko-vinarsku zemlju.

2.1.2. Klonska selekcija

U Hrvatskoj vinogradarskoj proizvodnji velik dio sortimenta čine autohtone sorte stoga je klonska selekcija za naše vinogradarstvo najvažnija metoda oplemenjivanja i ima velik potencijal u poboljšanju genetičke osnove sadnog materijala (Maletić i sur., 2008).

Klonska selekcija je postupak kojim se unutar populacije sorte vinove loze izdvajaju superiorni trsovi kod kojih su uočene pozitivne promjene određenih, gospodarskih važnih karakteristika koje se prenose na njihovo vegetativno potomstvo (Maletić i sur., 2016). Prema EU direktivi 2005/43/EC izdvojene jedinice (elitni trsovi) s pozitivnim nasljednim svojstvima moraju biti slobodne i od osnovnih virusa vinove loze koji uzrokuju najveću gospodarsku štetu, a to su virus lepezastog lista vinove loze – GLFV, virus mozaika lista vinove loze – ArMV, virus uvijenosti lista (3 tipa) – GLRaV-1, GLRaV-2, GLRaV-3 i šarena pjegavost vinove loze – GFkV (Maletić i sur., 2008). Konačni je cilj klonske selekcije proizvodnja kvalitetnog sadnog materijala poboljšanih sortnih svojstava i garantirane zdravstvene čistoće. Znanstvena istraživanja unutar sorte varijabilnosti i unaprjeđenje metoda klonske selekcije mogu znatno doprinijeti razvoju vinogradarske proizvodnje, a posredno su važni i za očuvanje genetskih resursa vinove loze. To je posebno važno za zemlje bogate autohtonim sortama, čime se potiče i njihova gospodarska revitalizacija.

2.1.2.1. Klonska selekcija 'Škrleta bijelog'

Klonsku selekciju 'Škrleta bijelog' proveli su znanstvenici Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Započela je 2000. godine na prostoru Moslavine i Pokuplja kada je pregledano više od 10 000 trsova između kojih je izabrano i precijepljeno na dvije lokacije (Repušnica i Popovača) 80 klonskih kandidata naciijepljenih na dvije različite bezvirusne podloge (Kober 5BB i SO4). Tijekom 2002. godine obavljena je prva parcijalna evaluacija 22 klonska kandidata u ovim kolekcijama (procjena uroda, kvalitete, fenoloških i morfoloških svojstava) te su kandidati testirani na osnovne viruse koji prema propisima EU ne smiju biti prisutni u certificiranom sadnom materijalu (GLRV1, GLRV3, ArMV i GFLV). Od 22 preliminarno analizirana klonska kandidata samo su 2 bila bez 4 navedena virusa što je u skladu s rezultatima iz drugih zemalja kada je selekcija provođena u starim populacijama koje prije nisu bile pod selekcijom (Maletić i Pejić, završno izvješće projekta 2010.-2014.).

Tijekom 2004.-2008. godine provode se istraživanja u ova dva osnovna kolekcijska nasada u Popovači i Repušnici s ciljem upoznavanja genetske varijabilnosti populacije 'Škrleta bijelog' (Vokurka i sur., 2005, Šimon i sur., 2008, Petric i sur., 2010). Vokurka i sur. (2005) tijekom 2003. i 2004. godine kod 35 klonskih kandidata ispitivali su prosječni urod po trsu,

broj grozdova na trsu, postotni udio šećera i količinu ukupnih kiselina te je ELISA-testom utvrđena odsutnost virusa kod osam klonskih kandidata. Za pojedine kandidate uočeno je ponavljanje svojstava, no bezvirusni klonski kandidati nisu nužno ispoljavali kontinuiranost svojstava. Šimon i sur. (2008) su tijekom 2004.-2007. godine na obje lokacije (Popovača-lokacija 1 i Repušnica-lokacija 2) kod 44 klonska kandidata ispitivali utjecaj mikropoložaja unutar vinograda (vrh brijega, sredina i podnožje) na proizvodna svojstva klonskih kandidata i njihovu varijabilnost. Ispitivani su parametri prinos po trsu, broj grozdova po trsu, sadržaj šećera i ukupnih kiselina te pH u moštu. Potvrđena je varijabilnost između klonova te je za svako svojstvo uočen značajan utjecaj godine, lokacija nasada je također imala značajan utjecaj na prinos po trsu, sadržaj šećera, ukupnih kiselina i pH mošta. Mikropoložaj unutar vinograda imao je značajan utjecaj na sadržaj ukupnih kiselina i pH vrijednost mošta.

Petric i sur. (2009) tijekom 2005. i 2006. godine istraživali su kvalitetu grožđa četiri klonska kandidata 'Škrleta bijelog' (ŠK-29, ŠK-33, ŠK-57 i ŠK-69) na dvije lokacije te su potvrdili postojanje značajnih razlika između klonova u pogledu ispitivanih parametara: sadržaj šećera, ukupna kiselost, pH mošta, sadržaj organskih kiselina, reducirajući šećer te sadržaj glukoze i fruktoze. Daljnjim istraživanjem ispituju prisutnost i stabilnost primarnih aroma mošta (monoterpeni, C₁₃-norizoprenoidi, C₆-alkoholi, alkoholi, esteri i karboksilni spojevi) s kojima se mogu utvrditi razlike između klonskih kandidata 'Škrleta bijelog' te utvrđuju dominantni utjecaj vinogradarskog položaja (tlo, klima, gnojidba i ostalo) na sadržaj primarnih aroma u moštu (Petric i sur., 2016). U tom periodu izdvojilo se 12 bezvirusnih klonskih kandidata na kojima je započela sustavna reprodukcija na novoj lokaciji Popovača-Palovine. Na toj lokaciji je 2006.-2008. godine podignut mikropokus u koji je bilo uključeno 7 proizvođenih klonskih kandidata na kojim se provodila individualna klonska selekcija i čiji su rezultati bili podloga za izbor najboljih klonova za službenu registraciju.

Također je 2008. godine u Popovači posađen prvi matični nasad s 12 klonskih kandidata koji ispunjavaju zakonske uvjete za umatičenje u najvišu kategoriju (predosnovni sadni materijal) te su također posađeni prvi makropokusi s tri bezvirusna klonska kandidata ŠK-29, ŠK-33 i ŠK-69 na tri lokacije (Repušnica, Kutina i Popovača) kako bi se testirali selekcionirani klonovi 'Škrleta bijelog'. Sadni materijal proizveden je na visokokvalitetnoj podlozi (Kober 5BB, SO4) u državnom Centru za trsničarstvo u Sloveniji (Maletić i Pejić, završno izvješće projekta 2010.-2014.). Na jednom od ova tri pokusna nasada provedeno je ovo istraživanje, u vinogradu koji je u vlasništvu Vinarije Mikša u Kutini. Na preostale dvije lokacije (Repušnica, Popovača) nije se iz opravdanih razloga moglo postaviti predloženo istraživanje.

Kao rezultat provedene klonske selekcije 'Škrleta bijelog' u Hrvatskoj zasnovana su dva matična nasada sorte 'Škrlet bijeli' (pokušalište Jazbina Agronomskog fakulteta u Zagrebu i spomenuti matičnjak u Popovači) koji su posađeni predosnovnim sadnim materijalom koji je rezultat individualne klonske selekcije. Do sada su registrirana i dostupna na tržištu tri klona kategorije Standard (ŠK-29, ŠK-33 i ŠK-74) i to su prvi klonovi neke autohtone sorte vinove loze u Hrvatskoj.

2.1.2.2. Klon 'Škrleta bijelog' ŠK-29

U sklopu završne faze klonske selekcije 'Škrleta bijelog' Petric (2013) je kroz tri godine na dvije lokacije istraživala varijabilnost deset najperspektivnijih klonskih kandidata u svrhu njihovog registriranja kao klonova.

Klonski kandidat ŠK-29 istaknuo se kao jedan od najrodnijih klonova (prosječni prinos 3,39 kg/trs), ali s najmanjom prosječnom masom grozda (137,44 g). Međutim, visoki prinos ostvaruje prosječno najvećim brojem grozdova po trsu (24,71). U pogledu komponenti slatkoće, ostvario je prosječne vrijednosti (šećeri 88,60 °Oe (20,84 °Brix), reducirajući šećeri 206,26 g/L) te se nije značajno razlikovao od ostalih klonskih kandidata. Klon ŠK-29 istaknuo se i po najnižim prosječnim vrijednostima ukupne kiselosti (6,89 g/L), vinske kiseline (6,52 g/L) te posljedično tome i višom prosječnom pH vrijednosti mošta (3,41). U moštu klona ŠK-29 prevladavaju hlapljivi spojevi odgovorni za cvjetne mirise s prosječnim udjelom 44,50 %, zeleno-svježi miris s prosječnim udjelom 23,90 %, voćni miris s prosječnim udjelom 14,60 % te ostali mirisi s prosječnim udjelom od 17,00 %. U postupku klonske selekcije klon ŠK-29 istaknuo se najnižom koncentracijom β -damaskenona u odnosu na ostalih devet klonskih kandidata.

2.2. Ishrana vinove loze

Ishrana bilja je znanost koja istražuje sve procese fizikalne, kemijske, fiziološke i biokemijske prirode, koji u interakciji biljke i tla kao supstrata utječu na usvajanje hraniva, njihovo premještanje i raspodjelu u biljci, rast, razvitak i tvorbu prinosa, odnosno primarnu organsku produkciju (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Za život viših biljaka (cormophyta, stablašica) neophodno je 20 kemijskih elemenata zbog čega se nazivaju neophodni ili esencijalni elementi u koje pripadaju C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Zn, Mo, Ni, Cu, Cl, Co, Si i V (Bergmann, 1992; Marschner, 1995; Vukadinović i Vukadinović, 2011) s tim da su Ni, Cl, Co, Si i V uvjetno korisni elementi samo za neke kulture i za određene metaboličke procese te nisu uvijek nužni (Bergmann, 1992; Marschner, 1995). Osnovna

hraniva koja vinova loza usvaja u većoj količini (makroelementi) su dušik (N), fosfor (P), kalij (K), kalcij (Ca) i magnezij (Mg), dok u manjoj količini usvaja željezo (Fe), bor (B), cink (Zn), mangan (Mn), bakar (Cu), molibden (Mo) i kobalt (Co) koji pripadaju skupini mikroelemenata (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008; Jackson, 2008) te njihovim unošenjem u tlo putem gnojidbe povećava se prinos i rast mladica (Conradie i Saayman, 1989). Tijekom rasta, razvoja i dozrijevanja bobica grožđa, u njoj se nakupljaju elementi koji se kreću floemom K, P, Mg, S, B, Fe i Cu, dok se nakupljanje elemenata koji se kreću ksilemom Ca, Mn i Zn smanjuje pred fazu šare (Rogiers i sur., 2006). Meso i kožica bobice najviše nakupljaju K i B, dok sjemenke u bobici najviše nakupljaju Ca, P, S, Mn i Zn, s tim da u kasnoj fazi dozrijevanja sjemenke prestaju s nakupljanjem hraniva, izuzetak su Ca i Mn.

Potrebne količine hraniva za vinovu lozu ovise o starosti, sorti, prinosu te tipu i svojstvima tla (Holzapfel i Treeby, 2007). U odnosu na ostale poljoprivredne kulture, vinova loza ima relativno male zahtjeve za hranivima (Olson i Kurtz, 1982; Schreiner i sur., 2006) te u kombinaciji s dubokim ukorjenjivanjem i sposobnošću akumuliranja hraniva u drvenim dijelovima trsa i korijena, čini reakciju vinove loze na primijenjena gnojiva vrlo sporom i zakašnjelom (Conradie, 1988; Jackson, 2008). Prilikom rasta i razvoja, vinova se loza oslanja na svoje rezerve hraniva u nadzemnom dijelu trsa i korijenu te 20 do 40 % godišnjih potreba za N i manje od 10 % godišnjih potreba za P, K, Ca i Mg zadovoljava iz tih rezervi (Conradie, 1980; Löhnertz, 1991; Schreiner i sur., 2006). Usvajanje hraniva iz tla počinje neposredno nakon pupanja, ali glavni period usvajanja N i P iz tla pojavljuje se oko cvatnje, dok se glavni period usvajanja K, Ca i Mg iz tla pojavljuje između faze cvatnje i šare (Schreiner i sur., 2006). Vrijeme nakon berbe također je vrlo bitno za usvajanje hraniva jer se u tom periodu nadoknađuju hraniva (N, P, K) potrošena iz rezervi u drvu vinove loze.

U uvjetima nedostatka hraniva, reakcija vinove loze na primijenjena hraniva je brza, ali već sljedeće godine reakcija počinje opadati (Skinner i Matthews, 1990) te se slabo može uočiti vizualna reakcija na primijenjena hraniva.

Na usvajanje hraniva putem korijena vinove loze utječu mnogi čimbenici poput sorte, podloge, svojstva tla, klimatskih uvjeta (temperatura, vlaga), mikrobiološke aktivnosti u tlu te načina obrade tla. Od svih svojstava tla, pH vrijednost ima najveći utjecaj na pristupačnost hraniva u tlu (Jackson, 2008).

2.2.1. Analiza lista – metoda za određivanje potrebne količine hraniva

Gnojidba mineralnim gnojivima važan je alat u vinogradarskoj proizvodnji za postizanje većih prinosa i poboljšanje kvalitete grožđa (Brataševac i sur., 2013). Za određivanje potencijalno raspoloživih hraniva u tlu koje biljka korijenom može usvojiti, koristi se kemijska analiza tla koja pokazuje koliko je neko tlo pogodno za uzgoj određene kulture i koje su

eventualne potrebe za dodatnom gnojidbom (Römheld, 2012). Međutim, za trajne nasade, pa tako i vinovu lozu, analiza biljnog tkiva pouzdanija je metoda za procjenu ishranjenosti i trenutno predstavlja osnovu za izradu gnojidbenih preporuka (Christensen, 2005; Arrobas, 2014).

Hraniva u listu izravno utječu na ukupnu proizvodnju biomase i predstavljaju izvor hraniva za grozd tijekom faze dozrijevanja (Peuke, 2009). U vinogradarskoj praksi može se analizirati odvojeno plojka ili peteljka lista (Benito i sur., 2013; Romero i sur., 2014), ali Palčić (2015) navodi da mnogi autori preporučuju analizu cjelovitih listova (plojka + peteljka) (Fregoni, 1985; Kliewer, 1991; Robinson, 2005; Mullins i sur., 2007). Također i Čoga i sur. (2008) navode da se europski kriteriji za procjenu mineralnog sastava vinove loze temelje na analizi cjelovitih listova, dok se američki kriteriji temelje na analizi peteljke.

Vrijeme uzorkovanja vrlo je bitno jer se sadržaj hraniva u biljnom tkivu mijenja tijekom vegetacije (Römheld, 2012) te se uzorkuju listovi nasuprot grozdu u fazi cvatnje i šare (Mullins i sur., 2007; Benito i sur., 2013). Dobivene vrijednosti za pojedino hranivo izražavaju se na suhu tvar i uspoređuju s prethodno utvrđenim (Tablica 1) kritičnim vrijednostima ili referentnim vrijednostima drugih autora (Benito i sur., 2013) te se na osnovu te usporedbe utvrđuje stupanj ishranjenosti nasada vinove loza i određuje eventualna potreba za korekcijom u gnojidbi.

Tablica 1. Granične vrijednosti nedostatka, optimuma i suviška hraniva u listu vinove loze (Christensen i sur., 1978; Cook i Wheeler, 1978; Fregoni, 1985; Papić i sur., 2003)

Hranivo	Nedostatak	Optimum	Suvišak
Dušik (N)	< 0,25 %	2,25-2,75 %	> 2,75 %
Fosfor (P)	< 0,15 %	0,15-0,20 %	0,3-0,6 %
Kalij (K)	< 1,0 %	1,2-2,5 %	> 3,0 %
Kalcij (Ca)	< 1,0 %	1,7-4,5 %	> 6,0 %
Magnezij (Mg)	< 0,3 %	0,5-0,8 %	> 1,0 %
Željezo (Fe)	< 50 mg/kg	100 -200 mg/kg	> 300 mg/kg
Cink (Zn)	< 15 mg/kg	25 -150 mg/kg	> 450 mg/kg
Mangan (Mn)	< 20 mg/kg	30 – 200 mg/kg	> 500 mg/kg

Analiza plojke lista bolji je indikator za sadržaj N i P u vinovoj lozi, dok je analiza peteljke bolji indikator za sadržaj K u vinovoj lozi (Christensen i sur., 1978; Christensen, 1984; Robinson, 2005; Schreiner i sur., 2013). Također, kemijska analiza uzoraka peteljke uzorkovanih prije berbe bolje odražavaju utjecaj NPK fertirigacije, nego analiza uzoraka uzetih u cvatnji (Bravdo i Hepner, 1989).

Schreiner i sur. (2013) utvrdili su da gnojidbeni tretmani s N, P i K pozitivno utječu na sadržaj hraniva u listu i peteljci, značajno pozitivno na sadržaj N i P u fazi cvatnje i šare dok je utjecaj na sadržaj K manje izražen i nedosljedan. Slaba opskrba N povećava sadržaj P u

listu zbog povećane aktivnosti korijena (Grechi i sur., 2007), te je veći sadržaj u listu Ca, Mg, Mn i B u cvatnji, dok niska opskrba P i K dovodi do povećanja sadržaja sumpora u listu u fazi šare.

2.2.2. Dušik

Dušik (N) je najvažnije hranivo u ishrani vinove loze jer ima veliki utjecaj na vegetativni i reproduktivni razvoj (Schreiner i sur., 2013), te kvalitetu mošta (Arrobas i sur., 2014), a najviše je potreban tijekom intenzivnog rasta mladica i korijena (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008). Sastavni je dio aminokiselina i nukleotida te proteina i nukleinskih kiselina čija je najveća koncentracija utvrđena u aktivno rastućim dijelovima korijena i listovima koji aktivno fotosintetiziraju (Jackson, 2008). Dušik je također sastavni dio klorofila i nekoliko regulatora rasta (Jackson, 2008).

Biljke putem korijena mogu usvojiti N u nitratnom (NO_3^-) i/ili amonijskom (NH_4^+) obliku. Amonijski N može se vezati na čestice tla dok nitratni, kao anion, ne može te je vrlo pokretan u tlu i sklon ispiranju u dublje slojeve tla, izvan dosega korijena. Stoga je N hranivo koje vrlo često nedostaje u vinogradima (Jackson, 2008). Za rani proljetni porast, vinova loza koristi rezervni N iz svojih drvenih dijelova (Löhnert i sur., 1989). Usvajanje N početkom vegetacije sporo je sve dok korijen ne počne rasti, maksimum postiže oko cvatnje te prema fazi cvatnje počinje opadati (Araujo i Williams, 1988; Löhnertz, 1991). Godišnje potrebe vinove loze za N variraju od 40 do 70 kg N/ha (Champagnol, 1978; Löhnertz, 1991), a više od 60 % rezerve N u vinovoj lozi usvoji se nakon berbe (Conradie, 1986). Bell i Robson (1999) temeljem istraživanja različitih razina N gnojidbe navode da umjerene doze N od 100 g N/trs pozitivno djeluju na produktivnost vinove loze (prinos, dužina mladica, površina lista).

Sadržaj N u vinovoj lozi direktno utječe na rast, razvoj i prinos o čemu ovisi sastav grožđa (Soubeyrand i sur., 2014). Više je čimbenika koji utječu na sadržaj N u vinovoj lozi uključujući, klimatske uvjete i svojstva tla, vinogradarsku praksu te oblik N, vrijeme i dozu primjene (Bell i Henschke, 2005; Verdenal i sur., 2015; Hannam i sur., 2016; Gutiérrez-Gamboa i sur., 2017a), kao i sortu te godinu (Gutiérrez-Gamboa i sur., 2017b).

Sadržaj, sastav i razina N u moštu utječe na brzinu i tijek alkoholne fermentacije te posljedično tome na sastav, kvalitetu i aromu vina (Petering i sur., 1991; Bell i Henschke, 2005). Pokazatelj opskrbljenosti mošta N izražava se kao „slobodni amino dušik“ ili FAN (engl. free amino nitrogen) (Amerine i Ough, 1980; Spayd i Andersen-Bagge, 1996). Slobodni amino N (FAN) uključuje slobodne α -aminokiseline koje kvasac može lako usvojiti, a to su arginin, serin, alanin, treonin, α -amino maslačna kiselina, asparaginska kiselina

(Fugelsang i Edwards, 1997). FAN predstavlja dušik iz primarnih aminokiselina, dok sekundarne aminokiseline kao prolin i hidroksilprolin ne pripadaju toj skupini (Cooper, 1982; Bell i Henschke, 2005). Suma FAN-a i amonijskog dušika (NH_4^+) predstavlja asimilacijski dušik ili YAN (yeast assimilable nitrogen), a predstavlja ukupni dušik u moštu koji su kvasci sposobni asimilirati (Spayd i sur., 1995; Linsenmeier i sur., 2008).

Jreij i sur. (2009) utvrdili su da primjena 60 kg N/ha u obliku amonijevog nitrata (tjedan dana nakon otvaranja pupova) uz folijarnu primjenu 5 kg N/ha (u fazi šare) povećava za 11 % volumen bobica u odnosu na kontrolu i tretman 30/2,6 kg N/ha. Također, Hannam i sur. (2014) su na pet sorata ('Cabernet sauvignon', 'Merlot', 'Pinot crni', 'Pinot sivi' i 'Viognier') istraživali utjecaj folijarne primjene 2 % otopine uree (28 do 36 kg N/ha godišnje) na koncentraciju asimilirajućeg N u moštu. Cjelokupna pokusna površina bila je jedanput tijekom vegetacije (faza pupanje) pognojena putem tla s N (40-50 kg N/ha godišnje). Otopina uree primijenjena je tri puta tijekom jednog mjeseca (dva tjedna prije šare, u fazi šare i dva tjedna nakon šare). Nakon provedenog istraživanja, autori su utvrdili da folijarna primjena 2 % otopine uree povećava za 60 % koncentraciju asimilirajućeg N u moštu u odnosu na kontrolni tretman koji je prihranjen N samo putem tla. Koncentracija asimilirajućeg N proporcionalno se povećavala kako se povećavala količina uree u folijarnoj primjeni, čime su dokazali da vinova loza može redistribuirati usvojeni N iz lista u bobice grožđa (Dienes-Nagy i sur., 2017).

Schreiner i sur. (2013) su tijekom tri godine istraživali utjecaj niske razine N u ishrani na rast i fiziologiju sorte 'Pinot crni'. Utvrdili su da niska razina opskrbljenosti N u tlu utječe na smanjenje težine rozgve, dužine mladica, lisne površine, smanjuje fotosintetsku aktivnost lista, prinos grožđa zbog smanjenja veličine bobica te kao posljedica toga smanjenje kvalitete grožđa i nemogućnost dozrijevanja grozda do kraja (Bell i sur., 1979; Kliewer i sur., 1991; Bell i Robson, 1999).

Nedostatak N stimulira sintezu sekundarnih metabolita poput polifenola (Keller, 2010) koji u bijelim vinima uzrokuju nepoželjnu gorčinu (Ribéreau-Gayon i sur., 1998). Do pojačane sinteze sekundarnih metabolita u grožđu dolazi zbog adaptacije biljnog metabolizma na uvjete nedostatka N u tlu (Reynard i sur., 2011). Choné i sur. (2006) utvrdili su veći sadržaj polifenola u moštu sorte 'Sauvignon bijeli' pri niskoj razini ishrane N u odnosu na kontrolne biljke koje su bile prihranjene N.

Preobilna opskrba dušikom potencira vegetativni rast uzrokujući slabu kvalitetu bobica zbog povećanog zasjenjivanja grozdova što dovodi do smanjenja razvoja boje bobice (Spayd i sur., 2002), u bobici dolazi do nakupljanja slobodnih aminokiselina (prolina, arginina) i topljivih proteina te se povećava pH mošta što nije poželjno (Jackson, 2008). U slučaju

suviška N u ishrani povećava se osjetljivost grozda na infekciju sive plijesni (Conradie i Saayman, 1989a) te također do otežanog (produženog) dozrijevanja grožđa (Conradie, 1980; Hilbert i sur., 2003; Jackson, 2008).

U većini slučajeva dodavanjem dušika u ishrani vinove loze povećava se prinos, broj bobica po grozdu i masa bobica (Kliewer i sur., 1991), dok neki autori navode (Bell i Robson 1999; Jackson 2008) da se samo broj bobica po grozdu povećava bez povećanja mase bobice što je prema Peyrot des Gachons i sur. (2005) za vinare poželjno jer se povećava odnos kožice i pulpe što rezultira većom koncentracijom pigmenata i hlapljivih spojeva u moštu. Štoviše, Schreiner i sur. (2013) su u tretmanima sa slabom opskrbom N dobili veću koncentraciju antocijana i monoterpena u moštu. Stoga, umjereni nedostatak N (kao i umjereni nedostatak vode) korelira s povećanjem kvalitete grožđa (Choné i sur., 2001) te je u fazi rasta bobica poželjna smanjena raspoloživost N (Rodriquez-Lovelle i Gaudilliere, 2002).

Međutim, odgovarajuća raspoloživost N nužna je kako bi grožđe uspjelo dozrijeti i kako bi se osigurao neometan tijek vinifikacije jer je N potreban za rast i razvoj kvasaca koji provode alkoholnu fermentaciju te posljedično tome utječe na brzinu i tijek fermentacije mošta. Mnogi autori (Spayd i sur., 1994; Karoglan i sur., 2011; Schreiner i sur., 2013) utvrdili su pozitivan utjecaj gnojide N na koncentraciju ukupnog N, slobodnog amino N i asimilacijskog N u moštu te prema Schreiner i sur. (2013) koncentracija asimilacijskog N u moštu snažno korelira sa sadržajem N u listu u cvatnji i šari, stoga je sadržaj N u listu najbolji pokazatelj asimilacijskog N u moštu. Prema Schreiner i sur. (2013) ukoliko proizvođači vina žele u svom moštu dobiti približno 200 mg N/L asimilacijskog N, što je zadovoljavajuća količina i pri tom postići odgovarajući prinos, tada bi sadržaj N u listu u cvatnji trebala biti 2,5-2,6 % N u suhoj tvari (ST) i u šari 1,8-1,9 % N ST, što je i kritični sadržaj u odnosu na vegetativni rast, prinos i koncentraciju asimilacijskog N kao odgovor na nisku opskrbu N. Približno iste rezultate za sadržaj N u listu dobili su i drugi autori (Conradie, 2001; Robinson, 2005; Linsenmeier i sur., 2008).

Također Schreiner i sur. (2013) sugeriraju da niska opskrba N vinove loze nije održiva opcija za daljnje poboljšanje sekundarnog metabolizma bobice jer prema Bell i Henschke (2005) smanjenje daljnje opskrbe N ispod umjerene opskrbe uvelike utječe na smanjenje prinosa.

2.2.3. Fosfor

Fosfor (P) ulazi u sastav lipida stanične membrane, nukleinskih kiselina, ATP-a (prijenos energije) i nekih proteina, potreban je za metabolizam šećera i primarno se nakuplja u

meristemskom staničju sjemenki i ploda (Jackson, 2008). Osnovni faktor koji određuje topljivost i pristupačnost fosfora biljci je pH reakcija tla, odnosno zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama. U uvjetima neutralne i alkalne pH reakcije u tlu, prevladavaju različiti oblici kalcijeva-fosfata koji su lakše topivi od aluminijevih i željezovih fosfata u kiselim tlima (Füleky, 2006).

Nedostatak fosfora kod vinove loze je rijedak (Christensen i sur., 1978, Robinson 2005) zbog malih potreba vinove loze za P te je uglavnom povezan s imobilizacijom P u kiselim tlima (Jackson, 2008). Međutim, Schreiner i sur. (2006, 2013) sugeriraju da fosfor može biti limitirajući faktor za kvalitetu grožđa te navode da je 0,23 % P ST kritična vrijednost P u plojci lista u fazi cvatnje za sortu 'Pinot crni' što je malo veća vrijednost od onih koje navode Christensen i sur. (1978) i Robinson (2005). Također, P se može nakupljati u peteljci lista kako raspoloživost P u otopini tla raste (Klein i sur., 2000) te ga vinova loza može pohraniti kao rezervu u drvenim dijelovima korijena i trsa (Skinner i sur., 1988).

Niska razina P u ishrani dovodi do smanjenja mase grozda zbog smanjenja broja cvjetova u cvatu (Schreiner i sur., 2013) što je kod vinove loze bolji pokazatelj stresa izazvanog nedostatkom P nego simptomi koji se manifestiraju na vegetativnom rastu kao što je smanjen rast korijena i mladica, slabija cvatnja i slab razvoj bobica te prijevremeno starenje lišća (Skinner i Matthews, 1989). Daljnjim istraživanjem utjecaja P u fertirigaciji na prinos sorte 'Pinot crni', Schreiner i Osborne (2018) utvrdili su da limitirana opskrba P dovodi do smanjenja lisne površine i prinosa, pri čemu je sadržaj P u peteljci u fazi šare bio 0,1 % P ST.

Primjena fosfornih gnojiva na tlu slabo opskrbljenim P povećava prinos zbog povećanja broja bobica po trsu te je usvajanje P jače u slučaju istovremene primjene s N (Skinner i Matthews, 1989).

Primjena P u fertirigaciji povećava prinos, broj grozdova po trsu, obojenost bobice grozda, sadržaj šećera i nakupljanje slobodnih monoterpena kod nekih sorata (Bravdo i Hepner, 1987). Zanimljivo je da do povećanja prinosa dolazi zbog povećanja broja grozdova, a istovremeno se smanjuje veličina bobica što djelomično objašnjava povećanje kvalitete i obojenosti vina (Bravdo i Hepner, 1987).

2.2.4. Kalij

Kalij (K) je jedini makroelement koji ne ulazi u sastav staničnih makromolekula, ali predstavlja glavni kation u soku (moštu) vinove loze (Mpelasoka i sur., 2003). Potreban je za održavanje osmotske i ionske ravnoteže, elektrokemijske procese, neutralizaciju

organskih kiselina, regulaciju rada puči, procese disanja, fotosintezu, diobu stanica, aktivaciju enzima, sintezu proteina te sintezu i translokaciju šećera (Bergmann 1992; Jackson, 2008; Schreiner i Osborne, 2019). Vrlo važna uloga K je i održavanje vodnog režima u biljci jer povećava hidrataciju koloida protoplazme odnosno sposobnost stanica da drže vodu te se zahvaljujući tome povećava otpornost biljke na sušu (Bergmann 1992). Pored toga, o sadržaju K u biljnim stanicama ovisi kako će stanica reagirati pod različitim stresnim uvjetima, tako da nizak sadržaj K preusmjerava stanice prema katabolizmu, prestanku rasta i na kraju staničnoj smrti, dok optimalni sadržaj K potiče anaboličku aktivnost te rast i razvoj (Wang i sur., 2013; Shabala i Pottosin, 2014; Schreiner i Osborne, 2019).

Pozitivni utjecaj navodnjavanja na povećanje sadržaja K u listu utvrdili su Klein i sur. (2000). Schreiner i Osborne (2019) navode kritičnu vrijednost K u plojci lista od 0,6 % K ST, ispod te vrijednosti dolazi do smanjenja produktivnosti vinove loze (površina lista, masa orezanog drveta, prinos) i smanjenja sadržaja šećera u bobicama. Masa bobice, suha tvar i sadržaj šećera u bobici snažno korelira sa sadržajem K u bobici (Rogiers i sur., 2006).

Utjecaj K na transport stvorenih asimilata, za što je potrebna energija u obliku ATP-a u čiju je sintezu također uključen, jedan je od razloga njegovog velikog utjecaja na rast i razvoj, prinos i kvalitetu grožđa (Bergmann, 1992).

Tijekom faze šare, bobice grožđa prolaze kroz dramatične promjene i transformacije od male, kisele i tvrde bobice s vrlo malo šećera do mekane, slađe, veće, manje kisele i jako mirišljave te obojane bobice (Bruwer i sur., 2019). Rast i razvoj grozda tijekom dozrijevanja oslanja se na ugljikohidrate koji su sintetizirani fotosintezom te bobica grozda, posebice na početku dozrijevanja, ima velike potrebe za K koji je potreban za brzi rast i razvoj stanica (Ollat i Gaudillère, 1996; Mpelasoka i sur., 2003). Tijekom aktivnog dijela vegetacije, ali i poslije berbe, K se može nakupljati u drvenim dijelovima trsa i korijena, odakle se mobilizira u slučaju nedovoljne opskrbe K iz tla za daljnji rast i razvoj, ovisno o trenutnim potrebama vinove loze (Mpelasoka i sur., 2003).

Usvajanje K iz tla ovisi o raspoloživosti K u tlu te razvoju, distribuciji korijena u tlu i njegovoj fiziološkoj aktivnosti, što je sve pod utjecajem fizikalnih (tekstura, vlažnost, propusnost, dubina) i kemijskih (količina hraniva u tlu, pH reakcija tla) svojstava u tlu. Prema Mpelasoka i sur. (2003) utvrđeno je povećanje nakupljanja K u bobicama grozda u slučaju zasjenjivanja grozdova kada dolazi do smanjivanja sadržaja šećera u bobicama. Autori objašnjavaju da vjerojatno do pojačane translokacije K u bobice dolazi zbog prilagodbe osmotskog potencijala za održavanje turgora i gradijenta vodnog potencijala u slučaju manjeg nakupljanja šećera kako bi se izbjeglo ili minimaliziralo smanjenje rasta bobice.

Nedostatkom K smanjuje se sadržaj alkohola, pH vrijednost, sadržaj pepela, alkalnost (slanost – mineralnost) te sadržaj polifenola i antocijana, dok se ukupna kiselost i sadržaj magnezija u vinu povećava (Bergmann, 1992). Također, sadržaj K u vinovoj lozi pozitivno utječe na organoleptiku vina.

Preobilna gnojidba K dovodi do povećanja koncentracije K u bobicama grožđa što uzrokuje visok pH mošta i vina (Conradie i Saayman 1989b; Mpelasoka i sur., 2003), slabu obojanost mošta (Morris i sur., 1983) te smanjenje sadržaja slobodne vinske kiseline (Mpelasoka i sur., 2003) jer se K veže na vinsku kiselinu i taloži u obliku soli kalijeva bitartarata, što je nepoželjno za kvalitetu vina. Visoka razina K u tlu dovest će do slabijeg usvajanja Mg zbog antagonističkog djelovanja između ova dva elementa.

Slaba opskrbljenost K smanjuje sadržaj K u peteljci, ali ne i plojci lista u fazi cvatnje i šare (Morris i sur., 1983; Schreiner i sur., 2013), dolazi do slabog rasta trsa, smanjenja prinosa, prijevremenog otpadanja lista, odgode dozrijevanja, niske koncentracije K u grožđu i niske vrijednosti pH mošta (Conradie i Saayman, 1989a; Kurdo i sur., 1998). Kada je K u ishrani adekvatan (izbalansiran), povećava kvalitetu grožđa, pojačavajući obojenost bobica i osiguravajući dovoljnu kiselost mošta (Jackson, 2008).

2.2.5. Kalcij

U biljkama je kalcij (Ca) vitalni dio stanične stijenke te u reakciji s pektinima čini staničnu stijenku relativno netopljivom u vodi i čvrstom (Jackson, 2008). Ima važnu ulogu u regulaciji propustljivosti stanične membrane, transportu iona i hormona te funkcionalnosti enzima. U staničnim vakuolama zajedno s K sudjeluje u neutralizaciji organskih kiselina, potičući njihovo taloženje te sudjeluje u održavanju ravnoteže između kationa i aniona u biljkama (Bergmann, 1992). Kroz biljku Ca se bolje kreće ksilemom (Marschner, 1995). Kod vinove loze, visoka koncentracija Ca u bobicama grožđa povećava otpornost na sivu plijesan (*Botrytis cinerea*) i odgađa starenje (Chardonnet i Donéche, 1995).

Koncentracija Ca u bobici grožđa ovisi o biološkim (sorta, podloga), edafskim (vlažnost tla, raspoloživost kationa u tlu) i klimatskim čimbenicima (Cabanne i Donéche, 2003). Tijekom razvoja bobice Ca se akumulira u mesu bobice do faze šare, nakon toga opada, ali ne i u sjemenkama bobice gdje se nastavlja nakupljati.

Nedostatak Ca javlja se na kiselim tlima, uzrokujući odumiranje vrha grozda dok se suvišak Ca javlja na karbonatnim tlima, uzrokujući veliku osjetljivost korijena (Jackson, 2008). U praksi se za smanjenje kiselosti tla primjenjuje dolomitno vapno dok se na alkalnim tlima za

smanjenje pH vrijednosti primjenjuje gips (kalcijev sulfat) kako bi se poboljšala svojstva tla i dostupnost hraniva.

Kalcij je sekundarni glasnik koji aktivira adaptabilni mehanizam u biljkama kao reakciju na biotski i abiotski stres (Ranty i sur., 2016). Maya-Meraz i sur. (2020) su na sorti 'Shiraz' utvrdili pozitivni utjecaj folijarne primjene CaCO_3 u fazi šare na prinos grožđa (Sabir i sur., 2014) i akumulaciju fenolnih spojeva u grožđu bez utjecaja na ostale parametre u grožđu (pH, ukupna kiselost, ukupna topiva tvar). Folijarna primjena CaCO_3 značajno je povećala sadržaj Ca u listu, smanjila sadržaj K, Mg, Fe i Mn dok se sadržaj P, Cu i Zn u listu nije mijenjao. Promjene u apsorpciji ovih elemenata mogu utjecati na otvaranje puči (Ruiz i sur., 1993; Andrés i sur., 2014) jer se smanjenjem sadržaja K i povećanjem sadržaja Ca u listu, smanjuje otvaranje puči (Ruiz i sur., 1993; López-Lefebvre i sur., 2001) čime autori (Maya-Meraz i sur., 2020) objašnjavaju povećanje mase grozda i prinosa uslijed folijarne primjene CaCO_3 i njegovog utjecaja na zatvaranje puči te na taj način sprječavanja dehidracije vinove loze i grožđa.

Također folijarna primjena CaCl_2 u jagodama povećava koncentraciju ukupnih fenolnih spojeva, posebice antocijana (Xu i sur., 2014) te čvrstoću i životni vijek na polici stolnog grožđa (Al-Qurashi i Awad, 2013).

2.2.6. Magnezij

U klorofilu je magnezij (Mg) vitalni kofaktor u apsorpciji sunčeve svjetlosti (Jackson, 2008) te je zbog toga neophodan za normalno odvijanje fotosinteze i stvaranje asimilata u listovima. Stabilizira ribosome, nukleinske kiseline i strukturu stanične membrane te je uključen u aktivaciju enzima fosfat-transferaza (Jackson, 2008). Magnezij (Mg) je potreban za normalno funkcioniranje ribosoma u biosintezi proteina, neposredno je uključen u metabolizam energije i rezervnih tvari te je aktivator brojnih enzima (Bergmann, 1992), a također je bitan tijekom vinifikacije kao stimulator heksokinetske aktivnosti na početku transformacije fruktoze u alkohol (Rupp i sur., 2002). Stoga, veća koncentracija Mg u moštu, ne da odgađa, već promovira fermentaciju.

Usvajanje Mg pod antagonističkim je djelovanjem Ca i K te se nedostatak Mg u bobicama grožđa javlja na tlima bogatim Ca rezultirajući porastom ukupne kiselosti u moštu (Zatloukalová i sur., 2011). Također se nedostatak Mg pojavljuje na kiselim tlima, tlima koja su siromašna P te uslijed neizbalansiranog odnosa K i Mg, uzrokujući nekrozu peteljčice i smežuranje bobica grožđa (Hlušek i sur., 2002). Vrlo se lako ispire iz tla, stoga se njegov nedostatak posebice javlja u područjima s puno oborina uzrokujući fiziološku bolest

odnosno pojavu nekroze peteljčice. Vrlo često se simptomi nedostatka pojavljuju na vinovoj lozi cijepjenoj na podlogu SO4 (Jackson, 2008).

Najveće potrebe za Mg vinova loza ima između pupanja i cvatnje (Kraus, 2003) te je godišnje potrebno unijeti 20-30 kg Mg/ha (Hubáčková, 1996).

Zatloukalová i sur. (2011) istraživali su utjecaj gnojidbe Mg putem tla i folijarno, na neutralnom do slabo alkalnom tlu ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 7,2-7,4) na kojem su se pojavili simptomi nedostatka Mg na listovima (kloroza starijih listova), te utvrdili značajan utjecaj tretmana na povećanje sadržaja Mg u listovima i prinosa, dok na sadržaj šećera i kiselina nije bilo značajnijeg utjecaja. Također, Rupp i sur. (2002) folijarnim primjenama magnezijevog sulfata i magnezijevog oksida u fazi šare sprječavali su pojavu nekroze peteljčice kod sorte 'Lemberger', te su uspjeli značajno povećati sadržaj Mg u peteljčici i grožđu bez negativnog utjecaja na organoleptiku vina. Prema Malakouti (2006) optimalna vrijednost Mg u listu vinove loze iznosi 0,6 % Mg ST.

2.2.7. Željezo

Željezo (Fe) ima važnu ulogu u razvoju kloroplasta, nužan je i za sintezu klorofila, kofaktor je redoks transporta elektrona te je sastavni dio enzima kao što su katalaza, peroksidaza, citokromoksidaza i drugih raznih citokrom enzima (Mengel i Kirkby, 1987; Jackson, 2008). Zbog povezanosti s fotosintezom, njegov nedostatak izaziva klorozu lista što dovodi do smanjenja veličine bobica i posljedično tome prinosa. Željezo je važno za razvoj kloroplasta i sintezu klorofila, te je u lišću vezan u Fe-fosfo-proteinima koji se još nazivaju fitoferitini te predstavljaju zalihu Fe u biljci (Mengel i Kirkby, 1987; Jackson, 2008). Nedostatak se javlja na karbonatnim i alkalnim tlima u kojima je Fe u netopivom ferri obliku Fe^{3+} te se zakiseljavanjem tla povećava njegova topivost odnosno dolazi do redukcije u fero oblik Fe^{2+} kojeg korijen biljke može usvojiti (Mengel i Kirkby, 1987). Izbor podloge je vrlo bitan prilikom planiranja sadnje vinograda na karbonatnom ili alkalnom tlu jer su različito osjetljive na višak vapna u tlu. Za sprječavanje pojave kloroze lista može se tretirati lišće željeznim kelatnim preparatima ili putem tla primjenom sumpora (Jackson, 2008) koji će sniziti pH vrijednost tla. Optimalni sadržaj Fe u listu je 100-200 mg Fe/kg ST, a simptomi nedostatka u obliku kloroze pojaviti će se pri sadržaju nižem od 50 mg Fe/kg ST (Jackson, 2008), dok je toksičnost Fe vrlo rijetka pojava uglavnom vezana uz poplavljenost tla te će se pojaviti ukoliko vrijednosti Fe u listu budu veće od 500 mg Fe/kg ST (Marschner, 1995).

2.2.8. Cink

Cink (Zn) ima važnu ulogu kao strukturni element velikog broja enzima te obavlja tri funkcije: katalitičku, koaktivnu i strukturnu (Marschner, 1995). Sudjeluje u građi enzima karbonanhidraze, karboksipeptidaze, alkohol-dehidrogenaze, superoksid-dismutaze te alkalnih fosfataza i fosfolipaza. Značaj cinka izuzetno je velik u biosintezi DNA i RNA (RNA polimeraza), sintezi proteina (preko prometa RNA i utjecaja na strukturu ribosoma), sintezi auksina, odnosno utječe na rast biljaka (preko utjecaja na sintezu triptofana), stabilizaciju biomembrana, aktivnost ribuloza-1,5-fosfat karboksilaze-oksidadze (karboksidismutaze), usvajanje i transport fosfora i aktivnost fosfataza, povećava otpornost na bolesti (preko utjecaja na proteosintezu), sušu (smanjuje transpiraciju) i niske temperature (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Vinovoj lozi je cink potreban u jako malim količinama, ali zbog smanjene topljivosti u alkalnim tlima može doći do razvoja simptoma nedostatka jer u takvim tlima uz visoku razinu fosfora u tlu dolazi do taloženja cinkovog fosfata koji je nepristupačan za biljku. Nedostatak Zn dovodi do slabog zametanja i razvoja bobica te grozdovi imaju male, sitne, nezrele bobice. Premazivanje mjesta reza cinkovim sulfatom tijekom rezidbe ili folijarno tretiranje gnojivima koja sadrže Zn prije pojave prašnika može spriječiti pojavu sitnijih, nezrelih bobica (Jackson, 2008).

Likar i sur. (2015) utvrdili su povećanu bioakumulaciju Zn i Fe u lišću vinove loze kao rezultat primjene folijarnih gnojiva koja sadrže Zn i Fe te prema Malakouti (2006) optimalna razina Zn u lišću iznosi 35 mg Zn/kg ST.

2.2.9. Mangan

Mangan (Mn) ima važnu ulogu u sintezi klorofila i metabolizmu dušika (Likar i sur., 2015), aktivator je 35 različitih enzima (Burnell 1988), uključen je u sintezu masnih kiselina, neutralizaciju štetnih kisikovih radikala i redukciju nitrata do amonijaka (Jackson, 2008). Zbog svojih redoks svojstava važan je u metabolizmu biljke odnosno kontrolira reakcije oksidacije i redukcije u metabolizmu ugljikohidrata i proteina (Bergmann, 1992). Velik je utjecaj Mn na fotosintetsku aktivnost biljaka te je uključen u ciklus trikarboksilne i šikamatske kiseline i u biosintezu izoprenoida (Foy i sur., 1998; Lidon i sur., 2004). Sadržaj Mn u biljci u odnosu na ostale makro i mikroelemente najviše ovisi o pH vrijednosti tla i ovisno o tome raspoloživosti Mn u tlu (Schaller 1986; Marschner 1995) jer u jako kiselim tlima dolazi do raspadanja sekundarnih minerala gline i stvaranja slobodnih aluminijevih, željeznih i manganovih iona (Jemo i sur. 2007). Na kiselim tlima dolazi do bioakumulacije

Mn u listovima u fazi šare (Čoga i sur., 2010; Likar i sur., 2015), vjerojatno zbog povećane topljivosti, dostupnosti i usvajanja tijekom faze cvatnje i razvoja grozda, te može doseći toksičnu koncentraciju (Jackson, 2008). Prema Likaru i sur. (2015) optimalna razina Mn u listovima je 30-100 mg Mn/kg ST.

2.3. Aroma grožđa/mošta

2.3.1. Primarne arome grožđa

Primarne ili sorte arome su hlapljivi spojevi u grožđu, nastali različitim metaboličkim putevima tijekom dozrijevanja u bobici grožđa te imaju ključnu ulogu u formiranju kvalitete grožđa (Song i sur., 2012; Hernandez Orte i sur., 2015; Alem i sur., 2019) i arome vina, više nego bilo koji drugi aromatski spojevi (Conde i sur., 2007). Primarne arome pripadaju grupi spojeva u biljci koji se nazivaju sekundarni metaboliti, a obuhvaćaju monoterpene, norizoprenoide, fenole, antocijane, alifatske ugljikohidrate (esteri, aldehidi, alkoholi, ketoni), alkaloidi i mnoge druge (Reynolds i Balint, 2014). Oni nisu od vitalne važnosti za biljku, ali povećavaju sposobnost biljke da se prilagodi i opstane u životnom prostoru te u slučaju primarnih aroma, omogućuju povećanje kvalitete biljke.

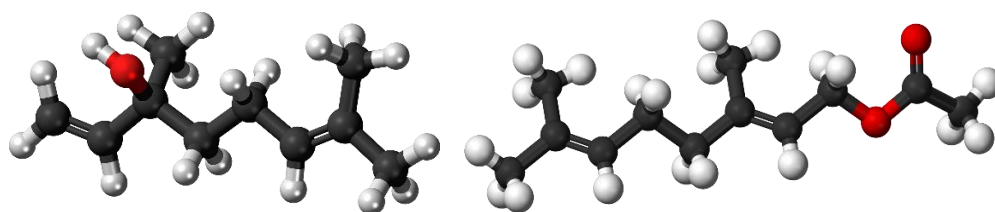
Mirisni spojevi iz grožđa odraz su određene sorte, klime i tla te imaju odlučujuću ulogu za kvalitetu i regionalnu prepoznatljivost vina više nego bilo koji drugi spojevi (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Predstavljani su prvenstveno grupom terpenskih spojeva, C₆ spojeva, C₁₃ norizoprenoida, alifatskih spojeva, metoksipirazina, fenilpropanoida i hlapljivih sumpornih spojeva s tiolnom skupinom (Fregoni i Iacono, 1984; Boidron i sur., 1989; Ribéreau-Gayon i sur., 2006; Conde i sur., 2007) te svi oni u brojnim kombinacijama čine jedinstvenu, prepoznatljivu tipičnu aromu sorte (Coombe i McCarthy, 1997; Ebeler i Thorngate, 2009; Petric i sur., 2016). Određeni hlapljivi spojevi mogu biti prisutni u tragovima od samo nekoliko ng/L, ali imaju glavnu ulogu u određivanju arome vina, dok neki drugi hlapljivi spojevi, koji su prisutni u puno većim količinama, u znatno manjoj mjeri doprinose aromi vina (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).

2.3.1.1. Terpeni

Najvažnija skupina mirisnih spojeva u grožđu koja najviše doprinosi prepoznatljivosti sorte arome i koji su najviše proučavani pripadaju grupi terpenskih spojeva (Marais, 1983; Camara i sur., 2007). Oni su odgovorni za karakterističnu aromu grožđa i vina muškatinih sorata, a također su prisutni u grožđu i vinu ostalih „aromatično jednostavnijih“ sorti, ali u

znatno nižim koncentracijama (Marais, 1983; Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Danas je poznato oko 4000 terpenskih spojeva, od njih najmirisniji spojevi su monoterpeni (spojevi s 10 ugljikovih atoma) i seskviterpeni (s 15 ugljikovih atoma), a nastaju iz dvije odnosno tri izoprenske jedinice (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).

Monoterpeni se pojavljuju u obliku jednostavnih ugljikovodika (limonen, mircen itd.), aldehida (linalal, geranial itd.), ketona (geranil-aceton itd.) (Slika 2, desno), alkohola (linalol, geraniol itd.), kiselina (linolska i geranijska kiselina itd.) pa čak i estera (linalyl-acetat itd.) (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). U grožđu je identificirano oko 40 terpenskih spojeva. Neki od monoterpenskih alkohola pripadaju među najmirislijavije spojeve, posebice linalol (Slika 2, lijevo), α -terpineol, nerol, geraniol, citronelol i hotrienol koji imaju cvjetnu aromu koja podsjeća na ružu (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Olfaktorni prag percepcije ovih spojeva je svega nekoliko stotina mikrograma po litri (Tablica 2).



Slika 2. Strukturna formula linalola (lijevo) i geranil-acetona (desno)

Izvor: Wikimedia ([https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/36/\(S\)-Linalool_molecule_ball.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/36/(S)-Linalool_molecule_ball.png), 14.06.2020.; <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bb/Geranyl-acetate-3D-balls.png>, 14. 06. 2020.)

Tablica 2. Mirisni opis i pragovi detekcije glavnih monoterpenskih spojeva (Ribéreau-Gayon i sur., 2006)

Monoterpen	Mirisni opis	Olfaktorni prag percepcije ($\mu\text{g/L}$)
Linalol	ruža	50
α -Terpineol	liljan	400
Citronelol	citrus	18
Nerol	ruža	400
Geraniol	ruža	130
Hotrienol	lipa	110

Monoterpeni imaju veliku važnost za grožđe i vina muškatih sorti ('Muškat Aleksandria', 'Muškat de frontignan', 'Muškat otonel', 'Muškat a petits grains', 'Muškat alsace'), ali i drugih aromatskih sorata ('Traminac', 'Rizling rajnski', 'Pinot sivi', 'Müller-thurgau' itd.) (Mateo i Jimenez, 2000; Ribéreau-Gayon i sur., 2006; del Caro i sur., 2012; Robinson i sur., 2014). Biološki se sintetiziraju iz izopentil pirofosfata (IPP) i dimetilalilpirofosfata (DMAPP)

(Robinson i sur., 2014). Navedene preteče formiraju se ili putem citosolne mevalonske kiseline (MVA) iz tri molekule acetil-CoA (Newman i Chappell, 1999) ili putem plastidijalnog 2-C-metileritritol-4-fosfatnog puta iz piruvata i gliceraldehid-3-fosfata (Rohmer, 1999). Aktivacijom terpen sintetaze (TPS) monoterpeni se zatim formiraju iz 2-*E*-geranil-difosfata (GPP) (Lücker i sur., 2004; Martin i sur., 2010).

Monoterpeni se u grožđu javljaju kao slobodni ili vezani (glikolizirani) na molekulu β -D-glukoze koja može biti povezana s jednom od sljedećih heksoza: apioza, arabinoza i ramnoza (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Kožica grožđa sadrži veću koncentraciju slobodnih i vezanih monoterpena nego meso i sok grožđa, međutim relativni omjeri/odnosi slobodnih i vezanih spojeva ovise o sorti (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).

Ti glikozidno vezani spojevi arome predstavljaju važnu zalihu arome u vinu (Williams, 1993). Međutim, u normalnim uvjetima proizvodnje vina ona se ne može osloboditi jer je aktivnost endogenih enzima (glikozidaza) mošta limitirana pri niskoj pH vrijednosti mošta te također zbog bistrenja mošta (Grossmann i sur., 1990) glikozidaze nisu u mogućnosti hidrolizirati glikozide (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Kvasci koji se koriste u vinifikaciji imaju periplazmatske glikozidaze koji bi mogli osloboditi vezanu aromu iz glikozida, ali optimalni pH za njihovu aktivnost je oko 5. Zbog toga se dodaju egzogeni enzimi koji se nalaze u industrijski pripremljenim pektinazama dobivenim iz kultura *Aspergillus niger* (Günata i sur., 1993). Prema Günata i sur. (1988) nekoliko je enzima uključeno u dvofazni proces; prvo α -L-ramnozidaza, α -L-arabinozidaza ili β -D-apiozidaza razdvoje disaharid, a onda β -D-glukozidaza oslobodi određeni mirisni spoj iz aglikona. Ovi preparati učinkoviti su samo u suhim vinima jer je β -D-glukozidaza inhibirana u prisutnosti glukoze, ali nedvojbeno oslobađa aromu mladih vina mirisno muškarnih sorti. Glikozidazni preparati imaju manji učinak na mirisno jednostavnije sorte jer nisu sve preteče sortne arome nužno glikolizirane i nisu svi neterpenski aglikoni mirisni (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).

Slobodni monoterpeni su u manje aromatskim i ne aromatskim sortama prisutni u znatno nižoj koncentraciji (Iyer i sur., 2010; Genovese i sur., 2013) te imaju vrlo jak utjecaj na aromatski profil vina što je potvrđeno jakom korelacijom između sadržaja linalola i α -terpineola s cvjetnim opisom mirisa vina (Komes i sur., 2006.; Skinkis i sur., 2008; Sanchez-Palomo i sur., 2012). Međutim, nije ni poželjno da sve vinske sorte imaju terpensku aromu, ukoliko se želi sačuvati tipična sortna aroma (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).

Slobodni i vezani oblici terpena tijekom dozrijevanja grožđa počinju se akumulirati od promjene boje bobice, dok neki autori navode da se monoterpeni nastavljaju nakupljati i u prezrelom grožđu (Wilson i sur., 1984; Park i sur., 1991). Međutim, šire rasprostranjeno je

mišljenje da slobodni monoterpeni počinju opadati prije nego što sadržaj šećera dosegne maksimum (Marais 1983; Günata 1984).

U istraživanju varijabilnosti deset klonskih kandidata 'Škrleta bijelog', Petric (2013) je analizirajući vrijednosti hlapljivih spojeva, pojedinačno za svakog klonskog kandidata, izdvojila sedam hlapljivih aromatskih spojeva kao najzastupljenijih u moštovima klonskih kandidata sorte 'Škrlet bijeli': linalol, heksanol, etilacetat, β -damaskenon, 2-fenil etanol, ϵ -2-heksen-1-ol i terpinolen. Unutar njih, najzastupljeniji slobodni terpeni spoj u moštovima klonskih kandidata 'Škrleta bijelog' bio je linalol. Također je utvrdila da je njihova koncentracija pod utjecajem okolišnih uvjeta, odnosno okolišni uvjeti dominiraju nad genetskim potencijalom klona te kada se jedan klon uzgaja na različitim položajima, koncentraciju hlapljivih aromatskih spojeva primarno će odrediti okolišni uvjeti (tlo, gnojidba, klima), a ne genotip klona.

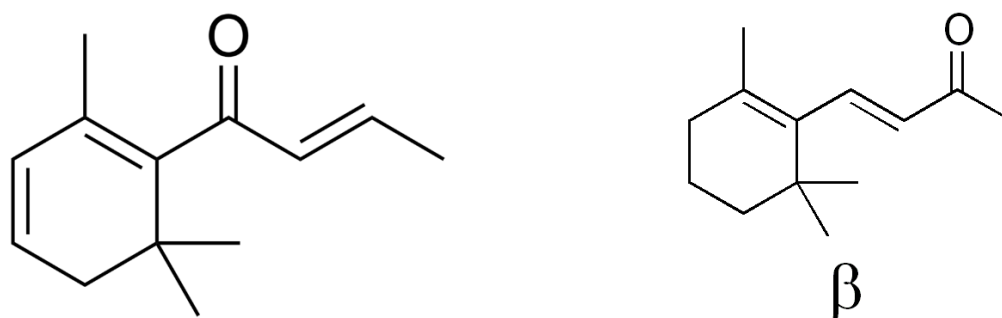
2.3.1.2. Norizoprenoidi

Norizoprenoidi ili apokarotenoidi u prirodi se učestalo pojavljuju te su privukli veliku pozornost kao mirisi u hrani i drugim mirisnim proizvodima (Baumes i sur., 2002; Winterhalter i Rouseff, 2002; Winterhalter i Ebeler, 2013; Robinson i sur., 2014). Nastaju oksidacijskom razgradnjom karotenoida koja dovodi do formiranja C_9 , C_{10} , C_{11} i C_{13} norizoprenoida u grožđu (Enzell, 1985; Ribéreau-Gayon i sur., 2006; Conde i sur., 2007). Među ovim su spojevima C_{13} norizoprenoidi najzanimljiviji zbog svojih mirisnih svojstava.

Norizoprenoidni derivati se po kemijskoj strukturi dijele na dvije glavne skupine: megastigmane i ne-megastigmane (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Svaka od njih sadrži veliki broj hlapljivih spojeva. Megastigmani su oksidirani C_{13} -norizoprenoidi, a dijele se na damaskenonsku (oksidirani na C_7) i iononsku (oksidirani na C_9) grupu (Winterhalter i Rouseff, 2002; Ribéreau-Gayon i sur., 2006; Robinson i sur., 2014).

Najpoznatiji norizoprenoidni spojevi iz grupe megastimana su β -damaskenon i β -ionon čiji se miris karakterizira kao medast, cvjetni (Skouroumounis i Sefton, 2002; Sefton i sur., 2011) (Slika 3). Neki autori opisuju aromatični spoj β -damaskenon kao miris na cvijeće, tropsko voće, pirjanu jabuku i dunju, a spoj β -ionon kao miris ljubičice te navode da su ovi spojevi prisutni u svim sortama vinove loze (Baumes i sur., 1986; Sefton i sur., 1993; Ribéreau Gayon i sur., 2006; Conde i sur., 2007; Song i sur., 2012). Prisutnost β -damaskenona povećava voćne arome te može prikriti herbalne note jer mu je senzorni prag osjetljivosti dosta nizak, 2 ng/L u vodi (Winterhalter i Rouseff, 2002). Sadržaj β -ionona varira

više od sadržaja β -damaskenona te sorta nije značajan faktor u tom variranju (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).



Slika 3. Struktura β -damaskenona (lijevo) i β -ionona (desno)

Izvor: Wikipedia (<https://en.wikipedia.org/wiki/Damascenone>, 16. 04. 2020.; <https://en.wikipedia.org/wiki/Ionone>, 16. 04. 2020.)

Ne-megastigmanski spoj je 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen (TDN) koji se povezuje s mirisom kerozina (petroleja) u starim vinima sorte 'Rizling rajnski' (Simpson, 1979; Winterhalter i sur., 1990; Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Općenito, spoj TDN nije prisutan u grožđu i mladim vinima, već se pojavljuje tijekom starenja vina u boci, a nastaje iz megastigmata kemijskom modifikacijom u kiselom mediju (Winterhalter, 1993). Također, spojevi iz grupe ne-megastigmata ϵ (*E*)-1-(2,3,6-trimetilfenil)buta-1,3-dien (TPB) koji se povezuje s cvjetnim, geranijskim i duhanski mirisom starijih 'Semillion' vina (Janusz i sur., 2003; Cox i sur., 2005) te vitispiran s mirisom na kamfor (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Neki ne-megastigmanski C_{13} norizoprenoidi nastaju iz megastigmata kemijskom modifikacijom u kiselom mediju (Sefton i sur., 1989).

Prema Ribéreau-Gayon i sur. (2006) C_{13} norizoprenoidi su u grožđu uglavnom prisutni u obliku nehlapljivih preteča (karotenoida i glikozida) te su određeni C_{13} norizoprenoidi (3-okso- α -ionol, 3-hidroksidamaskon) kao i monoterpeni, prisutni u grožđu u glikoliziranom obliku (Günata, 1984; Razungles i sur., 1993; Skouroumounis i Winterhalter, 1994). Oni se ne mogu hidrolizirati glikozidazama grožđa i kvasaca, nego se mogu osloboditi egzogenim gljivičnim glikozidazama. Međutim, oslobođeni hlapljivi spojevi nisu potencijalno mirisni.

Kako norizoprenoidi nastaju iz karotenoida proizlazi da na zastupljenost norizoprenoida može utjecati karotenoidni profil bobica (Robinson i sur., 2014). Karotenoidi imaju važnu ulogu u fotozaštiti biljnog tkiva sprječavajući stvaranje radikala kisika, snažnog oksidansa koji može oštetiti staničnu membranu i proteine (Demmig-Adams, 1990; Young, 1991; Demmig-Adams i Adams, 1996; Robinson i sur., 2014). Također je utvrđeno da karotenoidi pospješuju fotosintetsku aktivnost viših biljaka. Tijekom dozrijevanja grožđa, kada dolazi do gubitka kloroplasta (Hardie i sur., 1996), razina karotenoida zajedno s klorofilima se

smanjuje (Razungles i sur., 1988, 1993). Karotenoidi se prije faze šare akumuliraju u kožici grožđa (Razungles i sur., 1988; Guedes de Pinho i sur., 2001), a tijekom prerade grožđa prelaze i u sok. Tjedan dana prije faze šare dolazi do brzog pada svih karotenoida (Yuan i Qian, 2016).

Norizoprenoidi nastaju biorazgradnjom roditeljskog karotenoida poslije koje slijedi enzimska pretvorba u preteče arome (glikolizirani ili neki drugi polarni intermedijar) i na kraju kiselinom katalizirana pretvorba u aktivni aromatski spoj (Winterhalter i Rouseff, 2002). β -ionon nastaje kao produkt cijepanja β -karotena (Kanasawud i Crouzet, 1990) i zeaksantina (Mathieu i sur., 2005) dok se β -damaskenon formira direktno iz neoksantina (Bezman i sur., 2005).

U istraživanjima utjecaja dozrijevanja na sadržaj aromatskih spojeva i njihovih preteča utvrđeno je da karotenoidi koji se nakupljaju prije fenofaze šare, vrlo brzo se razgrađuju poslije šare, posebice brza razgradnja utvrđena je za β -karoten, lutein i violaksantin (Razungles i sur., 1988, 1993; Marais i sur., 1991). Posljedično nakupljanje norizoprenoida proporcionalno je razgradnji karotenoida i pozitivno korelira s nakupljanjem šećera (Strauss i sur., 1987; Razungles i sur., 1993). Ova povezanost postoji i za monoterpe i u skladu je s regulacijom brojnih gena uključenih u ranu fazu sinteze terpena tijekom dozrijevanja (Wilson i sur., 1984; Martin i sur., 2012).

Iako u bobici tijekom dozrijevanja istovremeno dolazi do promjene u koncentraciji aromatskih spojeva te akumulacije šećera, mišljenje je da ove dvije pojave ne moraju biti povezane (Reynolds i Wardle, 1989). Dozrijevanje grožđa je genetski kontroliran proces, na koji također značajan utjecaj imaju i okolišni čimbenici, stoga je često teško razdvojiti utjecaj okoliša na aromatski sastav od utjecaja na dozrijevanje grožđa.

Norizoprenoidi su sveprisutni među sortama vinove loze, ali su najzastupljeniji u aromatičnim sortama te su vrlo važni za aromu mnogih vinskih sorti poput 'Semillon', 'Sauvignon bijeli', 'Chardonnay', 'Merlot', 'Syrah' i 'Cabernet sauvignon' (Razungles i sur., 1993, Sefton i sur., 1993, 1994, 1996; Sefton, 1998; Robinson i sur., 2014). Dok muškati i cvjetni kultivari duguju svoj karakter terpenima, a Bordeaux sorte pirazinima, norizoprenoidi su sveprisutni i dodaju određene nijanse u aromatskom profilima širokog raspona sorata (Reynolds i Balint, 2014). Njihov aromatski karakter varira od lisnatog, mintastog i voćnog sve do cvjetnog karaktera, a za tipičnu aromu ljubičice, koja se pojavljuje kod sorte 'Syrah', odgovoran je specifični norizoprenoidni spoj β -ionon (Reynolds i Balint, 2014) (Tablica 3).

Tablica 3. Mirisni opisi i prag detekcije C₁₃ norizoprenoida (Francis i Newton, 2005; Ribéreau–Gayon i sur., 2006; Fisher, 2007)

C ₁₃ norizoprenoidi	Mirisni opis	Prag detekcije (µg/L)
β-damaskenon	jabuka, ruža,	0,05
β-ionon	ljubičica, kupina	0,09
vitispiran	krizantema,	800
TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen)	petrolej, kerozin	20

2.3.1.3. C₆ spojevi – derivati masnih kiselina

U biljkama, brojni alifatski alkoholi, aldehidi, ketoni, kiseline, esteri i laktoni potječu iz masnih kiselina koji su nastali putem α-oksidacije ili β-oksidacije ili kroz put lipoksigenaze (Schwab i sur., 2008). Najvažniji aromatski spojevi dobiveni iz masnih kiselina u grožđu su C₆ aldehidi i alkoholi (Ferreira i sur., 1995; Dunlevy i sur., 2009; Iyer i sur., 2010) od kojih se mnogi smatraju odgovornim za zelene arome u soku grožđa, premda mogu imati manji utjecaj u vinima (Kotseridis i Baumes, 2000; Robinson i sur., 2014). C₆ spojevi općenito nastaju aktivacijom enzima: lipoksigenaze (LOX), hidroperoksidliaze (HPL), (3Z)-(2E)-enalizomeraze i alkohol dehidrogenaze (ADH) koji se sintetiziraju, aktiviraju i/ili oslobađaju iz grožđa tijekom procesa muljanja (Schwab i sur., 2008; Robinson i sur., 2014).

Yuan i Qian (2016) istraživali su hlapljive spojeve u grožđu 'Pinot crni' tijekom dozrijevanja te su utvrdili da se C₆ alkoholi (1-heksanol, Z-3-heksenol i E-2-heksenol) akumuliraju u bobici do faze šare, nakon čega opadaju dok se C₆ aldehidi (heksanal i E-2-heksenal) povećavaju nakon faze šare. Različito akumuliranje C₆ alkohola i aldehida vezano je za različite aktivnosti hidroperoksid liaze i dehidrogenaze (Kaula i Boss, 2010).

2.3.2. Utjecaj okolišnih čimbenika na aromatske spojeve u grožđu

Nedavna istraživanja upućuju da približno 18 % gena vinove loze može biti pod utjecajem okolišnih uvjeta te da klima ima najveći utjecaj na genetsku ekspresiju u fazi šare (Dal Santo i sur., 2013). Prema Robinsonu i sur. (2014) razumijevanje međuovisnosti genetskog potencijala vinove loze, klimatskog utjecaja i vinogradarske prakse na sastav i aromatski profil grožđa i vina, u budućnosti će postati izuzetno važno, posebice kako će utjecaj klimatskih promjena na metabolizam grožđa, dostupnost i kvalitetu vode te na dozrijevanje bobica grožđa biti sve više vidljiv i izražen. Istraživanja utjecaja klime na sastav grožđa mogu biti posebice teška za interpretaciju jer klima obuhvaća sve okolišne uvjete kao što su svjetlost, temperatura, vlažnost i oborine unutar određenog područja, a svi oni zajedno igraju važnu ulogu u rastu i razvoju vinove loze i grožđa.

Koncentracija i sinteza primarnih aroma u grožđu tijekom dozrijevanja pod utjecajem je metabolizma grozda koji je ovisan o sorti, zatim tlu, klimi, agrotehničkim mjerama koje se provode u vinogradu. Od klimatskih parametara posebice je izražen utjecaj temperature, izloženost sunčevoj svjetlosti, opskrba vodom, a od agrotehničkih mjera defolijacija lista u zoni grozda (Ribéreau Gayon i sur., 2005; Alem i sur., 2019). Također, i agrotehničke mjere poput uzgojnog oblika (Jackson i Lombard, 1993), prorjeđivanja grozdova (Reynolds i sur., 2007), defolijacija lista (Reynolds i sur., 2007; Kwasniewski i sur., 2010; Hernandez-Orte i sur., 2014) i gospodarenja vodom (Jackson i Lombard, 1993; Bindon i sur., 2007; Deluc i sur., 2009) imaju velik utjecaj na koncentraciju hlapljivih spojeva i njihovih preteča u bobicama grožđa. Tako npr. prorjeđivanje grozdova u ranoj fazi razvoja odnosno smanjenje prinosa kod sorte 'Cabernet sauvignon' pozitivno utječe na aromu i okus vina (Chapman i sur., 2004), te na povećanje koncentracije slobodnih i vezanih terpena u bobicama grožđa kod sorte 'Sauvignon bijeli' (Kok, 2011).

Specifični klimatski uvjeti na određenom području variraju od godine do godine te je općeprihvaćeno da godina ima veliki utjecaj na sastav grožđa (Robinson i sur., 2014). Utjecaj godine može biti posljedica utjecaja temperature, izloženosti sunčevoj svjetlosti, količini oborina i napadu bolesti i štetnika, te je vrlo teško razlikovati ili odvojiti pojedine utjecaje tih povezanih klimatskih parametara.

Klimatska obilježja nekog područja (npr. temperatura, vlažnost) kao i genetska svojstva sorte (npr. zbijenost grozda, bujnost) mogu utjecati na osjetljivost grozda prema gljivičnim infekcijama. Prema Robinson i sur. (2014), kako se klima nekog područja mijenja pod utjecajem globalnih klimatskih promjena, tako se mijenja i osjetljivost grozda na razvoj gljivičnih bolesti što onda može utjecati i na arome u grožđu.

Prema Ribéreau-Gayon i sur. (2006) razvoj sive plijesni (*Botrytis cinerea*) na grožđu može u značajnoj mjeri promijeniti sastav monoterpena jer dovodi do razbijanja glavnih monoterpenola te njihovoj pretvorbi u manje mirišljave spojeve. Tako npr. enzimskom oksidacijom linalola putem *Botrytis cinerea* nastaje 8-hidroksilinalol, međutim ova se reakcija ponekad može pojaviti i u moštu nebotriziranog grožđa.

2.3.2.1. Utjecaj insolacije (sunčeve svjetlosti)

Koncentracija velikog broja aromatskih spojeva pod utjecajem je sunčeve svjetlosti. Izloženost sunčevoj svjetlosti pogoduje nakupljanju slobodnih i vezanih norizoprenoida, monoterpena te ostalih neterpenskih aglikona (Reynolds i Wardle, 1989; Gerdes i sur., 2002; Schneider i sur., 2002; Lee i sur., 2007; Skinkis i sur., 2010 cit. prema Robinson i

sur., 2014; Reynolds i Balint, 2014; Pons i sur., 2017). Pojačano nakupljanje vezanih (glikozidnih) spojeva arome može biti rezultat, kako utjecaja temperature, tako i utjecaja sunčeve svjetlosti na enzimatsku aktivnost unutar grozda (Gerdes i sur., 2002; Reynolds i Balint, 2014). S druge strane, uočeno je da izloženost sunčevoj svjetlosti smanjuje koncentraciju metoksipirazina u grožđu (Hashizume i Samuta, 1999; Koch i sur., 2012). Također će i rana defolijacija lista rezultirati smanjenjem sadržaja metoksipirazina, moguće zbog veće izloženosti grozda sunčevoj svjetlosti (Scheiner i sur., 2010). Defolijacija lista u zoni grožđa također povećava sadržaj slobodnih i vezanih monoterpena u grožđu (Reynolds i Balint, 2014). Navedenom mjerom pojačavaju se arome citrusa, ličija i suhog voća, dok se prorjeđivanjem grozdova pojačava aroma suhog voća i intenzitet boje, a smanjuju se citrusne arome (Reynolds i sur., 2007).

Izloženost grozda sunčevoj svjetlosti tijekom dozrijevanja ubrzava razgradnju karotenoida koju prati istovremeno povećanje sadržaja glikozidnih C₁₃ norizoprenoidnih derivata (Ribéreau-Gayon i sur., 2006). Stoga, defolijacija lista u zoni grožđa kod sorte 'Rizling rajnski' dovodi do povećanja koncentracije glikozidnih C₁₃ norizoprenoidnih derivata, izuzetak je C₁₃ norizoprenoidni glikozid iz kojeg nastaje β -damaskenon; njegova najveća koncentracija bila je u grozdovima kod kojih se nije provela defolijacija lista (Marais i sur., 1992; Kwasniewski i sur., 2010). Lee i sur. (2007) su djelomičnom defolijacijom oko grozda sorte 'Cabernet Sauvignon', utvrdili da koncentracija C₁₃ norizoprenoida (TND, vitispiran) linearno i pozitivno korelira s povećanjem intenziteta sunčeve svjetlosti dok su za koncentraciju β -damaskenona utvrdili da je najveći u grozdovima kod kojih se nije provela defolijacija lista. Suprotno tome, utvrdili su Meyers i sur. (2013) da je koncentracija β -damaskenona, heksen-1-ola, linalola, α -terpineola i geraniola bio pod pozitivnim utjecajem sunčeve svjetlosti. Prema Reynold i Balint (2014) hladna godina s nekoliko sunčanih sati rezultira većom koncentracijom β -damaskenona i manjom koncentracijom vitispirana, aktinidola i TDN. Sinteza većine preteča aroma stimulirana je u toplijim godinama pri većoj izloženosti sunčevoj svjetlosti (Hernandez-Orte i sur., 2014), međutim u slučajevima pretjerano visokih temperatura ispoljava se negativni utjecaj na metabolizam ploda (Pons i sur., 2017).

Yuan i sur. (2018) utvrdili su da niže minimalne temperature tijekom dozrijevanja rezultiraju većim akumuliranjem hlapljivih spojeva u bobicama što je u skladu s teorijom Jacksona i Lombarda (1993) da će se tijekom nižih noćnih temperatura također nakupiti više hlapljivih spojeva u bobicama. Također, Pons i sur. (2017) navode da pretopli i presuhi vremenski uvjeti rezultiraju proizvodnjom grožđa i vina niže kvalitete.

Prema Robinson i sur. (2014) vjeruje se da kvaliteta sunčeve svjetlosti, a ne intenzitet regulira akumulaciju norizoprenoida (Bureau i sur., 1998; Schultz, 2000). Istraživanja pokazuju da izloženost plavo-zelenoj svjetlosti (i potencijalno crvenim dugovalnim zrakama) potiče sintezu karotenoida (Bureau i sur., 1998) kao fotoobrambeni mehanizam vinove loze (Young, 1991; Baumes i sur., 2002). Dodatno, razgradnja ovih istih karotenoida pojačana je u uvjetima izloženosti ovim istim valnim duljinama svjetlosti (Bureau i sur., 1998). Posljedični gubitak karotenoida u grožđu primjećuje se kada dolazi do gubitka kloroplasta i prestanka sinteze karotenoida (Baumes i sur., 2002).

Prema Maletić i sur. (2008) visoke temperature nepovoljno djeluju na aromatski profil, kako zbog smanjene sinteze ovih tvari, tako i zbog njihova gubitka. U uvjetima nižih temperatura (kontinentalna vinogradarska područja) grožđe će u pravilu nakupiti manje šećera, ali će istovremeno ostati viši sadržaj kiselina uz bogatije i intenzivnije arome. Stoga će u takvim uvjetima vina biti laganija, svježija i s naglašenijim primarnim aromama.

2.3.2.2. Utjecaj vodnog režima u vinogradu

Vinogradarska praksa koja uključuje održavanje određenog vodnog režima u vinogradu, odnosno izazvani vodni stres kod vinove loze preporučljiv je način u manipulaciji izlaganja grozda sunčevoj svjetlosti kako bi se postigla željena sortna aroma. S obzirom da mnoga područja uzgoja vinove loze uslijed klimatskih promjena postaju sve suša i oskudnija vodom, što utječe i na kvalitetu grožđa i vina, posebna pozornost posvećuje se ovom kritičnom i važnom problemu (Torregrosa i sur., 2017). Općenito je poznato da umjereni deficit vode (vodni stres) kod vinove loze u fazi razvoja bobice povećava koncentraciju karotenoida, norizoprenoida i glikoliziranih hlapljivih spojeva (Oliveira i sur., 2003, Bindon i sur., 2007, Grimplet i sur., 2007; Koundouras i sur., 2009) dok utjecaj na koncentraciju monoterpena varira od toga da nema utjecaja do toga da povećava koncentraciju nekih spojeva (Grimplet i sur., 2007, Ou i sur., 2010).

Song i sur. (2012) tijekom dvije godine istraživali su utjecaj reducirane opskrbe vodom na koncentraciju hlapljivih spojeva u grožđu sorte 'Merlot'. Utvrdili su da se koncentracija slobodnih C₆ spojeva (heksanal, *trans*-2-heksenal i 1-heksanol) smanjuje, a koncentracija vezanih terpenskih alkohola (nerola i geraniola) te C₁₃ norizoprenoida (β -damaskenona, 3-hidroksi- β -damaskenona, 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen i 3-okso- α -ionola) povećava u bobici grožđa kao reakcija na jači (ozbiljniji) vodni stres (Song i sur., 2012). Od C₆ spojeva 1-heksanol pokazao je najveći postotak smanjenja kao reakciju na deficit vode. Vjerojatno do povećanja koncentracije vezanih terpenskih spojeva (nerola i geraniola) dolazi zbog

povećane izloženosti vinove loze sunčevoj svjetlosti (Belancic i sur., 1997; Bureau i sur., 2000) te smanjenja bobice grozda (Koundouras i sur., 2009).

Alem i sur. (2018) navode da deficit vode nije imao značajan utjecaj na koncentraciju slobodnih terpena (limonena, linalola, α -terpineola i geranil-acetona) i glikoliziranog (vezanog) linalola dok se koncentracija 3-hidroksi- β -damaskenona, preteče β -damaskenona, povećao uslijed deficita vode. Umjereni nedostatak vode povećava potencijal arome dok jači i duži nedostatak negativno utječe na aromatski profil (Koundouras i sur., 2009).

Slične rezultate dobili su i Reynolds i sur. (2006) koji su kod sorte 'Traminac' pri tretmanu deficita vode izazvanom u fazi šare utvrdili veću koncentraciju slobodnih i potencijalnih hlapljivih terpena u odnosu na tretmane deficita vode izazvanim na početku ili sredinom sezone. Bindon i sur. (2007) također su istraživali utjecaj reducirane opskrbe vodom kod sorte 'Cabernet Sauvignon' te utvrdili da u grožđu iz tretmana koji su primili 66 % vode u odnosu na kontrolni tretman dolazi do povećanja sadržaja (izražen u ng/g) hidrolitski oslobođenog β -damaskenona, β -ionona i 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalena tijekom berbe. Međutim, kada se vrijednost pojedinog spoja iskaže u ng/bobici, rezultati ne pokazuju značajnu razliku. Razlog tome je, što su promjene vrijednosti sadržaja izražene u ng/g nastale zbog promjena u volumenu i/ili masi bobica, kao posljedica ograničenja vode. Ovakvi rezultati ukazuju da je veći sadržaj aromatskih spojeva u bobicama ponekad rezultat smanjenja veličine bobice uslijed nedostatka vode (Koundouras i sur., 2009). Deluc i sur. (2009) utvrdili su da deficit vode pozitivno utječe na prisutnost enzima uključenih u sintezu preteča aroma.

Također, održavanjem određenog vodnog statusa vinove loze može se utjecati na gustoću zelene mase vinove loze i mikroklimu oko grozda (Hardie i Martin, 2010; Intrigliolo i Castel, 2010) te posljedično i na izloženost grozda sunčevoj svjetlosti. U uvjetima vodnog deficita tijekom razvoja bobice povećava se izloženost grozda sunčevoj svjetlosti što dovodi do poboljšanja senzornih svojstava vina uslijed povećanja voćnih aroma te smanjenja herbalnih aroma (Chapman i sur., 2005).

Za prorjeđivanje zelene mase vinove loze kao uobičajene prakse koja se provodi u vinogradu utvrđeno je da povećava koncentraciju vezanih terpena i alifatskih spojeva, međutim nije utvrđen utjecaj na koncentraciju norizoprenoida (Bureau i sur., 2000). To se može objasniti neovisnošću biosinteze norizoprenoida u bobicama, prije nego njihovom translokacijom iz lista (Günata i sur., 2002).

Choné (2001) je uspoređivao aromatski potencijal dvije grupe zrelog grožđa od sorte 'Sauvignon bijeli'. Jedna grupa bila je podvrgnuta redovitoj neograničenoj opskrbi vodom

dok je kod druge grupe bio izazvan umjeren vodni stres te je utvrdio veći aromatski potencijal (veća koncentracija cisteinliranih preteča) u grožđu koje je bilo podvrgnuto umjerenom deficitu vode. Poznato je da umjereni vodni deficit prije promjene boje bobice grozda (šare) dovodi do značajnog porasta ukupnih fenola koji imaju negativni utjecaj na aromatsku stabilnost vina, međutim ukoliko se umjereni deficit vode izazove nakon šare (neposredno nakon promjene boje bobice), doći će do povećanja aromatskog potencijala u grožđu 'Sauvignon bijeli' bez značajnije promjene u sadržaju ukupnih fenola (Choné i sur., 2001).

2.3.2.3. Utjecaj gnojidbe na aromatski profil grožđa i vina

Danas postoji velik broj istraživanja koja proučavaju utjecaj okolišnih čimbenika i vinogradarske prakse (navodnjavanje, skidanje lista, zasjenjivanje) na koncentraciju primarnih aroma u grožđu, međutim puno je manje podataka o utjecaju gnojidbe, a posebice folijarne prihrane makro i mikroelementima na aromatski profil grožđa. Posljednjih nekoliko godina, folijarna je prihrana dosta raširena u praksi kada se gnojidbom putem tla ne može popraviti nedostatak ili debalans hraniva (Bruwer i sur., 2019). Folijarna je prihrana metoda kojom se poboljšava kvaliteta i prinos usjeva (Christensen i Peacock, 2000). Prednosti su joj niska cijena koštanja, izbjegavanje fiksacije hraniva u tlu, ne ovisi o usvajanju hraniva od strane korijena, koriste se male količine gnojiva, povećava se kvaliteta i prinos uzgajane kulture te dolazi do brzog usvajanja, reakcije i asimilacije od strane biljke (Oosterhuis, 2009; Lasa i sur., 2012). Uglavnom se primjenjuje kada su potrebne male korekcije gnojidbom. Hraniva iz folijarnih gnojiva ulaze u list kroz puči, vodenim ili lipoidalnim putem (Oosterhuis, 2009). U slučaju stresa izazvanog nedostatkom vode, biljka pojačano stvara voštani sloj na listu te je otežano usvajanje primijenjenih hraniva (Oosterhuis, 2009), što može umanjiti učinkovitost folijarne prihrane u uvjetima suše.

Choné (2001) je utvrdio da prihrana vinove loze N (amonijevim nitratom) u fazi zametanja bobice nakon oplodnje, ima snažan utjecaj na aromatski potencijal grožđa sorte 'Sauvignon bijeli' te značajno utječe na povećanje sadržaja pristupačnog N u moštu. U grožđu dolazi do značajno većeg nakupljanja glutaciona i cisteinliranih preteča arome, a istovremeno opada sinteza fenolnih spojeva. Glutacion je moćan, reducirajući antioksidans koji čuva sortnu aromu 'Sauvignon bijeli' i smanjuje rizik od prijevremenog aromatskog starenja grožđa i vina te mu se sadržaj u grožđu smanjuje u toplijim i sušnijim godinama (Pons i sur., 2017). Vina od grožđa koja su folijarno tretirana otopinom uree i sumpora imaju značajno veći intenzitet arome i povećane note grejpa i tropskog voća, u usporedbi s vinima od grožđa koje je bilo folijarno tretirano samo ureom (Lacroux i sur., 2008; Geffroy i sur., 2016).

Općenito, koncentracija većine monoterpena opada kako doza N u gnojdbi raste, vjerojatno zbog pojačanog vegetativnog rasta i time jačeg zasjenjivanja grozda lišćem, dok sadržaj estera i alkohola raste zbog povećane koncentracije amino N u moštu i transaminacije (Reynolds i Balint, 2014).

Primjena bakrenih sredstava kod sorte 'Sauvignon bijeli' i 'Cabernet sauvignon' rezultira mladim vinima u kojima je došlo do smanjenja arome, vjerojatno zbog reakcije tiolne grupe s bakrom (Hatzidimitriou i sur., 1996; Darriet i sur., 2001). Folijarna primjena apscizinske i gibberelinske kiseline kod sorte 'Malbec' rezultirala je povećanjem koncentracije monoterpena i seskviterpena u bobicama grožđa (Murcia i sur., 2017).

Alem i sur. (2019) u preglednom članku o utjecaju agrotehničkih mjera na koncentraciju arome u grožđu navode da folijarna primjena sumpora i dušika u bobici grožđa povećava koncentraciju tiolnih spojeva koji poboljšavaju kvalitetu arome vina nakon fermentacije. Folijarno tretiranje grožđa bordoškom otopinom (bakrenim sredstvom) rezultiralo je povećanjem koncentracije monoterpenskog spoja linalola u vinu sorte 'Vinhao' u Portugalu (Martins i sur., 2015), dok su Webster i sur. (1993) utvrdili utjecaj obilnije gnojidbe N na povećanje koncentracije 1-butanola, *trans*-3-heksen-1-ola, benzil alkohola i α -terpineola u vinima sorte 'Rizling rajnski'.

Yuan i sur. (2018) proučavali su utjecaj različitih doza N, P i K na koncentraciju hlapljivih spojeva u bobicama grožđa sorte 'Pinot crni' te utvrdili značajan utjecaj N i K na povećanje koncentracije ukupnog β -damaskenona, β -ionona i C₆ spojeva. Također su utvrdili i pozitivnu korelaciju tretmana N, P i K s koncentracijom β -citronelola te tretmana K s koncentracijom geraniola.

Utjecaj dugoročne gnojidbe N na povećanje koncentracije β -damaskenona utvrdili su i Linsenmeier i Lohnertz (2007). Oni su proučavali utjecaj različitih doza gnojidbe N (0, 60, 150 kg N/ha godišnje) na koncentraciju C₁₃ norizoprenoida u vinima sorte 'Rizling rajnski' te su utvrdili pozitivni trend povećanja koncentracije β -damaskenona i aktinidola kako je rasla doza N u gnojdbi, dok se koncentracija TDN smanjivala pojačanom gnojidbom N. Koncentracija vitispirana nije bila pod utjecajem gnojidbe N. Prinos, koji je pod utjecajem gnojidbe N, pokazao je negativnu korelaciju s norizoprenoidima. Prema njima gnojidba N povećava sintezu karotenoida, ali se koncentracija karotenoida u grožđu može smanjiti ukoliko su grozdovi zasjenjeni. Norizoprenoidi različito reagiraju na stresne uvjete jer su različite njihove preteče, koje i različito opet reagiraju na stres npr. lutein se povećava, ali se ukupni karotenoidi smanjuju zbog povećanog UV zračenja.

Posebice je značajan pozitivan utjecaj N na C₆ spojeve ((*E*)-2-heksenal i heksanal) što je razumljivo jer koncentracija C₆ spojeva u bobici opada pri niskom vigoru vinove loze (Song

i sur., 2012). Moguće je da niža opskrba N utječe na enzimsku aktivnost ili koncentraciju masnih kiselina iz kojih C₆ spojevi nastaju što rezultira nižom koncentracijom C₆ aldehida. Suprotno, da gnojidba N ne utječe na koncentraciju C₆ spojeva ili zelene arome u grožđu utvrdili su Baiano i sur. (2010), Ancin-Azpilicueta i sur. (2013) te Mendez-Costabel i sur. (2014).

Palčić (2015) je istraživao utjecaj folijarne primjene makro i mikroelemenata na senzorna svojstva vina 'Malvazije istarske' te utvrdio da folijarni tretmani rezultiraju vinima koja su bolje senzorno ocijenjena, odnosno rezultirala su širim spektrom aroma, od tipično cvjetno-voćnih aroma do mirisa na maslac, med i aromatično bilje.

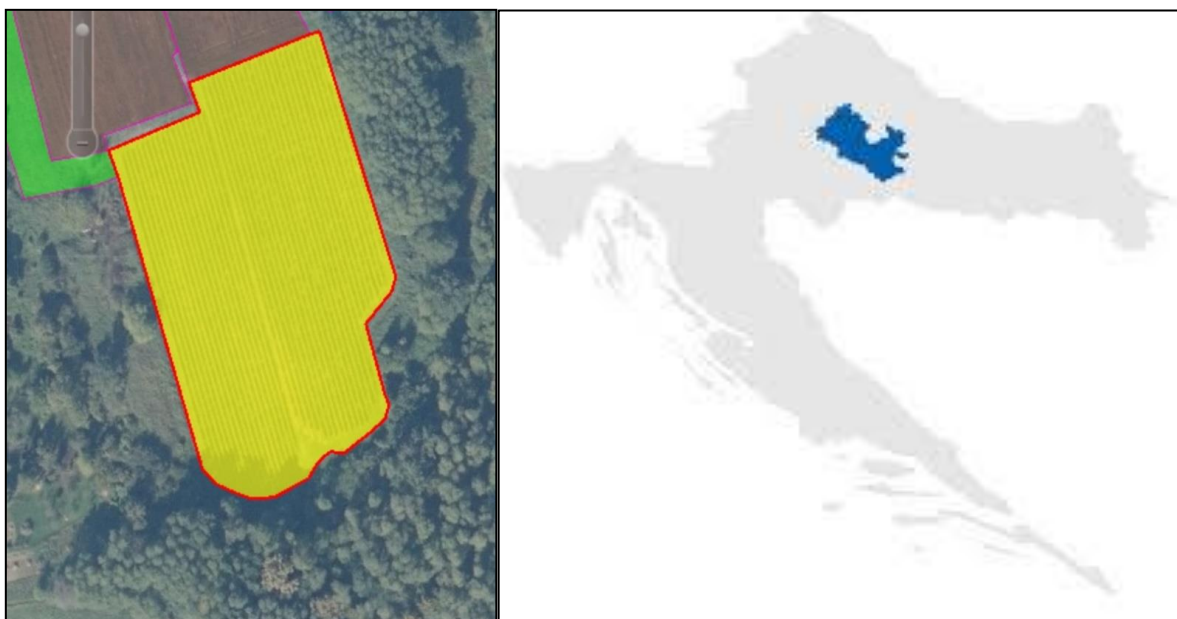
Također, od vinove loze uzgajane na vapnenim tlima bogatim kalcijem (Ca) dobivaju se vina bogatija monoterpenima, seskviterpenima i C₁₃ norizoprenoidima (Coelho i sur., 2009).

Scacco i sur. (2010) utvrdili su da povećanje zaslanjenosti tla značajano utječe na povećanje koncentracije primarnih aroma (terpena, C₆ spojeva, norizoprenoida) u vinu sorte 'Nero d'Avola'. Koncentracije polifenola, antocijana, spojeva primarnih aroma, dobivenih iz grožđa, značajno su se razlikovale s povećanjem slanosti tla. Pored toga, povećanje zaslanjenosti tla, značajno je povećalo koncentraciju sekundarnih aroma, poput estera, β-feniletilnog alkohola i izoamilnog alkohola, vjerojatno kao posljedica dostupnosti preteča u moštovima, poput aminokiselina i masnih kiselina. Zanimljivo je da je porast zaslanjenosti tla povećao intenzitet boje vina, ljubičaste odsjaje, slanu, citrusnu i voćnu aromu. Štoviše, vinarski stručnjaci (ocjenjivači) preferirali su vina iz srednje i visoko zaslanjenih tala.

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Pokusni nasad

Istraživanje je postavljeno u vinogradu (vlasništvo Vinarija Mikša) na lokaciji Kutina (45°30'1,68 N, 16°46'9,57 E), regija Središnja bregovita Hrvatska, podregija Moslavina, vinogorje Voloder-Ivanić Grad (Slika 4). U podregiji Moslavina područje uzgoja vinove loze veže se uz obronke Moslavačke gore te se većina vinograda nalazi na 200 m nadmorske visine s klimatskim obilježjima: središnja godišnja temperatura iznosi 11,5°C, srednja vegetacijska (4.-9. mj.) 17,9°C, sati sijanja sunca iznose 1917, godišnje oborine iznose 807 mm, od toga u vegetaciji 455 mm (Maletić i sur., 2015). Tla Moslavačke gore po geološkom sastavu imaju puno granita i gnajsa (Bedić, 1995) te zbog povoljnog odnosa pijeska i gline, imaju uravnotežen vodozračni odnos i predstavljaju jako dobro tlo za uzgoj vinove loze.



Slika 4. Topografski prikaz istraživane lokacije na području Općine Kutina (lijevo) i karta Hrvatske s označenim položajem Moslavine (desno)

Izvor: ARKOD nacionalni sustav identifikacije zemljišnih parcela u RH

(<http://preglednik.arkod.hr/ARKOD-web/layers=OSNOVNI%20PROSTORNI%20PODACI>);
Lag Moslavina (<http://lag-moslavina/orthopediewestbrabant.nl/moslavina-karta/>)

Pokusni nasad 'Škrleta bijelog' klon ŠK-29 na kojem je provedeno istraživanje posađen je 2008. godine bezvirusnim sadnim materijalom 'Škrleta bijelog' (Slika 5). Sadni materijal proizveden je na podlozi Kober 5BB kategorije „osnovni“, (*Vitis berlandieri* x *Vitis rupestris*) u državnom Centru za trsničarstvo u Sloveniji. Razmak sadnje iznosi 2,20 x 0,90 m. Uzgojni oblik je jednostruki Guyot s dva prigojna reznika i jednim lucnjem, s ukupnim opterećenjem od 12 pupova.



Slika 5. Nasad 'Škrleta bijelog' u Kutini

3.2. Određivanje kemijskog sastava tla

Prije postavljanja pokusa uzeti su uzorci tla u vinogradu s dvije dubine (0-30 cm, 30-60 cm) te je obavljena preliminarna kemijska analiza tla u Laboratoriju za zaštitu okoliša, Petrokemija d.d., prema sljedećim metodama:

- pH vrijednost tla prema HRN ISO 10390:2005,
- humus prema bikromatnoj metodi po Tjurinu (Škorić, 1982),
- fosfor i kalij prema AL-metodi (Egner i sur., 1960)

U Zavodu za pedologiju, Agronomski fakultet Sveučilište u Zagrebu također je određen mehanički sastav tla prema HRN ISO 11277:2011.

3.2.1. Određivanje pH reakcije tla

Metodom se određuje aktivna kiselost (pH suspenzije tla u H₂O, demineralizirana voda iz Milli Q uređaja koja ima vodljivost manju od 0,1 μS/cm) i supstitucijska kiselost (pH

suspenzije tla u otopini kalij klorida, $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$). Pomoću pH elektrode (kombinirana elektroda InLab Expert Pro-ISM) mjeri se pH u području 0-14. Vrijednost pH je pokazatelj kiselosti, odnosno bazičnosti suspenzije tla, a određivanje se temelji na mjerenju razlike potencijala elektrokemijske ćelije, pomoću odgovarajućeg pH-metra (Mettler Toledo SevenCompact S 220 (očitanje 0,02 pH jedinica)).

3.2.2. Određivanje humusa po modificiranoj metodi Schollenbergera i Grahama (spektrofotometrija)

Metoda se temelji na mokrom spaljivanju organskog ugljika u tlu pomoću kalijevog bikromata (otopina kalijevog bikromata $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1667 \text{ mol/L}$). Tijekom ove reakcije oslobađa se kisik koji oksidira ugljik iz tla u CO_2 , a Cr^{6+} prelazi u Cr^{3+} što je vidljivo promjenom boje iz narančaste u zeleno-plavu. Ova promjena boje, odnosno količina nastalog $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, koja je proporcionalna količini oksidiranog ugljika, služi kao baza za spektrofotometrijsko određivanje organskog ugljika u tlu na valnoj dužini od 620 nm (spektrofotometar s protočnom kivetom).

3.2.3. Određivanje fosfora u tlu po metodi Egner-Riehma i Urlicha (spektrofotometrija)

Prema metodi Egner-Riehma uzorak tla tretira se AL-otopinom (otopina amonij laktata koncentracije $c(\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOONH}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ i octene kiseline $c(\text{CH}_3 \text{ COOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$) te se dobije ekstrakcijska otopina tla, u kojoj se fosfor određuje spektrofotometrijski preko fosfor-molibdenskog kompleksa na valnoj dužini od 882 ili 735 nm (spektrofotometar Helios Gama s protočnom kivetom). Za redukciju fosfo-molibdenskog kompleksa prema Urlichu koristi se askorbinska kiselina, umjesto "fotorex" postupka prema Egner-Riehmu.

3.2.4. Određivanje kalija u tlu po metodi Egner-Riehma (plamenfotometrija)

Prema metodi Egner-Riehma uzorak tla tretira se AL-otopinom (otopina amonij laktata koncentracije $c(\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOONH}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ i octene kiseline $c(\text{CH}_3 \text{ COOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$) te se dobije ekstrakcijska otopina tla, u kojoj se kalij određuje plamenom fotometrijom (plamen fotometar Corning 400). Princip metode sastoji se u uvođenju otopine standarda kalija i uzoraka ekstrakta tla u plamen zrak - propan te praćenja emisije zračenja kalija na valnoj dužini od 768 nm.

3.2.5. Rezultati kemijske analize tla

Temeljem rezultata analize tla vidljivo je da se radi o kiselom i slabo humoznom tlu (Gračanin, 1947), umjereno opskrbljeno fiziološki aktivnim fosforom i dobro opskrbljeno fiziološki aktivnim kalijem (Vukadinović i Vukadinović, 2011) te prema rezultatima mehaničkog sastava tla radi se o praškasto ilovastom tlu (Tablica 4).

Tablica 4. Kemijska svojstva tla i mehanički sastav tla

Kemijska svojstva tla¹						
Dubina uzorkovanja	pH _{KCl}	pH _{H₂O}	humus (%)	mg P ₂ O ₅ /100 g tla	mg K ₂ O/100 g tla	
0-30 cm	4,8	5,8	1,3	20,6	33,6	
30-60 cm	4,3	5,5	1,0	12,4	24,6	
Mehanički sastav tla (%)²						
	Krupni pijesak 2,0-0,2 mm	Sitni pijesak 0,2-0,063 mm	Krupni prah 0,063-0,02 mm	Sitni prah 0,02-0,002 mm	Glina < 0,002 mm	Teksturna oznaka
0-30 cm	0,7	1,3	46,6	33,9	17,5	Praškasta ilovača
30-60 cm	0,4	1,9	44,5	35,5	17,7	Praškasta ilovača

¹Laboratorij za zaštitu okoliša, Petrokemija d.d.

²Zavod za pedologiju, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet

3.3. Postavljanje pokusa i gnojidbeni tretmani

Primijenjena su četiri gnojidbena tretmana u tri ponavljanja prema eksperimentalnom dizajnu potpuno slučajnog bloknog rasporeda. Osnovnu pokusnu parcelicu čine tri trsa sa zaštitnim pojasom od dva trsa između njih. Istraživanje je provedeno kroz 2012., 2013. i 2014. godinu.

Gnojidbeni tretmani primijenjeni u sve tri godine istraživanja su:

1. tretman – S (standard kao kontrola) standardna gnojidba s 400 kg/ha NPK (MgO, SO₃) 7-14-21 (2, 18), primijenjena u veljači prije početka vegetacije deponatorom u tlo (temeljem početne analize tla),
2. tretman – SC (standard + kalcizacija) standardna gnojidba s 400 kg/ha NPK (MgO, SO₃) 7-14-21 (2, 18) + 3 t/ha Fertdolomita praškastog (kalcijev magnezijev karbonat), oba materijala primijenjena su putem tla u veljači prije početka vegetacije, NPK gnojivo deponatorom u tlo, Fertdolomit rasipanjem po površini tla,
3. tretman – SCB (standard + kalcizacija + folijarno bor) standardna gnojidba s 400 kg/ha NPK (MgO, SO₃) 7-14-21 (2, 18) + 3 t/ha Fertdolomit praškasti + 2,5 L/ha Folibor B (borov etanolamin 11 %); NPK gnojivo deponatorom u tlo, Fertdolomit rasipanjem po površini tla, oba materijala primjenjena su u veljači prije početka vegetacije, Folibor B dva tretiranja folijarno (prije i nakon cvatnje),
4. tretman – SCBM (standard + kalcizacija + folijarno bor + folijarno makro i mikroelementi) standardna gnojidba s 400 kg/ha NPK (MgO, SO₃) 7-14-21 (2, 18) + 3 t/ha Fertdolomit praškasti + 2,5 L/ha Folibor B + 4 kg/ha Proteoleaf (N 3 %, P 5 %, K 40 %, Mg 3 %, B 0,05 %, Fe 0,1 %, Mn 0,05 %, Mo 0,001 %, Zn 0,01 %); NPK gnojivo deponatorom u tlo, Fertdolomit rasipanjem po površini tla, oba materijala primjenjena su u veljači prije početka vegetacije, Folibor B dva tretiranja folijarno (prije i nakon cvatnje), Proteoleaf dva tretiranja folijarno (u fazi šare i fazi dozrijevanja grožđa).

Korištena gnojiva u istraživanju (Slika 6):

NPK (MgO, SO₃) 7-14-21 (2,18) je kompleksno, mineralno, granulirano gnojivo u kojem je kalij (K) u obliku kalijevog sulfata. Sadrži 7 % ukupnog dušika (N) od toga je 4,5 % u amonijskom i 2,5 % u nitratnom obliku, ukupni fosfor (P) je 14 % , ukupni kalij (K) je 21 %, magnezijevog oksida (MgO) sadrži 2 % i ukupnog sumpora (SO₃) 18 %. Hraniva u gnojivu su vodotopiva.

Fertdolomit praškasti je po sastavu kalcijev magnezijev karbonat, sadrži 56 % CaCO_3 i 42 % MgCO_3 te je namijenjen za kalcizaciju kiselih tala.

Folibor L je tekuće mineralno gnojivo na bazi mikroelementa bora (B) u obliku borovog etanolamina 11 %.

Proteoleaf je složeno mineralno NPK gnojivo s magnezijem (Mg) i mikroelementima. Proteoleaf sadrži 3 % dušika (N), 5 % fosfora (P), 40 % kalija (K), 3 % magnezija (Mg), 0,05 % bora (B), 0,1 % željeza (Fe), 0,05 % mangana (Mn), 0,001 % molibdena (Mo) i 0,01 % cinka (Zn).

3.4. Vremenski uvjeti u razdoblju istraživanja

Za analizu vremenskih uvjeta (temperatura, oborine) korišteni su podaci Državnog hidrometeorološkog zavoda za meteorološku postaju Kutina te su isti prikazani u Tablici 5. Za vinovu lozu optimalna količina oborina tijekom aktivnog dijela vegetacije iznosi 400-600 mm (Karoglan i sur., 2017), stoga je vidljivo iz Tablice 5. da je u sve tri godine istraživanja pala dovoljna količina oborina za razvoj vinove loze. Međutim, 2014. godina izdvojila se kao godina sa znatno većom količinom oborina.

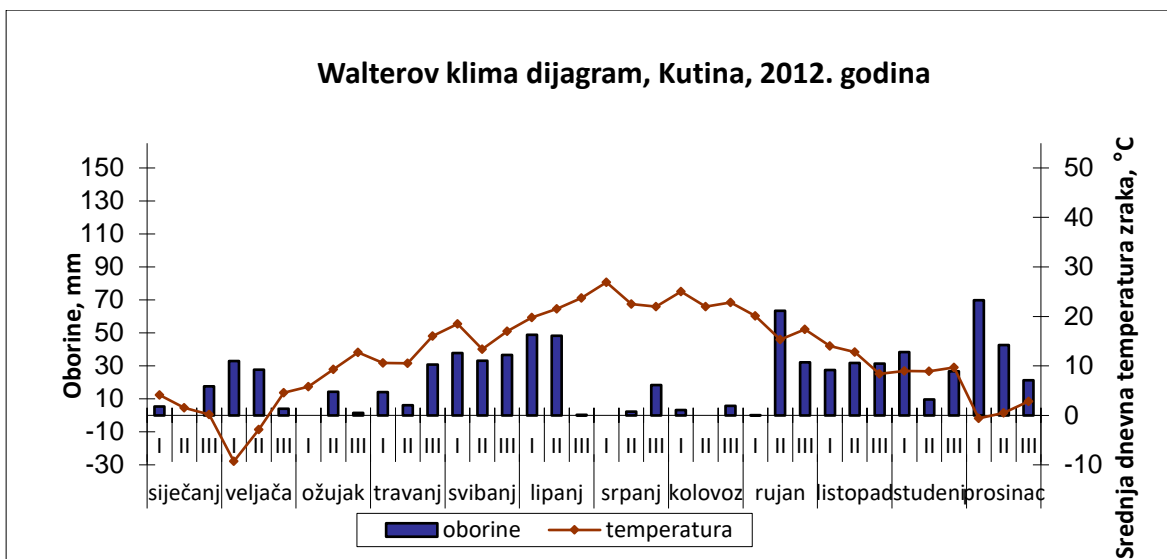
Tablica 5. Vremenski podaci 2012., 2013. i 2014. godine (meteorološka postaja Kutina)

	Godina		
	2012.	2013.	2014.
Godišnja suma oborina (mm)	784,0	946,5	1239,5
Suma aktivnih temperatura (°C)	3741,7	3604,2	3481,4
Godišnja suma dnevne insolacije (broj sati)	2230,5	1912,1	1711,0
Suma oborina tijekom vegetacije ¹ (mm)	472,0	482,6	950,4
Prosječna temperatura tijekom vegetacije ¹ (°C)	18,1	17,3	17,0
Suma oborina tijekom dozrijevanja ² (mm)	9	56	134
Prosječna temperatura tijekom dozrijevanja ² (°C)	23,3	22,1	20,1

¹period vegetacije: od početka travnja do kraja listopada

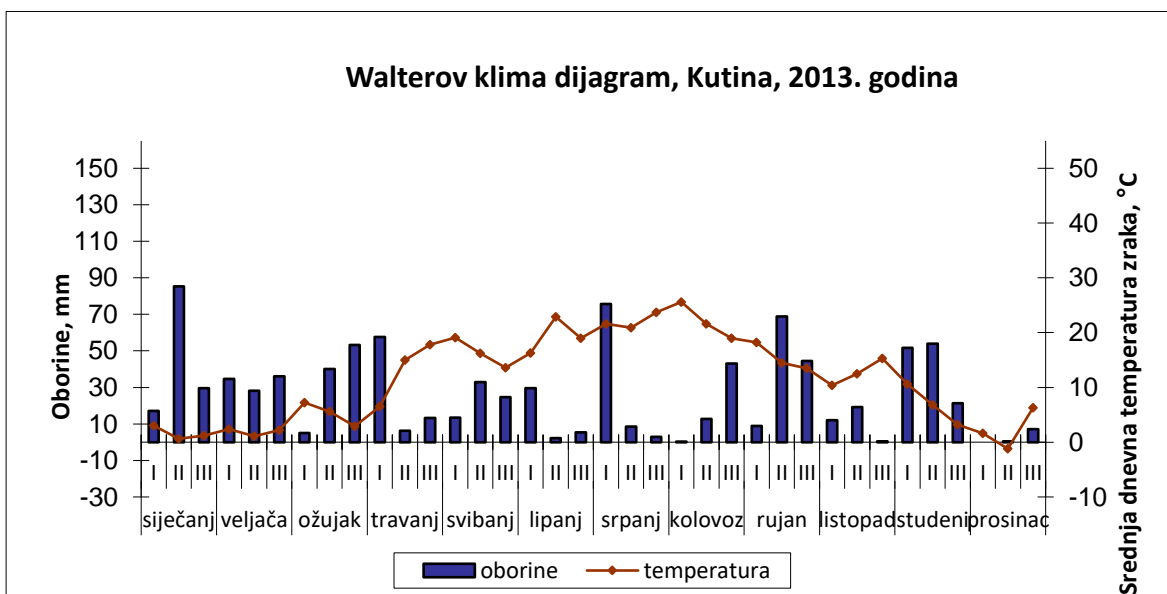
²dozrijevanje: 8. mjesec

U Grafikonu 1 prikazan je odnos oborina i temperatura prema Walteru za Kutinu u 2012. godini. Ukupna količina oborina tijekom cijele 2012. godine iznosila je 784 mm, dok je količina oborina tijekom vegetacijskih mjeseci rasta i razvoja vinove loze iznosila 472 mm. Nešto nepovoljnijoj situaciji pridonijelo je sušno razdoblje tijekom ožujka (15,5 mm) te u zadnjoj dekadi lipnja (0 mm), srpnja (20 mm) i kolovoza (8,7 mm) te vinova loza nije mogla koristiti zalihu vlage iz tla. Prosječna temperatura tijekom vegetacije bila je nešto viša u odnosu na 2013. (za 0,8°C) i 2014. godinu (za 1,1°C).



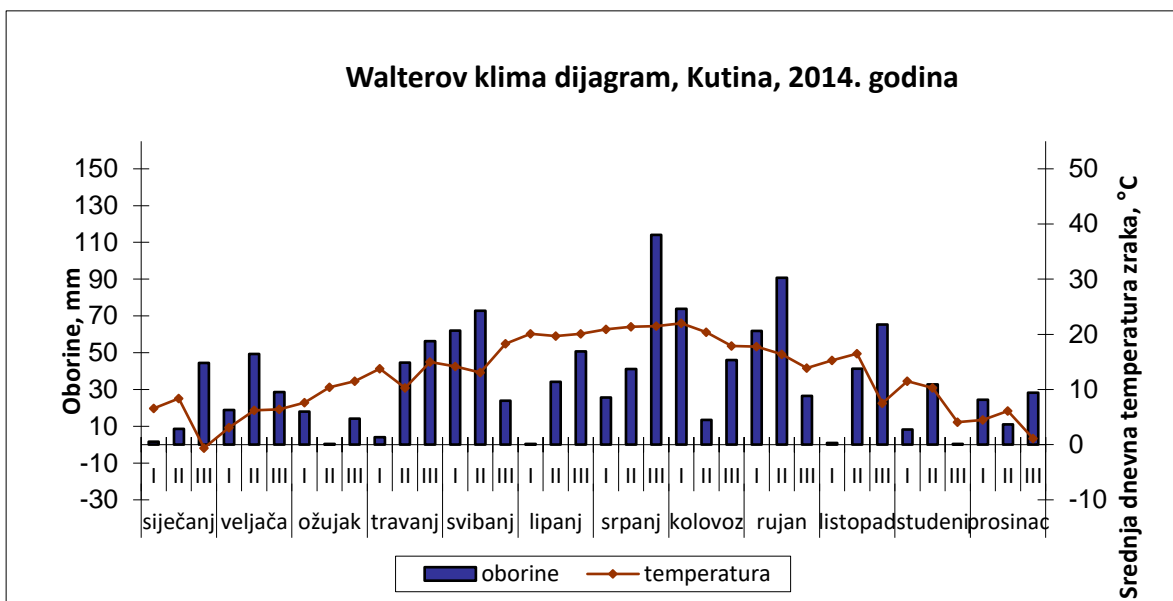
Grafikon 1. Walterov klima dijagram za meteorološku postaju Kutina, 2012. godina

U Grafikonu 2 prikazan je odnos oborina i temperatura prema Walteru za Kutinu u 2013. godini. Ukupna količina oborina tijekom cijele 2013. godine iznosila je 946,5 mm, dok je količina oborina tijekom vegetacijskih mjeseci rasta i razvoja vinove loze iznosila 482,6 mm. U pogledu odnosa temperature i oborina, 2013. godina je bila najpovoljnija u odnosu na 2012. i 2014. godinu, međutim tijekom vegetacije je u dva navrata pala tuča (10. 06. i 28. 08.) koja je oštetila lisno tkivo i grozdiće te posljedično tome umanjila prinose. Također, u prvoj dekadi srpnja pala je i znatna količina oborina (76 mm) koja je vjerojatno pridonijela jačem razvoju patogenih gljivica na vinovoj lozi. Prosječna temperatura tijekom vegetacije bila je za 0,8°C stupanj niža od prosječne temperature u 2012. godini i za 0,3°C viša od prosječne temperature u 2014. godini.



Grafikon 2. Walterov klima dijagram za meteorološku postaju Kutina, 2013. godina

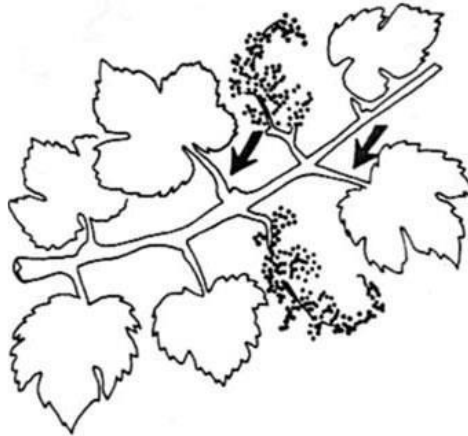
U Grafikonu 3 prikazan je odnos oborina i temperatura prema Walteru za Kutinu u 2014. godini. Ukupna količina oborina tijekom cijele 2014. godine iznosila je 1239,5 mm, dok je količina oborina tijekom vegetacijskih mjeseci rasta i razvoja vinove loze iznosila 950,4 mm. U 2014. godini prevladavali su izrazito nepovoljni uvjeti u pogledu količine oborina jer već početkom vegetacije u travnju bilježi se povećana količina oborina (105 mm) što se nastavlja i tijekom svibnja (159 mm), lipnja (85,4 mm), srpnja (180,8 mm) i kolovoza (134 mm). Prosječna temperatura tijekom vegetacije bila je za 1,1°C stupanj niža od prosječne temperature u 2012. godini i za 0,3°C niža od prosječne temperature u 2013. godini.



Grafikon 3. Walterov klima dijagram za meteorološku postaju Kutina, 2014. godina

3.5. Uzorkovanje biljnog materijala (list)

U svakoj godini istraživanja 2012., 2013. i 2014. obavljena su tijekom vegetacije tri uzorkovanja lista nasuprot grozda, u fenofazi cvatnje, šare i dozrijevanja, sukladno preporukama za slične klimatske uvjete (Fregoni, 2001; Čoga i sur., 2010). Sa svake osnovne parcelice uzeto je 15 zdravih cjelovitih listova (plojka i peteljka) po pojedinom uzorkovanju (po pojedinoj fazi vegetacije) (Slika 7).



Slika 6. Pozicije mjesta uzorkovanja listova na mladici (Christensen i sur., 1978)

3.6. Kemijske analize biljnog materijala (list)

Osušeni, samljeveni i homogenizirani uzorci biljnog materijala (lišće) analizirani su u Laboratoriju za zaštitu okoliša Petrokemije d.d. prema sljedećim metodama:

- dušik modificiranom metodom po Kjeldahlu (HRN ISO 11261:1995),
- fosfor – nakon digestije koncentriranom HNO_3 i HCl (Heraeus MR-260), spektrofotometrijski „Perkin Elmer“ 139 (AOAC, 1975),
- kalij – nakon digestije koncentriranom HNO_3 i HCl (Heraeus MR-260), plamenfotometrijski (AOAC, 1975),
- kalcij, magnezij, željezo, mangan i cink – nakon digestije koncentriranom HNO_3 i HCl (Heraeus MR-260), atomskom apsorpcijskom spektrometrijom PU 9200 (AAS) (AOAC, 1975).

3.6.1. Određivanje ukupnog dušika u biljnom materijalu metodom po Kjeldahlu

Metoda se temelji na razgradnji biljnog materijala sumpornom kiselinom (koncentrirana, p.a., $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$) uz katalizator i uz zagrijavanje. Koncentrirana sumporna kiselina razgrađuje organsku tvar, pri čemu se organski dušik reducira do amonijaka. Oslobođeni amonijak reagira sa sumpornom kiselinom dajući amonijev sulfat. Na amonijev sulfat djeluje se koncentriranom lužinom, koja istjeruje amonijak. Amonijak, oslobođen destilacijom, hvata se u određenu količinu neke jake kiseline, poznatog normaliteta. Iz količine kiseline koja se veže s amonijakom određuje se sadržaj dušika u uzorku i izražava u masenom postotku.

3.6.2. Određivanje fosfora u biljnom materijalu – spektrofotometrija

Fosfor sa amonijevim vando-molibdatom (otopina amonijeva molibdata p $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O} = 100 \text{ g/L}$) u dušično kiseloj (nitratna kiselina HNO_3 (1+1)) sredini daje hetero-kompleks žute boje. Intenzitet ovog žutog obojenja mjeri se spektrofotometrijski na valnoj dužini od 410 nm (Spektrofotometar "Perkin Elmer" 139). Sadržaj fosfora u uzorku očita se iz baždarnog pravca u mg/L ili se dobiva računski preko koeficijenta smjera pravca.

3.6.3. Određivanje kalija u biljnom materijalu – plamena fotometrija

Princip metode sastoji se u uvođenju otopine standarda i uzoraka u plamen te praćenje intenziteta emisije zračenja K – na valnoj dužini 768 nm (plameni emisijski fotometar). Za izdvajanje određene linije zračenja karakteristične za pojedine elemente koriste se optički filtri ili monokromatori.

3.6.4. Određivanje kalcija, magnezija, željeza, mangana i cinka u biljnom materijalu – AAS metoda

Uzorak biljnog materijala razgrađuje se kloridnom kiselinom (koncentrirana, p.a., $c(\text{HCl}) = 36,5 \%$). Otopina s razgrađenim uzorkom uvodi se u plamen atomskog apsorpcijskog spektrofotometra (PU 9200) te uslijed visoke temperature dolazi do eksitacije elektrona koji apsorbiraju karakteristično zračenje čiji je izvor šuplja katodna lampa. Apsorpcija zračenja proporcionalna je koncentraciji metala u otopini. Iz baždarnog pravca koji slijedi Lambert-Beerov zakon prema dobivenoj vrijednosti apsorpcije dobije se nepoznata koncentracija metala u otopini.

3.7. Određivanje komponenti prinosa

U sve tri godine istraživanja (2012.-2014.) u fazi pune zrelosti isti dan obavljena je berba svih osnovnih parcelica u pokusu: 31. 08. 2012., 05. 09. 2013. i 15. 09. 2014. godine. Sa svake osnovne parcelice (tri trsa), ubrano je grožđe te je izmjeren prinos i utvrđen broj grozdova s tri trsa.

Za svaki se uzorak računskim radnjama dijeljenja izračunao:

- prosječan prinos po trsu (dijeljenjem ukupnog prinosa s osnovne parcelice brojem trsova),
- prosječna masa grozda (dijeljenjem ukupnog prinosa ukupnim brojem grozdova),

- prosječan broj grozova po trsu (dijeljenjem ukupnog broja grozdova brojem trsova s osnovne parcelice).

3.8. Kemijske analize sastava mošta

Nakon muljanja i tiještenja grožđa, uzet je prosječni uzorak mošta u sterilne plastične bočice zapremine 500 mL. Plastične su bočice smrznute i skladištene na -28°C te odmrznute neposredno prije analize.

3.8.1. Određivanje sadržaja šećera i reducirajućih šećera

Sadržaj šećera i koncentracija reducirajućih šećera, odredila se pomoću digitalnog refraktometra WM7 (Atago, Tokio, Japan). Metoda određivanja bazira se na mjerenju indeksa loma svjetlosti pri prolasku kroz otopinu koja se nalazi između dvije staklene prizme, prema metodi OIV-MA-AS2-02. Kapljica uzorka odpipetira se na digitalni refraktometar i očita se dobivena vrijednost postotka saharoze u moštu (sadržaj šećera u °Oe). Kao slijepa proba koristila se destilirana voda. Koncentracija reducirajućih šećera u g/L izračunata je prema Tablici 2 metode OIV-MA-AS2-02. U Tablici 2 pronade se maseni postotak saharoze pri 20°C (očitan na refraktometru) i iz istog reda očita se koncentracija reducirajućeg (invertnog) šećera u gramima po litri (Compendium of International Methods of Analysis – OIV Evaluation of sugar by refractometry – Revised per Oeno 466/2012).

3.8.2. Određivanje relativne gustoće

Relativna gustoća mošta pri 20°C je odnos gustoće određenog volumena mošta pri 20°C i gustoće istog volumena vode pri istoj temperaturi, izražava se kao decimalan broj. Gustoća i relativna gustoća određene su primjenom hidrometra (areometra), prema metodi OIV-MA-AS2-O1B (Compendium of International Methods of Analysis – OIV Density and Specific Gravity – Type IV Method, 2018). Korišteni su hidrometri kalibrirani pri 20 °C. Pripremljeni uzorak ulije se u menzuru i u njega se uroni termometar i hidrometar. Uzorak se dobro promiješa, odstoji jednu minutu radi izjednačavanja temperature i potom se očita temperatura. Izvadi se termometar i poslije još jedne minute na skali hidrometra pročitava se gustoća pri t °C. Gustoća se korigira za određeni pri t° C na 20° C uporabom pripadajućih tabela: za suha vina (tabela V, koja je u prilogu 1), za mošt (tabela VI, koja je u prilogu 1),

za slatka vina (tabela VII, koja je u prilogu 1). Relativnu gustoću vina ili mošta izračunamo tako, da dijelimo njegovu gustoću pri 20° C sa 0,998203.

3.8.3. Određivanje ukupnog suhog ekstrakta

Ukupan suhi ekstrakt ili ukupna suha tvar uključuje sve tvari koje nisu hlapive pod specifičnim fizičkim uvjetima. Ovi fizički uvjeti moraju biti takvi da tvari koje čine ekstrakt pretrpe što je moguće manje promjene u tijeku izvođenja testa. Metoda je opisana u Pravilniku o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (Narodne novine br. 106/2004).

Ukupan suhi ekstrakt izračunava se indirektno iz relativne gustoće mošta. Ovaj suhi ekstrakt predstavlja količinu saharoze koja, otopljena u 1 litri vode daje otopinu iste relativne gustoće kao mošt. Za izračun ukupnog suhog ekstrakta korištena je Tabela I iz priloga 3 (Narodne novine br. 106/2004) u kojoj je ukupni suhi ekstrakt u funkciji relativne gustoće mošta .

3.8.4. Određivanje pH vrijednosti i ukupne kiselosti mošta

U moštu se pH vrijednost odredila pomoću pH metra 7110 (WTW, Weilheim, Njemačka) kalibriranog pomoću tehničkih pufera u tri točke (pH = 2, pH = 4,01 i pH = 7).

Ukupna kiselost određena je metodom koja se temelji na potenciometrijskoj titraciji uzorka s otopinom natrijevog hidroksida (0,1 M NaOH, volumetrijski standard za pripremu 0,1 mol/L otopine) do točke neutralizacije (pH = 7). Sve slobodne organske i anorganske kiseline i njihove soli te druge kisele tvari neutraliziraju se otopinom natrijevog hidroksida, iz čijeg se utroška izračuna ukupna kiselost. Ukupna kiselost izražava se kao vinska kiselina u g/L.

3.8.5. Određivanje sadržaja asimilacijskog dušika (N) u moštu

Određivanje koncentracije asimilacijskog dušika (N) u moštu formolnom titracijom je tehnika koja omogućuje određivanje dušika u moštu kojeg kvasci mogu asimilirati. Metoda se temelji na dodavanju formaldehida (p.a., 36 %, T.T.T.), u uzorak koji reagira s aminokiselinama koje su glavni izvor asimilirajućeg dušika u moštu. Reakcija dovodi do oslobađanja određene količine H⁺ iona koja je proporcionalna dostupnom dušiku te kao rezultat toga dolazi do sniženja pH vrijednosti uzorka koji se mjeri pH metrom (7110, WTW). Količina NaOH (0,1 M NaOH, volumetrijski standard za pripremu 0,1 mol/L otopine)

potrebna za neutralizaciju H⁺ iona omogućava procjenu udjela dušika iz aminokiselina i amonijaka u moštu. Rezultati se izražavaju kao mg dušika (N)/L uzorka mošta.

3.8.6. Analiza aromatskog profila mošta

Određivanje aromatskih spojeva u moštu provedeno je primjenom plinske kromatografije s masenom detekcijom (GC/MS) uz prethodnu mikroekstrakciju na čvrstoj fazi (engl. solid phase microextraction, SPME), prema metodi Tomašević i sur. (2017). Vlakno SPME korišteno za ekstrakciju je 100 µm polidimetilsiloksana (PDMS), 23 Ga (Supelco, Bellefonte, PA, SAD). Adsorpcija na SPME vlakno provela se kroz 30 minuta pri 40°C uz konstantno miješanje. Nakon pola sata vlakno je prenijeto u injektor plinskog kromatografa gdje se obavila desorpcija kroz pet minuta. Kromatografski uvjeti analize prikazani su u Tablici 6.

Tablica 6. Kromatografski uvjeti za određivanje spojeva arome u moštu

GC/MS uvjeti			
Kolona	ZB-5MS (Phenomenex, SAD) 30 m x 250 µm, 0,25 µm		
Mobilna faza	Helij 5,0		
Protok (mL/min)	1,9		
Način injektiranja	<i>Splitless</i>		
Temperatura injektora (°C)	250		
Temperatura detektora (°C)	280		
Elektronska ionizacija (eV)	70		
Temperaturni program	Dinamika (°C/min)	Temperatura (°C)	Zadržavanje (min)
		40	5
	1	85	0
	2	100	
	25	240	1
Detekcija/identifikacija	Maseni detektor (MSD)		
Način rada detektora	<i>Scan</i> način snimanja spektra (35-350 <i>m/z</i>)		

Analiza je provedena primjenom plinskog kromatografa Agilent 6890 Network GC System (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD) uz detekciju masenim spektrometrom Agilent 5793 Inert Mass Selective Detector (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD). Identifikacija spojeva arome provedena je usporedbom vremena zadržavanja razdvojenih spojeva s vremenom zadržavanja pojedinih standarda te usporedbom masenog spektra spoja i standarda uz Nist05 knjižicu masenih spektra (Wiley & Sons, Hoboken, NJ, SAD). Kvantifikacija analiziranih spojeva provedena je primjenom kalibracijskih krivulja. Izrada kalibracijskih krivulja sastojala se od injektiranja model otopine mošta (200 g/L saharoze, 5

g/L vinske kiseline, pH 3,2) sa šest rastućih koncentracija pojedinih spojeva te uvijek istom koncentracijom internog standarda (*p*-krezol u koncentraciji 400 µg/L), pri čemu je svaki model injektiran u duplikatu. Baždarne krivulje izrađene su u programu Enhanced ChemStation (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD), pri čemu vrijednosti na osi x predstavljaju omjere koncentracija pojedinog spoja s koncentracijom internog standarda, a vrijednosti na osi y omjere površina spojeva i internog standarda.

Određeni su i kvantificirani spojevi primarne arome: slobodni monoterpeni, slobodni C₁₃ norizoprenoidi i slobodni C₆ spojevi. Od ukupno 24 kvantificirana spoja arome kroz sve tri godine istraživanja, samo spojevi koji su identificirani i kvantificirani u svakoj pojedinoj godini uzeti su za statističku obradu podataka. Iz grupe monoterpena to su spojevi linalol i geranil-aceton, iz grupe C₁₃ norizoprenoida spojevi β -damaskenon i β -ionon te iz grupe C₆ spojeva spojevi 1-heksanol i *trans*-2-heksenal.

3.9. Statistička analiza podataka

Učinci različitih gnojidbenih tretmana istražit će se za podatke dobivene analizama lišća prema modelu dvosmjerne analize varijance (ANOVA) ponovljenih mjerenja, i mošta klona 'Škrlet' prema osnovnom modelu RCBD. Testiranje razlika u prosječnim vrijednostima učinaka provedeno je primjenom Tukey HSD (Tukey Honest significant difference) testa za višestruke usporedbe na razini značajnosti $p \leq 0,05$.

Povezanost minerala u listu i proizvodnih karakteristika mošta analizirala se korelacijama, tj. korištenjem *Pearson-ovog* koeficijenta linearne korelacije (*r*).

Statistička obrada podataka provest će se primjenom statističkog softvera SAS 9.4 (SAS Institute, Cary, NC) i XLSTST 2020.3.1. (Addinsoft, New York, USA).

4. REZULTATI

4.1. Sadržaj minerala u listu 'Škrleta bijelog'

Rezultati analize varijance ponovljenih mjerenja u tri fenofaze za sadržaj minerala u listu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini prikazani su u tablici 7 iz koje je vidljivo da je model statistički značajan za sadržaj N, P, Ca, Mg i Fe u listu. Gnojidbeni tretmani nisu statistički značajno utjecali na sadržaj minerala u listu, dok je fenofaza razvoja (termin uzorkovanja) statistički značajno utjecala na sadržaj svih minerala u listu, osim na sadržaj Mn. Također, interakcija gnojidbenih tretmana i fenofaze nije statistički značajno utjecala na sadržaj minerala u listu.

U 2012. godini prosječne vrijednosti N u listu 'Škrleta bijelog' ovisno o gnojidbenom tretmanu, bile su u rasponu od 2,86 % N ST pri tretmanu S do 3,14 % N ST pri tretmanu SCB. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj N (4,20 % N ST) utvrđen je u fenofazi cvatnje u odnosu na fenofazu šare (2,51 % N ST) i dozrijevanje (2,28 % N ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost N (4,47 % N ST) utvrđena je u fenofazi cvatnje pri tretmanu SCB, a statistički najmanja vrijednost N (2,19 % N ST) u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu S.

Prosječne vrijednosti P u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 0,27 % P ST pri tretmanu S do 0,30 % P ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj P (0,37 % P ST) utvrđen je u fenofazi cvatnje u odnosu na fenofazu šare (0,27 % P ST) i dozrijevanja (0,20 % P ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost P (0,41 % P ST) utvrđena je u fenofazi cvatnje pri tretmanu SC, a statistički najmanja vrijednost P (0,18 % P ST) u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SCBM.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti K u listu varirale su od 1,43 % K ST pri tretmanu SCBM do 1,53 % K ST pri tretmanu SCB. Najveća prosječna vrijednost K u 2012. godini utvrđena je u fenofazi šare (1,60 % K ST) te je bila značajno veća od vrijednosti K u fenofazi dozrijevanja (1,38 % K ST). Analiza interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze pokazala je najveću vrijednost K (1,67 % K ST) u fenofazi šare pri tretmanu SC i najmanju vrijednost K (1,28 % K ST) u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC.

Prosječne vrijednosti Ca u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 1,94 % Ca ST pri tretmanu SCB do 2,09 % Ca ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Ca (2,59 % Ca ST) utvrđen je u fenofazi dozrijevanja u odnosu na fenofazu šare (2,29 % Ca ST) i cvatnje (1,15 % Ca ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost Ca (2,66 % Ca ST)

utvrđena je u fenofazi dozrijevanje pri tretmanu SCBM, a statistički najmanja (1,08 % Ca ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu SCB.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti Mg u listu varirale su od 0,34 % Mg ST pri tretmanima SCB i SCBM do 0,35 % Mg ST pri tretmanima S i SC. U 2012. godini prosječne vrijednost Mg u fenofazama šare (0,39 % Mg ST) i dozrijevanja (0,38 % Mg ST) bile su statistički značajno veće od vrijednosti Mg u fenofazi cvatnje (0,27 % Mg ST). Analiza interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze pokazala je značajno najveću vrijednost Mg u fenofazi šare (0,41 % Mg ST) pri tretmanu S te najmanju vrijednost u fenofazi cvatnje (0,26 % Mg ST) pri tretmanu S.

Prosječne vrijednosti Zn u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 55,3 mg Zn/kg ST pri tretmanu SCBM do 63,1 mg Zn/kg ST pri tretmanu S. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Zn (67,1 mg Zn/kg ST) utvrđen je u fenofazi cvatnje u odnosu na fenofazu dozrijevanja (47,3 mg Zn/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća vrijednost Zn (78,4 mg Zn/kg ST) utvrđena je u fenofazi cvatnje pri tretmanu S, a najmanja vrijednost Zn (45,8 mg Zn/kg ST) u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC.

Prosječne vrijednosti Fe u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 238,2 mg Fe/kg ST pri tretmanu SCBM do 254,6 mg Fe/kg ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno veći sadržaj Fe utvrđen je u fenofazi šare (262,4 mg Fe/kg ST) i dozrijevanja (383,4 mg Fe/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (98,83 mg Fe/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća vrijednost Fe (407,5 mg Fe/kg ST) utvrđena je u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu S, a najmanja vrijednost Fe (82,0 mg Fe/kg ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu SCB.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti Mn u listu varirale su od 358,7 mg Mn/kg ST pri tretmanu SC do 414,0 mg Mn/kg ST pri tretmanu S. U 2012. godini prosječne vrijednost Mn po fenofazama nisu bile statistički značajno različite i kretale se od 377,9 do 409,8 mg Mn/kg ST. Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća prosječna vrijednost utvrđena je u fenofazi šare pri tretmanu S (434,5 mg Mn/kg ST), a najmanja prosječna vrijednost u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC (300,9 mg Mn/kg ST).

Tablica 7. Rezultati dvosmjerne analize varijance ponovljenih mjerenja i usporedbe srednjih vrijednosti za hraniva u listu 'Škrleta bijelog' po gnojidbenim tretmanima i fenofazama, te njihove interakcije u 2012. godini

2012. godina		N	P	K	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	
ANOVA	Model	F ¹	48,40	8,64	1,53	40,78	5,67	1,17	2,65	0,29
		p ²	<0,0001	<0,0001	0,1864	<0,0001	0,0002	0,3555	0,0221	0,9814
	Gnojidba	F	2,33	1,11	0,70	1,19	0,19	0,40	0,03	0,43
		p	0,0999	0,3628	0,5640	0,3329	0,9046	0,7576	0,9937	0,7334
	Fenofaza	F	260,69	43,09	5,68	222,17	29,96	4,46	14,25	0,34
		p	<0,0001	<0,0001	0,0095	<0,0001	<0,0001	0,0225	<0,0001	0,7168
	Gnojidba* Fenofaza	F	0,67	0,91	0,56	0,11	0,31	0,46	0,10	0,21
		p	0,6717	0,5037	0,7607	0,9949	0,9239	0,8289	0,9955	0,9712
	Faktor		Usporedba srednjih vrijednosti							
	Gnojidba ³	Fenofaza	% ST				mg/kg ST			
S		2,86	0,27	1,50	1,99	0,35	63,1	252,3	414,0	
SC		2,99	0,30	1,49	2,09	0,35	56,4	254,6	358,7	
SCB		3,14	0,27	1,53	1,94	0,34	58,0	247,8	397,9	
SCBM		3,01	0,28	1,43	2,04	0,34	55,3	238,2	386,0	
	Cvatnja	4,20 a ⁴	0,37 a	1,48 ab	1,15 c	0,27 b	67,1 a	98,8 b	379,8	
	Šara	2,51 b	0,27 b	1,60 a	2,29 b	0,39 a	60,0 ab	262,4 a	409,8	
	Dozrijevanje	2,28 b	0,20 c	1,38 b	2,59 a	0,38 a	47,3 b	383,4 a	377,9	
Interakcije										
S*Cvatnja		4,02 a	0,32 abc	1,49	1,11 b	0,26 d	78,4	88,3	390,6	
S*Šara		2,36 b	0,28 abc	1,62	2,30 a	0,41 a	63,2	261,1	434,5	
S*Dozrijevanje		2,19 b	0,20 c	1,40	2,56 a	0,38 abcd	47,6	407,5	416,8	
SC*Cvatnja		4,21 a	0,41 a	1,51	1,25 b	0,28 bcd	63,9	140,4	375,4	
SC*Šara		2,43 b	0,29 abc	1,67	2,37 a	0,38 abcd	59,5	261,3	399,8	
SC*Dozrijevanje		2,33 b	0,21 c	1,28	2,65 a	0,39 abc	45,8	362,0	300,9	
SCB*Cvatnja		4,47 a	0,37 ab	1,47	1,08 b	0,27 cd	58,7	82,0	374,3	
SCB*Šara		2,61 b	0,26 bc	1,62	2,23 a	0,39 ab	66,8	262,2	415,9	
SCB*Dozrijevanje		2,33 b	0,20 c	1,51	2,51 a	0,36 abcd	48,5	399,1	403,6	
SCBM*Cvatnja		4,11 a	0,40 a	1,45	1,18 b	0,27 bcd	67,6	84,6	378,9	
SCBM*Šara		2,65 b	0,25 bc	1,50	2,27 a	0,37 abcd	50,7	265,1	388,9	
SCBM*Dozrijevanje		2,27 b	0,18 c	1,34	2,66 a	0,38 abcd	47,6	364,9	390,2	

¹Fexp – F eksperimentalni faktor;

²p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

³Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, p≤0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

U tablici 8 prikazani su rezultati analize varijance ponovljenih mjerenja u tri fenofaze za sadržaj minerala u listu 'Škrleta bijelog' u 2013. godini. Iz tablice 8 je vidljivo da je model statistički značajan za sadržaj svih minerala u listu. Gnojidbeni tretmani nisu statistički značajno utjecali na sadržaj minerala u listu, dok je fenofaza razvoja (termin uzorkovanja) statistički značajno utjecala na sadržaj svih minerala u listu. Također, interakcija gnojidbenih tretmana i fenofaze nije statistički značajno utjecala na sadržaj minerala u listu.

U 2013. godini prosječne vrijednosti N u listu 'Škrleta bijelog' ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 2,58 % N ST pri tretmanu SCBM do 2,78 % N ST pri tretmanima S i SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj N (3,63 % N ST) utvrđen je u fenofazi cvatnje u odnosu na fenofazu šare (2,30 % N ST) i dozrijevanje (2,18 % N ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost N (3,70 % N ST) utvrđena je u fenofazi cvatnje pri tretmanu SC, a statistički najmanja vrijednost N (2,06 % N ST) u fenofazi šare pri tretmanu SCBM.

Prosječne vrijednosti P u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se 0,29 % P ST pri tretmanu SCBM do 0,31 % P ST pri tretmanu S. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj P (0,32 % P ST) utvrđen je u fenofazi cvatnje i dozrijevanja u odnosu na fenofazu šare (0,26 % P ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća vrijednost P (0,33 % P ST) utvrđena je u fenofazi cvatnje pri tretmanu SCB i fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC, a najmanja vrijednost P (0,25 % P ST) u fenofazi šare pri tretmanima SC i SCBM.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti K u listu varirale su od 1,49 % K ST pri tretmanu SCB do 1,63 % K ST pri tretmanu SC. U fenofazi šare (1,74 % K ST) i dozrijevanja (1,82 % K ST) utvrđene su statistički značajno veće prosječne vrijednosti K u odnosu na fenofazu cvatnje (1,15 % K ST). Analiza interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze pokazala je statistički značajno najveću vrijednost K (1,96 % K ST) u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC i statistički značajno najmanju vrijednost K (1,02 % K ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu SCB.

Prosječne vrijednosti Ca u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se 1,90 % Ca ST pri tretmanima S i SC do 1,97 % Ca ST pri tretmanu SCB. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Ca (2,67 % Ca ST) utvrđen je u fenofazi dozrijevanja u odnosu na fenofazu šare (2,32 % Ca ST) i cvatnju (0,81 % Ca ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost Ca (2,70 % Ca ST) utvrđena je u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC, a statistički najmanja vrijednost Ca (0,76 % Ca ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu S.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti Mg u listu varirale su od 0,30 % Mg ST pri tretmanima SCBM do 0,32 % Mg ST pri tretmanima SCB. U 2013. godini prosječna vrijednost Mg u fenofazi dozrijevanja (0,40 % Mg ST) bila je statistički značajno veća od vrijednosti Mg u fenofazi cvatnje (0,20 % Mg ST) i šare (0,33 % Mg ST). Analiza interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze pokazala je statistički značajno najveću vrijednost Mg u fenofazi dozrijevanja (0,41 % Mg ST) pri tretmanu SC te najmanju vrijednost u fenofazi cvatnje (0,19 % Mg ST) pri tretmanu SCBM.

Prosječne vrijednosti Zn u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 42,2 mg Zn/kg ST pri tretmanu SCBM do 50,7 mg Zn/kg ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Zn utvrđen je u fenofazi dozrijevanja (58,7 mg Zn/kg ST) i šare (55,3 mg Zn/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (28,0 mg Zn/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost Zn (63,3 mg Zn/kg ST) utvrđena je u fenofazi šare pri tretmanu S, a statistički značajno najmanja vrijednost Zn (25,0 mg Zn/kg ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu S.

Prosječne vrijednosti Fe u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 211,9 mg Fe/kg ST pri tretmanu SC do 232,1 mg Fe/kg ST pri tretmanu SCBM. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Fe utvrđen je u fenofazi šare (287,2 mg Fe/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (153,9 mg Fe/kg ST) i dozrijevanja (230,0 mg Fe/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća vrijednost Fe (300,0 mg Fe/kg ST) utvrđena je u fenofazi šare pri tretmanu S, a najmanja vrijednost Fe (140,2 mg Fe/kg ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu SC.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti Mn u listu varirale su od 436,5 mg Mn/kg ST pri tretmanu SC do 545,9 mg Mn/kg ST pri tretmanu S. U 2013. godini utvrđene su statistički značajno veće prosječne vrijednosti Mn u fenofazi dozrijevanja (677,3 mg Mn/kg ST) i šare (570,6 mg Mn/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (278,7 mg Mn/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze utvrđena je statistički značajno najveća prosječna vrijednost u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu S (723,7 mg Mn/kg ST) te statistički značajno najmanja prosječna vrijednost u fenofazi cvatnje pri tretmanu SC (223,2 mg Mn/kg ST).

Tablica 8. Rezultati dvosmjerne analize varijance ponovljenih mjerenja i usporedbe srednjih vrijednosti za hraniva u listu po gnojidbenim tretmanima i fenofazama, te njihove interakcije u 2013. godini

2013. godina		N	P	K	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	
ANOVA	Model	F ¹	41,32	2,48	11,36	64,60	21,81	5,68	15,46	7,40
		p ²	<0,0001	0,0304	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0002	<0,0001	<0,0001
	Gnojidba	F	2,45	0,49	1,40	0,39	0,25	0,92	0,99	1,62
		p	0,0884	0,6896	0,2674	0,7581	0,8607	0,4444	0,4148	0,2114
	Fenofaza	F	221,05	11,58	58,14	352,94	118,91	26,66	82,05	38,09
		p	<0,0001	0,0003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	Gnojidba* Fenofaza	F	0,85	0,44	0,75	0,60	0,23	1,08	0,50	0,07
		p	0,5441	0,8457	0,6144	0,7312	0,9614	0,4047	0,8045	0,9987
	Faktor		Usporedba srednjih vrijednosti							
	Gnojidba ³	Fenofaza	----- % ST -----				----- mg/kg ST -----			
S		2,78	0,31	1,54	1,90	0,31	48,5	226,0	545,9	
SC		2,78	0,30	1,63	1,90	0,31	50,7	211,9	436,5	
SCB		2,67	0,30	1,49	1,97	0,32	48,1	224,8	529,0	
SCBM		2,58	0,29	1,62	1,96	0,30	42,2	232,1	524,0	
	Cvatnja	3,63 a ⁴	0,32 a	1,15 b	0,81 c	0,20 c	28,0 b	153,9 c	278,7 b	
	Šara	2,30 b	0,26 b	1,74 a	2,32 b	0,33 b	55,3 a	287,2 a	570,6 a	
	Dozrijevanje	2,18 b	0,32 a	1,82 a	2,67 a	0,40 a	58,7 a	230,0 b	677,3 a	
Interakcije										
S*	Cvatnja	3,69 a	0,32	1,11 d	0,76 c	0,20 b	25,0 c	151,4 de	293,0 bc	
S*	Šara	2,43 b	0,28	1,72 ab	2,33 ab	0,34 a	63,3 a	300,0 a	620,9 ab	
S*	Dozrijevanje	2,21 b	0,32	1,80 a	2,61 ab	0,39 a	57,1 abc	226,7 abcd	723,7 a	
SC*	Cvatnja	3,70 a	0,32	1,19 cd	0,84 c	0,21 b	32,1 abc	140,2 e	223,2 c	
SC*	Šara	2,49 b	0,25	1,73 ab	2,14 b	0,32 a	57,9 abc	281,6 ab	485,5 abc	
SC*	Dozrijevanje	2,16 b	0,33	1,96 a	2,70 a	0,41 a	62,0 ab	214,0 bcde	601,0 ab	
SCB*	Cvatnja	3,61 a	0,33	1,02 d	0,83 c	0,21 b	28,9 bc	165,2 cde	310,8 bc	
SCB*	Šara	2,23 b	0,27	1,77 a	2,40 ab	0,34 a	60,2 ab	281,0 ab	593,7 ab	
SCB*	Dozrijevanje	2,18 b	0,30	1,68 abc	2,68 ab	0,40 a	55,1 abc	228,2 abc	682,7 a	
SCBM*	Cvatnja	3,50 a	0,30	1,28 bcd	0,80 c	0,19 b	26,1 c	158,9 cde	287,7 bc	
SCBM*	Šara	2,06 b	0,25	1,75 ab	2,40 ab	0,32 a	39,9 abc	286,2 ab	582,3 ab	
SCBM*	Dozrijevanje	2,17 b	0,31	1,83 a	2,68 a	0,40 a	60,6 ab	251,1 ab	702,0 a	

¹F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

²p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

³Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcijacija; SCB-standard + kalcijacija + bor; SCBM-standard + kalcijacija + bor + mikroelementi;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, p≤0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

U tablici 9 prikazani su rezultati analize varijance ponovljenih mjerenja u tri fenofaze za sadržaj minerala u listu 'Škrleta bijelog' u 2014. godini. Iz tablice 9 vidljivo je da je model statistički značajan za sadržaj svih minerala u listu, osim za P. Gnojidbeni tretmani nisu statistički značajno utjecali na sadržaj minerala u listu, dok je fenofaza razvoja (termin uzorkovanja) statistički značajno utjecala na sadržaj svih minerala u listu. Također, interakcija gnojidbenih tretmana i fenofaze nije statistički značajno utjecala na sadržaj minerala u listu.

U 2014. godini prosječne vrijednosti N u listu 'Škrleta bijelog' ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 2,51 % N ST pri tretmanu SCBM do 2,62 % N ST pri tretmanu S. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj N (3,16 % N ST) utvrđen je u fenofazi cvatnje u odnosu na fenofazu šaru (1,92 % N ST) i dozrijevanje (2,58 % N ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost N (3,28 % N ST) utvrđena je u fenofazi cvatnje pri tretmanu S, a statistički najmanja vrijednost N (1,88 % N ST) u fenofazi šare pri tretmanu SC.

Prosječne vrijednosti P u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se 0,38 % P ST pri tretmanu S do 0,42 % P ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj P (0,47 % P ST) utvrđen je u fenofazi dozrijevanja u odnosu na fenofazu šare (0,36 % P ST) i cvatnje (0,37 % P ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća vrijednost P (0,48 % P ST) utvrđena je u fenofazi dozrijevanja pri tretmanima SC i SCBM, a najmanja vrijednost P (0,33 % P ST) u fenofazi šare pri tretmanima SCB.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti K u listu varirale su od 1,49 % K ST pri tretmanu SC do 1,59 % K ST pri tretmanu S. U fenofazi šare (1,79 % K ST) utvrđene su statistički značajno veće prosječne vrijednosti K u odnosu na fenofazu cvatnje (1,34 % K ST) i dozrijevanja (1,53 % K ST). Analiza interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze pokazala je statistički značajno najveću vrijednost K (1,88 % K ST) u fenofazi šare pri tretmanu SCB i statistički značajno najmanju vrijednost K (1,27 % K ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu SC.

Prosječne vrijednosti Ca u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 1,75 % Ca ST pri tretmanu S do 1,96 % Ca ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Ca (2,58 % Ca ST) utvrđen je u fenofazi dozrijevanja u odnosu na fenofazu šare (2,25 % Ca ST) i cvatnje (0,71 % Ca ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost Ca (2,68 % Ca ST) utvrđena je u fenofazi dozrijevanja pri tretmanu SC, a statistički najmanja vrijednost Ca (0,69 % Ca ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu S i SCBM.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti Mg u listu varirale su od 0,26 % Mg ST pri tretmanu S do 0,28 % Mg ST pri tretmanu SC. U 2014. godini prosječne vrijednost Mg u fenofazi dozrijevanja (0,32 % Mg ST) i šare (0,32 % Mg ST) bile su statistički značajno veće od vrijednosti Mg u fenofazi cvatnje (0,18 % Mg ST). Analiza interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze pokazala je značajno najveću vrijednost Mg u fenofazi šare (0,34 % Mg ST) pri tretmanu SC te najmanju vrijednost u fenofazi cvatnje (0,17 % Mg ST) pri tretmanu SCBM.

Prosječne vrijednosti Zn u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 63,6 mg Zn/kg ST pri tretmanu SC do 80,4 mg Zn/kg ST pri tretmanu SCB. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno najveći sadržaj Zn utvrđen je u fenofazi šare (93,8 mg Zn/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (50,1 mg Zn/kg ST) i dozrijevanje (65,8 mg Zn/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze statistički značajno najveća vrijednost Zn (116,1 mg Zn/kg ST) utvrđena je u fenofazi šare pri tretmanu SCB, a statistički značajno najmanja vrijednost Zn (42,6 mg Zn/kg ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu SCBM.

Prosječne vrijednosti Fe u listu ovisno o gnojidbenom tretmanu, kretale su se od 195,9 mg Fe/kg ST pri tretmanu SCBM do 210,1 mg Fe/kg ST pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci fenofaza, statistički značajno veći sadržaj Fe utvrđen je u fenofazi šare (267,6 mg Fe/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (116,8 mg Fe/kg ST) i dozrijevanja (226,1 mg Fe/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze najveća vrijednost Fe (290,8 mg Fe/kg ST) utvrđena je u fenofazi šare pri tretmanu S, a najmanja vrijednost Fe (108,5 mg Fe/kg ST) u fenofazi cvatnje pri tretmanu S.

Ovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti Mn u listu varirale su od 603,0 mg Mn/kg ST pri tretmanu SC do 703,1 mg Mn/kg ST pri tretmanu S. U 2014. godini utvrđene su statistički značajno veće prosječne vrijednost Mn u fenofazi dozrijevanja (777,6 mg Mn/kg ST) i šare (872,8 mg Mn/kg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (300,4 mg Mn/kg ST). Analizom interakcije gnojidbenog tretmana i fenofaze utvrđena je statistički značajno najveća prosječna vrijednost Mn u fenofazi šare pri tretmanu S (1009,3 mg Mn/kg ST) te statistički značajno najmanja prosječna vrijednost u fenofazi cvatnje pri tretmanu SC (251,1 mg Mn/kg ST).

Tablica 9. Rezultati dvosmjerne analize varijance ponovljenih mjerenja i usporedbe srednjih vrijednosti za hraniva u listu po gnojidbenim tretmanima i fenofazama, te njihove interakcije u 2014. godini

2014. godina		N	P	K	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	
ANOVA	Model	F ¹	30,68	2,13	6,39	54,54	16,23	11,39	26,60	11,0
		p ²	<0,0001	0,0589	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	Gnojidba	F	0,71	0,90	1,04	1,83	0,47	4,08	0,63	0,79
		p	0,5529	0,4565	0,394	0,1685	0,7054	0,0179	0,6026	0,5129
	Fenofaza	F	165,36	9,76	31,21	294,71	87,7	50,2	140,58	58,25
		p	<0,0001	0,0008	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	Gnojidba* Fenofaza	F	0,77	0,20	0,80	0,84	0,28	2,11	1,59	0,40
		p	0,5977	0,9728	0,5804	0,5495	0,9407	0,0898	0,1942	0,8688
Faktor		Usporedba srednjih vrijednosti								
Gnojidba ³	Fenofaza	% ST				mg/kg ST				
		N	P	K	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	
S		2,62	0,38	1,59	1,75	0,26	67,2 ab	202,2	703,1	
SC		2,54	0,42	1,49	1,96	0,28	63,6 b	210,1	603	
SCB		2,54	0,39	1,58	1,81	0,27	80,4 a	205,8	651,9	
SCBM		2,51	0,40	1,55	1,86	0,27	68,4 ab	195,9	642,9	
	Cvatnja	3,16 a ⁴	0,37 b	1,34 c	0,71 c	0,18 b	50,1 c	116,8 c	300,4 b	
	Šara	1,92 c	0,36 b	1,79 a	2,25 b	0,32 a	93,8 a	267,6 a	872,8 a	
	Dozrijevanje	2,58 b	0,46 a	1,53 b	2,58 a	0,32 a	65,8 b	226,1 b	777,6 a	
Interakcije										
S*Cvatnja		3,28 a	0,36	1,39 cde	0,69 c	0,18 b	58,1 cd	108,5 c	307,1 c	
S*Šara		1,93 ef	0,34	1,74 abc	2,19 ab	0,31 a	84,4 abc	290,8 a	1009,3 a	
S*Dozrijevanje		2,65 bcd	0,42	1,65 abcde	2,36 ab	0,30 a	59,2 cd	207,5 b	793,0 a	
SC*Cvatnja		3,11 ab	0,39	1,27 e	0,74 c	0,18 b	45,4 d	115,6 c	251,1 c	
SC*Šara		1,88 f	0,39	1,70 abcd	2,46 ab	0,34 a	82,8 bc	276,2 a	818,8 a	
SC*Dozrijevanje		2,63 bcd	0,48	1,50 abcde	2,68 a	0,32 a	62,6 bcd	238,5 ab	739,1 ab	
SCB*Cvatnja		3,08 abc	0,38	1,40 cde	0,72 c	0,18 b	54,3 cd	123,3 c	333,8 bc	
SCB*Šara		1,93 ef	0,33	1,88 a	2,08 b	0,31 a	116,1 a	261,2 ab	823,3 a	
SCB*Dozrijevanje		2,61 cd	0,45	1,47 bcde	2,61 ab	0,33 a	70,8 bcd	232,8 ab	798,7 a	
SCBM*Cvatnja		3,19 a	0,36	1,31 de	0,69 c	0,17 b	42,6 d	119,7 c	309,4 c	
SCBM*Šara		1,94 ef	0,36	1,82 ab	2,25 ab	0,31 a	91,9 ab	242,1 ab	839,8 a	
SCBM*Dozrijevanje		2,41 de	0,48	1,52 abcde	2,65 ab	0,32 a	70,6 bcd	225,7 ab	779,5 a	

¹F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

²p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

³Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, p≤0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

4.2. Komponente prinosa

Vrijednosti komponenti prinosa 'Škrleta bijelog' (prinos po trsu, prosječna masa grozda i broj grozdova po trsu) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u tri godine istraživanja prikazane su u Tablici 10. Prinos po trsu kretao se od 0,79 kg/trs (2013.) pri tretmanu SC do 2,40 kg/trs (2014.) pri tretmanu SCBM. Jedino je u 2013. godini utvrđen statistički značajan ($p = 0,0305$) utjecaj gnojidbenih tretmana na prinos po trsu te je značajno najveći prinos (1,61 kg/trs) utvrđen u tretmanu SCBM. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno najveći prinos po trsu ($p = 0,0002$) utvrđen je u 2012. i 2014. godini u odnosu na 2013. godinu. Prosječna masa grozda varirala je od 55,66 g (2013.) pri tretmanu S do 127,50 g (2012.) pri tretmanu SCBM. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno najveća prosječna masa grozda ($p = <0,0001$) utvrđena je u 2012. i 2014. godini u odnosu na 2013. godinu. Također, iako nije statistički značajno, uspoređujući prosjeke gnojidbe neovisno o godini za prosječnu masu grozda, u tretmanu SCBM (106,57 g) utvrđena je za 10 % veća prosječna masa grozda u odnosu na kontrolni tretman S (96,73 g). Broj grozdova po trsu varirao je od 12,00 grozdova (2012.) pri tretmanu SCBM do 23,00 grozda (2013.) pri istom tretmanu.

Tablica 10. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za komponente prinosa 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini

Komponenta prinosa	Godina	Gnojidbeni tretman ¹						Prosjek	F _{exp}	p
		S	SC	SCB	SCBM	F _{exp} ²	p ³			
Prinos po trsu (kg)	2012.	2,33	2,33	1,94	1,59	1,13	0,3943	2,05 A ⁴	11,46	0,0002
	2013.	0,94 b	0,79 b	0,87 b	1,61 a	5,01	0,0305	1,05 B		
	2014.	2,06	1,90	1,91	2,40	0,25	0,8597	2,07 A		
	Prosjek	1,78	1,67	1,57	1,87	0,25	0,8638			
Prosječna masa grozda (g)	2012.	121,36	124,23	109,43	127,50	1,25	0,3547	120,63 A	44,03	<0,0001
	2013.	55,66	62,33	68,00	71,33	1,09	0,4077	64,33 B		
	2014.	113,17	123,07	97,63	123,07	0,78	0,5365	113,68 A		
	Prosjek	96,73	103,21	91,69	106,57	0,43	0,7364			
Broj grozdova po trsu	2012.	19,33	18,66	17,66	12,00	2,49	0,1343	16,91	0,31	0,7330
	2013.	16,66	13,33	12,66	23,00	2,76	0,1114	16,41		
	2014.	18,33	15,33	19,33	18,66	0,72	0,5677	17,91		
	Prosjek	18,11	15,77	16,55	17,88	0,49	0,6894			

¹Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

²F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

³p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, p≤0,05. Velika slova odnose se na prosjeke, a mala slova na gnojidbene tretman unutar pojedine godine. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

4.3. Kemijska svojstva mošta

Dobivene vrijednosti osnovnih kemijskih svojstava mošta sorte 'Škrlet bijeli' pod utjecajem gnojidbenih tretmana tijekom tri istraživane godine prikazane su u Tablici 11. Sadržaj šećera bio je u rasponu od 62,90 °Oe (2014.) pri tretmanu S do 93,36 °Oe (2012.) pri tretmanu SCB. Koncentracija reducirajućih šećera bila je u rasponu od 135,27 g/L (2014.) pri tretmanu S do 202,88 g/L (2012.) pri tretmanu SCB. Ukupni suhi ekstrakt kretao se od 159,93 g/L (2014.) pri tretmanu S do 241,80 g/L (2012.) pri tretmanu SCB. Relativna gustoća mošta bila je u rasponu od 1,06 (2014.) pri tretmanima S, SC, SCB i SCBM do 1,09 (2012.) pri tretmanima SC i SCB. Ukupna kiselost kretala se od 6,50 g/L (2012.) pri tretmanima S i SC do 7,93 g/L (2014.) pri tretmanu S, dok se pH vrijednost kretala od 3,08 (2013.) pri tretmanu SCBM do 3,27 (2012.) pri tretmanu SCBM. Koncentracija asimilacijskog N kretala se od 79,33 mg/L (2014.) pri tretmanu SC do 116,24 mg/L (2012.) pri tretmanu SCBM. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi statistički značajno ($p = <0,0001$) najveći sadržaj šećera, reducirajućih šećera, ukupnog suhog ekstrakta i najveća pH vrijednost mošta utvrđena je u 2012. godini u odnosu na ostale dvije godine istraživanja. Također, statistički značajno ($p = <0,0001$) najveći sadržaj ukupnih kiselina utvrđen je u 2014. godini u odnosu na 2012. i 2013. godinu. Iako nema statistički značajne razlike, uspoređujući prosjeke gnojidbe neovisno o godini za sadržaj šećera, u tretmanu SC (80,17 °Oe) utvrđen je za 7 %, u tretmanu SCB (81,08 °Oe) za 8 % te u tretmanu SCBM (78,45 °Oe) za 5 % veći sadržaj šećera u odnosu na kontrolni tretman S (74,63 °Oe).

Tablica 11. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za kemijska svojstva mošta 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini

Kemijsko svojstvo mošta	Godina	Gnojidbeni tretman ¹				F_{exp}^2	p^3	Prosjek	F_{exp}	p
		S	SC	SCB	SCBM					
Šećer (°Oe)	2012.	88,20	91,36	93,36	89,96	0,33	0,8061	90,72A ⁴	50,12	<0,0001
	2013.	72,80	82,80	84,20	81,96	0,98	0,4488	80,44 B		
	2014.	62,90	66,36	65,70	63,43	1,33	0,3313	64,60 C		
	Prosjek	74,63	80,17	81,08	78,45	0,44	0,7244			
Reducirajući šećer (g/L)	2012.	189,76	197,90	202,88	191,34	0,36	0,7835	195,47A	100,55	<0,0001
	2013.	184,84	184,82	188,52	182,62	1,55	0,2760	185,20B		
	2014.	135,27	144,43	142,60	136,73	1,35	0,3251	139,75C		
	Prosjek	169,96	175,72	178,00	170,23	0,19	0,9006			
Ukupni suhi ekstrakt (g/L)	2012.	227,97	234,27	241,80	231,07	0,33	0,8180	233,77A	141,38	<0,0001
	2013.	212,96	212,90	216,73	210,56	1,52	0,2811	213,29B		
	2014.	159,93	168,96	167,43	161,40	1,30	0,3387	164,43C		
	Prosjek	200,29	205,38	208,66	201,01	0,13	0,9404			
Relativna gustoća (20°C/20°C)	2012.	1,08	1,09	1,09	1,08	0,19	0,9009	1,08A	140,87	<0,0001
	2013.	1,08	1,08	1,08	1,08	1,70	0,2440	1,08B		
	2014.	1,06	1,06	1,06	1,06	1,34	0,3280	1,06C		
	Prosjek	1,07	1,07	1,07	1,07	0,11	0,9538			
Ukupna kiselost (g/L)	2012.	6,50	6,50	7,00	7,16	0,94	0,4644	6,79 B	14,37	<0,0001
	2013.	7,16	7,43	7,36	6,66	2,87	0,1038	7,15 B		
	2014.	7,93	7,53	7,83	7,76	2,60	0,1245	7,76 A		
	Prosjek	7,20	7,15	7,40	7,20	0,28	0,8372			
pH	2012.	3,23	3,21	3,24	3,27	0,18	0,9095	3,24 A	14,81	<0,0001
	2013.	3,15	3,09	3,09	3,08	1,30	0,3395	3,10 C		
	2014.	3,16	3,17	3,15	3,13	0,36	0,7812	3,15 B		
	Prosjek	3,18	3,16	3,16	3,16	0,12	0,9487			
Asimilacijski dušik (mg/L)	2012.	100,25	91,06	105,91	116,24	0,15	0,9272	103,27	0,99	0,3831
	2013.	96,13	99,87	81,20	80,27	1,62	0,2592	89,37		
	2014.	98,93	79,33	87,73	99,86	3,24	0,0818	91,47		
	Prosjek	98,44	90,09	91,62	98,79	0,25	0,8611			

¹Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcijacija; SCB-standard + kalcijacija + bor; SCBM-standard + kalcijacija + bor + mikroelementi;

² F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

³p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, $p \leq 0,05$. Velika slova odnose se na prosjeka godina. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

4.4. Koncentracija primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog'

Od ukupno 24 kvantificirana spoja arome kroz tri godine istraživanja, samo spojevi koji su identificirani i kvantificirani u svakoj pojedinoj godini i u svakom uzorku, uzeti su za statističku obradu podataka. Iz grupe monoterpena to su spojevi linalol i geranil-aceton, iz grupe C₁₃ norizoprenoida spojevi β -damaskenon i β -ionon te iz grupe C₆ spojeva spojevi 1-heksanol i *trans*-2-heksenal. Detaljniji prikaz koncentracija pojedinih spojeva primarne arome po godinama nalazi se u Prilozima 1, 2 i 3.

Koncentracija ukupnih slobodnih spojeva monoterpena, C₁₃ norizoprenoida i C₆ spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u tri godine istraživanja prikazana je u Tablici 12. Vrijednosti ukupnih slobodnih monoterpena varirale su od 1,91 $\mu\text{g/L}$ (2012.) pri tretmanu S do 12,32 $\mu\text{g/L}$ (2013.) pri tretmanu SC. Vrijednosti ukupnih slobodnih C₁₃ norizoprenoida varirale su od 1,68 $\mu\text{g/L}$ (2014.) pri tretmanu SCB do 17,01 $\mu\text{g/L}$ (2013.) pri tretmanu SCBM. Vrijednosti ukupnih slobodnih oblika C₆ spojeva varirale su od 549,20 $\mu\text{g/L}$ (2012.) pri tretmanu SC do 1775,21 $\mu\text{g/L}$ (2013.) pri tretmanu S. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno ($p = <0,0001$) najviše monoterpena, C₁₃ norizoprenoida i C₆ spojeva utvrđeno je u 2013. godini u odnosu na 2012. i 2014. godinu. Uspoređujući prosjeke gnojidbe neovisno o godini za koncentraciju C₁₃ norizoprenoida, utvrđen je pozitivni trend povećanja ovisno o gnojidbenim tretmanima te je u tretmanu SCBM (7,54 $\mu\text{g/L}$) utvrđena za 13,3 % viša koncentracija u odnosu na tretman S (6,54 $\mu\text{g/L}$).

Tablica 12. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju slobodnih⁴ monoterpena, C₁₃ norizoprenoida i C₆ spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini

Hlapljivi spoj	Godina	Gnojidbeni tretman ¹				F _{exp} ²	p ³	Prosjek	F _{exp}	p
		S	SC	SCB	SCBM					
Slobodni monoterpeni⁵	2012.	1,91	2,92	2,32	2,19	1,12	0,3970	2,33 C⁸	35,41	<0,0001
	2013.	7,95	12,32	11,72	9,13	1,00	0,4411	10,28 A		
	2014.	8,62	8,37	7,66	7,58	0,33	0,8035	8,06 B		
	Prosjek	5,35	7,75	7,15	6,47	0,27	0,844			
Slobodni C₁₃ norizoprenoidi⁶	2012.	4,16	5,39	4,06	3,49	0,81	0,5224	4,38 B	158,79	<0,0001
	2013.	12,42	13,23	14,31	17,01	2,94	0,0992	14,24 A		
	2014.	2,57	1,76	1,68	2,12	0,43	0,7352	2,03 C		
	Prosjek	6,54	6,80	6,67	7,54	0,18	0,7865			
C₆ spojevi⁷	2012.	661,10	549,30	869,70	802,30	2,28	0,1558	720,59 B	54,92	<0,0001
	2013.	1775,2	1428,0	1443,4	1601,8	0,88	0,4915	1562,1 A		
	2014.	773,5	577,30	641,40	768,00	0,70	0,5799	690,05 B		
	Prosjek	1069,9	851,5	984,8	1057,4	0,39	0,7594			

¹Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

²F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

³p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

⁴slobodni oblici;

⁵linalol i geranil-aceton;

⁶β-ionon i β-damaskenon;

⁷1-heksanol i *trans*-2-heksenal;

⁸Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, p<0,05. Velika slova odnose se na prosjeke godina. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Koncentracija monoterpenskih spojeva, slobodnih oblika linalola i geranil-acetona u moštu 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u tri godine istraživanja prikazana je u Tablici 13. Vrijednosti linalola varirale su od 0,24 µg/L (2012.) pri tretmanu SCB do 5,45 µg/L (2013.) pri tretmanu SCB. Vrijednosti geranil-acetona varirale su od 1,66 µg/L (2012.) pri tretmanu S do 5,06 µg/L (2014.) pri tretmanu S. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno ($p = <0,0001$) najviše linalola utvrđeno je u 2013. i 2014. godini u odnosu na 2012. godinu, dok je statistički najviše ($p = <0,0001$) geranil-acetona utvrđeno u 2014. godini u odnosu na ostale dvije godine.

Tablica 13. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju slobodnih oblika linalola i geranil-acetona u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini

Hlapljivi spoj	Godina	Gnojidbeni tretman ¹						Prosjek	F _{exp}	p
		S	SC	SCB	SCBM	F _{exp} ²	p ³			
Linalol	2012.	0,28	0,29	0,24	0,33	0,23	0,8732	0,28 B⁴	43,21	<0,0001
	2013.	2,99	3,39	5,45	3,06	2,50	0,1336	3,72 A		
	2014.	4,21	4,45	3,53	3,73	0,36	0,7848	3,98 A		
	Prosjek	2,49	2,7	3,07	2,37	0,20	0,8972			
Geranil-aceton	2012.	1,66	2,66	1,75	1,86	1,72	0,2396	1,98 C	18,69	<0,0001
	2013.	3,29	2,85	3,48	3,10	0,24	0,8695	3,18 B		
	2014.	5,06	3,57	3,88	4,36	1,03	0,4309	4,22 A		
	Prosjek	3,34	3,03	3,04	3,11	0,11	0,9539			

¹Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

²F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

³p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, $p \leq 0,05$. Velika slova odnose se na prosjeke godina. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Koncentracija hlapljivih spojeva iz grupe C₁₃ norizoprenoida, slobodnih oblika β -ionona i β -damaskenona u moštu 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u tri godine istraživanja prikazana je u Tablici 14. Vrijednosti β -ionona varirale su od 0,21 $\mu\text{g/L}$ (2014.) pri tretmanu SC do 12,88 $\mu\text{g/L}$ (2013.) pri tretmanu SCBM. Vrijednosti β -damaskenona varirale su od 1,42 $\mu\text{g/L}$ (2014.) pri tretmanu SCB do 4,50 $\mu\text{g/L}$ (2012.) pri tretmanu SC. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno ($p = <0,0001$) najviše β -ionona utvrđeno je u 2013. godini u odnosu na ostale dvije godine dok je statistički ($p = <0,0001$) najviše β -damaskenona utvrđeno u 2012. godini. Uspoređujući prosjeke gnojidbe neovisno o godini za β -ionon, utvrđen je pozitivni trend povišenja koncentracije ovisno o gnojidbenim tretmanima te je u tretmanu SCBM (4,81 $\mu\text{g/L}$) utvrđena za 19 % viša koncentracija u odnosu na kontrolni tretman S (3,90 $\mu\text{g/L}$).

Tablica 14. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju slobodnih oblika β -ionona i β -damaskenona u moštu 'Škrleta bijelog' ($\mu\text{g/L}$) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini

Hlapljivi spoj	Godina	Gnojidbeni tretman ¹						Prosjek	F _{exp}	p
		S	SC	SCB	SCBM	F _{exp} ²	p ³			
β -ionon	2012.	0,74	0,89	0,64	0,83	0,32	0,8094	0,77 B⁴	854,54	<0,0001
	2013.	10,64	11,08	11,9	12,88	1,95	0,1999	11,63 A		
	2014.	0,34	0,21	0,26	0,26	1,07	0,4157	0,26 B		
	Prosjek	3,90	4,06	4,27	4,81	0,15	0,9305			
β -damaskenon	2012.	3,45	4,50	3,42	3,59	0,63	0,6152	3,74 A	28,18	<0,0001
	2013.	1,78	2,15	2,02	2,22	1,07	0,4162	2,04 B		
	2014.	1,45	1,55	1,42	1,87	0,22	0,8803	1,57 B		
	Prosjek	2,22	2,73	2,28	2,56	0,25	0,8619			

¹Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

²F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

³p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, $p \leq 0,05$. Velika slova odnose se na prosjeke godina. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

Koncentracija hlapljivih spojeva iz grupe C₆ spojeva, 1-heksanola i *trans*-2-heksenala u moštu 'Škrleta bijelog' pod utjecajem gnojidbenih tretmana u tri godine istraživanja prikazana je u Tablici 15. Vrijednosti 1-heksanola varirale su od 528,0 µg/L (2014.) pri tretmanu SCBM do 1702,6 µg/L (2013.) pri tretmanu S. Vrijednosti *trans*-2-heksenala varirale su od 12,46 µg/L (2012.) pri tretmanu SCBM do 72,61 µg/L (2013.) pri tretmanu S. Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno ($p = <0,0001$) najviše 1-heksanola i *trans*-2-heksenala utvrđeno je u 2013. godini u odnosu na ostale dvije istraživane godine. Također, usporede li se prosjeci gnojidbe neovisno o godini za 1-heksanol, u kontrolnom tretmanu S (1016,00 µg/L) je utvrđena za 16,3 % viša koncentracija 1-heksanola u odnosu na tretman SCBM (850,60 µg/L).

Tablica 15. Rezultati jednosmjerne analize varijance i usporedbe srednjih vrijednosti za koncentraciju 1-heksanola i *trans*-2-heksenala u moštu 'Škrleta bijelog' (µg/L) pod utjecajem gnojidbenih tretmana u 2012., 2013. i 2014. godini

Hlapljivi spoj	Godina	Gnojidbeni tretman ¹						Prosjek	F _{exp}	p
		S	SC	SCB	SCBM	F _{exp} ²	p ³			
1-heksanol	2012.	643,10	534,80	837,20	789,90	2,20	0,166	701,24B	73,55	<0,0001
	2013.	1702,60	1364,00	1373,30	1264,20	3,54	0,076			
	2014.	702,30	545,90	589,70	528,00	1,95	0,210			
	Prosjek	1016,00	815,00	933,40	850,60	0,39	0,763			
<i>trans</i> -2-heksenal	2012.	17,98	14,44	18,36	12,46	0,14	0,930	15,57 C	27,79	<0,0001
	2013.	72,61	67,07	66,81	48,66	0,69	0,587			
	2014.	47,63	31,34	51,75	36,36	0,83	0,517			
	Prosjek	45,88	40,56	46,51	30,47	0,64	0,597			

¹Gnojidbeni tretman: S-standard kao kontrola; SC-standard + kalcizacija; SCB-standard + kalcizacija + bor; SCBM-standard + kalcizacija + bor + mikroelementi;

²F_{exp} – F eksperimentalni faktor;

³p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora;

⁴Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukey HSD, $p \leq 0,05$. Velika slova odnose se na prosjeke godina. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite.

4.5. Povezanost minerala u listu i svojstava 'Škrleta bijelog'

Međusobna povezanost između sadržaja minerala u listu i svojstva komponenti prinosa i osnovnih kemijskih svojstva mošta te koncentracije primarnih aroma u moštu prikazana je Pearsonovim korelacijskim koeficijentom (Tablice 16, 17 i 18).

Korelacije između sadržaja minerala u listu u fazi šare i komponenti prinosa te osnovnih kemijskih svojstava mošta i koncentracije primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini prikazane su u Tablici 16. Utvrđene su statistički značajne jake pozitivne korelacije između sadržaja K u listu i broja grozdova po trsu ($r = 0,58$, $p = 0,0468$) te između sadržaja Mn u listu i prinosa po trsu ($r = 0,69$, $p = 0,0128$), broja grozdova po trsu ($r = 0,62$, $p = 0,0322$) te koncentracije ukupnih slobodnih oblika C₁₃ norizoprenoida ($r = 0,72$, $p = 0,0079$) i β -ionona ($r = 0,64$, $p = 0,0240$) u moštu. Također su utvrđene jake negativne korelacije između sadržaja Fe u listu i koncentracije asimilacijskog dušika u moštu ($r = -0,62$, $p = 0,0305$) te između sadržaja Mn u listu i sadržaja šećera ($r = -0,61$, $p = 0,0359$) te vrlo jaka negativna korelacija između sadržaja Mn u listu i pH vrijednosti mošta 'Škrleta bijelog' ($r = -0,84$, $p = 0,0006$).

Tablica 16. Pearsonov korelacijski koeficijent između sadržaja minerala u listu u fenofazi šare sa svojstvima komponenti prinosa, osnovnim svojstvima mošta i koncentracijom primarnih aroma u moštu, 2012. godina

Svojstvo	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn
Prinos po trsu								
r ¹	0,08	-0,16	0,49	0,01	-0,37	0,14	0,33	0,69
p ²	0,8150	0,6239	0,1083	0,9984	0,2547	0,6639	0,3012	0,0128*
Prosječna masa grozda								
r	0,56	-0,51	-0,06	-0,04	-0,26	0,01	-0,15	0,41
p	0,0605	0,0873	0,8451	0,8909	0,4119	0,9739	0,6513	0,1863
Broj grozdova po trsu								
r	-0,16	0,06	0,58	0,05	-0,27	0,13	0,45	0,62
p	0,6255	0,8603	0,0468*	0,8691	0,4018	0,6761	0,1375	0,0322*
Šećer								
r	0,10	-0,27	-0,22	-0,19	-0,35	0,13	-0,32	-0,61
p	0,7583	0,3886	0,4869	0,5446	0,2649	0,6865	0,3091	0,0359*
Ukupna kiselost								
r	-0,15	0,23	-0,49	-0,002	-0,09	0,07	-0,3	-0,55
p	0,6371	0,4734	0,1026	0,9947	0,7840	0,8371	0,3408	0,0667
pH								
r	0,20	-0,39	-0,34	-0,33	0,03	0,07	-0,48	-0,84
p	0,5271	0,2108	0,2733	0,2899	0,9190	0,8377	0,1161	0,0006**
Asimilacijski dušik								
r	-0,19	0,36	-0,26	0,27	0,41	-0,62	0,28	-0,09
p	0,5450	0,2564	0,4112	0,3888	0,1871	0,0305*	0,3746	0,7704

Svojstvo	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn
Ukupni terpeni								
r	0,03	0,26	0,23	0,11	-0,14	0,18	-0,02	-0,14
p	0,9365	0,4183	0,4775	0,7301	0,6544	0,5859	0,9430	0,6752
Geranil-aceton								
r	0,16	-0,03	0,35	-0,04	-0,1	0,21	-0,11	-0,02
p	0,6104	0,9176	0,2672	0,9037	0,7506	0,5105	0,7391	0,9399
Linalol								
r	0,25	0,12	-0,15	0,19	-0,13	0,15	-0,19	-0,27
p	0,4295	0,6989	0,6419	0,5512	0,6931	0,6526	0,5545	0,3984
Ukupni C₁₃ norizoprenoidi								
r	0,03	0,09	0,54	-0,07	-0,29	0,13	0,47	0,72
p	0,9171	0,7859	0,0729	0,8383	0,3601	0,6846	0,1234	0,0079**
β-damaskenone								
r	0,33	-0,18	0,28	-0,09	-0,20	-0,15	0,38	0,45
p	0,2849	0,5767	0,3702	0,7890	0,5371	0,6306	0,2195	0,1463
β-ionone								
r	0,08	-0,02	0,21	-0,21	-0,2	0,21	0,11	0,64
p	0,8021	0,9449	0,5035	0,5086	0,5425	0,5183	0,7245	0,0240*
Ukupni C₆ spojevi								
r	-0,41	0,5	-0,54	0,06	0,26	-0,16	0,08	-0,33
p	0,1807	0,0986	0,0680	0,8424	0,4079	0,6118	0,8018	0,3016
1-heksanol								
r	-0,38	0,49	-0,56	0,12	0,30	-0,20	0,06	-0,34
p	0,2233	0,1084	0,0592	0,7109	0,3367	0,5400	0,8585	0,2795
trans-2-heksanal								
r	-0,07	0,47	-0,05	0,07	0,29	0,55	-0,46	-0,23
p	0,8251	0,1229	0,8719	0,8392	0,3538	0,0665	0,1341	0,4762

¹r – vrijednost Pearsonovog koeficijenta korelacije;

²p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora (*signifikantno p < 0,05; **signifikantno p < 0,01)

Korelacije između sadržaja hraniva u listu u fazi šare i komponenti prinosa te osnovnih kemijskih svojstava mošta i koncentracije primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog' u 2013. godini prikazane su u Tablici 17. Utvrđena je statistički značajna jaka pozitivna korelacija između sadržaja Mg u listu i prosječne mase grozda ($r = 0,61$, $p = 0,0366$) te vrlo jaka pozitivna korelacija između sadržaja Zn u listu i koncentracije ukupnih C₆ spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' ($r = 0,90$, $p = <0,0001$). Također su utvrđene statistički značajne jake negativne korelacije između sadržaja Ca i Fe u listu i koncentracije slobodnog oblika geranil-acetona u moštu ($r_{Ca} = -0,61$, $p_{Ca} = 0,0341$; $r_{Fe} = -0,59$, $p_{Fe} = 0,0441$) te jaka negativna korelacija između sadržaja Zn u listu i broja grozdova po trsu ($r = -0,61$, $p = 0,0339$) i koncentracije ukupnih slobodnih oblika C₁₃ norizoprenoida u moštu ($r = -0,72$, $p = 0,0081$).

Tablica 17. Pearsonov korelacijski koeficijent između sadržaja minerala u listu u fenofazi šare sa svojstvima komponenti prinosa, osnovnim svojstvima mošta i koncentracijom primarnih aroma u moštu, 2013. godina

Svojstvo	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn
Prinos po trsu								
r ¹	-0,23	-0,16	0,46	0,26	0,19	0,11	-0,57	0,18
p ²	0,4677	0,6132	0,1332	0,4168	0,5597	0,7324	0,0546	0,5766
Prosječna masa grozda								
r	-0,21	-0,06	0,51	0,43	0,61	0,28	-0,04	-0,21
p	0,5190	0,8477	0,0938	0,1678	0,0366*	0,3738	0,9113	0,5148
Broj grozdova po trsu								
r	-0,18	-0,12	0,22	0,06	-0,08	-0,03	-0,61	0,27
p	0,5777	0,7205	0,4886	0,8610	0,8036	0,9261	0,0339*	0,3881
Šećer								
r	-0,26	0,29	0,12	0,17	0,25	0,09	-0,19	-0,11
p	0,4233	0,3613	0,7210	0,5956	0,4328	0,7755	0,5465	0,7270
Ukupna kiselost								
r	-0,22	0,28	-0,17	0,12	0,49	-0,20	-0,04	0,12
p	0,4886	0,3777	0,6060	0,7065	0,1087	0,5248	0,9140	0,7110
pH								
r	0,24	-0,32	0,14	-0,13	-0,23	0,13	0,21	0,24
p	0,4531	0,3184	0,6660	0,6900	0,4685	0,6863	0,5033	0,4508
Asimilacijski dušik								
r	-0,06	0,11	-0,36	-0,30	-0,36	-0,28	0,14	-0,20
p	0,8478	0,7307	0,2504	0,3391	0,2445	0,3714	0,6705	0,5374
Ukupni terpeni								
r	0,01	0,39	-0,31	0,10	-0,08	0,09	0,16	-0,50
p	0,9715	0,2158	0,3189	0,7474	0,8079	0,7809	0,6201	0,1007
Geranil-aceton								
r	0,34	-0,30	-0,56	-0,61	0,11	-0,59	-0,49	0,04
p	0,2766	0,3371	0,0581	0,0341*	0,7424	0,0441*	0,1032	0,8920
Linalol								
r	0,47	-0,13	-0,52	-0,28	0,31	-0,10	0,17	-0,06
p	0,1201	0,6812	0,0814	0,3853	0,3295	0,7520	0,6000	0,8650
Ukupni C₁₃ norizoprenoidi								
r	-0,23	-0,09	0,03	0,30	0,29	-0,19	-0,72	0,36
p	0,4694	0,9799	0,9373	0,3472	0,3644	0,5531	0,0081**	0,2511
β-damaskenone								
r	-0,39	0,46	0,05	0,35	-0,08	-0,09	-0,44	0,11
p	0,2118	0,1308	0,8700	0,2648	0,7937	0,7716	0,1526	0,7268
β-ionone								
r	-0,18	0,01	0,14	0,33	0,36	-0,01	-0,45	0,12
p	0,5844	0,9763	0,6742	0,2983	0,2502	0,9924	0,1411	0,7138
Ukupni C₆ spojevi								
r	0,32	-0,05	-0,04	-0,25	-0,19	0,35	0,90	-0,29
p	0,3141	0,8655	0,8909	0,4277	0,5490	0,2611	<0,0001**	0,3532
1-heksanol								
r	0,26	-0,16	0,02	-0,19	-0,30	0,17	0,28	-0,02
p	0,4150	0,6186	0,9581	0,5475	0,3417	0,6020	0,3714	0,9609
trans-2-heksanal								
r	-0,09	0,06	-0,07	-0,18	-0,07	-0,17	-0,04	0,45
p	0,7722	0,8429	0,8330	0,5668	0,8298	0,5936	0,8975	0,1462

¹r - vrijednost Pearsonovog koeficijenta korelacije;

²p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora (*signifikantno p < 0,05; **signifikantno p < 0,01)

Korelacije između sadržaja hraniva u listu u fazi šare i komponenti prinosa te osnovnih kemijskih svojstava mošta i koncentracije primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog' u 2014. godini prikazane su u Tablici 18. Utvrđena je statistički značajna jaka pozitivna korelacija između sadržaja K u listu i koncentracije ukupnih kiselina u moštu ($r = 0,62$, $p = 0,0309$), između sadržaja Fe u listu i koncentracije slobodnog oblika linalola ($r = 0,71$, $p = 0,0103$) i 1-heksanola ($r = 0,64$, $p = 0,0459$) u moštu te između sadržaja Mn u listu i koncentracije asimilacijskog N ($r = 0,67$, $p = 0,0169$) i ukupnih slobodnih oblika terpena u moštu ($r = 0,72$, $p = 0,0088$). Također su utvrđene statistički značajne jake negativne korelacije između sadržaja N u listu i koncentracije ukupnih kiselina u moštu ($r = -0,69$, $p = 0,0128$), između sadržaja Ca u listu i koncentracije asimilacijskog N ($r = -0,65$, $p = 0,0215$) te koncentracije slobodnog oblika geranil-acetona ($r = -0,61$, $p = 0,0347$) i β -ionona u moštu ($r = -0,73$, $p = 0,0070$). Ujedno je utvrđena i jaka negativna korelacija između sadržaja Mg u listu i koncentracije ukupnih C_6 spojeva u moštu ($r = -0,64$, $p = 0,0236$) te jaka negativna korelacija između sadržaja Zn u listu i koncentracije 1-heksanola u moštu ($r = -0,65$, $p = 0,0430$).

Tablica 18. Pearsonov korelacijski koeficijent između sadržaja minerala u listu u fenofazi šare sa svojstvima komponenti prinosa, osnovnim svojstvima mošta i koncentracijom primarnih aroma u moštu, 2014. godina

Svojstvo	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn
Prinos po trsu								
r^1	-0,01	0,30	-0,10	0,13	-0,08	0,06	0,01	-0,15
p^2	0,9879	0,3411	0,7620	0,6867	0,7941	0,8625	0,9996	0,6487
Prosječna masa grozda								
r	0,27	0,24	-0,18	0,11	0,19	0,20	-0,25	-0,26
p	0,3970	0,4491	0,5683	0,7363	0,5564	0,5367	0,4369	0,4187
Broj grozdova po trsu								
r	-0,21	0,22	-0,01	0,18	-0,36	0,02	0,23	-0,04
p	0,5197	0,4866	0,9656	0,5729	0,2501	0,9486	0,4755	0,9025
Šećer								
r	0,33	-0,43	0,05	0,26	0,59	-0,01	0,24	-0,29
p	0,2880	0,1643	0,8771	0,4175	0,0440	0,9944	0,4492	0,3640
Ukupna kiselost								
r	-0,69	0,04	0,62	-0,44	0,10	-0,15	0,32	0,27
p	0,0128*	0,8989	0,0309*	0,1564	0,7522	0,6480	0,3059	0,4027
pH								
r	0,17	-0,08	0,02	-0,17	0,32	0,22	0,01	0,68
p	0,6019	0,8060	0,9601	0,6063	0,3052	0,4919	0,9676	0,0148
Asimilacijski dušik								
r	-0,55	0,29	0,25	-0,65	-0,41	-0,07	-0,24	0,67
p	0,0621	0,3604	0,4388	0,0215*	0,1911	0,8234	0,4463	0,0169*
Ukupni terpeni								
r	-0,19	0,35	0,13	-0,23	-0,23	0,51	-0,32	0,72
p	0,5627	0,2648	0,6898	0,4667	0,4627	0,0878	0,3175	0,0088**
Svojstvo	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn
Geranil-aceton								

r	-0,36	0,04	0,18	-0,61	-0,29	0,40	-0,49	0,45
p	0,2506	0,9058	0,5770	0,0347*	0,3657	0,1978	0,1056	0,1452
Linalol								
r	0,23	0,03	0,11	-0,03	0,40	0,71	-0,28	0,05
p	0,4691	0,9295	0,7402	0,9175	0,1939	0,0103*	0,3695	0,8855
Ukupni C₁₃ norizoprenoidi								
r	-0,06	-0,09	0,31	-0,41	0,33	0,41	-0,21	0,10
p	0,8506	0,7918	0,3194	0,1806	0,2957	0,1910	0,5160	0,7591
β-damaskenone								
r	0,08	0,006	0,11	-0,29	0,35	0,36	-0,15	0,22
p	0,8027	0,9848	0,7386	0,3530	0,2676	0,2552	0,6333	0,5008
β-ionone								
r	-0,32	-0,16	0,22	-0,73	-0,08	0,57	-0,39	0,49
p	0,3089	0,6292	0,4882	0,0070**	0,7999	0,0527	0,2038	0,1075
Ukupni C₆ spojevi								
r	-0,12	-0,03	-0,37	0,08	-0,64	0,16	-0,07	0,22
p	0,7115	0,9345	0,2392	0,7977	0,0236*	0,6216	0,8408	0,5005
1-heksanol								
r	0,30	0,24	-0,24	-0,38	-0,04	0,64	-0,65	0,49
p	0,3936	0,5098	0,5088	0,2746	0,9091	0,0459*	0,0430*	0,1495
trans-2-heksanal								
r	0,17	-0,01	-0,29	0,35	0,38	-0,62	0,18	-0,52
p	0,6578	0,9862	0,4425	0,3556	0,3195	0,0730	0,6398	0,1559

¹r - vrijednost Pearsonovog koeficijenta korelacije;

²p (Pr > F) – vjerojatnost pogreške F faktora (*signifikantno p < 0,05; **signifikantno p < 0,01)

5. RASPRAVA

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj gnojidbenih tretmana na sadržaj minerala u listu po fenofazama, osnovna kemijska svojstva mošta te koncentraciju primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog'. Obzirom na promjene sadržaja minerala u listu, cilj je također bio korelacijama utvrditi povezanost između sadržaja minerala u listu i osnovnih svojstava mošta te koncentracije primarnih aroma u moštu.

5.1. Kemijska analiza minerala u listu

Statističkom obradom dobivenih rezultata kemijske analize lista, korištenjem dvosmjerne analize varijance ponovljenih mjerenja nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojidbenih tretmana na sadržaj N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn i Zn u listovima 'Škrleta bijelog'. Međutim, utvrđene su statistički značajne razlike u sadržaju makro i mikroelemenata između pojedinih fenofaza tijekom vegetacije vinove loza (cvatnje, šare i dozrijevanja).

Promatrajući dobivene vrijednosti istraživanih makroelemenata (N, P, K, Ca i Mg) i mikroelemenata (Fe, Mn i Zn) u listu 'Škrleta bijelog' u odnosu na primijenjene gnojidbene tretmane nije utvrđen trend povećanja sadržaja makroelemenata i mikroelemenata u listu kao reakcija na primijenjene gnojidbene tretmane. Navedeno se može objasniti činjenicom da je istraživanje provedeno na tlu koje je dobro opskrbljeno fiziološki aktivnim hranivima (12,4-20,6 mg P₂O₅/100 g tla, 24,6-33,6 mg K₂O/100 g tla) i da su trsevi 'Škrleta bijelog' bili u dobroj kondiciji te je cjelokupna površina pokusa obuhvaćena standardnim tretmanom S (standardna gnojidba s 400 kg/ha NPK 7-14-21). Sve navedeno, u kombinaciji sa sposobnošću vinove loze da u drvenim dijelovima trsa i korijenu stvara rezerve hraniva koja tijekom vegetacije troši za rast i razvoj, objašnjava izostanak reakcije na primijenjene gnojidbene tretmane (Conardie, 1980; Conradie, 1988; Löhnertz, 1991; Schreiner i sur., 2006; Jackson, 2008).

5.1.1. Dušik u listu 'Škrleta bijelog'

Prosječne vrijednosti dušika (N) u listu 'Škrleta bijelog' u fenofazi cvatnje, neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini istraživanja bile su u rasponu 3,20-4,02 % N ST što je veći raspon u odnosu na onaj koji navode Paprić i sur. (2009) od 2,25 do 2,75 % N ST za sortu 'Rizling rajnski' u području Vojvodine i veći raspon od 2,30-2,80 % N ST kojeg navodi Bergmann (1992) za list vinove loze u fazi cvatnje, te isto tako veći raspon od raspona 2,8-3,0 % N ST kojeg navode Hüvely i sur. (2014) u listu vinove loze u fazi cvatnje tijekom tri

godine istraživanja na sortama 'Bianca', 'Cserszegi' i 'Frankovka'. Međutim, dobivene vrijednosti za N u fazi cvatnje u skladu su s kritičnim vrijednostima koje navode Schreiner i sur. (2013) za 'Pinot crni' u fazi cvatnje. Oni navode kritičnu vrijednost od 3,3 % N ST u listu 'Pinot crni' u fazi cvatnje kako bi se osigurala zadovoljavajuća koncentracija asimilacijskog N u moštu od 200 mg/L za normalno odvijanje alkoholne fermentacije. Također su dobivene vrijednosti N u skladu s vrijednošću 4,22 % N ST koju navode Romero i sur. (2014) za list sorte 'Tempranillo' u fenofazi cvatnje.

U fenofazi šare u listu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini istraživanja vrijednosti N bile su u rasponu 1,90-2,51 % N ST što je u skladu s vrijednosti od 2,2 % N ST u listu u fazi šare za koje Schreiner i sur. (2013) navode da su potrebne kako bi se održao željeni prinos i postigla zadovoljavajuća koncentracija asimilacijskog N od 200 mg/L u moštu. Hüvely i sur. (2014) također su u fazi šare utvrdili vrijednost od 2,5 % N ST u listu sorata 'Bianca', 'Cserszegi' i 'Frankovka', te Romero i sur. (2014) vrijednost dušika od 2,73 % N ST u listu sorte 'Tempranillo' u fenofazi šare, što su sve slične vrijednosti N kao i u ovom istraživanju, za fenofazu šare.

U fenofazi dozrijevanja u listu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini istraživanja vrijednosti N kretale su se od 2,18 do 2,60 % N ST što je u skladu s rasponom 1,9-2,4 % N ST kojeg su utvrdili Hüvely i sur. (2014) u listu vinove loze u fazi dozrijevanja tijekom tri godine istraživanja na sortama 'Bianca', 'Cserszegi' i 'Frankovka'. Također dobivene vrijednosti N u dozrijevanju bile su nešto niže od vrijednosti 2,71-3,06 % N ST koje su utvrdili Benito i sur., (2013) u listu sorte 'Garnacha tinta' u istoj fazi, ali veće od raspona 1,69-1,96 % N ST kojeg navode Arrobas i sur. (2014) za list sorte 'Viosinho blanc' pred berbu. Arrobas i sur. (2014) također navode da je list pred berbu najkoncentriranije tkivo vinove loze N, posebice mlado lišće.

Promatrajući dinamiku kretanja N u listu, neovisno o gnojidbenim tretmanima, prosječne vrijednosti N u cvatnji u 2012., 2013. i 2014. godini (4,20, 3,63 i 3,20 % N ST) bile su statistički značajno veće u odnosu na prosječne vrijednosti N u fenofazi šare (2,51, 2,30 i 1,90 % N ST) i dozrijevanju (2,28, 2,18 i 2,60 % N ST), što je u skladu s navodima mnogih autora (Schreiner i sur., 2006; Peuke 2006; Benito i sur., 2013; Arrobas i sur., 2014; Hüvely i sur., 2014) koji su utvrdili da se sadržaj N u listu smanjuje od početka vegetacije prema dozrijevanju, vjerojatno zbog efekta razrijeđenja te remobilizacije u plodove i/ili sjeme ili zbog volatizacije N iz lista u atmosferu (Arrobas i sur., 2014). Također, do smanjenja sadržaja N u listu prema kraju vegetacije dolazi i zbog velike pokretljivosti N iz starijih u mlađe listove te je njegov transport usmjeren prema mjestima u biljci koja intenzivno rastu (mladice, korijen) (Ubavić i sur., 2001).

5.1.2. Fosfor u listu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti fosfora (P) u listu 'Škrleta bijelog' u fenofazi cvatnje, neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini istraživanja bile su u rasponu 0,32-0,40 % P što je u skladu s rasponom od 0,25-0,45 % P ST kojeg navodi Bergmann (1992) za list vinove loze u fazi cvatnje. Međutim, dobivene vrijednosti za P u listu veće su od referentnog raspona od 0,15 do 0,38 % P ST kojeg navodi Fregoni (2006) i vrijednosti koju navode Schreiner i sur. (2013) kao kritičnu vrijednost fosfora od 0,23 % P ST u plojci lista 'Pinot crni' u fazi cvatnje, ispod koje dolazi do nedostatka P u moštu (manje od 100 mg P/L) i zbog toga do zastoja u fermentaciji. Slunjski i sur. (2012) navode vrijednosti P u listu 'Sauvignon bijeli' u fazi cvatnje na kiselom tlu od 0,15 % P ST, što je niže od dobivenih vrijednosti na ovom istraživanju. Razlog tome je vjerojatno niža pH vrijednost tla (pH_{KCl} 3,95) u odnosu na pH vrijednost tla na lokaciji ovog istraživanja (pH_{KCl} 4,3-4,8) jer, prema Čoga i sur. (2008), sadržaj P u lišću vinove loze raste s porastom pH reakcije tla.

U fenofazi šare vrijednosti P u listu varirale su od 0,26 do 0,40 % P ST što je također iznad referentnog raspona od 0,12 do 0,28 % P ST kojeg navodi Fregoni (2006) i vrijednosti od 0,18 % P ST kojeg su utvrdili Hüvely i sur. (2014) u fenofazi šare. Dobivene vrijednosti P u listu u provedenom istraživanju na 'Škrletu bijelom' također su veće od vrijednosti 0,15 % P ST koju navode Cook i sur. (1983) za list sorte 'Chenin blanc' u fazi šare u uvjetima nedostatka P te je zbog toga došlo do zastoja u vegetativnom rastu. Inače, Vercesi i sur. (1993) te Schreiner i Osborne (2018) navode kritičnu vrijednost od 0,15 % P ST u listu sorte 'Pinot noir' u fazi šare ispod koje dolazi do redukcije rasta i prinosa, što nije slučaj u ovom istraživanju.

U fenofazi dozrijevanja vrijednosti P u listu kretale su se od 0,20 do 0,50 % P ST što je u skladu s vrijednosti od 0,30 % P ST, koje navode Čoga i sur. (2008), na kiselom pseudoglejnom tlu (pH_{KCl} 4,68) za sortu 'Sauvignon bijeli' na području Plešivičkog vinogorja u vrijeme pred berbu te u skladu s rasponom vrijednosti 0,21-0,74 % P ST koje navode Skinner i Matthews (1989) za sortu 'Carignane' u vrijeme berbe. Također, dobivene vrijednosti nalaze se unutar referentnog raspona 0,15-0,20 % P ST kojeg navode mnogi autori (Christensen i sur. 1978; Cook i Wheeler, 1978; Fregoni, 1985). Međutim, usporedbom dobivenih vrijednosti P u listu 'Škrleta bijelog' u fazi dozrijevanja s vrijednošću od 0,60 % P ST u listu 'Sauvignon bijeli' na alkalnom tlu (pH_{KCl} 7,35), kojeg navode Slunjski i sur. (2012), vidljivo je da su dobivene vrijednosti u ovom istraživanju manje, vjerojatno zbog smanjene topivosti aluminijevih i željezovih fosfata u kiselim tlima (Füleky, 2006) koji P čine nedostupnim biljci.

Promatrajući dinamiku kretanja P u listu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima, vidi se da su prosječne vrijednosti u fazi cvatnje u 2012. godini (0,37 % P ST) bile statistički značajno veće od prosječnih vrijednosti u fazi šare (0,27 % P) i dozrijevanja (0,20 % P ST) što je u skladu s navodima Petek i sur. (2008) te Benito i sur. (2013) koji navode da se vrijednosti P u listu smanjuju od cvatnje prema dozrijevanju. Međutim, prosječne vrijednosti P u listu u 2013. i 2014. godini u fenofazi dozrijevanja (0,32 i 0,50 % P ST) bile su statistički značajno veće u odnosu na fenofazu šare (0,26 i 0,40 % P ST) što je slično rezultatima Čoga i sur. (2009). Porast vrijednosti P u fenofazi dozrijevanja moguć je zbog kumulativnog utjecaja prethodnih godina primijenjenih gnojidbenih tretmana te boljeg usvajanja hraniva zbog veće količine oborina tijekom 2013. i 2014. godine. Također, vinova loza zbog sposobnosti stvaranja rezervi P u trsu i korijenu, može oko 50 % svojih godišnjih potreba za P podmiriti iz tih rezervi u drvenim dijelovima trsa (Schreiner i sur., 2006).

5.1.3. Kalij u listu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti kalija (K) u listu 'Škrleta bijelog' u fenofazi cvatnje, neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini istraživanja kretale su se u rasponu od 1,15 do 1,48 % K ST što je u skladu s referentnim rasponom 0,65-1,70 % K kojeg navodi Fregoni (2006) i referentnim rasponom 1,20-1,60 % K ST kojeg navodi Bergmann (1992). Utvrđene vrijednosti K u listu bile su znatno veće od 0,4 % K ST u plojci lista 'Pinot crni' kojeg su utvrdili Schreiner i sur. (2013) i kod kojeg je došlo do smanjenja fotosintetske aktivnosti te je vinova loza razvila simptome nedostatka K na listu. Daljnjim istraživanjem Schreiner i Osborne (2019) utvrdili su da je kritična vrijednost K u listu sorte 'Pinot crni' u fazi cvatnje 1,8 % K ST, ispod koje dolazi do smanjenja sadržaja ukupnih kiselina i povećanja pH vrijednosti mošta o čemu će kasnije u ovom poglavlju biti više rasprave.

U fenofazi šare vrijednosti K u listu varirale su od 1,60 do 1,80 % K što je iznad referentnog raspona 0,50-1,60 % K ST kojeg navodi Fregoni (2006) za fazu šare. Također, dobivene vrijednosti K u šari veće su od kritične vrijednosti 1,1 % K ST koju navode Schreiner i Osborne (2019) za list sorte 'Pinot crni' u fazi šare, ispod koje vrijednosti K u listu ne bi smjele pasti jer će doći do zastoja u fermentaciji mošta.

U fenofazi dozrijevanja vrijednosti K u listu kretale su se od 1,38 do 1,82 % K ST što je iznad gornje granice raspona 0,9-1,2 % K ST kojeg su utvrdili Hüvely i sur. (2014) u listu vinove loze u fazi dozrijevanja tijekom tri godine istraživanja na sortama 'Bianca', 'Cserszegi' i 'Kékfrankos'. Također, dobivene vrijednosti nalaze se unutar referentnog raspona 1,2-2,5 % K ST za koji mnogi autori (Christensen i sur. 1978; Cook i Wheeler,

1978; Fregoni, 1985) navode da je optimalan za list vinove loze. Dobivene vrijednosti K u listu vinove loze veće su i od vrijednosti 0,76-1,02 % K ST koje navode Arrobas i sur. (2014), moguće zbog dobre opskrbljenosti tla K.

Promatrajući dinamiku kretanja K u listu po fenofazama u 2012., 2013. i 2014. godini, vidljivo je da su najveće prosječne vrijednosti K u listu utvrđene u fenofazi šare (1,60, 1,74 i 1,80 % K ST) koje su bile i statistički značajno veće od vrijednosti K u fenofazi dozrijevanja (1,38 % K ST) u 2012. godini, u fenofazi cvatnje (1,15 % K ST) u 2013. godini te u fenofazi cvatnje (1,3 % K ST) i dozrijevanje (1,5 % K ST) u 2014. godini. Veće vrijednosti K u listu u fenofazi šare mogu se objasniti povećanim potrebama vinove loze za K, posebice na početku šare, kada započinje dozrijevanje bobice grozda koji joj je potreban za brzi rast i razvoj stanica (Ollat i Gaudillère, 1996; Mpelasoka i sur., 2003). Dinamika kretanja K u listu raste od cvatnje prema šari, a nakon šare neznatno se smanjuje. Neki autori (Petek i sur., 2008; Čoga i sur., 2009; Benito i sur., 2013) navode da se dinamika kretanja K u listu neznatno mijenja tijekom rasta i razvoja vinove loze. Vinova loza oko 15 % godišnjih potreba za K podmiruje iz rezerve K u trsu i korijenu (Schreiner i sur. 2006). Također, oko 20,3 kg/ha K prisutnog u lišću, može se remobilizirati tijekom starenja u višegodišnje dijelove vinove loze zbog njegove velike mobilnosti (Arrobas i sur., 2014).

5.1.4. Kalcij u listu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti kalcija (Ca) u listu vinove loze u fenofazi cvatnje, neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini varirale su od 0,70 do 1,15 % Ca ST što je ispod referentnog raspona 1,70-3,80 % Ca ST kojeg navodi Fregoni (2006) te također ispod referentnog raspona 1,50-2,50 % ST Ca kojeg navodi Bergmann (1992) za list vinove loze u fazi cvatnje i ispod optimalnog raspona 1,7-4,5 % Ca ST kojeg navode Christensen i sur. (1978), Cook i Wheeler (1978) i Fregoni (1985). Slične rezultate u listu vinove loze u cvatnji (1,75 % Ca) na kiselom tlu utvrdili su Čoga i sur. (2009).

U fenofazi šare vrijednosti Ca u listu varirale su od 2,20 do 2,32 % Ca ST što je na donjoj granici referentnih vrijednosti (2,20-4,50 % Ca ST) koje navodi Fregoni (2006). Međutim, Christensen i sur. (1978), Cook i Wheeler (1978) i Fregoni (1985) navode širi optimalni raspon 1,7-4,5 % Ca ST te su dobivene vrijednosti Ca u listu 'Škrleta bijelog' u fazi šare unutar optimalnog raspona, ali ipak bliže donjoj granici.

U fenofazi dozrijevanja vrijednosti Ca u listu kretale su se od 2,59 do 2,67 % Ca ST što je manje od vrijednosti 4,77 % Ca ST u listu koje je utvrdio Čoga i sur. (2009) na alkalnom tlu prije berbe, vjerojatno zbog veće raspoloživosti Ca^{2+} iona u otopini alkalnog tla. Općenito,

razlog nižih vrijednosti Ca u listu 'Škrleta bijelog' na istraživanoj lokaciji u odnosu na referentne raspone drugih autora, je u tome što je pH vrijednost tla niska (pH_{KCl} 4,3-4,8) te su 2013. i 2014. godina bile kišne godine s godišnjom sumom oborina 946,5 mm, odnosno 1239,5 mm koje su dodatno mogle utjecati na descedentno kretanje Ca u tlu. Prema Vukadinović i Vukadinović (2011) Ca se gubi ispiranjem iz kiselih tala ili kad je količina oborina veća od 600-700 mm/godišnje, u takvim uvjetima ispiranje je prosječno 80-100 kg Ca/ha/god.

U svim godinama istraživanja, ovisno o fenofazi, prosječne vrijednosti Ca u listu, bile su statistički značajno veće u fenofazi dozrijevanja (2,59, 2,67 i 2,60 % Ca ST) u odnosu na cvatnju (1,15, 0,81 i 0,70 % Ca ST) i šaru (2,29, 2,32 i 2,20 % Ca ST) što je u skladu s autorima (Petek i sur., 2008; Gluhić i sur., 2009; Benito i sur., 2013) koji navode porast vrijednosti Ca u listu od cvatnje prema dozrijevanju, odnosno berbi. Također, i Hüvely i sur. (2014) navode porast vrijednosti Ca u listu od cvatnje (1,88 % Ca ST) prema berbi (2,76 % Ca ST).

Analizirajući povezanost sadržaja Ca u listu u fazi šare sa svojstvima komponenti prinosa i mošta, u 2013. i 2014. godini je utvrđena jaka negativna korelacija s koncentracijom geranil-acetona u moštu ($r_{2013} = -0,61$, $p = 0,0341$ i $r_{2014} = -0,61$; $p = 0,0347$), dok je u 2014. godini, utvrđena i jaka negativna korelacija sa sadržajem β -ionona u moštu ($r = -0,73$; $p = 0,0070$). Navedeno upućuje da će moštovi s kiselog tla, koje je siromašno Ca, biti bogatije mirisima na ružu, ljubičicu i kupinu koji spojevi geranil-aceton i β -ionon nose (Ribéreau-Gayon i sur., 2006).

5.1.5. Magnezij u listu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti magnezija (Mg) u listu, neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, u fenofazi cvatnje varirale su od 0,20 do 0,27 % Mg ST, a u fenofazi šare od 0,30 do 0,39 % Mg ST što je unutar referentnog raspona 0,18-0,45 % Mg ST za cvatnju i 0,17-0,60 % Mg ST za šaru koje navodi Fregoni (2006). Međutim, vrijednosti Mg u listu u cvatnji su ispod raspona 0,25-0,60 % Mg ST kojeg navodi Bergmann (1992) za list vinove loze u fenofazi cvatnje. Također, dobivene vrijednosti Mg u listu 'Škrleta bijelog' u fenofazi cvatnje i šare su ispod optimalnog raspona 0,5-0,8 % Mg ST kojeg navode Christensen i sur. (1978), Cook i Wheeler (1978) i Fregoni (1985).

U fenofazi dozrijevanja vrijednosti Mg kretale su se od 0,30 do 0,40 % Mg ST što je ispod vrijednosti 0,64 % Mg u listu koju su utvrdili Čoga i sur. (2009) na alkalnom tlu prije berbe, vjerojatno zbog veće raspoloživosti Mg^{2+} iona u otopini alkalnog tla. Između ostalog,

Zatloukalová i sur. (2011) navode da je 0,3 % Mg ST uobičajena vrijednost Mg u listu vinove loze, a Fecenko i Ložek (2000) utvrdili su da se simptomi nedostatka Mg na listu pojavljuju u vidu međužilne kloroze starog lišća tek kada se vrijednost Mg u listu spusti ispod 0,15 % Mg ST.

U sve tri godine istraživanja (2012., 2013. i 2014.), prosječne vrijednosti Mg u listu, neovisno o gnojidbenim tretmanima, bile su statistički značajno veće u fenofazi šare (0,39, 0,33 i 0,30 % Mg ST) i fenofazi dozrijevanja (0,38, 0,40 i 0,30 % Mg ST) u odnosu na fenofazu cvatnje (0,27, 0,20 i 0,20 % Mg ST). Navedena dinamika povećanja vrijednosti Mg u listu od cvatnje prema kraju vegetacije u skladu je s navodima mnogih autora (Schreiner i sur., 2006; Petek i sur., 2008; Benito i sur., 2013; Hüvely i sur., 2014) koji navode povećanje vrijednosti Mg u listu od cvatnje prema berbi.

Analizirajući povezanost svojstava, u 2013. godini utvrđena je jaka pozitivna korelacija između količine Mg u listu u fazi šare s prosječnom masom grozda ($r = 0,61$; $p = 0,0366$) što je razumljivo jer je Mg centralni atom klorofila te je nužan za fotosintetsku aktivnost lista i neometano stvaranje asimilata (Marchner, 1995) koji se tijekom dozrijevanja troše za rast i razvoj grozda (Peuke, 2009). Van Leeuwen i sur. (2004) također su utvrdili statistički značajnu korelaciju između sadržaja Mg u peteljci u fazi šare i sadržaja šećera u bobici ($r = 0,48$; $p \leq 0,01$).

Analizirajući povezanost količine Mg u listu u fazi šare sa svojstvima komponenti prinosa i mošta, u 2014. godini je utvrđena jaka negativna korelacija sa sadržajem C₆ spojeva u moštu ($r = -0,64$; $p = 0,0236$). Navedeno upućuje da, ukoliko se žele moštovi s manjim sadržajem C₆ spojeva koji imaju herbalnu aromu, mora se voditi briga o količini Mg u tlu i njegovom neometanom usvajanju od strane biljke jer vidljivo je da će vinova loza, uzgajana na kiselom tlu, u moštu imati jače izražene herbalne note arome (Song i sur., 2012; Mendez-Costabel i sur., 2014; Yuan i sur., 2018; Sanchez i sur., 2020).

5.1.6. Željezo u listu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti željeza (Fe) u listu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, u fenofazi cvatnje varirale su od 98,83 do 153,92 mg Fe/kg ST što je u skladu s referentnim rasponom 65-300 mg Fe/kg ST kojeg navodi Fregoni (2006) za list vinove loze u fenofazi cvatnje. Palčić (2015) je u listu sorte 'Malvazija istarska' na kiselom tlu ($pH_{KCl} 6,50-4,96$) u fenofazi cvatnje, dobio vrijednosti malo niže (70-86 mg Fe/kg ST) od utvrđenih u ovom istraživanju. Vjerojatno zbog nešto veće pH vrijednosti tla u odnosu na pH istraživane lokacije.

Također i u fenofazi šare, vrijednosti Fe u listu 'Škrleta bijelog' bile su unutar referentnog raspona 80-300 mg Fe/kg ST kojeg navodi Fregoni (2006) za fenofazu šare, odnosno dobivene vrijednosti Fe u listu kretale su od 262,43 do 287,22 mg Fe/kg ST, što je ipak nešto veće od raspona 100-200 mg Fe/kg ST za koji Jackson (2008) navodi da je optimalan za list vinove loze te da će se simptomi nedostatka Fe na listu pojaviti ukoliko vrijednosti Fe budu ispod 50 mg Fe/kg ST.

U fenofazi dozrijevanja vrijednosti Fe u listu kretale su od 226,10 do 383,38 mg Fe/kg ST što su veće vrijednosti od 133-129 mg Fe/kg ST koje su utvrdili Slunjski i sur. (2012) na jako kiselom tlu (pH_{KCl} 3,95) u listu sorte 'Sauvignon bijeli' u vrijeme berbe te vrijednosti 140-180 mg Fe/kg ST koje su utvrdili Hüvely i sur. (2014) u listu vinove loze u fazi dozrijevanja tijekom tri godine istraživanja na sortama 'Bianca', 'Cserszegi' i 'Kékfrankos'. Također, Christensen (1972) navodi da u listu vinove loze raspon vrijednosti Fe može biti širok od 20 do 300 mg Fe/kg ST, ali da najčešće iznosi 70-200 mg Fe/kg ST.

Promatrajući dinamiku kretanja Fe u listu, vidljivo je da su prosječne vrijednosti Fe u listu, u sve tri godine istraživanja, bile statistički značajno najmanje u fenofazi cvatnje (98,83, 153,92 i 116,80 mg Fe/kg ST) u odnosu na fenofazu šare (262,43, 287,22 i 267,60 mg Fe/kg ST) i fenofazu dozrijevanje (383,38, 229,98 i 226,10 mg Fe/kg ST). Vrijednosti Fe u listu povećavale su se od cvatnje do faze dozrijevanja samo u 2012. godini, što je u skladu s navodima Benito i sur. (2013). Međutim, u 2013. i 2014. došlo je do neznatnog pada nakon faze šare, moguće zbog antagonističkog odnosa Fe s Mn (Bergmann, 1992; Marschner, 1995) čije su vrijednosti u listu bile dosta visoke te su vjerojatno utjecale na smanjeno usvajanje Fe. Prema nekim autorima (Tariq i Mott, 2006; Pitura i Michalojc, 2015) odnos Mn/Fe u listu iznosi 0,21-2,50, a u ovom istraživanju tijekom 2013. iznosio je 1,80-2,95 te 2014. godine 2,57-3,45, što upućuje na bolje usvajanje Mn u odnosu na Fe. Također, 2013. i 2014. godina bile su obilnije oborinama (946,5 mm i 1239,5 mm) u odnosu na 2012. godinu (784 mm), a u vlažnijim uvjetima odnosno porastom redukcije, pristupačnost Mn je bolja (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Analizirajući povezanost sadržaja Fe u listu u fazi šare sa svojstvima komponenti prinosa i mošta, u 2013. godini utvrđena je jaka negativna korelacija s koncentracijom geranil-acetona u moštu ($r = -0,59$; $p = 0,0441$). Navedeno je u skladu s Coelho i sur. (2009) koji su utvrdili da je koncentracija monoterpena veća na karbonatnom tlu, na kojem je raspoloživost Fe ograničena. Međutim, u 2014. godini utvrđena je jaka pozitivna korelacija sa sadržajem linalola ($r = 0,71$; $p = 0,0103$) i koncentracijom 1-heksanola u moštu ($r = 0,64$; $p = 0,0459$). Utjecaj Fe u listu na koncentraciju spojeva arome može se objasniti velikim redoks potencijalom Fe i njegovom ulogom u biološkom redoks sustavu. Naime slobodni

ioni željeza (Fe^{2+} , Fe^{3+}) sposobni su tvoriti kisikove i hidroksilne radikale (O_2^- , OH^- , OH^+) koji su odgovorni za oksidaciju masnih kiselina lipida membrane (Marschner, 1995) iz kojih se (između ostalog) biosintetiziraju hlapljivi spojevi važni za aromu (El Hadi i sur., 2013). Navedeno je u skladu sa Sanchez i sur. (2020) koji su utvrdili da umjereni nedostatak Fe, i s tim povezano manja količina klorofila u listu, dovodi do smanjenja sadržaja C_6 alkohola u grožđu sorte 'Tempranillo', dok se istovremeno povećava koncentracija C_{13} norizoprenoida. Prema Vannozzi i sur. (2017) umjereni nedostatak Fe aktivira ekspresiju gena koji je odgovoran za biosintezu enzima β -karoten hidroksilaze koji je uključen u nastanak preteča C_{13} norizoprenoida, te će također umjereni nedostatak Fe „pobuditi“ i gene koji su uključeni u biosintezu terpena, važnih sastojaka arome.

5.1.7. Cink u listu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti cinka (Zn) u listu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, u fenofazi cvatnje varirale su od 28,04 do 67,13 mg Zn/kg ST što je u skladu s referentnim rasponom 20/25-70 mg Zn/kg ST kojeg navodi Bergmann (1992) i referentnim rasponom 20-250 mg/kg ST Zn kojeg navodi Fregoni (2006), za list vinove loze u fenofazi cvatnje. Također, Benito i sur. (2013) utvrdili su vrijednosti cinka 23,5-33,8 mg Zn/kg ST u listu 'Garnacha tinta' u vrijeme cvatnje, koje su na donjoj granici navedenih referentnih vrijednosti (Bergmann, 1992; Fregoni, 2006).

U fenofazi šare vrijednosti Zn u listu kretale su od 55,34 do 93,80 mg Zn/kg ST što je također u skladu s rasponom 14-160 mg/kg ST kojeg navodi Fregoni (2006) i veće od raspona 30,7-48,6 mg Zn/kg ST kojeg navodi Benito i sur. (2013) za list sorte 'Garnacha tinta' u fenofazi šare.

U fenofazi dozrijevanja vrijednosti Zn u listu kretale su od 47,34 do 65,80 mg Zn/kg ST što je unutar optimalnog raspona 25-150 mg Zn/kg ST kojeg navode Christensen i sur. (1978), Cook i Wheeler (1978) te Fregoni (1985). Međutim, Benito i sur. (2013) dobili su nešto niže vrijednosti cinka 29,7-43,0 mg Zn/kg ST u listu sorte 'Garancha tinta' u fazi dozrijevanja što je i razumljivo s obzirom na visoku pH vrijednost tla (pH_{KCl} 8,06-8,09) u navedenom istraživanju. Jackson (2008) navodi da je kritična granica nedostatka Zn kod vinove loze 15 mg Zn/kg, a Aichner i sur. (2004) 10 mg/kg Zn te vinova loza prema Bergmann (1992) pripada biljkama koje imaju nizak prag tolerancije na nedostatak Zn. Stoga je potreban nadzor stanja ishranjenosti vinove loze cinkom, posebice na tlima s povišenom pH vrijednošću.

Promatrajući dinamiku kretanja Zn u listu po fenofazama, vidljivo je da se prosječne vrijednosti Zn u listu, u 2012. godini postepeno smanjuju prema kraju vegetacije odnosno prosječne vrijednosti Zn u cvatnji (67,13 mg Zn/kg ST) su značajno veće u odnosu na prosječne vrijednosti u fenofazi dozrijevanja (47,34 mg Zn/kg ST). Međutim, u 2013. i 2014. godini dolazi do statistički značajnog porasta vrijednosti Zn od cvatnje (28,04 i 50,10 mg Zn/kg ST) prema dozrijevanju (58,70 i 65,80 mg Zn/kg ST). Moguće je do porasta došlo zbog utjecaja veće količine oborina tijekom 2013. i 2014. godine (946,5 i 1239,5 mm) u odnosu na 2012. godinu (784 mm) te posljedično tome jačeg ispiranja Ca iz tla te primijenjeni materijal za kalcizaciju (Fertdolmit praškasti) u gnojidbenim tretmanima SC, SCB i SCBM nije uspio razviti svoj pozitivni učinak na povećanje pH vrijednosti uslijed kojeg bi došlo do smanjenja raspoloživosti Zn u otopini tla.

Analizirajući povezanost sadržaja Zn u listu u fazi šare sa svojstvima komponenti prinosa i mošta, utvrđena je u 2013. godini pozitivna vrlo jaka korelacija s koncentracijom ukupnih C₆ spojeva ($r = 0,90$; $p = <0,0001$) što je u skladu s navodima mnogih autora da će bujnije biljke s većim vigorom imati veću koncentraciju C₆ spojeva (Song i sur., 2012; Mendez-Costabel i sur., 2014; Yuan i sur., 2018; Sanchez i sur., 2020), a kako Zn povećava sintezu proteina i aktivnost meristemskog tkiva (Marchner, 1995) jasno je zašto korelira s koncentracijom C₆ spojeva. Također je utvrđena i negativna jaka korelacija s brojem grozdova po trsu ($r = -0,61$; $p = 0,0339$) i s koncentracijom ukupnih C₁₃ norizoprenoida ($r = -0,72$; $p = 0,0081$) u moštu. Negativna korelacija s koncentracijom C₁₃ norizoprenoida u skladu je s Coelho i sur. (2009) koji su utvrdili veću koncentraciju C₁₃ norizoprenoida na karbonatnom tlu (gdje je raspoloživost Zn ograničena) nego na glinenom ili pjeskovitom tlu. Međutim, u 2014. godini utvrđena je jaka negativna korelacija sadržaja Zn u listu s koncentracijom 1-heksanola ($r = -0,65$; $p = 0,0430$) u moštu. Navedena korelacija u suprotnosti je s korelacijom iz 2013. godine. Vjerojatno je tijekom 2014. godine došao do izražaja nepovoljni utjecaj vremenskih uvjeta na navedeno svojstvo mošta.

5.1.8. Mangan u listu 'Škrleta bijelog'

Prosječne vrijednosti mangana (Mn) u listu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, u fenofazi cvatnje varirale su od 278,68 do 379,78 mg Mn/kg ST što su znatno veće vrijednosti od referentnog raspona 30-100 mg Mn/kg ST kojeg navodi Bergmann (1992). Međutim, Fregoni (2006) za preporučenu vrijednost Mn u listu vinove loze u fenofazi cvatnje navodi širi raspon 50-500 mg Mn/kg ST, te su dobivene vrijednosti Mn u listu 'Škrleta bijelog' unutar referentnog raspona.

U fenofazi šare prosječne vrijednosti Mn u listu kretale su od 409,78 do 872,80 mg Mn/kg ST što je također iznad referentnog raspona 55-400 mg Mn/kg ST kojeg navodi Fregoni (2006) za list vinove loze u fenofazi šare. Također, dobivene vrijednosti Mn u listu bile su veće od optimalnog raspona 30-200 mg Mn/kg ST kojeg navode Christensen i sur. (1978), Cook i Wheeler (1978) te Fregoni (1985).

U fenofazi dozrijevanja prosječne vrijednosti Mn u listu kretale su od 377,89 do 777,60 mg Mn/kg ST, a slične visoke vrijednosti (515-525 mg Mn/kg ST) utvrdili su i Slunjski i sur. (2012) na vrlo kiselom tlu (pH_{KCl} 3,95) u listu sorte 'Sauvignon bijeli' u vrijeme berbe. Međutim, i na tlu koji ima veću pH vrijednost (8,06-8,09) utvrđene su više vrijednosti Mn u listu sorte 'Garnacha tinta' od 334 do 452 mg Mn/kg ST u fenofazi dozrijevanja (Benito i sur., 2013).

Općenito, vrijednosti Mn u listu 'Škrleta bijelog' bile su visoke, vjerojatno zbog povećane raspoloživosti Mn u kiselom tlu jer prema Jemo i sur. (2007) u jako kiselom tlu dolazi do razgradnje sekundarnih minerala gline i stvaranja slobodnih aluminijevih, željezovih i manganovih iona. Također, Marschner (1995) navodi da koncentracija mikroelemenata (Fe, Mn i Zn) u otopini tla raste kako se smanjuje pH vrijednost tla ili redoks potencijal, a kako se prema Bergmann (1992) 80 % Mn usvoji difuzijom, razumljive su visoke vrijednosti Mn u listu.

Prosječne vrijednosti Mn u listu, ovisno o fenofazama u 2013. i 2014. godini, u fenofazi cvatnje (278,68 i 300,40 mg Mn/kg ST) bile su statistički značajno manje od vrijednosti u fenofazi šare (570,59 i 872,80 mg Mn/kg ST) i fenofazi dozrijevanja (677,33 i 777,60 mg Mn/kg ST) što je u skladu s navodima Schreiner i sur. (2006) te Benito i sur. (2013) koji navode da se dinamika kretanja Mn u listu povećava tijekom perioda rasta i razvoja vinove loze te dolazi do akumulacije u listu i mladicama.

Analizirajući povezanost sadržaja Mn u listu u fazi šare s dobivenim vrijednostima komponenti prinosa i svojstvima mošta u 2012. godini utvrđena je jaka pozitivna korelacija s prinosom po trsu ($r = 0,69$; $p = 0,0128$) i brojem grozdova po trsu ($r = 0,62$; $p = 0,0322$) što je razumljivo jer Mn stimulira rast bobica i značajno povećava njihovu težinu te aktivira hormon indolactenu kiselinu koja je nužna za regulaciju rasta (Batukaev i sur., 2014). Također je utvrđena jaka pozitivna korelacija s koncentracijom ukupnih C_{13} norizoprenoida ($r = 0,72$; $p = 0,0079$) i s koncentracijom β -ionona ($r = 0,64$; $p = 0,0240$). Navedeno se može objasniti njegovom primarnom ulogom u aktivaciji enzima te sudjelovanju kao i kofaktor raznih enzima u biljci (približno 35) (Burnell, 1988) te se može pretpostaviti da je uključen i u biosintezu karotenoida čijom razgradnjom nastaju C_{13} norizoprenoidi odnosno β -ionon.

Međutim, u 2012. godini utvrđena je jaka negativna korelacija sadržaja Mn u listu u fazi šare sa sadržajem šećera ($r = -0,61$; $p = 0,0359$) i pH vrijednosti mošta ($r = -0,84$, $p = 0,0006$) što je razumljivo jer, kako je prethodno izneseno, Mn potiče rast i povećava prinos, a poznato je da visina prinosa ima utjecaj na kvalitetu grožđa, odnosno veći prinos upućuje na niži sadržaj komponenti slatkoće i viši sadržaj ukupnih kiselina (Jackson, 2008).

U 2014. godini utvrđena je jaka pozitivna korelacija s koncentracijom ukupnih terpena ($r = 0,72$; $p = 0,0088$) jer je Mn uključen u biosintezu izoprenoida (Foy i sur. 1998; Lidon i sur. 2004) i pozitivna jaka korelacija s koncentracijom asimilacijskog N ($r = 0,67$; $p = 0,0169$) jer Mn sa svojom sposobnošću promjene elektronskog naboja sudjeluje u raznim redoks reakcijama pa tako i u metabolizmu dušika (Batukaev i sur., 2014), odnosno odgovoran je za redukciju nitrata do amonijaka (Jackson, 2008). Moglo bi se također očekivati da će Mn povećati i koncentraciju vezanih terpena koje nismo određivali u ovom istraživanju iz opravdanih razloga, jer je Mn potreban za funkcioniranje enzima glukoziltransferaze koji veže molekulu glukoze na spojeve arome (Marschner, 1995).

Uspoređujući dinamiku kretanja svih istraživanih hraniva u listu 'Škrleta bijelog' s obzirom na istraživane fenofaze cvatnju, šaru i dozrijevanje, općenito je utvrđeno da je sadržaj N i P veći u cvatnji nego u šari i dozrijevanju, a sadržaj Ca, Mg, Fe i Mn veći u šari i dozrijevanju, što je u skladu s navodima drugih autora (Christensen 1984; Petek i sur., 2008; Čoga i sur., 2009; Slunjski i sur., 2011; Benito i sur., 2013; Hüvely i sur., 2014; Romero i sur., 2014) koji navode da se sadržaj N i P smanjuje od početka vegetacije prema kraju vegetacije, dok se sadržaj Ca, Mg, Fe i Mn povećava. U istraživanim godinama sadržaj K se povećao od cvatnje do šare, a prema kraju vegetacije se smanjio, dok Hüvely i sur. (2014) navode oštro smanjenje vrijednosti K u listu nakon fenofaze šare. Također, vrijednosti Zn u listu jedino su u 2012. godini se smanjivale od cvatnje prema kraju vegetacije dok su u 2013. i 2014. godini od cvatnje prema kraju vegetacije se povećavale.

Kako je već navedeno, gnojidbeni tretmani nisu statistički značajno utjecali na sadržaj minerala u listu, odnosno primjenom kalcizacije u tlo i folijarne prihrane makro i mikroelemenata nisu utvrđene razlike u sadržaju minerala u listu. Moguće je, uz već navedene razloge (dobra raspoloživost hraniva u tlu, dobra kondicija trseva, rezerve u drvenim dijelovima trsa), da su kišne godine (2013. i 2014. godina) pogodovale ispiranju hraniva iz tla i lista te smanjile učinkovitost kalcizacije i folijarno primijenjenih gnojidbenih tretmana. Također, vinova loza sporo reagira na promjenu režima ishrane, stoga je period istraživanja od tri godine potrebno povećati.

5.2. Komponente prinosa

Prinos po trsu, prosječna masa grozda i broj grozdova po trsu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojdbenim tretmanima i godini istraživanja, kretali su se od 0,79 do 2,40 kg/trs, odnosno 55,66-127,50 g, te 12,00-23,00 grozda po trsu, što su niže vrijednosti od onih koje je utvrdila Petric (2013) u trogodišnjem istraživanju za klon 'Škrleta bijelog' ŠK-29. Vrijednosti koje navodi Petric (2013) su: prosječni prinos po trsu 3,39 kg, prosječna masa grozda 137,44 g i broj grozdova po trsu 24,71. Također, Mirošević (1985) je za sortu 'Škrlet bijeli' utvrdio prosječni prinos po trsu 2,74 kg i prosječnu masu grozda 141,43 g, što su također veće vrijednosti od onih utvrđenih u ovom istraživanju. Dobivene niže vrijednosti parametara komponenti prinosa u ovom istraživanju, u odnosu na navedene autore, moguće je objasniti različitim godinama istraživanja, odnosno činjenicom da posljednjih godina dolazi do nepovoljnih klimatskih promjena koje mijenjaju okolišne uvjete u kojima se uzgaja vinova loza, kada ekstremni klimatski uvjeti mogu negativno utjecati na prinos i kvalitetu vinove loze (Mozell i Thach, 2014; Pons i sur., 2016). U ovom istraživanju tijekom vegetacije 2012. godine krivulja temperature je iznad krivulje oborina (Graf 1) što ukazuje da su tijekom aktivne vegetacije prevladavali uvjeti suše, dok su tijekom vegetacije 2013. i 2014. godine prevladavali uvjeti prekomjerne vlažnosti koji su pogodovali razvoju bolesti, oštećenjima lista i grozda te ispiranju hraniva iz tla i lista.

Statističkom obradom dobivenih rezultata komponenti prinosa, korištenjem jednosmjerne ANOVA-e nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojdbenih tretmana na komponente prinosa 'Škrleta bijelog'. Jedino je u 2013. godini statistički značajno ($p = 0,0305$) najveći prinos po trsu utvrđen pri gnojdbenom tretmanu SCBM (1,61 kg) u odnosu na tretman S (0,94 kg/trs), tretman SC (0,79 kg/trs) i tretman SCB (0,87 kg/trs). Vjerojatno zbog pozitivnog utjecaja folijarno primijenjenih hraniva u gnojdbenom tretmanu SCBM, koja su primijenjena nakon tuče koja je tijekom 2013. godine pala u dva navrata (u fazi cvatnje 10.06.2013. i u fazi dozrijevanja 28.08.2013.) U gnojdbenom tretmanu SCBM u odnosu na ostale tretmane S, SC i SCB, primijenjena je veća količina K i mikroelemenata Fe, Zn i Mn koji su kofaktori i/ili aktivatori mnogih enzima nužnih za metabolizam vinove loze (Brataševac i sur., 2013). Prema nekim autorima (Kuepper, 2003; El-Sheikh i sur., 2007) primjena mikrohraniva putem lista može biti 10 do 20 puta učinkovitija nego primjena putem tla.

Iako nema statistički značajne razlike, uspoređujući prosjeke gnojdbenosti neovisno o godini za prosječnu masu grozda, u tretmanu SCBM (106,57 g) je utvrđena za 10 % veća prosječna masa grozda u odnosu na kontrolni tretman S (96,73 g). Utvrđeni utjecaj gnojdbenih tretmana u 2013. godini moguć je iz razloga što je 2013. godina, u odnosu na 2012. i 2014.

godinu, bila najpovoljnija u pogledu odnosa temperature i količine oborina što je poticajno djelovalo na usvajanje i translokaciju hraniva iz primijenjenih gnojiva, posebice K koji je uz NPK 7-14-21 (koji je primijenjen na cjelokupnu pokusnu površinu) dodatno putem lista primijenjen u tretmanu SCBM. Također je u 2013. godini u gnojidbenom tretmanu SCBM utvrđen najveći broj grozdova po trsu (23 grozda), za 27,6 % više u odnosu na tretman S (16,66 grozdova). Navedeno potvrđuje tvrdnje Petric (2013) koja je zaključila da klon ŠK-29 visok prinos ostvaruje prosječno najvećim brojem grozdova po trsu. Mnogi su autori (Conradie i Saayman, 1989; Smolarsz i Mercik, 1997; Drenjančević i sur., 2013) utvrdili pozitivni utjecaj gnojidbe K na povećanje prinosa jer nedostatkom K dolazi do smanjenja porasta vinove loze što u konačnici ima za posljedicu redukciju prinosa. Također, u 2012. godini utvrđena je jaka pozitivna korelacija između sadržaja K u listu u fazi šare i prosječnog broja grozdova po trsu ($r = 0,58$; $p = 0,0468$). Međutim, suprotno od spomenutog, Ahlawat i Yamdagni (1988) te Poni i sur. (2003), utvrdili su da gnojidbom K ne dolazi do porasta prinosa, te navode da postoji opasnost od smanjenja mase grozdova zbog štetnog utjecaja klora iz kalij klorida, no u ovom istraživanju primijenjeno NPK gnojivo 7-14-21 bilo je bez klora. U desetogodišnjem istraživanju Mirošević i sur. (2001) utvrdili su statistički značajan utjecaj proljetne gnojidbe s NPK 7-14-21 i superfosfatom na povećanje prinosa 'Plavac mali' (2,16 kg/trs) u odnosu na kontrolu (1,59 kg/trs). Također, Mamedov (2015) je kod stolne sorte 'Cardinal' primjenom $N_{120}P_{200}K_{200}$ putem tla povećao prinos (16,7 kg/trs), broj grozdova po trsu (31) i prosječnu masu grozda (540 g) u odnosu na kontrolu (9 kg/trs, broj grozdova po trsu 20 i prosječna masa grozda 451 g). I folijarna primjena mikroelemenata (Fe, Zn, Mn i B) primijenjenih u ovom gnojidbenom tretmanu SCBM povećavaju broj grozdova i prosječnu masu grozda, kao što su utvrdili i neki drugi autori (Beede i sur., 2005; Malakouti, 2007; Akbar i sur., 2013; Abdel-Salam, 2016) vjerojatno jer Zn i Fe pozitivno utječu na sadržaj klorofila u listu koji intenzivnije fotosintetiziraju i proizvode asimilate te na taj način pospješuju vegetativni rast (Pestana i sur., 2001; Alvarez i sur., 2006). Prema Usha (2002) Fe utječe na povećanje broja bobica po grozdu. Također, Zn je vrlo važan element za rast vinove loze jer je uključen u biosintezu hormona rasta – auksina te ima važnu ulogu u sintezi proteina te povećava usvajanje i iskoristivost P i N (Khalil i sur., 2018).

Neovisno o gnojidbenim tretmanima također su utvrđene statistički značajne razlike komponenti prinosa između istraživanih godina (2012., 2013. i 2014.). Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno najveći prinos po trsu ($p = 0,0002$) i najveća prosječna masa grozdova ($p = <0,0001$) ostvareni su u 2012. i 2014. godini u odnosu na 2013. godinu. Razlog tako niskih vrijednosti komponenti prinosa u 2013. godini je u tome što je tijekom vegetacije, odnosno u periodu cvatnje (10.06.2013.) pala tuča, te

također u periodu dozrijevanja (28.08.2013.) tuča blažeg intenziteta, koja je oštetila lisnu masu i male grozdiće i na taj način mogla utjecati na smanjenje komponenti prinosa.

5.3. Kemijska analiza mošta

Statističkom obradom dobivenih rezultata kemijske analize mošta, korištenjem jednosmjerne ANOVA-e nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojidbenih tretmana na kemijska svojstva mošta 'Škrleta bijelog'. Izostanak utjecaja gnojidbenih tretmana na kemijska svojstva mošta može se objasniti kao i u prethodno iznesenom slučaju s hranivima u listu, činjenicama dobro opskrbljenog tla fiziološki aktivnim hranivima (12,4-20,6 mg P_2O_5 /100 g tla, 24,6-33,6 mg K_2O /100 g tla), dobrom kondicijom trseva 'Škrleta bijelog', gnojidbom cjelokupnog pokusa s NPK 7-14-21 te sposobnošću vinove loze u stvaranju rezervi hraniva u trsu i korijenu (Conardie, 1980; Conradie, 1988; Löhnertz, 1991; Schreiner i sur., 2006; Jackson, 2008). Prema nekim autorima (Seguin, 1986; Gysi, 1989; van Leeuwen i sur., 2004) koji su proučavali utjecaj klime, tla i sorte na prinos i kvalitetu grožđa, usvajanje hraniva i sposobnost tla da osigura ta hraniva vinovoj lozi odnosno gnojidba, nema značajnijeg utjecaja na kvalitetu grožđa, osim ukoliko ne dođe do jačeg nedostatka hraniva. Također, još jedan moguć razlog izostanka reakcije na primijenjene gnojidbene tretmane je duži vremenski period (4-5 godina) koji je potreban vinovoj lozi da reagira čak i na velike promjene u količini gnojiva (Linsenmeier i sur., 2008). Stoga bi istraživanja trebalo provoditi barem 5 do 10 godina kako bi se utvrdili relevantni i dosljedni rezultati. U skladu s iznesenim su i rezultati Palčića (2015) koji pokazuju da značajniji utjecaj na kvalitetu mošta 'Malvazije istarske' ima *terroir* u odnosu na gnojidbene tretmane te da će gnojidba imati dugoročniji učinak s obzirom na zalihe hraniva u drvenastim organima vinove loze.

Međutim, utvrđene su statistički značajne razlike kemijskih svojstava mošta između istraživanih godina (2012., 2013. i 2014.). Razlike između godina vjerojatno su se pojavile zbog različitih utjecaja klimatskih uvjeta (temperatura, oborina) na navedena svojstva tijekom istraživanih vegetacijskih godina. U 2014. godini, u kojoj su prevladavali uvjeti prekomjerne vlažnosti posebice u periodu dozrijevanja (134 mm, 01.-30.08.), utvrđen je najmanji sadržaj šećera i reducirajućih šećera dok je najmanja ukupna kiselost i najveća pH vrijednost mošta, neovisno o gnojidbi, utvrđena u 2012. godini jer je tijekom dozrijevanja (kolovoz) prosječna temperatura bila veća (23,27°C) u odnosu na 2013. (22,07°C) i 2014. (20,1°C) godinu. Navedeno je u skladu s autorima (van Leeuwen i sur., 2004; Ubalde i sur., 2010) koji su utvrdili da klimatski uvjeti godine (insolacija, temperatura, oborine) značajno utječu na kvalitetu grožđa, najviše kroz raspoloživost ili ne raspoloživost vode u tlu. Rani deficit vode tijekom vegetacije dovodi do zaustavljanja rasta mladica, te dolazi do ubrzanog

dozrijevanja što dovodi do povećanja količine šećera ili smanjenja ukupne kiselosti u grožđu, što će biti obrazloženo kasnije kod pojedinačnih svojstava mošta.

5.3.1. Sadržaj šećera, reducirajućih šećera i ukupnog suhog ekstrakta u moštu 'Škrleta bijelog'

Količine šećera i reducirajućih šećera u moštu sorte 'Škrlet bijeli', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, kretale su se 62,90-93,36 °Oe odnosno 135,27-202,88 g/L što je u skladu s vrijednostima koje je utvrdila Petric (2013) za mošt klona ŠK-29, odnosno 88,60°Oe i 206,26 g/L reducirajućih šećera. Prema Ribéreau-Gayon (2006) sadržaj reducirajućih šećera u zreloom grožđu se kreće između 150 do 240 g/L. Radovanović (1986) navodi da sadržaj šećera u grožđu varira najčešće između 18-22 % (78,95-93,98°Oe), a u širem rasponu kreće se 15–30 % (67,67-124,06°Oe). Također i Drenjančević i sur. (2013) nisu utvrdili povećanje sadržaja šećera gnojidbom kalijem (300 kg/ha K₂O) u odnosu na kontrolu (0 kg/ha K), sadržaj šećera u grožđu sorte 'Graševina' u kontrolom tretmanu iznosio je 105-111 °Oe dok se gnojidbenim tretmanima postigao čak i niži sadržaj šećera 101-110 °Oe. Ni Karoglan i sur. (2010) nisu utvrdili povećanje sadržaja šećera u grožđu sorata 'Chardonnay' i 'Graševina' pod utjecajem rastućih doza N u gnojidbi (23 kg, 70 kg i 117 kg N/ha), osim kod sorte 'Rizling rajnski' gdje dolazi do statistički značajnog povećanja s 95,7 °Oe (kontrola) na 104,7°Oe (23 kg N/ha) odnosno 103,3 °Oe (117 kg N/ha). Navedeno objašnjavaju popravljanjem općeg kondicijskog stanja trseva 'Rizlinga rajnskog'. Mirošević i sur. (2001) su čak utvrdili smanjenje količine šećera u gnojidbenoj varijanti (500 kg/ha NPK 7-14-21 plus 100 kg/ha superfosfata) u odnosu na kontrolu. Pri gnojidbenom tretmanu postignuta je prosječna vrijednost od 15,84 % šećera (70,83°Oe) u grožđu dok je prosječna vrijednost u kontroli iznosila 16,52 % šećera (73,38°Oe), vjerojatno zbog rane proljetne potrošnje primijenjenih hraniva iz gnojiva za vegetativni rast što se u istraživanju odrazilo na povećanje prinosa, ali je negativno utjecalo na nakupljanje šećera u bobicama, kako navode autori.

Suprotno od toga, da gnojidba putem tla s N₁₂₀P₂₀₀K₂₀₀ značajno povećava sadržaj šećera u grožđu, utvrdio je Mamedov (2015) kod stolne sorte 'Cardinal'. U odnosu na kontrolu (15,5 % šećera ili 69,55°Oe), grožđe iz gnojidbenog tretmana imalo je 18,3 % šećera (80,08°Oe). Također i Schreiner i Osborne (2019) utvrdili su statistički značajan pozitivan utjecaj gnojidbe K na povećanje šećera u moštu. U kontrolnom tretmanu (100 % K) odnosno u tretmanu u kojem je vinova loza prihranjena s otopinom koja sadrži 4,5 mM K u otopini, vrijednosti su se kretale 23,0-23,8 °Brix (98,50-101,50 °Oe) šećera u moštu u odnosu na tretman bez gnojidbe kalijem (0 % K) u kojem su postignute vrijednosti iznosile 20,6-21,1 °Brix (87,60-

89,60 °Oe) šećera u moštu. Međutim, autori napominju da limitacija kalija u gnojidbi utječe na nakupljanje šećera jedino u slučaju kad je sadržaj K u vinovoj lozi već toliko nizak da uzrokuje vidljive simptome nedostatka na lišću i grožđu, a to je kada vrijednost K u plojci lista u fazi šare iznosi 0,4 % K. Kako su vrijednosti K u listu u fazi šare u ovom istraživanju bile veće (1,49-1,88 % K ST) od navedenih 0,4 % K koji su utvrdili Schreiner i Osborne (2019), utjecaj K na značajnije nakupljanje šećera u ovom istraživanju nije došao do izražaja, iako je usporede li se prosjeci gnojidbe neovisno o godini, u tretmanu SCBM (78,45°Oe) utvrđen za 5 % veći sadržaj šećera u odnosu na tretman S (74,63 °Oe). Razlog povećanja sadržaja šećera u tretmanu SCBM mogu biti i folijarno primijenjeni mikroelementi (Fe, Zn i Mn) putem lisnog preparata Proteoleafa jer prema Singh (2002) oni povećavaju sadržaj šećera i ukupnu suhu tvar te smanjuju ukupnu kiselost grožđa. Mnogi autori (Moustafa i sur., 1986; Sourour, 2002; Malakouti i Rezaei, 2001) utvrdili su da folijarni tretmani s Fe značajno povećavaju sadržaj šećera, ukupnu suhu tvar i smanjuju kiselost te Fe ima važnu ulogu u metabolizmu ugljikohidrata. I folijarna primjena Zn povećava sadržaj šećera i ukupne suhe tvari jer Zn ima važnu ulogu u fotosintezi te je važan i za enzime koji su povezani s njom što rezultira povećanjem asimilata i bržom translokacijom u grožđe (Abdel-Salam, 2016). U fotosintetskoj svjetlosnoj reakciji sudjeluje i Mn (Bergmann, 1992; Marschner 1995) stoga i on povećava fotosintetsku aktivnost listova koji su veće lisne površine i u kojima se proizvodi više asimilata koji se transportiraju na mjesta ubrzanog rasta i potrošnje. Također, i Abd El-Rezek i sur. (2011) utvrdili su da visoke doze kalija u gnojidbi (240, 285, 330 kg K/ha) povećavaju ukupnu suhu tvar (koju uglavnom čine šećeri) u grožđu sorte 'Crimson Seedless'.

Statistički značajno ($p = <0,0001$) najmanji sadržaj šećera i reducirajućih šećera utvrđen je u 2014. godini u odnosu na 2012. i 2013. godinu. Navedeno se može objasniti činjenicom da je 2014. godina bila izuzetno kišna godina (1239,5 mm), posebice u periodu dozrijevanja (134 mm, 01.-30.08.) u odnosu na 2012. (8,7 mm, isti period) i 2013. godinu (56,2 mm, isti period), a prema van Leeuwen i sur. (2004) vodni deficit povećava sadržaj šećera u bobicama grožđa uz istovremeno smanjenje ukupne kiselosti, što je, kao što se vidi u ovom istraživanju, za ukupnu kiselost tijekom 2014. godine bilo upravo suprotno. I Ubalde i sur. (2010) navode da su u kišnoj godini utvrdili manji sadržaj šećera u bobicama (207 g/L) u odnosu na sadržaj šećera (240 g/L) u sušnoj godini jer prema van Leeuwen i sur. (2004) u kišnoj godini su i tla hladnija uzrokujući odgodu i usporavanje procesa dozrijevanja. Također, uslijed suvišnih oborina moglo je doći do ispiranja glavnih kationa: K (Oliveira i Villas-Boas, 2008; Mendes i sur., 2016), te Ca i Mg (Neilsen i Stevenson, 1983; Wong i sur., 1992) iz otopine tla koji sudjeluju u sintezi i nakupljanju šećera (Rogiers i sur., 2006; Abd El-Razek i sur., 2014), a dodatno je moglo doći i do ispiranja K iz lista tijekom dozrijevanja

(Eichert i Fernández, 2012; Arrobas i sur., 2014). Također, prema Schreiner i Osborne (2019) u kišnim godinama s viškom oborina dolazi do smanjenja ukupne suhe tvari zbog razrijeđenja sadržaja šećera u bobicama, te je grožđe pobrano s manjim sadržajem šećera.

Ukupni suhi ekstrakt u moštu sorte 'Škrlet bijeli', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, kretao se od 159,93 do 241,80 g/L. Abd El-Rezek i sur. (2011) su utvrdili da visoke doze kalija u gnojidbi (240, 285, 330 kg/ha) povećavaju ukupni suhi ekstrakt u grožđu sorte 'Crimson Seedless', te također i folijarno primijenjena mikrohraniva Fe, Zn i Mn utječu na veći sadržaj ukupne suhe tvari u grožđu (Moustafa i sur., 1986; Sourour, 2002; Malakouti i Rezaei, 2001; Singh, 2020).

Najveći sadržaj ukupnog suhog ekstrakta (233,77 g/L), neovisno o gnojidbi, utvrđen je u 2012. godini u odnosu na ostale dvije godine istraživanja (213,29 g/L i 164,43 g/L) koje su bile obilnije oborinama u periodu dozrijevanja (2013. godine 56,2 mm; 2014. godine 134 mm, u periodu 01.-30.08) u odnosu na 2012. godinu (8,7 mm, isti period). Kako je već navedeno višak oborina razrijeđuje sadržaj šećera u bobicama (Schreiner i Osborne, 2019) te je grožđe pobrano i s manjim sadržajem ukupnog suhog ekstrakta koju u glavnini čine šećeri.

5.3.2. Komponente kiselosti u moštu 'Škrleta bijelog'

Ukupna kiselost i pH vrijednost mošta sorte 'Škrlet bijeli', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, kretala se 6,50-7,93 g/L i 3,08-3,27, te Petric (2013) za klon ŠK-29 navodi da se istaknuo kao klon s najnižim prosječnim sadržajem ukupnih kiselina (6,89 g/L) i postigao je nešto višu prosječnu pH vrijednost mošta od 3,41. U 2013. i 2014. godini, ali bez statističke značajnosti, pri tretmanima SCBM utvrđena je manja ukupna kiselost u odnosu na tretmane S. U 2013. godini utvrđena je za 6,98 % manja ukupna kiselost u tretmanu SCBM (6,66 g/L) u odnosu na tretman S (7,16 g/L), dok je u 2014. godini smanjenje ukupne kiselosti u tretmanu SCBM (7,76 g/L) u odnosu na tretman S (7,93 g/L) bilo manje te iznosilo 2,14 %, vjerojatno jer je 2014. godina bila hladnija i kišovitija u odnosu na 2013. godinu. Navedeno smanjenje ukupne kiselosti u tretmanima SCBM se moglo očekivati jer preparat Proteoleaf, korišten u tretmanu SCBM u odnosu na ostale tretmane u istraživanju, sadrži mikrohraniva Fe, Zn i Mn te veliku količinu kalija (40 % K u Proteoleafu). Prema mnogim autorima (Moustafa i sur., 1986; Elena i sur., 1998; Malakouti i Rezaei, 2001; Singh, 2002; Sourour, 2002; Abdel-Salam, 2016) folijarna primjena Fe i Zn utječe na smanjenje ukupne kiselosti u grožđu. Također, i primjenom K može doći do smanjenja koncentracije kiselina u grožđu (Mpelasoka i sur., 2003), reagirajući s vinskom kiselinom i formirajući kalij bitartarat slabe topivosti (Morris i sur., 1980; Reynolds i sur., 2005; Abd El-

Razek i sur., 2014; Rogiers i sur., 2017). Navedeno je također u skladu s rezultatima Mamedov (2015) koji je utvrdio smanjenje ukupne kiselosti u grožđu stolne sorte 'Cardinal' pod utjecajem gnojidbe putem tla s $N_{120}P_{200}K_{200}$ odnosno ukupna kiselost u gnojidbenom tretmanu iznosila je 5,7 g/L dok je u kontroli iznosila 6,3 g/L. Povećanje ukupne kiselosti u tretmanu bez gnojidbe K (0 % K) (5,7 g/L) u odnosu na kontrolni tretman (100 % K, vinova loza prihranjena je otopinom koja sadrži 4,5 mM) (5,2 g/L) utvrdili su i Schreiner i Osborne (2019).

Dobiveni rezultati u ovom istraživanju u skladu su s rezultatima Drenjančević i sur. (2013) koji su utvrdili da gnojidba K (300 kg K_2O /ha) ne utječe na smanjenje ukupnih kiselina mošta sorte 'Graševina', sadržaj ukupne kiselosti kretao se 5,64-5,99 g/L u kontrolnom tretmanu te u gnojidbenom tretmanu s K 5,31-6,22 g/L. Mnogi autori (Christensen i sur., 1984; Bavaresco i sur., 2001; Karoglan i sur., 2010) utvrdili su utjecaj gnojidbe dušikom na povećanje ukupne kiselosti što je razumljivo jer prema Bell i sur. (1979) pod utjecajem N dolazi do povećanja vigora i lisne mase, što za posljedicu ima intenzivniju sintezu kiselina i njihovu translokaciju u grožđe. Također zasjenjivanje grožđa bujnom lisnom masom dovodi do snižavanja temperature zone grožđa te se usporava proces razgradnje kiselina putem procesa disanja. Također su i Mirošević i sur. (2001) primjenom NPK 7-14-21, superfosfata i dušičnog gnojiva KAN-a utvrdili povećanje ukupne kiselosti mošta u odnosu na kontrolu. Međutim, u ovom istraživanju 2014. godine utvrđena je jaka negativna korelacija između sadržaja N u listu u fazi šare i ukupne kiselosti u moštu ($r = -0,69$; $p = 0,0128$), ovdje je također vjerojatno došla do izražaja hladnija i kišovitija godina koja je istovremeno pogodovala ispiranju N iz tla (Mesić i sur., 2003; Jungić i sur., 2013) te uslijed nižih temperatura slabijoj razgradnji organskih kiselina, odnosno došlo je do povećanja ukupne kiselosti mošta (Bell i sur., 1979; Mirošević i Karoglan-Kontiĉ, 2008; Karoglan i sur., 2010).

U ovom istraživanju nije došlo do povećanja pH vrijednosti mošta, ovisno o gnojidbi, što bi se moglo očekivati s obzirom da taloženjem kalij bitartarata osim smanjenja sadržaja kiselina dolazi i do povećanja pH mošta (Morris i sur., 1980; Mpelasoka i sur., 2003; Rogiers i sur., 2017). Tako su Schreiner i Osborne (2019) utvrdili da se najočitiji utjecaj smanjenja doze K u gnojidbi manifestira na smanjenju pH vrijednosti mošta, tretman sa 100 % K u gnojidbi postigli su vrijednosti pH mošta 3,30-3,62, dok je tretman bez K postigao pH vrijednost mošta 3,00-3,09. Oni navode da dolazi do smanjenja pH mošta kada se sadržaj K u listu spusti ispod 1,1 % K ST u fazi šare. No, kako su u ovom istraživanju vrijednosti K u listu, bez obzira na gnojidbene tretmane, bile veće (1,60-1,78 % K ST), nije došlo do smanjenja pH vrijednosti mošta kao što se moglo očekivati. Također, u 2014. godini utvrđena je jaka pozitivna korelacija sadržaja K u listu u fazi šare sa ukupnom kiselošću u

moštu ($r = 0,62$; $p = 0,0309$) jer prema Bergmann (1992) povećana raspoloživost K u ishrani može dovesti do pojačane sinteze oksalne kiseline.

Najmanja prosječna ukupna kiselost (6,79 g/L) i najveća prosječna pH vrijednost mošta (3,24), neovisno o gnojidbi, utvrđena je u 2012. godini, što je razumljivo jer je tijekom dozrijevanja u 2012. godini (kolovoz) prosječna temperatura bila veća (23,27°C) u odnosu na 2013. (22,07°C) i 2014. (20,1°C), koja je pogodovala procesu disanja, odnosno „sagorijevanju“ organskih kiselina (Bell i sur., 1979; Karoglan i sur., 2010). Također, Mirošević i Karoglan Kontić (2008) navode da u nepovoljnijim vremenskim uvjetima grožđe sporije dozrijeva te se sporije odvija razgradnja kiselina.

5.3.3. Koncentracija asimilacijskog dušika u moštu 'Škrleta bijelog'

Koncentracija asimilacijskog dušika u moštu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, kretala se 79,33-116,24 mg/L. S obzirom da Linsenmeier i sur. (2008) navode kritičnu koncentraciju asimilacijskog N u moštu 70-270 mg/L, vidljivo je da se postignute vrijednosti u ovom istraživanju nalaze na donjoj polovici raspona te bi se mogli očekivati mali rizici pri fermentaciji. Kao potvrda iznesenom su i navodi autora (Agenbach, 1977; Jiranek i sur., 1995; Bell i Henschke, 2005; Martinez-Moreno i sur., 2012; Schreiner i Osborne., 2018) koji su utvrdili da je 140 mg/L minimalna koncentracija asimilacijskog N potrebna za normalno odvijanje alkoholne fermentacije, dok Taillander i sur. (2007) navode nešto nižu vrijednost od 120 mg/L asimilacijskog N potrebnog za rad kvasaca i završetak procesa fermentacije. Također i Conde i sur. (2007) navode vrijednosti 150-200 mg/L asimilacijskog N potrebnog za rad kvasaca te ukoliko vrijednosti padnu ispod toga potrebno je dodavati amonijske soli (fosfatne, sulfatne, sulfitne) kako bi se spriječio zastoj fermentacije.

U ovom istraživanju nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojidbenih tretmana na koncentraciju asimilacijskog N u moštu, odnosno kalcizacija i folijarna prihrana makro i mikroelementima nije povećala koncentraciju asimilacijskog N u moštu. Vjerojatno jer se većina dodanog N gnojidbenim tretmanima potrošila za procese rasta u vinovoj lozi te s obzirom da nisu obavljene posebne dušične prihrane. Međutim, u 2012. godini utvrđena je jaka negativna korelacija između sadržaja Fe u listu u fazi šare s koncentracijom asimilacijskog N u moštu ($r = -0,62$; $p = 0,0305$). Vjerojatno jer je većina Fe u listu vezana u Fe-fosfo-proteinima (fitoferitini) (Mengel i Kirkby, 1987; Jackson, 2008), znači veže se s N u proteine, te je manje N u slobodnom amino obliku. Isto tako, u 2014. godini utvrđena je jaka negativna korelacija sa sadržajem Ca u listu u fazi šare s koncentracijom asimilacijskog N ($r = -0,65$; $p = 0,0215$), moguće jer Ca^{2+} ioni utječu na elongaciju (produljenje) i

diferencijaciju stanica, odnosno diobu stanica meristenskog tkiva (Bergmann, 1992), stoga se više N potrošilo za vegetativni rast mladica i korijena.

5.4. Koncentracija primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog'

Statističkom obradom dobivenih rezultata analize mošta, korištenjem jednosmjerne ANOVA-e nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojidbenih tretmana na koncentraciju primarnih aroma u moštu 'Škrleta bijelog'. Međutim, utvrđene su statistički značajne razlike u koncentraciji spojeva primarnih aroma između istraživanih godina (2012., 2013. i 2014.). Razlike između godina vjerojatno su se pojavile zbog različitih klimatskih uvjeta (temperatura, oborine) tijekom istraživanih godina u periodu vegetacije (početak travnja do kraja listopada). Najmanja količina oborina i najviše prosječne temperature tijekom vegetacije utvrđene su 2012. godine (472 mm, 18,1°C), dok su najveća količina oborina i najniže temperature tijekom vegetacije utvrđene u 2014. godini (950,4 mm, 17,0°C). S obzirom na navedeno, 2013. godina bila je između te dvije krajnosti s povoljnijim odnosom oborina i prosječne temperature tijekom vegetacije (482,6 mm, 17,3°C) u kojoj je i utvrđeno, neovisno o gnojidbi, statistički značajno najviše monoterpena ($p = <0,0001$), C₁₃ norizoprenoida ($p = <0,0001$) i C₆ spojeva ($p = <0,0001$) u odnosu na 2012. i 2014. godinu.

Neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, vrijednosti slobodnih monoterpena u moštu 'Škrleta bijelog' varirale su od 1,91 do 12,32 µg/L. Usporede li se dobivene vrijednosti s vrijednostima koje navode Conde i sur. (2007) od 6000 µg/L (6 mg/L) slobodnih monoterpena u moštovima aromatskih muškatnih sorti odnosno 1000-4000 µg/L u moštovima nearomatskih sorti, vidljivo je koliko je mali utjecaj slobodnih monoterpena na aromatski profil mošta 'Škrleta bijelog' u ovom istraživanju. Sadržaj monoterpena nije se promijenio pod utjecajem gnojidbenih tretmana što je u skladu s Versini i sur. (1990) koji navode da su monoterpeni aromatski spojevi na čiju koncentraciju u grožđu najmanje utječe okolina u odnosu na ostale aromatske spojeve te su daleko važniji za aromatski profil muškatnih ili izrazito aromatskih sorti poput 'Muškat aleksandria', 'Muškat de frontignan', 'Muškat otonel', 'Muškat a petits grains', 'Muškat alsace' te 'Traminac', Rizling rajnski, 'Pinot sivi' i 'Müller-thurga' (Mateo i Jimenez, 2000; Ribéreau-Gayon i sur., 2006; del Caro i sur., 2012; Robinson i sur., 2014).

Vrijednosti slobodnih C₁₃ norizoprenoida u moštu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, varirale su od 1,68 do 17,01 µg/L. Iako nije utvrđen statistički značajan utjecaj gnojidbenih tretmana, uspoređujući prosjeke gnojidbe neovisno o godini za C₁₃ norizoprenoide, može se utvrditi pozitivni trend povećanja ovisno o gnojidbenim tretmanima

što je u skladu sa sličnim rezultatima Yuan i sur. (2018) koji su utvrdili značajan utjecaj N i K na povećanje koncentracije ukupnih C₁₃ norizoprenoida. Najveća koncentracija slobodnih C₁₃ norizoprenoida utvrđena je u tretmanu SCBM (7,54 µg/L) u kojem je primjenjena viša razina gnojidbe: osnovna gnojidba s 400 kg/ha NPK 7-14-21, kalcizacija 3 t/ha Fertdolomita, lisna prihrana dva puta tijekom vegetacije s Folibor L i dva puta lisna prihrana s Proteoleaf koji sadrži 40 % kalija.

Vrijednosti C₆ spojeva, neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini varirale su od 549,3 do 1775,21 µg/L, što je dosta velik i širok raspon. Međutim, za C₆ spojeve koji doprinose „zelenoj aromi“ grožđa poznato je da vrlo često postižu različite rezultate jer variraju ovisno o sezoni, vigoru vinove loze i ovisno jesu li grozdovi u sjeni, te su ponekad iz tog razloga nepouzdana za analizu (Yuan i sur., 2018).

Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno najviše monoterpena ($p = <0,0001$), C₁₃ norizoprenoida ($p = <0,0001$) i C₆ spojeva ($p = <0,0001$) utvrđeno je u 2013. godini u odnosu na 2012. i 2014. godinu. Vidljivo je iz rezultata da godina ima veliki utjecaj na koncentraciju primarnih aroma u moštu te se reakcija na primijenjena hraniva razlikuje u pojedinim godinama, što su utvrdili i Yuan i sur. (2018). U 2013. godini u svakoj su skupini spojeva primarnih aroma, postignute najviše vrijednosti jer je u odnosu na 2012. godinu bila niža prosječna temperatura tijekom vegetacije te, jer je u odnosu na 2014. godinu, pala manja količina oborina. Također, 2013. godina bila je povoljnijeg odnosa količine oborina i prosječne temperature tijekom dozrijevanja (56,2 mm/22,1°C, kolovoz) u odnosu na ostale dvije godine (8,7 mm/23,3°C, 2012. i 134 mm/20,1°C, 2014., isti period). Yuan i sur. (2018) utvrdili su da niže minimalne temperature tijekom dozrijevanja rezultiraju većim akumuliranjem hlapljivih spojeva u bobicama što je u skladu s teorijom Jacksona i Lombarda (1993) da će se tijekom nižih noćnih temperatura također nakupiti više hlapljivih spojeva u bobici. Također Pons i sur. (2017) navode da pretopli i presuhi vremenski uvjeti rezultiraju proizvodnjom grožđa i vina niže kvalitete. Prema El Hadi i sur. (2013) i velika količina oborina pred berbu može „razrijediti“ spojeve arome u plodu.

5.4.1. Koncentracija linalola i geranil-acetona u moštu 'Škrleta bijelog'

Vrijednosti linalola u moštu 'Škrleta bijelog', neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, varirale su od 0,24 do 5,45 µg/L dok su vrijednosti geranil-acetona varirale od 1,66 do 5,06 µg/L. Usporede li se navedeni rasponi s mirisnim pragom detekcije za linalol od 50 µg/L (Ribéreau-Gayon i sur., 2006) i za geranil-aceton od 60 µg/L (Teranishi i sur., 1974; Buttery i sur., 1990) vidljivo je da koncentracija pojedinih navedenih slobodnih monoterpena vjerojatno nije značajnije doprinijela aromi mošta 'Škrleta bijelog'. Kako je Petric (2013)

utvrdila da je najzastupljeniji, odnosno karakterističan miris sorte 'Škrlet bijeli' cvjetni miris, te kako u ovom istraživanju nije provedena analiza vezanih terpena (preteča), pretpostavka je da bi vjerojatno provedenom i analizom vezanih oblika monoterpena dobili veće vrijednosti od postignutih što bi pridonijelo još boljoj evaluaciji aromatskih spojeva koji se nalaze u moštu 'Škrleta bijelog'.

Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno ($p = <0,0001$) najviše linalola utvrđeno je u 2013. i 2014. godini u odnosu na 2012. godinu, dok je statistički najviše ($p = <0,0001$) geranil-acetona utvrđeno u 2014. godini u odnosu na ostale dvije godine. Ovdje je također utvrđen pozitivan utjecaj godine s nižom prosječnom temperaturom tijekom vegetacije (2013. i 2014.) što je u skladu s rezultatima drugih autora (Yuan i sur., 2018; Jacksona i Lombarda, 1993). U istraživanju rastućih doza N, P i K u gnojidbi, Yuan i sur. (2018) utvrdili su za vezani β -citronelol pozitivnu korelaciju s rastućim dozama N, za slobodni β -citronelol pozitivnu korelaciju s P i K te za slobodni oblik geraniola pozitivnu korelaciju s rastućom dozom K u ishrani vinove loze. Međutim, utvrdili su i negativnu korelaciju sadržaja α -terpineola s rastućom dozom N u svim godinama istraživanja.

Petric (2013) je također utvrdila da je linalol najzastupljeniji terpenški spoj u moštu 'Škrleta bijelog', za koji je utvrđeno da se pojavljuje u svakoj od tri godine istraživanja. Međutim, u njenom istraživanju vrijednosti pojedinog aromatskog spoja izražene su kao RPP/ 10^6 (RPP relativna površina pika) što predstavlja omjer površine pika detektiranog hlapljivog spoja i površine pika unutarnjeg standarda. Stoga se dobivene vrijednosti u ovom istraživanju, izražene u $\mu\text{g/L}$, ne mogu uspoređivati s rezultatima Petric (2013).

5.4.2. Koncentracija β -ionona i β -damaskenona u moštu 'Škrleta bijelog'

Neovisno o gnojidbenim tretmanima i godini, vrijednosti β -ionona u moštu 'Škrleta bijelog' varirale su od 0,21 do 12,88 $\mu\text{g/L}$ dok su vrijednosti β -damaskenona varirale od 1,42 do 4,50 $\mu\text{g/L}$. Dobiveni rasponi u usporedbi s mirisnim pragom detekcije za β -ionon u vodi od 0,007 $\mu\text{g/L}$ (Ohloff i sur., 1978; Buttery i sur., 1990), odnosno u vinu 0,09 $\mu\text{g/L}$ (Francis i Newton, 2005; Ribéreau–Gayon i sur., 2006; Fisher, 2007), te za β -damaskenon u vinu od 0,05 $\mu\text{g/L}$ (Francis i Newton, 2005; Ribéreau–Gayon i sur., 2006; Fisher, 2007) i u vodi od 0,002 $\mu\text{g/L}$ (Buttery i sur., 1989; Buttery i sur., 1990; Winterhalter i Roufseff, 2002) veći su te bi se moglo zaključiti da su vjerojatno navedeni aromatski spojevi iz norizoprenoidne grupe spojeva doprinjeli aromi moštava 'Škrleta bijelog' s mirisom na jabuku, dinju, ružu, med, ljubičicu i kupinu (Fang i Qian, 2006; Song i sur., 2012). Naime, prema grupi autora (Fang i Qian, 2006; Loscos i sur., 2007; Crupi i sur., 2010) ovi spojevi i u vrlo malim koncentracijama mogu imati važnu ulogu u aromi vina.

Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno ($p = <0,0001$) najviše β -ionona utvrđeno je u 2013. godini u odnosu na ostale dvije godine. Statistički najviše ($p = <0,0001$) β -damaskenona utvrđeno u 2012. godini kao najtoplijoj godini u odnosu na ostale dvije godine što je u skladu s mnogim autorima (Reynolds i Wardle, 1989; Gerdes i sur., 2002; Schneider i sur., 2002; Skinkis i sur., 2010; Meyers i sur., 2013; Reynolds i Balint, 2014; Robinson i sur., 2014; Pons i sur., 2017) koji navode da izloženost grozda sunčevoj svjetlosti, i u vezi s tim viša temperatura, pogoduju nakupljanju slobodnih i vezanih norizoprenoida jer prema Chen i Cheng (2003) viša temperatura i veća izloženost sunčevoj svjetlosti pogoduje sintezi karotenoida, ali isto tako i njihovoj degradaciji pri čemu nastaju C_{13} norizoprenoidi. Međutim, neki su autori (Marais i sur., 1992; Lee i sur., 2007; Kwasniewski i sur., 2010) utvrdili nižu koncentraciju β -damaskenona kod bijelih sorti u uvjetima visoke temperature i velike izloženosti sunčevoj svjetlosti. Postignute najveće vrijednosti β -damaskenona u 2012. godini u skladu su s tvrdnjama Song i sur. (2012) da deficit vode značajno povećava koncentraciju β -damaskenona u grožđu jer neposredno utječe na izloženost grozda svjetlosti i mikroklimi oko grozda. U ovom istraživanju koncentracija β -damaskenona nije bila pod utjecajem gnojidbenih tretmana za razliku od trogodišnjeg istraživanja Linsenmeier i Löhnertz (2007) koji su rastućim dozama N u gnojidbi (0, 60 i 150 kg N/ha) utvrdili pozitivni trend povećanja koncentracije β -damaskenona u vinu sorte 'Rizling rajnski' u sve tri godine istraživanja. Samo su u jednoj od tri godine istraživanja utvrdili statistički značajno povećanje između kontrole (0 kg N/ha) i gnojidbenog tretmana (60 kg N/ha). Naime, došlo je do povećanja s 0,05 $\mu\text{g/L}$ (0 kg N/ha) na 0,15 $\mu\text{g/L}$ (60 kg N/ha) u vinu sorte 'Rizling rajnski'. Također, i Yuan i sur. (2018) utvrdili su pozitivnu korelaciju razine N i K u gnojidbi s koncentracijom ukupnog β -damaskenona (slobodni i vezani oblik) u grožđu dok su za P utvrdili da ne pokazuje utjecaj na koncentraciju C_{13} norizoprenoida u grožđu.

Međutim, uspoređujući prosjeke gnojidbe neovisno o godini, za β -ionon može se utvrditi pozitivni trend povećanja ovisno o gnojidbenim tretmanima te je najveća vrijednost tijekom istraživanja postignuta u tretmanu SCBM (4,81 $\mu\text{g/L}$) gdje su uz NPK 7-14-21 i kalcizaciju Fertdolomitom, folijarno primijenjeni Folibor L (11 % B) i Proteoleaf (40 % K). Vjerojatno su hraniva iz primijenjenih gnojiva pozitivno utjecala na biosintezu β -ionona u grožđu jer i autori Yuan i sur. (2018) navode da bi gnojidba N i K mogla stimulirati biosintezu i glikolizaciju β -ionona, ali i β -damaskenona, međutim o navedenom ima jako malo informacija. Pozitivni trend povećanja koncentracije β -ionona s porastom gnojidbe u ovom istraživanju u skladu je sa sličnim rezultatima Yuan i sur. (2018) koji su utvrdili pozitivnu korelaciju slobodnog i vezanog oblika β -ionona s rastućom dozom N u ishrani vinove loze. Chen i Cheng (2003) navode da gnojidba N povećava koncentraciju karotenoida u listu vinove loze. Stoga bi se

moglo očekivati da će povećati i koncentraciju karotenoida u grožđu čijom degradacijom nastaju norizoprenoidi. Također, Ribéreau-Gayon i sur. (2006) navode da koncentracija β -ionona varira više od koncentracije β -damaskenona te da sorta nije značajan faktor u tom variranju. Vannozzi i sur. (2017) utvrdili su da nedostatak Fe u ishrani vinove loze dovodi do pobuđivanja gena zaduženog za biosintezu enzima β -karoten hidroksilaze koji sudjeluje u metaboličkim putevima nastanka karotenoida, preteča C₁₃ norizoprenoida. Uz veliku aktivnost β -karoten hidroksilaze u uvjetima nedostataka Fe, pojačana je aktivnost i određenih gena koji se odnose na biosintezu terpena koji također imaju veliku ulogu u stvaranju arome.

Uz sve navedene činjenice, zanimljivo je spomenuti da Petric (2013) u moštovima 10 klonskih kandidata 'Škrleta bijelog' (između ostalog i klona ŠK-29) nije detektirala spoj β -ionon, a zastupljenost β -damaskenona bila je najniža upravo u moštu klona ŠK-29. To je samo potvrda zaključka Petric (2013) da lokacija dominira nad genetskim potencijalom klona. Stoga se može zaključiti da će klonovi na drugačijoj lokaciji imati različitu ekspresiju svojstava.

5.4.3. Koncentracija 1-heksanola i trans-2-heksenala u moštu 'Škrleta bijelog'

C₆ spojevi, 1-heksanol i *trans*-2-heksenal daju herbalnu notu aromatskom profilu koji nije pretjerano poželjan u vinu, stoga njihova prisutnost u visokoj koncentraciji u moštu nije poželjna. U ovom istraživanju neovisno o gnojidbi i godini, vrijednosti 1-heksanola u moštu 'Škrleta bijelog' varirale su od 528,00 do 1702,60 $\mu\text{g/L}$ te usporedbom utvrđenih vrijednosti s mirisnim pragom detekcije od 2 500 $\mu\text{g/L}$ (Buttery i sur., 1988; Takeoka i sur., 1990) vidljivo je da su vrijednosti 1-heksanola ispod praga detekcije. Također, vrijednosti *trans*-2-heksenala varirale od 12,46 do 72,61 $\mu\text{g/L}$ te usporedbom dobivenih vrijednosti s mirisnim pragom detekcije od 17 $\mu\text{g/L}$ (Buttery i sur., 1989; Takeoka i sur., 1990) vidljivo je da su vrijednosti *trans*-2-heksenala iznad praga detekcije.

Usporede li se prosjeci godina neovisno o gnojidbi, statistički značajno najviše 1-heksanola ($p = <0,0001$) i *trans*-2-heksenala ($p = <0,0001$) utvrđeno je u 2013. godini u odnosu na ostale dvije istraživane godine. Razlog najvećim vrijednostima C₆ spojeva u 2013. godini vjerojatno su niže prosječne temperature (22,07°C) i veće količine oborina (56,2 mm) tijekom dozrijevanja (kolovoz) u odnosu na 2012. godinu (23,3°C, 8,7 mm) jer se prema Song i sur. (2012) vrijednosti 1-heksanola i *trans*-2-heksenala smanjuju u uvjetima manje opskrbljenosti vinove loze vodom i posljedičnom smanjenju vigora te prema Fang i Qian

(2006) u toplijim godinama dolazi do smanjenja sadržaja C₆ spojeva. U 2014. godini pala je veća količina oborina (1239,5 mm) tijekom vegetacije što se vjerojatno negativno odrazilo na jači razvoj patogena na grožđu i vinovoj lozi koji mogu umanjiti prinos i kvalitetu grožđa (Pons i sur., 2017). Promotri li se prosjeci gnojidbe neovisno o godini za oba aromatska spoja, vidljivo je da u tretmanu SCBM je utvrđena manja koncentracija 1-heksanola (za 16,3 %) i *trans*-2-heksenala (za 33,6 %) u odnosu na tretman S. S vinarskog stajališta to je poželjno jer se smanjuju neželjene herbalno-zelene aromatske note (González-Barreiro i sur., 2015). Coetzee (2011) također navodi da je poželjna manja koncentracija masnih kiselina u grožđu čijom oksidacijom nastaju C₆ spojevi jer prema Lambrechts i Pretorius (2000) masne kiseline daju vinu arome sira, octa i užeglosti. Najveće vrijednosti 1-heksanola postignute su u standard tretmanu S (1702,6 µg/L) u 2013. godini kao i najveće vrijednosti *trans*-2-heksenala (72,61 µg/L). Taj tretman predstavljao je kontrolu bez nadogradnje s ostalim oblicima gnojidbe (kalcijacija Fertdolomit, lisna prihrana Folibor L i Proteoleaf). Mendez-Costabel i sur. (2014) u svom istraživanju nisu utvrdili utjecaj gnojidbe N (60 kg N/ha) na koncentraciju C₆ spojeva, u odnosu na kontrolu (0 kg N/ha). Ni drugi autori (Baiano i sur., 2010; Ancin-Azpilicueta i sur., 2013) nisu utvrdili utjecaj gnojidbe N na koncentraciju C₆ spojeva u grožđu. Međutim, Yuan i sur. (2018) utvrdili su da niska razina N u gnojidbi dovodi do smanjenja koncentracije 1-heksanala u grožđu, dok niska razina P i K ne utječe na njihovu koncentraciju u grožđu. U navedenom slučaju, moguće je da je niska razina opskrbe vinove loze N negativno utjecala na biosintezu masnih kiselina u grožđu ili enzimatsku aktivnost što je rezultiralo nižom koncentracijom C₆ spojeva. Tretmani koji su primili samo 15 % N (vinova loza je prihranjena otopinom koja sadrži 1,125 mM N) u odnosu na kontrolu (100 % N, vinova loza je prhranjena otopinom koja sadrži 7,5 mM N) imali su 14,6 %, 42,9 % i 23,7 % manje heksanala u grožđu kroz tri godine istraživanja (Yuan i sur., 2018). Slično ponašanje utvrdili su i za (*E*)-2-heksenal. Već ranije spomenuti autori (Vannozzi i sur., 2017; Sanchez i sur., 2020) utvrdili su da metabolizam C₆ spojeva pokreće aktivnost enzima lipoksigenaze čiji je kofaktor na aktivnom mjestu vezivanja atom Fe, stoga je Fe nužno za njegovu katalitičku aktivnost. Potvrđeno je da se ekspresija gena zaduženog za lipoksigenazu smanjuje u uvjetima nedostatka Fe te posljedično tome je i manja koncentracija C₆ spojeva u moštu. Inače, kako je već spomenuto, za C₆ spojeve koji doprinose „zelenoj aromi“ grožđa poznato je da vrlo često postižu različite rezultate jer variraju ovisno o sezoni, vigoru vinove loze i ovisno jesu li grozdovi u sjeni, te su ponekad iz tog razloga nepouzdati za analizu (Yuan i sur., 2018).

6. ZAKLJUČCI

Prema dobivenim rezultatima provedenog trogodišnjeg istraživanja moguće je izvesti sljedeće zaključke:

Prva hipoteza da će kalcizacija i folijarna primjena makro i mikroelemenata povećati prinos i pozitivno utjecati na osnovni kemijski sastav i koncentraciju primarnih aroma u moštu djelomično je potvrđena. U jednoj (2013.) od tri godine istraživanja statistički značajno najveći prinos po trsu utvrđen je pri gnojidbenom tretmanu SCBM koji je uz makroelemente uključivao i sve mikroelemente (NPK (SO₃) 7-14-21 (2,18) + FERTDOLOMIT + FOLIBOR L + PROTEOLEAF) dok u preostale dvije godine nije bilo signifikantnih razlika u prinosu. Unatoč tome što nisu utvrđene signifikantne razlike između gnojidbenih tretmana, za prosječnu masu grozda i sadržaja šećera ovisno o gnojidbenom tretmanu kod tretmana SCBM utvrđena je za 10 % veća prosječna masa grozda i za 5 % veći sadržaj šećera u odnosu na kontrolni tretman S. Također, unatoč tome što nisu utvrđene signifikantne razlike između gnojidbenih tretmana, za koncentraciju ukupnih slobodnih C₁₃ norizoprenoida i β-ionona u moštu 'Škrleta bijelog', ovisno o gnojidbenim tretmanima kod tretmana SCBM utvrđena je veća koncentracija u odnosu na kontrolni tretman S. Također je za koncentraciju C₆ spojeva (1-heksanola i *trans*-2-heksenala) u moštu, ali bez signifikantnih razlika između gnojidbenih tretmana, kod tretmana SCBM utvrđena manja koncentracija u odnosu na kontrolni tretman S.

Druga hipoteza da će kalcizacija i folijarna primjena makro i mikroelemenata tijekom vegetacije povećati sadržaj N, P, K, Ca, Mg, te smanjiti sadržaj Fe, Zn, Mn u listu te da će postojati povezanost navedenih promjena s kemijskim sastavom i koncentracijom primarnih aroma u moštu djelomično je potvrđena. Nije utvrđen statistički značajan utjecaj kalcizacije i folijarne primjene makro i mikroelemenata na povećanje sadržaja N, P, K, Ca i Mg niti na smanjenje sadržaja Fe, Zn i Mn u listu 'Škrleta bijelog'. Za N, P, K, Fe, Zn i Mn može se zaključiti da je 'Škrlet bijeli' dobro ishranjen navedenim hranivima, dok su vrijednosti Ca i Mg ispod raspona referentnih vrijednosti te je u narednom periodu potrebno provesti korektivnu gnojidbu kalcijem i magnezijem.

Utvrđena je statistički značajna pozitivna povezanost između sadržaja K u listu i broja grozdova po trsu (2012.) te koncentracije ukupnih kiselina u moštu 'Škrleta bijelog' (2014.). Također, sadržaj Mn u listu je statistički značajno pozitivno povezan s prinosom po trsu, brojem grozdova po trsu, koncentracijom ukupnih slobodnih oblika C₁₃ norizoprenoida i β-ionona u moštu 'Škrleta bijelog' (2012.) te koncentracijom asimilacijskog N i ukupnih slobodnih oblika terpena u moštu 'Škrleta bijelog' (2014.). Sadržaj Zn u listu je statistički značajno povezan s koncentracijom ukupnih C₆ spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' (2013.) te

je sadržaj Mg u listu statistički značajno pozitivno povezan s prosječnom masom grozda 'Škrleta bijelog' (2013.) dok je sadržaj Fe u listu statistički značajno pozitivno povezan s koncentracijom slobodnog oblika linalola i 1-heksanola u moštu 'Škrleta bijelog' (2014.).

Međutim, utvrđena je i statistički značajna negativna povezanost između sadržaja Fe i koncentracije asimilacijskog N (2012.) te koncentracije slobodnog oblika geranil-acetona u moštu 'Škrleta bijelog' (2013.). Također je utvrđena statistički značajna negativna povezanost između sadržaja Mn u listu i sadržaja šećera te pH vrijednosti mošta 'Škrleta bijelog' (2012.). Sadržaj Ca u listu statistički je značajno negativno povezan s koncentracijom asimilacijskog N, β -ionona (2014.) te slobodnog oblika geranil-acetona (2013. i 2014.) u moštu 'Škrleta bijelog'. Utvrđena je i statistički značajna negativna povezanost između sadržaja Zn u listu i broja grozdova po trsu te koncentracije ukupnih slobodnih oblika C_{13} norizoprenoida (2013.) i 1-heksanola (2014.) u moštu 'Škrleta bijelog'. Sadržaj Mg u listu je statistički značajno negativno povezan s koncentracijom ukupnih C_6 spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' (2014.) dok je sadržaj N u listu statistički značajno negativno povezan s koncentracijom ukupnih kiselina u moštu 'Škrleta bijelog' (2014.).

Temeljem provedenog istraživanja i dobivenih rezultata predlaže se primjena gnojidbenog tretmana SCBM (NPK (SO₃) 7-14-21 (2,18) + Fertdolomit + Folibor L + Proteoleaf) uz korektivnu gnojidbu Ca i Mg u narednom periodu. Primjenom ovog gnojidbenog tretmana može se utjecati na povećanje koncentracije ukupnih slobodnih oblika C_{13} norizoprenoida, posebice slobodnog oblika β -ionona i smanjenje koncentracije 1-heksanola u moštu 'Škrleta bijelog'. Rezultati ovog istraživanja doprinose znanstvenoj spoznaji o specifičnosti gnojidbenih potreba 'Škrleta bijelog' te razumijevanju povezanosti sadržaja minerala u listu s proizvodnim i kvalitetnim svojstvima grožđa, posebice koncentracijom primarnih aroma u grožđu. Gnojidbeni dizajn 'Škrleta bijelog' moguće je uz korekcije primijeniti i na ostalim bijelim kontinentalnim sortama i ostalim sličnim uvjetima uzgoja vinove loze.

7. LITERATURA

1. Abd El-Razek E., Treutter D., Saleh M.M.S., El-Shamma M., Amera A., Fouad A., Abdel-Hamid N. (2011). Effect of nitrogen and potassium fertilization on productivity and fruit quality of Crimson Seedless grape. *Agriculture and biology journal of North America* 2 (2): 330-340.
2. Abdel-Salam M.M. (2016). Effect of Foliar Application of salicylic acid and micronutrients on the berries quality of „Bez El Naka“ local grape cultivar. *Middle East Journal of Applied Sciences*. 6 (1): 178-188.
3. Agenbach W.A.A. (1977). A study of must nitrogen content in relation to incomplete fermentations, yeast production and fermentation activity. In: *Proceedings of South African Society for Enology and Viticulture*. Cape Town.
4. Ahlawat V.P., Yamdagni R. (1988). Effects of Various levels of Nitrogen and Potassium Application on Growth Yield and Petiole Composition on Grapes CV. Perlette. *Progressive Horticulture* 20 (3-4): 190-196.
5. Aicher M., Drahorad W., Lardschneider E., Mantinger H., Matteazzi A., Menke F., Raifer B., Rass W., Stimpfl E., Thalheimer M., Zöschg M. (2004). Boden und Pflanzenernährung im Obstbau. *Weinbau und Bioanbau*, Laimburg.
6. Akbar S., Vahid M., Ahmad T.P., Abdolreza A. (2013). Effect of Zn, Cu and Fe foliar application on fruit set and some quality and quantity characteristics of pistachio trees *South Western Journal of Horticulture, Biology and Environment*, 4(1): 19-34.
7. Alem H., Rigou P., Schneider R., Ojeda H., Torregrosa L. (2019). Impact of agronomic practices on grape aroma composition: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99 (3): 975-985.
8. Alvarez-Fernandez A., Abadía J., Abadía A. (2006). Iron deficiency, fruit yield and fruit quality. *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganisms*, Springer Netherlands, 85-101.
9. Amerine M. A., Ough C. S. (1980). *Methods for analysis of musts and wines*. John Wiley and Sons, New York, 794 p.
10. Ancín-Azpilicueta C., Nieto-Rojo R., Gómez-Cordón J. (2013). Effect of foliar urea fertilisation on volatile compounds in Tempranillo wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 93 (6): 1485-1481.
11. APPRRR (2019). Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju, datum pristupanja: 25. srpnja 2019., <https://www.apprrr.hr/zahtjev-obrazac-za-pristup-informacijama>.
12. Araujo F. J., Williams L. E. (1988). Dry matter and nitrogen partitioning and root growth of young field-grown Thompson seedless grapevines. *Vitis* 27: 21–32.
13. Arrobas M., Ferreira Q. I., Freitas S., Verdial F., Rodrigues M. A. (2014). Guidelines for fertilizer use in vineyards based on nutrient content of grapevines parts. *Scientia Horticulturae*. 172: 191-198.
14. Al-Qurashi A.D. i Awad A., (2013). Effect of pre-harvest calcium chloride and ethanol spray on quality of 'El-Bayadi' table grapes during storage. *Vitis*. 52 (2): 61-67.
15. Baiano A., La Notte E., Coletta A., Terracone C., Antonacci D. (2010). Effects of irrigation volume and nitrogen fertilization on quality of Redglobe and Michele Palieri table grape cultivars. *American Journal of Enology and Viticulture*. 62 (1): 57-65.
16. Batukaev A.A., Magomadov A.S., Malyh G.P. (2014). Influence of manganese fertilizer on efficiency of grapes on sandy soils of the Chechen Republic. *EDP*

- Sciences Journals. BIO Web of Conferences 3. 01007:1-5. <http://dx.doi.org/10.1051/bioconf/20140301007>.
17. Baumes R., Cordonnier R., Nitz S., Drawert, F. (1986). Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 37 (9): 927-943.
 18. Baumes R., Wirth J., Bureau S., Gunata Y., Razungles A. (2002). Biogenesis of C₁₃-norisoprenoid compounds: Experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Analytica Chimica Acta*. 458:3-14.
 19. Bavaresco L., Pezzutto S., Ragga A., Ferrari F., Trevisan M. (2001). Effect of nitrogen supply on *trans*-resveratrol concentration in berries of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon. *Vitis*. 40 (4):229-230.
 20. Bedić, M. (1995). Voloderska stoljeća uz trsje Voloder- kulturno i gospodarsko nasljeđe- Zagreb. 21.
 21. Beede R.H., Brown P.H., Kallsen C., Weinbaum S.A, (2005). Diagnosing and correcting nutrient deficiencies. In: L. Ferguson (ed), Pistachio production manual. 4th edition. Division of Agriculture and Natural Resources. University of California: Oakland. 147-157.
 22. Belancic A., Agosin E., Ibacache A., Bordeu E., Baumes R., Razungles, A. (1997). Influence of sun exposure on the aromatic composition of Chilean Muscat grape cultivars Moscatel de Alejandria and Moscatel rosada. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48 (2): 181–186.
 23. Bell A.A, Ough C.S., Kliewer W.M. (1979). Effects on must and wine composition, rates of fermentation, and wine quality of nitrogen fertilization of *Vitis vinifera* var. Thompson Seedless grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 30:124-129.
 24. Bell A.J., Robson A. (1999). Effect of nitrogen fertilization on growth, canopy density, and yield of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon. *American Journal of Enology and Viticulture*. 50: 351-358.
 25. Bell S., Henschke P.A. (2005). Implication of nitrogen nutrition for grapes, fermentation and wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 11: 242-295.
 26. Bely M., Sablayrolles J.M., Barre P. (1990). Automatic detection of assimilable nitrogen deficiencies during alcoholic fermentation in oenological conditions. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 70: 246-252.
 27. Benito A., Romero I., Dominguez N., Garcia-Escudero E., Martin I. (2013). Leaf blade and petiole analysis for nutrient diagnosis in *Vitis vinifera* L. cv. Garnacha tinta. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 19 (2): 285-298.
 28. Bergmann W. (1992). *Nutritional Disorders of Plants: Development, Visual and Analytical Diagnosis*. Gustav Fischer Verlag Jena-Stuttgart-New York.
 29. Bezman Y., Bilkis I., Winterhalter P., Fleischmann P., Rouseff R. L., Baldermann S., Naim M. (2005). Thermal oxidation of 9'-cis-neoxanthin in a model system containing peroxyacetic acid leads to the potent odorant β-damascenone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (23): 9199-9206.
 30. Bindon K.A., Dry P.R., Loveys B.R. (2007). Influence of plant water status on the production of C₁₃-norisoprenoid precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grape berries. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 55: 4493-4500.
 31. Bisson L.F. (1999). Stick and sluggish fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*. 50: 107-119.
 32. Boidron J. N., Levéque F., Bertrand A. (1989). I derivati terpenici e l' aroma delle uve e dei vini. *Vini d' Italia*, XXX, no 1, 37 – 43.

33. Boss P.K., Davies C., Robinson S.P. (1996). Analysis of the expression of anthocyanin pathway genes in developing *Vitis vinifera* L. cv Shiraz grape berries and the implications for pathway regulation. *Plant Physiology*. 111:1059-1066.
34. Brataševac K., Sivilotti P., Vodopivec-Mozetič B. (2013). Soil and foliar fertilization affects mineral contents in *Vitis vinifera* L. cv. „rebula“ leaves. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 13 (3): 650-663.
35. Bravdo B., Hepner Y. (1987). Irrigation management and fertigation to optimize grape composition and vine performance. *Acta Horticulturae* 206: 49–67
36. Bruwer F.A., du Toit W., Buica A. (2019). Nitrogen and sulphur foliar fertilization. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 40 (2): 237-252.
37. Bureau S.M., Razungles A.J., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1998). Effect of qualitative modification of light on the carotenoid contents in *Vitis vinifera* L. cv. Syrah berries. *Sciences des Aliments*. 18: 485-495.
38. Bureau S.M., Baumes R.L., Razungles A.J. (2000). Effects of vine or bunch shading on the glycosylated flavor precursors in grapes of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 48: 1290-1297.
39. Burnell J. (1988). The biochemistry of manganese in plants. In: R.D. Graham, R.J. Hannam, N.J. Uren. (eds). *Manganese in Soil and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 125-137.
40. Buttery B. G., Turnbaugh J.G., Ling L.C. (1988). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 36 (5): 1006-1009.
41. Buttery R.G., Teranishi R., Flath R.A., Ling L.C. (1989). "Fresh Tomato Volatiles" in *Flavor Chemistry: Trends and Developments*, ACS Symp. Series 388, R. Teranishi, R. G. Buttery and F. Shahidi, editors, ACS, Washington, DC, pp. 211-222.
42. Buttery R.G., Teranishi R., Ling L.C., Turnbaugh J.G. (1990). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 38: 336-340.
43. Cabanne C., Donéche B. (2003). Calcium accumulation and redistribution during the development of grape berry. *Vitis*. 42 (1): 19-21.
44. Camara J.S., Alves M.A., Marques J.C. (2007). Classification of Boal, Malvazia, Secial and Verdelho wines based on terpenoid patterns. *Food Chemistry*. 101: 475-484.
45. Champagnol F. (1978) Fertilisation optimale de la vigne. *Progressive Agriculture and Viticulture*. 95: 423–440.
46. Chapman M.D., Matthews M.A. Guinard J.X. (2004). Sensory attributes of Cabernet Sauvignon wines made from vines with different crop yields. *American Journal of Enology and Viticulture*. 55: 325-334.
47. Chapman D.M., Roby G., Ebeler, S.E., Guinard J.X., Matthews M.A. (2005). Sensory attributes of Cabernet Sauvignon wines made from vines with different water status. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 11 (3): 339–347.
48. Chardonnet C., Donéche B. (1995). Relation entre la teneur en calcium et la résistance à la digestion enzymatique du tissu pelliculaire au cours de la maturation du raisin. *Vitis*. 34: 95-98
49. Chen L.S., Cheng L. (2003). Both xanthophyll cycle-dependent thermal dissipation and the antioxidant system are up-regulated in grape (*Vitis vinifera* L. cv. Concord) leaves in response to N limitation. *Journal of Experimental Botany*. 54: 2165-2175.
50. Choné X. (2001) Contribution à l'étude des terroirs de Bordeaux: Etude des déficits hydriques modérés, de l'alimentation en azote et de leurs effets sur le potentiel

- aromatique des raisins de *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux II.
51. Choné X., van Leeuwe C., Chéry P., Ribéreau-Gayon P. (2001). Terroir influence on water status and nitrogen status of non-irrigated Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*). *Vegetative development, must and wine composition. African Journal of Enology and Viticulture.* 22: 8-15.
 52. Choné X., Lavigne-Cruège V., Tominaga T., van Leeuwen C., Castagnede C., Saucier C., Dubourdiou D. (2006). Effect of vine nitrogen status on grape aromatic potential: flavor precursors (S-cysteine conjugates), glutathione and phenolic content in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc grape juice. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin.* 40: 1-6.
 53. Christensen P. (1984). Nutrient level comparisons of leaf petioles and blades in twenty-six grape cultivars over three years (1979 through 1981). *American Journal of Enology and Viticulture.* 35: 124-133.
 54. Christensen P. (2005). Use of tissue analysis in viticulture. *Proceedings of Varietal Winegrape Production Short Course. University of California Davis Extension.*
 55. Christensen L.P., Kasimatis A.N., Jensen F.L. (1978). Grapevine nutrition and fertilization in the San Joaquin Valley. Publication 4087. University of California, Division of Agriculture and Natural Resources. Oakland.
 56. Christensen P., Peacock W. (2000). Mineral nutrition and fertilization. In: Christensen, L.P. (ed.). *Raisin production manual. University of California, Agriculture & Natural Resources, Communication Services, Oakland, CA.* 102 – 114.
 57. Coelho E., Coimbra M.A., Nogueira J.M.F., Rocha S.M. (2009). Quantification approach for assessment of sparkling wine volatiles from different soils, ripening stages, and varieties by stir bar sorptive extraction with liquid desorption. *Analytica Chimica Acta.* 635: 214-221.
 58. Coetzee C. (2011). Oxygen and sulfur dioxide additions to Sauvignon blanc must: Effect on must and wine composition. Thesis, Stellenbosch University, Private Bag X1, 7602 Matieland (Stellenbosch), South Africa.
 59. Compendium of International methods of Analysis – OIV Density and Specific Gravity – Type IV method (preuzeto s <http://www.oiv.int/public/medias/2468/oiv-ma-as2-01b.pdf>; 21.09.2020.)
 60. Compendium of International methods of Analysis – OIV Evaluation of sugar by refractometry – revised per Oeno 466/2012 (preuzeto s <http://www.oiv.int/public/medias/2469/oiv-ma-as2-02.pdf>; 21.09.2020.)
 61. Conde C., Silva P., Fontes N., Dias A.C.P., Tavares R.M., Sousa M.J., Agasse A., Delrot S., Geros H. (2007). Biochemical Changes throughout Grape Berry development and Fruit and Wine Quality. *Food.* 1(1): 1-22.
 62. Conradie W.J. (1980). Seasonal uptake of nutrients by Chenin blanc in sand culture: I. Nitrogen. *South African Journal of Enology and Viticulture.* 1: 59-65.
 63. Conradie W.J. (1981). Seasonal uptake of nutrients by Chenin blanc in sand culture: II. Phosphorus, potassium, calcium and magnesium. *South African Journal of Enology and Viticulture.* 2: 7-13.
 64. Conradie W.J. (1986). Utilisation of nitrogen by grape-vine as affected by time of application and soil type. *South African Journal of Enology and Viticulture.* 7 (2): 76-83.
 65. Conradie W. J. (1988) Effect of soil acidity on grapevine root growth and the role of roots as a source of nutrient reserves. In: *The Grapevine Root and its Environment* (J. L. van Zyl, comp.). Technical Communication. Department of Agricultural Water Supply, Pretoria, South Africa. 215: 16-29.

66. Conradie W.J. (2001). Timing of nitrogen fertilization and the effect of poultry manure on the performance of grapevines on sandy soil. I. Soil analysis, grape yield and vegetative growth. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 22: 53-59.
67. Conradie W.J., Saayman D. (1989a). Effects of long-term nitrogen, phosphorus, and potassium fertilization on Chenin blanc vines. I. Nutrient demand and vine performance. *American Journal of Enology and Viticulture*. 40: 85-90.
68. Conradie W.J., Saayman D. (1989b). Effects of long-term nitrogen, phosphorus, and potassium fertilization on Chenin blanc vines. II. Leaf analysis and grape composition. *American Journal of Enology and Viticulture*. 40: 91-98.
69. Cook J.A., Ward W.R., Wicks A.S. (1983) Phosphorus deficiency in California vineyards. *California Agriculture*. 37: 16-18.
70. Coombe B.G. (1992). Research on development and ripening of the grape berry. *American Journal of Enology and Viticulture*. 43: 101-110.
71. Coombe B. G., McCarthy M.G. (1997). Identification and naming of the inception of aroma development in ripening grape berries. *Australian Journal of Grape and Wine Research*.3(1): 18-20.
72. Cooper T.G. (1982). Nitrogen metabolism in *Saccharomyces cerevisiae*. In J.N. Strathern, E.W. Jones & J.R. Broach (Eds), *The Molecular Biology of the Yeast Saccharomyces: Metabolism and Gene Expression* (pp. 39-99). New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor.
73. Cox A., Capone D.L., Eley G.M., Perkins M.V., Sefton M.A. (2005). Quantitative analysis, occurrence, and stability of (E)-1-(2,3,6-trimethylphenyl)buta-1,3-diene in wine. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 53: 3584-3591.
74. Crupi P., Coletta A., Antonacci D. (2010). Analysis of carotenoids in grapes to predict norisoprenoid varietal aroma of wines from Apulia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58 (17): 9647-9656.
75. Čoga I., Slunjski S., Čustiċ M., Gunjaċa J., Čosiċ T. (2008). Phosphorous dynamics in grapevine on acid and calcareous soils. VII Alps-Adria Scientific Workshop, Stara lesna, Slovakia
76. Čoga I., Slunjski S., Herak Ćustiċ M., Horvat T., Petek M., Gunjaċa J. (2010). Effect of soil pH reaction on manganese content and dynamics in grapevine (*Vitis vinifera* L.). *Acta Horticulturae*. 868: 203-208.
77. Dal Santo S., Torielli G.B., Zenoni S., Fasoli M., Farina L., Anesi A., Guzzo F., Delledonne M., Pezzotti M. (2013). The plasticity of the grapevine berry transcriptome. *Genome Biology*. 14: 54.
78. Darriet P., Bouchilloux P., Poupot C., Bugaret Y., Clerjeau M., Sauris P., Medina B., Dubourdieu D. (2001) Effects of copper fungicide spraying on volatile thiols of the varietal aroma of Sauvignon Blanc, Cabernet Sauvignon and Merlot wines. *Vitis*. 40 (2): 93-100.
79. Davies C., Robinson S.P. (1996). Sugar accumulation in grape berries: Cloning of two putative vacuolar invertase cDNAs and their expression in grapevine tissues. *Plant Physiology*. 111: 275-283.
80. DeBolt S., Cook D.R., Ford C.M. (2006). L-Tartaric acid synthesis from vitamin C in higher plants. *Proceedings of National Academy of Sciences USA* 103: 5608-5613.
81. Del Caro A., Fanara C., Genovese A., Moio L., Piga A., Piombino P. (2012). Free and enzymatically hydrolysed volatile compounds of sweet wines from Malvasia and Muscat grapes (*Vitis vinifera* L.) grown in Sardinia. *South Africa Journal of Enology and Viticulture*. 33 (1): 115-121.
82. Deluc L. G., Quilici D. R., Decendit A., Grimplet J., Wheatley M. D., Schlauch K. A. (2009). Water deficit alters differentially metabolic pathways affecting important

- flavor and quality traits in grape berries of Cabernet Sauvignon and Chardonnay. *BMC Genomics*. 10: 212–245.
83. Demmig-Adams B. (1990). Carotenoids and photoprotection in plants: A role for the xanthophyll zeaxanthin. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1020: 1-24.
 84. Demmig-Adams B., Adams W.W. (1996). The role of xanthophyll cycle carotenoids in the protection of photosynthesis. *Trends in Plant Science*. 1: 21-26.
 85. DZS (2020). Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske na dan 11. 06. 2020.; https://www.dzs.hr/baze_podataka/poljoprivreda_lov_sumarstvo_i_ribarstvo/biljna_proizvodnja/povrsina_koristenog_poljoprivrednog_zemljista_po_kategorijama_u_hektarima, Republika Hrvatska i prostorne jedinice za statistiku/bilanca vina.
 86. Dienes-Nagy Á., Vuichard F., Spring J.-L., Lorenzini F. (2017). Evolution of major N containing substances in response to the foliar urea treatment (Poster). *Int. Conf. WAC Switzerland*. March.
 87. Dokoozlian N.K., Kliwer W.M. (1996). Influence of light on grape berry growth and composition varies during fruit development. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. 121: 869-874.
 88. Downey M.O., Harvey J.S., Robinson S.P. (2003a). Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 9: 15-27.
 89. Downey M.O., Harvey J.S., Robinson S.P. (2003b). Synthesis of flavonols and expression of flavonol synthase genes in the developing grape berries of Shiraz and Chardonnay (*Vitis vinifera* L.). *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 9: 110-121.
 90. Downey M.O., Dokoozlian N.K., Krstic M.P. (2006). Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A review of recent research. *American Journal of Enology and Viticulture*. 57: 257-268.
 91. Drenjančević M., Jukić V., Čosić T., Berišić A., Drenjančević D. (2013). Utjecaj gnojide kalijem i željezom na prinos, sadržaj šećera i ukupnih kiselina u moštu kod kultivara Graševina (*Vitis vinifera* L.). 48. hrvatski i 8. međunarodni simpozij agronoma, 17.-22. veljače 2013. Dubrovnik
 92. Dunlevy J.D., Kalua C.M., Keyzers R.A., Boss P.K. (2009). The production of flavour and aroma compounds in grape berries. In *Grapevine Molecular Physiology and Biotechnology*. K.A. Roubelakis-Angelakis (ed.), pp. 293-340. Springer, Dordrecht, Netherlands.
 93. Ebeler S.E., Thorngate J.H. (2009). Wine chemistry and flavor: Looking into the crystal glass. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57: 8098-8108.
 94. Egner H., Riehm H., Domingo W.R. (1960). Untersuchung über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden. II, Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor und Kaliumbestimmung – K. *Hogsk. Annir. W. R.* 26: 199-215.
 95. Eichert T., Fernández V. (2012). Uptake and release of elements by leaves and other aerial plant parts. In: Marschner, P. (Ed.), *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, UK, pp. 71–84.
 96. El Hadi M.A.M., Zhang F.J., Wu F.F., Zhou C.H., Tao J. (2013). Advances in Fruit Aroma Volatile Research. *Molecules*. 18: 8200-8229.
 97. El-Sheikh M.H., Khafgy S.A.A., Zaid S.S. (2007). Effect of Foliar Application with Some Micronutrients on Leaf Mineral Content, Yield and Fruit Quality of "Florida Prince Desert Red" Peach Trees. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 3: 309-315.

98. Enzell C. (1985). Biodegradation of carotenoids – an important route to aroma compounds. *Pure and Applied Chemistry*. 57 (5): 693-700.
99. Fang Y., Qian M. (2006). Quantification of selected aroma-active compounds in Pinot noir wines from different grape maturities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54 (22): 8567-8573.
100. Fecenko J., Ložek O. (2000). Výživa a hnojenie poľných plodín. SPU v Nitre a Duslo Šála, 452 p. (in Slovak).
101. Ferreira B., Hory C., Bard M.H., Taisant C., Olsson A., Le Fur Y. (1995). Effects of skin contact and settling on the level of the C18:2, C18:3 fatty acids and C6 compounds in Burgundy Chardonnay musts and wines. *Food Quality and Preference*. 6: 35-41.
102. Foy C.D., Scott B.J., Fisher J.A. (1998). Genetic differences in plant tolerance to manganese toxicity. p. 293-307. In: R.D. Graham, R.J. Hannam, and N.C Uren (eds.). *Manganese in Soils and Plants*. Kluwer Academic, Dordrecht.
103. Francis I. L., Newton J. L. (2005). Determining wine aroma from compositional data. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11 (2): 114-126.
104. Fregoni M., Iacono F. (1984). L' epoca della vendemmia in funzione del tipo di vino che si desidera ottenere. *Vini d'Italia*. 3: 21–27.
105. Fregoni M. (1985) Exigences d'éléments nutritifs en viticulture. *Bull. O.I.V.* 58: 416–434.
106. Fregoni M. (2001). *Nutrizione e fertilizzazione della vite*. Edizioni Agricole, Milano.
107. Fregoni M. (2006). *Viticultura di qualità. Tecniche nuove*, Milano, Italy.
108. Fugelsang K. C., Edwards C. G. (2007). *Wine Microbiology: Practical Applications and Procedures*. 2nd Ed. New York: Springer.
109. Füleky Gy. (2006). Phosphorus supply of Typical Hungarian Soils. *Agrokémia és Talajtan*. 55: 117-126.
110. Geffroy O., Charrier F., Poupault P., Schneider R., Lopez R., Gontier L., Dufourcq T. (2016). Foliar nitrogen and sulfur spraying allow to produce wines with enhanced concentration in varietal thiols. *Macrowine*. Changins, Switzerland.
111. Genovese A., Gambuti A., Lamorte S.A., Moio L. (2013). An extract procedure for studying the free and glycosylated aroma compounds in grapes. *Food Chemistry*. 136: 822-834.
112. Gerdes S.M., Winterhalter P., Ebeler S.E. (2002). Effect of sunlight exposure on norisoprenoid formation in White Riesling grapes. In *Carotenoid-Derived Aroma Compounds*. P. Winterhalter and R. Rouseff (eds.), pp. 262-272. ACS Symp. Series 802. American Chemical Society, Washington, DC.
113. González-Barreiro C.; Rial-Otero R.; Cancho-Grande B.; Simal-Gándara J. (2015). Wine aroma compounds in grapes: a critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 55: 202-218
114. Gračanin M. (1947) *Pedologija Fiziografija tala*. Poljoprivredni nakladni zavod. Zagreb.
115. Grechi I., Vivin P., Hilbert G., Milin S., Robert T., Gaudillere J.P. (2007). Effect of light and nitrogen supply on internal C:N balance and control of root-to-shoot biomass allocation in grapevine. *Environ. Exp. Bot.* 59: 139-149.
116. Grimplet J., Deluc L.G., Tillet R.L., Wheatley M.D., Schlauch K.A., Cramer G.R., Cushman J.C. (2007). Tissue-specific mRNA expression profiling in grape berry tissues. *BMC Genomics* 8: 187.
117. Grossmann M., Sukran I, Rapp A. (1990). Influence of technological measures on the bouquet of wine sorts. *Weinwirtschaft Technik*, 126, 8: 13-15.
118. Guedes de Pinho P., Ferreira A.C.S., Pinto M.M., Benitez J.G., Hogg T.A. (2001). Determination of carotenoid profiles in grapes, musts, and fortified wines from

- Douro varieties of *Vitis vinifera*. Journal of Agriculture and Food Chemistry. 49: 5484-5488.
119. Gutiérrez-Gamboa G., Portu J., Santamaría P., López R., Garde-Cerdán T. (2017a). Effects on grape amino acid concentration through foliar application of three different elicitors. Food Research International. 99: 688-692.
 120. Gutiérrez-Gamboa G., Portu J., López R., Santamaría P., Garde-Cerdán T. (2017b). Elicitor and nitrogen applications to Garnacha, Graciano, and Tempranillo vines: Effect on grape amino acid composition. Journal of the Science of Food and Agriculture. 98 (6): 2341-2349.
 121. Günata Z. (1984). Recherches sur la fraction liee de nature glycosidique del'arome du raisin: importance des terpenylglycosides, action des glycosidases. These Docteur-Ingenieur, Universite. Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
 122. Günata Z., Bitteur S., Brillouet J.M., Baynove C., Cordonnier R. (1988). Sequential enzymatic hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grapes. Carbohydrate Research. 184: 139-149.
 123. Günata Z., Dugelay I., Sapis J.C., Baumes R., Bayonove C. (1993). Role of enzymes in the use of the flavour potential from grape glycosides in winemaking. In Progress in Flavour Precursor Studies: Analysis, Generation, Biotechnology. P. Schreier and P. Winterhalter (eds.), pp. 219-234. Allured Publishing, Carol Stream, IL.
 124. Günata Z., Wirth J.L., Guo W., Baumes R.L.. (2002). C₁₃-norisoprenoid aglycon composition of leaves and grape berries from Muscat of Alexandria and Shiraz cultivars. In Carotenoid-Derived Aroma Compounds. P. Winterhalter and R. Rouseff (eds.), pp. 255-261. ACS Symp. Series 802. Am. Chemical Society, Washington, DC.
 125. Gysi C. (1989). Twelve-year field experiments in the vine-growing area of eastern Switzerland to examine the fertilizer recommendations. Schweizerische Zeitschrift für Obst-und Weinbau. 125 (13;17): 333-340
 126. Hannam K.D., Neilsen G.H., Neilsen D., Rabie W.S., Midwood A.J., Millard P. (2014). Late-season foliar urea applications can increase berry yeast-assimilable nitrogen in winegrapes (*Vitis vinifera* L.). American Journal of Enology and Viticulture. 65 (1): 89-95.
 127. Hannam K., Nielsen G.H., Nielsen D., Midwood A.J., Millard P., Zhang Z., Thornton B., Steinke D. (2016). Amino acid composition of grape (*Vitis vinifera* L.) juice in response to applications of urea to the soil or foliage. American Journal of Enology and Viticulture. 67: 47-55.
 128. Hardie W.J., Aggenbach S.J., Jaudzems V.G. (1996). The plastids of the grape pericarp and their significance in isoprenoid synthesis. Australian Journal of Grape and Wine Research. 2: 144-154.
 129. Hardie W.J., Martin S.R. (2000). Shoot growth on de-fruited grapevines: A physiological indicator for irrigation scheduling. Australian Journal of Grape and Wine Research. 6: 52-58.
 130. Hashizume K., Samuta T. (1999). Grape maturity and light exposure affect berry methoxypyrazine concentration. American Journal of Enology and Viticulture. 50: 194-198.
 131. Hatzidimitriou E., Bouchilloux P., Darriet P., Bugaret Y., Clerjeau M., Poupot C., Medina B., Dubourdieu D. (1996). Incidence of vine protection using a commercial formula of Bordeaux mixture in the Sauvignon grapes maturity and the wine varietal aroma. Journal International des Sciences de la Vignete et du Vin. 30 (3): 133-150.

132. Herjavec S., Mirošević N., Fazinić M. (2002). Hrvatska vina i vinari. Zagreb. Agram. str. 14-16.
133. Hernandez Orte P., Concejero B., Astrain J., Lacau B., Cacho J., Ferreira V. (2015). Influence of viticulture practices on grape aroma precursors and their relation with wine aroma. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95 (4): 688-701.
134. Hilbert G., Soyer J.P., Molot C., Giraudon J., Milin S., Gaudillere J.P. (2003). Effects of nitrogen supply on must quality and anthocyanin accumulation in berries of cv. Merlot. *Vitis*. 42: 69-76.
135. Hlušek J., Richter R., Ryant P. (2002). Výživa a hnojení zahradních plodin. 1 ed. Praha, Zemědělec, 81.
136. Holzappel B.P., Treeby M.T. (2007). Effects of timing and rate of N supply on leaf nitrogen status, grape yield and juice composition from Shiraz grapevines grafted to one of three different rootstocks. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 13 (1): 14-22.
137. HRN ISO 11261:2004 (Određivanje ukupnog dušika-Prilagođena Kjedahlova metoda (ISO 11261:1995))
138. HRN ISO 10390:2005. Kakvoća tla-Određivanje pH vrijednosti (ISO 10390:2005).
139. HRN ISO 11277:2011. Kvaliteta tla—Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla-Metoda prosijavanja i sedimentacije (ISO 11277:2009)
140. Hubáčková M. (1996). Základy péstonaní révy vinné. 1 ed. Praha, Institut výehovy a vzdělávání Ministerstva zemědělství ČR, 28 p.
141. Hüvely A., Petö J., Pölös E., Cserni I. (2014). Changes in nutrient of grape leaves according to weather changes. *Lucrări stiintifice*. 16 (2): 109-114.
142. Intrigliolo D. S., Castel J. R. (2010). Response of grapevine cv. 'Tempranillo' to timing and amount of irrigation: Water relations, vine growth, yield and berry and wine composition. *Irrigation Science*, 28 (2): 113–125.
143. Isaac R.A., Johnson W.C. 1975. Colaborative Study of Wet and Dry Ashing Rechniguesfor the Elemental Analysis of Plant Tissue by Atomic Absorption Spectrofotometry *journal of the AOAC*, 58 (3), 436-440
144. Iyer M.M., Sacks G.L., Padilla-Zakour O.I. (2010). Impact of harvesting and processing conditions on green leaf volatile development and phenolics in Concord grape juice. *Journal of Food Sciences*. 75: 297-304.
145. Jackson R. S. (2008). Wine science – Principles and Applications, 3th Edition. Academic Press, London, Oxford, Boston, New York, San Diego.
146. Jackson D., Lombard P. (1993). Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality – A review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44 (4): 409–430.
147. Janusz A., Capone D.L., Puglisi C.J., Perkins M.V., Eelsey G.M., Sefton M.A. (2003). (E)-1-(2,3,6-Trimethylphenyl)buta-1,3-diene: A potent grape-derived odorant in wine. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 51: 7759-7763.
148. Jemo M., Abaido C., Nolte C., Horst W.J. (2007). Aluminium resistance of cowpea s affected by phosphorus – deficiency stress. *Journal of Plant Physiology*, 164 (4): 442-451.
149. Jiranek V., Langridge P., Henschke P.A. (1995). Regulation of hydrogen sulfide liberation in wine-producing *Saccharomyces cerevisiae* strains by assimilable nitrogen. *Applied and Environmental Microbiology*. 61: 461-467.
150. Jreij R., Kelly M.T., Deloire A., Brenon E., Blaise A. (2009). Combined effects of soil-applied and foliar-applied nitrogen on the N composition and distribution in water

- stressed *Vitis vinifera* L. cv. Sauv. blanc grapes. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin. 43 (4): 179-187.
151. Jungić D., Husnjak S., Sraka M., Bensa A., Rubinić V. (2013). Mineralni dušik u tlu i procjednoj vodi u uvjetima intenzivne ratarske proizvodnje na lokaciji Vinokovščak. Agronomski glasnik. 2 (3): 87-106.
 152. Kanasawud P., Crouzet J. C. (1990). Mechanism of formation of volatile compounds by thermal degradation of carotenoids in aqueous medium. 1. β -Carotene degradation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38 (1): 237-243.
 153. Kalua C., Boss P. (2010). Comparison of major volatile compounds from Riesling and Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.) from fruitset to harvest. Australian Journal of Grape and Wine Research, 16 (2): 337-348.
 154. Karoglan M., Mihaljević M., Maslov L., Osrečak M., Jeromel A., Kozina B., Petrić R. (2010). Utjecaj dušične gnojidbe na kemijski sastav grožđa kultivara Chardonnay, Graševina i Rizling rajnski. Poljoprivreda. 16 (1) :8-12.
 155. Karoglan M., Maslov L., Matic I., Brodski A., Jeromel A., Kozina B., Mijić A. (2011). Sastav ukupnog i asimilacijskog dušika u grožđu triju sorata vinove loze pod utjecajem dušične gnojidbe vinograda. Journal of Central European Agriculture 12: 267-275.
 156. Karoglan M., Osrečak M., Andabaka Ž., Brodski A. (2017). Proizvodnja stolnog grožđa. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrabu. str.14.
 157. Keller M. (2010). The science of grapevines. Elsevier, San Diego. p 377.
 158. Khalil A., Sharma M.K., Nazir N., Bhat R., Sundouri A.S., Banday S., Javied K. (2018). Impact of fertilizer and micronutrients levels on Growth, Yield and Quality of Grape cv. Sahebi. Current Journal of Applied Science and Technology. 27 (5): 1-8.
 159. Klein I., Strime M., Fanberstein L., Mani Y. (2000). Irrigation and fertigation effects on phosphorus and potassium nutrition of winegrapes. Vitis. 39: 55-62.
 160. Kliewer W.M. (1968). Changes in the concentration of free amino acids in grape berries during maturation. American Journal of Enology and Viticulture. 19: 166-174.
 161. Kliewer W. M. (1991). Methods for determining nitrogen status of vineyards. In: Proceedings of the international symposium nitrogen in grapes and wines. Seattle, WA, USA. Eds. Rantz, J.M. (The American Society for Enology and Viticulture: Davis, CA.) 133-147.
 162. Kliewer W.M., Bogdanoff C., Benz M.. (1991). Responses of Thompson Seedless grapevines trained to single and divided canopy trellis systems to nitrogen fertilization. In Proceedings of the International Symposium on Nitrogen in Grapes and Wine. J.M. Rantz (ed.) pp. 282-289. American Society for Enology and Viticulture, Davis.
 163. Koch A., Ebeler S.E., Williams L.E., Matthews M.A. (2012). Fruit ripening in *Vitis vinifera*: Light intensity before and not during ripening determines the concentration of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in Cabernet Sauvignon berries. Physiologia Plantarum. 145: 275-285.
 164. Kok D. (2011). Influences of pre- and post-veraison cluster thinning treatments on grape composition variables and monoterpene levels of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. Journal of Food Agriculture and Environment. 9 (1): 22-26.
 165. Komes D., Ulrich D., Lovric T. (2006). Characterization of odor-active compounds in Croatian Rhine Riesling wine, subregion Zagorje. European Food Research and Technology. 222: 1-7.

166. Kotseridis Y., Baumes R. (2000). Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation, and in the produced wine. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 48: 400-406.
167. Koundouras S., Hatzidimitriou E., Karamolegkou M., Dimopoulou E., Kallithraka S., Tsialtas J. T. (2009). Irrigation and rootstock effects on the phenolic concentration and aroma potential of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57 (17): 7805–7813.
168. Kraus V. (2003). *Pěstujeme révu vinnou*. 1 ed. Praha, Grada Publishing, p 96.
169. Kudo M., Vagnoli P., Bisson L.F. (1998). Imbalance of pH and potassium concentration as a cause of stuck fermentations. *American Journal of Enology and Viticulture*. 49: 295-301.
170. Kuepper G. (2003). Foliar fertilization, The National Sustainable Agriculture Information Service. www.attra.ncat.org.
171. Kwasniewski M. T., Vanden Heuvel, J. E., Pan, B. S., Sacks, G. L. (2010). Timing of cluster light environment manipulation during grape development affects C₁₃ norisoprenoid and carotenoid concentrations in Riesling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58 (11): 6841–6849.
172. Lacey M.J., Allen M.S., Harris R.L.N., Brown W.V. (1991). Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 42: 103-108.
173. Lacroux F., Tregoat O., Van Leeuwen C., Pons A., Tominaga T., Lavigne-Cruège V., Dubourdieu D. (2008). Effect of foliar nitrogen and sulphur application on aromatic expression. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. 42 (3): 1-8.
174. Lambrechts M.G., Pretorius I.S. (2000). Yeast and its importance to wine aroma - A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 21: 97-129.
175. Lasa B., Menendez S., Sagastizabal K., Cervantes M.E.C., Irigoyen I., Muro J., Aparicio-Tejo P.M., Ariz I. (2012). Foliar application of urea to “Sauvignon blanc” and “Merlot” vines: Doses and time of application. *Plant Growth Regulation*. 67 (1): 73-81.
176. Lee S.H., Seo M.J., Riu M., Cotta J.P., Block D.E., Dokoozlian N.K., Ebeler S.E. (2007). Vine microclimate and norisoprenoid concentration in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 58: 291-301.
177. Lidon F.C., Barreiro, M.G., Ramalho J.C. (2004). Manganese accumulation in rice: implication for photosynthetic functioning. *Journal of Plant Physiology*. 161: 1235-1244.
178. Likar M., Vogel-Mikuš K., Potisek M., Hančević K., Radić T., Nečemer M., Regvar M. (2015). Importance of soil and vineyard management in the determination of grapevine mineral composition. *Science of the Total Environment*. 505: 724-731.
179. Linsenmeier A. W., Lohnertz O. (2007) Changes in norisoprenoid levels with long-term nitrogen fertilization in different vintages of *Vitis vinifera* var. Riesling wines. *South African Journal of Enology and Viticulture* 28 (1), 17-24.
180. Linsenmeier A.W., Loos U., Lohnertz O. (2008). Must composition and nitrogen uptake in a long-term trial as affected by timing of nitrogen fertilization in a cool-climate Riesling vineyard. *American Journal of Enology and Viticulture*. 59 (3): 255-264.
181. Lončarić Z., Rastija D., Karalić K., Popović B., Ivezić V., Lončarić R. (2015). Kalcijacija tala u pograničnom području. *Poljoprivredni fakultet Osijek*, str 56.

182. Loscos R., Hernandez-Orte P., Cacho J., Ferreira V. (2007). Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from nonfloral grape odorless flavor precursors fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55 (16): 6674-6684.
183. López-Lefebvre L.R., Rivero R.M., García P.C., Sánchez E., Ruiz J.M., Romero L., (2001). Effect of calcium on mineral nutrient uptake and growth of tobacco. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 81 (4): 1334-1338.
184. Löhnertz O. (1991) Soil nitrogen and uptake of nitrogen in grapevines. In: Proceedings of the International Symposium on Nitrogen in Grapes and Wine (J. A. Rantz, ed.). American Society of Enology Viticulture, Davis, CA. 1-11.
185. Löhnertz O., Schaller K., Mengel K. (1989) Nährstoffdynamik in Reben, III. Mitteilung, Stickstoffkonzentration und Verlauf der Aufnahme in der Vegetation. *Wein Wiss.* 44: 192–204.
186. Lückner J., Bowen P., Bohlmann J. (2004). *Vitis vinifera* terpenoid cyclases: Functional identification of two sesquiterpene synthase cDNAs encoding (+)-valencene synthase and (-)-germacrene D synthase and expression of mono- and sesquiterpene synthases in grapevine flowers and berries. *Phytochemistry*. 65: 2649-2659.
187. Malakouti M.J., Rezaei H. (2001). The roles of sulphur, calcium and magnesium on the improvement of yield and quality of agricultural products. Ministry of Agriculture. Tehran, Iran.
188. Malakouti M. J. (2006). Nutritional disorders in fruit trees on the calcareous soils of Iran. Proceedings of the 18th World Congress of Soil Science: Frontiers of Soil science Technology and the Information Age., Pennsylvania, USA.
189. Malakouti M.J. (2007). Zinc is a neglected element in the life cycle of plants: A review. *Middle Eastern and Russian Journal of Plant Science and Biotechnology*, 1: 1-12.
190. Maletić E., Karoglan Kontić J., Pejić I. (2008). *Vinova loza ampelografija, ekologija, oplemenjivanje*. Školska knjiga. Zagreb.
191. Maletić E., Karoglan Kontić J., Pejić I., Preiner D., Zdunić G., Bubola M., Stupić D., Andabaka Ž., Marković Z., Šimon S., Žulj Mihaljević M., Ilijaš I., Marković D. (2015). *Zelena knjiga hrvatske izvorne sorte vinove loze*. Državni zavod za zaštitu prirode, Zagreb.
192. Maletić E., Preiner D., Karoglan Kontić J., Šimon S., Pejić I. (2016). Istraživanja unutar sorte varijabilnosti vinove loze u Hrvatskoj i klonska selekcija. *Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi*. 5: 1-11.
193. Mamedov M.I. (2015). Effect of the Fertilizing System on the Yield and Quality of Grapes. *Russian Agricultural Sciences*. 41 (6): 434-436.
194. Marais J. (1983). Terpens in the aroma of grapes and wines: a review. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 4: 49-60.
195. Marais J., van Wyk C.J., Rapp A. (1992). Effect of sunlight and shade on norisoprenoid levels in maturing Weisser Riesling and Chenin blanc grapes and Weisser Riesling wines. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 13: 23-32.
196. Marais J., Wyk C., Rapp A. (1991). Carotenoid levels in maturing grapes as affected by climatic regions, sunlight and shade. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 12: 64-69.
197. Martin D.M., Aubourg S., Schouwey M.B., Daviet L., Schalk M., Toub O., Lund S.T., Bohlmann J. (2010). Functional annotation, genome organization and phylogeny of the grapevine (*Vitis vinifera*) terpene synthase gene family based

- on genome assembly, FLcDNA cloning, and enzyme assays. *BMC Plant Biology*. 10: 226.
198. Martin D.M., Chiang A, Lund S.T., Bohlmann J. (2012). Biosynthesis of wine aroma: Transcript profiles of hydroxymethylbutenyl diphosphate reductase, geranyl diphosphate synthase, and linalool/nerolidol synthase parallel monoterpenol glycoside accumulation in Gewürztraminer grapes. *Planta*. 236: 919-929.
 199. Martinez-Moreno R., Morales P., Gonzales R., Mass A., Beltran G. (2012). Biomass production and alcoholic fermentation performance of *Saccharomyces cerevisiae* as a function of nitrogen source. *FEMS Yeast Research*. 12: 477-485.
 200. Martins V., Teixeira A., Geros H. (2015). Changes in the volatile composition of wine from grapes treated with Bordeaux mixture: a laboratory scale study. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 21 (3): 425-429.
 201. Marschner H. (1995). Mineral nutrition of higher plants. Academic Press Limited, San Diego, USA.
 202. Mateo J.J.; Jimenez M. (2000). Monoterpene in grape juice and wines. *Journal Chromatography A*. 881: 557-567.
 203. Mathieu S., Terrier N., Procureur J., Bigey F., Gunata Z. (2005). 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 (420): 2721-2731.
 204. Maya-Meraz R., Pérez-Leal J.J., Ornelas-Paz J.L., Jacobo-Cuéllar M.J., Rodríguez-Roque R.M., Yañez-Muñoz A., Cabello-Pasini A. (2020). Effect of Calcium Carbonate Residues from Cement Industries on the Phenolic Composition and Yield of Shiraz Grapes. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 41 (1): 33-43.
 205. McGovern E. P. (2003). *Ancient Wine*. Princeton University Press, Princeton, USA.
 206. Mehta, B. 2012. Effect of Pre harvest Foliar Sprays of Boron and Retain® for Improvement of Quality Parameters of Apricots (*Prunus armeniaca* L.) in Tasmania. Doctoral thesis. University of Tasmania, Australia.
 207. Mendes W.C., Alves Júnior J., da Cunha P.C.R., da Silva A.R., Evangelista A.V.P., Casaroli D. (2016). Potassium leaching in different soils as a function of irrigation depths. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola E Ambiental*. 20(11): 972-977.
 208. Mendez-Costabel M., Wilkinson K., Bastian S., Jordans C., McCarthy M., Ford C., Dokoozlian N. (2014). Effect of increased irrigation and additional nitrogen fertilisation on the concentration of green aroma compounds in *Vitis vinifera* L. Merlot fruit and wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 20 (1): 80-90.
 209. Mengel K.A., Kirkby E.A. (1987). *Principles of Plant Nutrition*. International Potash Institute, Bern, Switzerland.
 210. Mesić M., Bašić F., Kisić I., Butorac a., Gašpar I. (2003): Učinkovitost mineralnog dušika u gnojdbi kukuruza i gubici dušika ispiranjem s vodom iz lizimetara. Priopćenja, XXXVIII znanstveni skup hrvatskih agronoma, Zagreb, 315-318.
 211. Meyers J.M., Sacks G.L., Vanden Heuvel J. E. (2013). Glycosylated aroma compound responses in 'Riesling' wine grapes to cluster exposure and vine yield. *Horttechnology*. 23 (5): 581-588.
 212. Mirošević N., Kozina B., Karoglan Kontić J., maletić E. (2001). Gnojdba cv. Plavac mali (*Vitis vinifera* L.), prinos grožđa i kakvoća mošta. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 66 (4): 195-201.
 213. Mirošević N., Karoglan Kontić J. (2008). *Vinogradarstvo*. Nakladni zavod Globus.

214. Mirošević N., Alpeza I., Bolić J., Brkan B., Hruškar M., Husnjak S., Jelaska V., Karoglan Kontić J., Maletić E., Mihaljević B., Ričković M., Šestan I., Zoričić M. (2009). Atlas hrvatskog vinogradarstva i vinarstva. Golden marketing – Tehnička knjiga. Zagreb.
215. Morris J.R., Cawthon D.L., Fleming J.W. (1980). Effects of high rates of potassium fertilization on Raw product quality and changes in pH and acidity during storage of Concord grape juice. *American Journal of Enology and Viticulture*. 31: 323-328.
216. Morris J.R., Sims C.A., Cawthon D.L. (1983). Effects of Excessive Potassium Levels on pH, Acidity and Color of Fresh and Stored Grape Juice. *American Journal of Enology and Viticulture*. 34: 35-39.
217. Moustafa A., Elshazly A.S.A., Eissa A.M., Zahran M.A. (1986). Effect of foliar applications of chelated Fe, Zn and Mn on leaf mineral content, yield and fruit quality of Roumi Red grape-vines. *Annals of Agricultural Sciences*, 31: 623-635.
218. Mozell M.R., Thach L. (2014). The impact of climate change on the global wine industry: Challenges and solutions. *Wine Economics and Policy*. 3: 81-89.
219. Mpelasoka B.S., Schachtman D.P., Treeby M.T., Thomas M.R.. (2003). A review of potassium nutrition in grapevines with special emphasis on berry accumulation. *Australasian Journal of Grape and Wine Research*. 9: 154-168.
220. Mullins M.G., Bouquet A., Williams L.E. (2007). *Biology of the Grapevine*. University Press. Cambridge, UK.
221. Murcia G., Fontana A., Pontin M., Baraldi R., Bertazza G., Piccoli P.N. (2017). ABA and GA3 regulate the synthesis of primary and secondary metabolites related to alleviation from biotic and abiotic stresses in grapevine. *Phytochemistry* 135: 34-52.
222. Narodne novine br. 106/2004. Pravilnik o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (preuzeto s https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2004_07_106_2060.html; preuzeto 21.09.2020.)
223. Neilsen G.H., Stevenson S. (1983). Leaching of Soil Calcium, Magnesium, and Potassium in Irrigated Orchard Lysimeters. *Soil Science Society of America Journal*. 47 (4): 692-696.
224. Newman J.D., Chappell J. (1999). Isoprenoid biosynthesis in plants: Carbon partitioning within the cytoplasmic pathway. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*. 34: 95-106.
225. Ohloff G. (1978). Recent Developments in the Field of Naturally Occurring Aroma Components. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. 35: 431-527.
226. Oliveira C., Silva Ferreira A.C., Mendes Pinto M., Hogg T., Alves F., Guedes de Pinho P. (2003). Carotenoid compounds in grapes and their relationship to plant water status. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 51: 5967-5971.
227. Oliveira M. V. A. M.; Villas-Boas R. L. (2008). de distribuição do potássio e do nitrogênio em sistema de irrigação por gotejamento. *Engenharia Agrícola*. 28: 95-103.
228. Ollat N., Gaudillère J.P. (1996). Investigation of assimilate import mechanisms in berries of *Vitis vinifera* var. 'Cabernet Sauvignon'. *Acta Horticulturae*. 427: 141-149.
229. Olson R. A., Kurtz L. T. (1982) Crop nitrogen requirements, utilization, and fertilization. In: *Nitrogen in Agricultural Soils* (F. J. Stevenson, ed.). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, Madison, WI. 22, 567–604.

230. Oosterhuis D. (2009). Foliar fertilization: Mechanisms and magnitude of nutrient uptake. Proceedings of the Fluid Forum, 15-17 February, Scottsdale, Arizona, USA.
231. Ou C., Du X., Shellie K., Ross C., Qian M.C. (2010). Volatile compounds and sensory attributes of wine from cv. Merlot (*Vitis vinifera* L.) grown under differential levels of water deficit with or without a kaolin-based foliar reflectant particle film. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 58: 12890-12898.
232. Palčić I. (2015). Utjecaj gnojidbenih tretmana na koncentracije minerala i organskih kiselina u vinu cv. Malvazije istarske (*Vitis vinifera* L.) s različitih terroira. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Doktorski rad. Zagreb.
233. Papić Đ., Korać N., Kuljančić I., Medić M. (2009). Rezultati folijarne analize kod klonova sorte Rizling italijanski na različitim loznim podlogama. *Letopis naučnih radova*. 33 (1): 43-49.
234. Park S.K., Morrison J.C., Adams D.O., Noble A.C. (1991). Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of Muscat of Alexandria grape during development. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 39: 514-518.
235. Parker M., Pollnitz A.P., Cozzolino D., Francis I.L., Herderich M.J. (2007). Identification and quantification of a marker compound for 'pepper' aroma and flavor in Shiraz grape berries by combination of chemometrics and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55: 5948-5955.
236. Pejić I., Maletić E. (2010). Conservation, evaluation and revitalization of native grapevine varieties in Croatia. *Mitteilungen Klosterneuburg* 60 (3): 363-368.
237. Pestana M., David M., deVarennes A., Abadi'a J., Faria E.A. (2001). Responses of 'Newhall' orange tree stoir on deficiency inhydroponics: Effects on leaf chlorophyll, photosynthetic efficiency and root ferricchelate reductase activity. *Journal of Plant Nutrtn*, 24: 1609-20.
238. Petering J.E., Symons M.R., Langridge P., Henschke P.A. (1991). Determination of killer yeast activity in fermenting grape juice by using a marked *Saccharomyces* wine yeast strain. *Applied Environmental Microbiology*. 57 (11): 3232-3236.
239. Petric I. V. (2013) Evaluacija klonskih kandidata Škrleta bijelog (*Vitis vinifera* L.) temeljem pokazatelja rodnosti i kvalitete grožđa. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. Zagreb.
240. Petric I.V., Šimon S., Kubanović V., Ugarković J., Pejić I. (2009). Grape chemical composition evaluation of autochthonous croatian cultivar cv. Škrlet bijeli clonal candidates. 32nd world congress of vine and wine, 7th general assembly of the OIV, Zagreb, 28. lipnja – 03. srpnja 2009. 1-7. Usmeno izlaganje.
241. Petric I.V., Šimon S., Kubanović V., Gađa J., Pejić I. (2010). Evaluacija najvažnijih organskih kiselina u grožđu pet klonskih kandidata cv. Škrlet bijeli. Zbornik radova 45. hrvatskog i 5. međunarodnog simpozija agronoma, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, 15.-19.02.2010., Opatija, Hrvatska, str. 1183-1187.
242. Petric I.V., Košmerl T., Pejić I., Kubanović V. Zlatic E. (2016). Clone candidates differentiation of grapevine *Vitis vinifera* 'Škrlet bijeli' using aroma compounds detected by gas chromatography.mass spectrometry. *Acta agriculturae Slovenica* 107: 483-496.
243. Petek M., Toth N., Pecina M., Karažija T., Lazarević B., Herak Ćustić M. (2017). Mineral ratios in beetroot under different fertilization. 3rd International Symposium for agriculture and Food, Faculty of Agricultural Sciences and Food, 18. – 20. 10. 2017., Ohrid, Makedonija, str. 76-85.

244. Peuke D.A. (2009). Nutrient composition of leaves and fruit juice of grapevine as affected by soil and nitrogen fertilization. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 172: 557-564.
245. Peyrot des Gashons C., Van Leeuwen C., Tominaga T., Soyer J., Gaudillere J., Dubourdieu D. (2005). Influence of water and nitrogen deficit on fruit ripening and aroma potential of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc in field conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 85: 73-85.
246. Pitura K., Michalojc Z. (2015). Influence of nitrogen doses on the chemical composition and proportions of nutrients in selected vegetable species. *Journal of elementology*. 20 (3): 667-676.
247. Poni S., Quartieri M., Tagliavini M. (2003). Potassium nutrition of Cabernet Sauvignon grapevines (*Vitis vinifera* L.) as affected by shoot trimming. *Plant and Soil*. 253: 341-351.
248. Pons A., Allamy L., Schuttler A., Rauhut D., Thibon C., Darriet P. (2017) What is the expected impact of climate change on wine aroma compounds and their precursors in grape. *Vine and wine open access journal*. 51 (2).
249. Radovanović V. (1986.). *Tehnologija vina*, IRO Građevinska knjiga“, Beograd.
250. Ranty B., Aldon D., Cotelle V., Galaud J.P., Thuleau P., Mazars. C. (2016). Calcium sensors as key hub in plant responses to biotic and abiotic stresses. *Frontier in Plant Science*. 7: 1-7.
251. Razungles A., Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Sapis J.C. (1988). Grape carotenoids: Changes during the maturation period and localization in mature berries. *American Journal of Enology and Viticulture*. 39: 44-48.
252. Razungles A., Günata Z., Pinatel S., Baumes R., Bayonove C. (1993). Quantitative studies on terpenes, norisoprenoids and their precursors in several varieties of grapes. *Sciences des Aliments*. 13: 59-72.
253. Reynard J.S., Zufferey V., Nicol G.C., Murisier F. (2011). Soil parameters impact the vine-fruit-wine continuum by altering vine nitrogen status. *Journal International des Sciences da la Vigne et du Vin*. 45: 211-221.
254. Reynolds A.G., D.A. Wardle. 1989. Influence of fruit microclimate on monoterpene levels of Gewurztraminer. *American Journal of Enology and Viticulture*. 40:149-154.
255. Reynolds A.G., Lowrey W.D., De Savigny C. (2005). Influence of irrigation and fertigation on fruit composition, vine performance, and water relation of Concord and Niagara Grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 56: 110-128.
256. Reynolds A. G., Parchomchuk P., Berard R., Naylor A.P., Hogue E.J. (2006). Gewürztraminer vines respond to length of water stress duration. *International Journal of Fruit Science*. 5 (4): 75-94.
257. Reynolds A. G., Schlosser J., Power R., Roberts R., Willwerth J., de Savigny C. (2007). Magnitude and interaction of viticultural and enological effects. I. impact of canopy management and yeast strain on sensory and chemical composition of Chardonnay Musqué. *American Journal of Enology and Viticulture*. 58 (1): 12–24.
258. Reynolds A.G., Balint G. (2014). Impact of vineyard management on grape maturity: Focus on terpenes, phenolics and other secondary metabolites, In: *New outlook in viticulture and the impact on wine quality*. Proceedings of the XXVes Entretiens Scientifiques Lallemand. Mendoza. Argentina. 13-41.
259. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (1998). *Traité d'oenologie*. Dunod, Paris. 616.

260. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (2006): Handbook of Enology Volume 2, Second Edition. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, West Sussex, England.
261. Robinson J.B. (2005). Critical plant tissue values and application of nutritional standards for practical use in vineyards. In Proceedings of the Soli Environment and Vine mineral Nutrition Symposium. L.P. Christensen and D.R. Smart (eds.), pp. 61-68. Am. Society for Enology and Viticulture, Davis, CA.
262. Robinson A. L., Boss P. K., Solomon P. S., Trengove R. D., Heymann H., Ebeler S. E. (2014) Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. American Journal of Enology and Viticulture. 65 (1).
263. Rodriguez-Lovelle B., Gaudillère J.-P. (2002). Carbon and nitrogen partitioning in either fruiting or non-fruiting grapevines: Effects of nitrogen limitation before and after véraison. Journal of Grape Wine Research 8: 86–94.
264. Rogiers S.Y., Greer D.H., Hatfield J.M., Orchard B.A., Keller M. (2006). Mineral sinks within ripening grape berries (*Vitis vinifera* L.). Vitis. 45 (3): 115-123.
265. Rogiers S.Y., Coetzee Z.A., Walker R.R., Deloire A., Tyerman S.D. (2017). Potassium in the grape (*Vitis vinifera* L.) berry: transport and function. Frontiers in Plant Science. 8: 1629.
266. Rohmer M. (1999). The discovery of a mevalonate-independent pathway for isoprenoid biosynthesis in bacteria, algae and higher plants. Natural Product Reports 16: 565-574.
267. Romero I., Benito A., Dominiguez N., Garcia Escudero E., Martin I. (2014). Leaf blade and petiole nutritional diagnosis for *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo by deviation from optimum percentage method. Spanish Journal of Agricultural Research 12 (1): 206-214.
268. Römheld V. (2012). Diagnosis of deficiency and toxicity of nutrients. In: Marchner, (Ed.). Marchner's Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press. UK. 299-312.
269. Ruffner H.P. (1982a). Metabolism of tartaric and malic acids in Vitis: A review, Part A. Vitis 21: 247-259.
270. Ruffner H.P. (1982b). Metabolism of tartaric and malic acids in Vitis: A review, Part B. Vitis 21:3 46-358.
271. Ruiz L.P., Atkinson C.J., Mansfield T.A. (1993). Calcium in the xylem and its influence on the behavior of stoma. Philosophical Transactions of the Royal Society Biological. 341: 67-74.
272. Rupp D., Fox R., Tränkle L. (2002). Foliar application of magnesium fertilizer in grapevines: Effects on Wine Quality. Acta Horticulturae.594: 149-155.
273. Sabir A., Yazar K., Sabir F., Kara Z., Yazici M.A., Goksu, N. (2014). Vine growth, yield, berry quality attributes and leaf nutrient content of grapevines as influenced by seaweed extract (*Ascophyllum nodosum*) and nanosize fertilizer pulverizations. Scientia Horticulturae. 175: 1-8.
274. Sanchez-Palomo E., Gomez Garcia Carpintero E., Gomez Gallego M.A., Gonzales Vina M..A. (2012). The Aroma of Rojal Red Wines from La Mancha Region- Determination of Key Odorants. Gas Chromatography in Plant Science, Wine Technology and Some Specific Applications. p. 147-170.
275. Sánchez R., González García M.R., Vilanova M., Rodríguez-Nogales J.M., Martín P. (2020). Aroma composition of Tempranillo grapes as affected by iron deficiency chlorosis and vine water status. Scientia Agricola. 78 (2): e20190112, <https://doi.org/10.1590/1678-992x-2019-0112>
276. Schaller G. (1986). Einige Ursachen und Wirkungen der pH – Änderungen in der Rhizosphäre. Kali – Briefe 18: 1-12.

277. Schneider R., Razungles A., Charrier F., Baumes R. (2002). The effect of the site, maturity and lighting of grape bunches on the aromatic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. berries in Muscadet vineyards. Bull. OIV 75:269-282.
278. Scheiner J.J., Sacks G.L., Pan B., Ennahli S., Tarlton L., Wise A., Lerch S.D., Vanden Heuvel J.E. (2010). Impact of severity timing of basal leaf removal on 3-isobutyl-2-methoxypyrazine concentrations in red winegrapes. American Journal of Enology and Viticulture. 61: 358-364.
279. Schreiner R.P., Scagel C.F., Baham J. (2006). Nutrient uptake and distribution in a mature „Pinot noir“ vineyard. HortScience 41: 336-345.
280. Schreiner R.P., Lee J., Skinkis P.A. (2013). N, P, and K Supply to Pinot noir Grapevines: Impact on Vine Nutrient Status, Growth, Physiology, and Yield. American Journal of Enology and Viticulture. 64: 26-38.
281. Schreiner R. P., Osborne J. (2018). Defining Phosphorus Requirements for Pinot noir Grapevines. American Journal of Enology and Viticulture. 69: 351-359.
282. Schreiner R.P., Osborne J., Skinkis P.A. (2018). Nitrogen Requirements of Pinot noir Based on Growth Parameters, Must Composition, and Fermentation Behavior. American Journal of Enology and Viticulture. 69 (1): 45-58.
283. Schreiner R.P., Osborne J. (2019). Potassium Requirements for Pinot noir Grapevines. American Journal of Enology and Viticulture. Published online
284. Scholl W., Enkelmann R. (1984) Zum Kupfergehalt von Weinbergsböden. Landwirtsch. Forschung 37: 286–297.
285. Schultz H. (2000). Climate change and viticulture: A European perspective on climatology, carbon dioxide and UV-B effects. Australian Journal of Grape and Wine Research. 6: 2-12.
286. Schwab W., Davidovich-Rikanati R., Lewinsohn E. (2008). Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. The Plant Journal. 54: 712-732.
287. Sefton M.A., Skouroumounis G.K., Massywestropp R.A., Williams P.J. (1989). Norisoprenoids in *Vitis vinifera* White Wine Grapes and the Identification of a Precursor of Damascenone in These Fruits. Australian Journal of Chemistry. 42: 2071-2084.
288. Sefton M.A. (1998). Hydrolytically-released volatile secondary metabolites from a juice sample of *Vitis vinifera* grape cvs. Merlot and Cabernet Sauvignon. Australian Journal of Grape and Wine Research. 4: 30-38.
289. Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J. (1993). The volatile composition of Chardonnay juices: A study by flavor precursor analysis. American Journal of Enology and Viticulture. 44: 359-370.
290. Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J. (1994). Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon blanc. Journal of Food Science. 59:142-147.
291. Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J. (1996). The free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Semillon. Australian Journal of Grape and Wine Research. 2: 179-183.
292. Sefton M.A., Skouroumounis G.K., Eelsey G.M., Taylor D.K. (2011). Occurrence, sensory impact, formation, and fate of damascenone in grapes, wines, and other foods and beverages. Journal of Agriculture and Food Chemistry. 59: 9717-9746.
293. Seguin G. (1986). Terroirs and pedology of wine growing. Experientia. 42: 861-873.
294. Shabala S., Pottosin I. (2014). Regulation of potassium transport in plants under hostile conditions: implications for abiotic and biotic stress tolerance in plants. Physiologia Plantarum. 151: 257-279.

295. Siebert T.E., Wood C., Eley G.M., Pollnitz A.P. (2008). Determination of rotundone, the pepper aroma impact compound, in grapes and wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56: 3745-3748.
296. Simpson R. (1979). Aroma composition of bottle aged white wine. *Vitis* 18: 148-154.
297. Singh B. (2002). Effects of macro and micro nutrient spray on fruit yield and quality of grapes (*Vitis vinifera* L.)cv. Perlette. *Acta Hort*, 594: 197-202.
298. Skinkis P.A., Bordelon B.P., Wood K.V. (2008). A Comparison of Monoterpene Constituents of Traminette, Gewurztraminer and Riesling Wine Grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*. 59 (4): 440-445.
299. Skinkis P.A., Bordelon B.P., Butz E.M. (2010). Effects of sunlight exposure on berry and wine monoterpenes and sensory characteristics of Traminette. *American Journal of Enology and Viticulture*. 61: 147-156.
300. Skinner P.W., Cook J.A., Matthews M.A. (1988). Responses of grapevine cvs Chenin blanc and Chardonnay to phosphorus fertilizer applications under phosphorus-limited soil conditions. *Vitis*. 27: 95-109.
301. Skinner P.W., Matthews M.A. (1989). Reproductive development in grape (*Vitis vinifera* L.) under phosphorus-limited conditions. *Scientia Horticulturae*. 38: 49-60.
302. Skinner P. W., Matthews M. A. (1990) A novel interaction of magnesium translocation with the supply of phosphorus to roots of grapevine, *Vitis vinifera*. *Plant Cell Environment*. 13: 821–926.
303. Skouroumounis G., Winterhalter P. (1994). Glycosidically Bound Norisoprenoids from *Vitis vinifera* cv. Riesling Leaves. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 42 (5): 1068-1072.
304. Skouroumounis G., Sefton M. (2002). The formation of β -damascenone in wine. In *Carotenoid-Derived Aroma Compounds*. P. Winterhalter and R. Rouseff (eds.), pp. 241-254. ACS Symp. Series 802. American Chemical Society, Washington, DC.
305. Slunjski S., Čoga L., Herak Ćustić M., Petek M., Špoljar A. (2012). Phosphorus, manganese and iron ratios in grapevine (*Vitis vinifera* L.) leaves on acid and calcareous soils. *Acta horticulturae*. <https://www.researchgate.net/publication/283373033> na dan 08. 05. 2020.
306. Smolarz K., Mercik S. (1997). Growth and Yield of Grape in Response to Long Term (since 1923) Different Mineral fertilization. *Acta Horticulturae*. 448: 42-432.
307. Sokolić, I. (1976). *Zlatna knjiga o vinu*. Otokar Keršovani. Rijeka. str. 113.
308. Song J., Shellie K., Wang H., Qian M. (2012). Influence of deficit irrigation and kaolin particle film on grape composition and volatile compounds in Merlot grape (*Vitis vinifera* L.). *Food Chemistry*. 134 (2): 841-850.
309. Soubeyrand E., Basteau C., Hilbert G., Va Leeuwen C., Delrot S., Gomès E. (2014). Nitrogen supply affects anthocyanin biosynthetic and regulatory genes in grapevine cv. Cabernet-Sauvignon berries. *Phytochemistry*. 103: 38-49.
310. Sourour M.M. (2000). Effect of foliar application of some micronutrient forms on growth, yield, fruit quality and leaf mineral composition of Valencia orange trees grown in North Sinai. *Alexandria J. Agri. Res.*, 45(1): 269-285.
311. Spayd S.E., Wample R.L., Evans R.G., Stevens R.G., Seymour B.J., Nagel C.W. (1994). Nitrogen fertilization of White Riesling Grapes in Washington. Must and Wine Composition. *American Journal of Enology and Viticulture* 45: 34-42.
312. Spayd S.E., Andersen-Bagge J. (1996). Free amino acid composition of grape juice from *Vitis vinifera* cultivars in Washington. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47: 389-402.

313. Spayd S. E., Nagel C. W., Edwards C. G. (1995). Yeast growth in Riesling juice as affected by vineyard nitrogen fertilization. *American Journal of Enology and Viticulture*. 46 (1): 49-55.
314. Spayd S.E., Tarara J.M., Mee D.L., Ferguson J.C. (2002). Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *American Journal of Enology and Viticulture*. 53: 171-182.
315. Stines A.P., Grubb J., Gockowiak H., Henschke P.A., Høj P.B., van Heeswijck R. (2000). Proline and arginine accumulation in developing berries of *Vitis vinifera* L. in Australian vineyards: Influence of vine cultivar, berry maturity and tissue type. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 6: 150-158.
316. Strauss C.R., Wilson B., Anderson R., Williams P.J. (1987). Development of precursors of C₁₃ norisoprenoid flavorants in Riesling grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*. 38: 23-27.
317. Sweetman C., Deluc L.G., Cramer G.R., Ford C.M., Soole K.L. (2009). Regulation of malate metabolism in grape berry and other developing fruits. *Phytochemistry* 70: 1329-1344.
318. Šimon S., Petric I.V., Pejić I. (2008). Performance of clonal candidates cv. Škrlet bijeli (*Vitis vinifera* L.) in regard to different environments. *Cereal Research Communications*. 36: 1607-1610.
319. Škorić A. (1982). Priručnik za pedološka istraživanja. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.
320. Taillandier P., Portugal F.R., Fuster A., Strehaiano P. (2007). Effect of ammonium concentration on alcoholic fermentation kinetics by wine yeasts for high sugar content. *Food Microbiology*. 24: 95-100.
321. Takeoka G. R., Flath R.A., Mon T.R., Teranishi R., Guentert M. (1990). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 38: 471-477.
322. Tariq M., Mott C.J.B. (2006). Effect of boron supply on the uptake of micronutrients by radish (*Raphanus sativus* L.). *Journal of Agricultural and Biological Science*. 1 (2): 1-8.
323. Teranishi R., Buttery R.G., Gaudagni D.G. (1974). *Annals New York Academy of Science*. 237: 209-216.
324. Torregrosa L, Bigard A, Doligez A, Lecourieux D, Rienth M, Luchoire N. (2017). Developmental, molecular and genetic studies on the grapevine response to temperature open breeding strategies for adaptation to warming. *OenoOne* 51: 155-165.
325. Ubalde J.M., Sort X., Zayas A., Poch R.M. (2010). Effects of Soil and Climatic Conditions on Grape Ripening and Wine Quality of Cabernet Sauvignon. *Journal of Wine Research*. 21 (1): 1-17.
326. Ubavić M., Kastori R., Oljača R., Marković M. 2001. Ishrana voćaka. Naučno voćarsko društvo Republike Srpske; Poljoprivredni fakultet Banja Luka. Grafika Jureš Čačak. str. 17.
327. Usha K., Singh B. (2002). Effect of macro and micro-nutrient spray on fruit yield and quality of grape (*Vitis vinifera* L.) cv. Perlette. *Acta horticulturae*. 594: 197-202.
328. van Leeuwen C., Friant P., Choné X. (2004) Influence of Climate, Soil and Cultivar on Terroir. *American Journal of Enology and Viticulture*. 55 (3): 207-217.
329. Vannozzi A., Donnini S., Vigani G., Corso M., Valle G., Vitulo N., Bonghi C., Zocchi G., Lucchin M. (2017). Transcriptional characterization of a widely-used grapevine rootstock genotype under different iron-limited conditions. *Frontiers in Plant Science* 7: 1-17.
330. Verdenal T., Spangenberg J.E., Zufferey V., Lorenzini F., Spring J.L., Virent O. (2015). Effect of fertilisation timing on the partitioning of foliar-applied nitrogen in

- Vitis vinifera* cv. Chasselas: A 15N labelling approach. Australian Journal of Grape and Wine Research. 21: 110-117.
331. Vercesi A., Bozzala L., Fregoni M. (1993). Diagnostica fogliare in viticoltura. 20 anni di esperienze, Vignevini 3:30-36
 332. Versini G., Rapp A., Volkmann C., Scienza A. (1990) Flavour compounds of clones from different grape varieties. Vitis. 513-524.
 333. Vokurka A., Šimon S., Maletić E., Karoglan Kontić J., Pejić I. (2005). Divergentnost klonskih kandidata cv. Škrlet bijeli. Zbornik radova XL. Znanstvenog skupa hrvatskih agronoma s međunarodnim sudjelovanjem. Poljoprivredni fakultet Osijek.
 334. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet. Osijek.
 335. Wang M., Zheng Q., Shen Q., Guo S. (2013). The critical role of potassium in plant stress response. International Journal of Molecular Sciences. 14: 7370-7390.
 336. Webster D.R., Edwards C.G., Spayd S.E., Peterson J.C., Seymour B.J. (1993). Influence of vineyard nitrogen fertilization on the concentrations of monoterpenes, higher alcohols, and esters in aged Riesling wines. American Journal of Enology and Viticulture. 44: 275-284.
 337. Williams P.J. (1993). Hydrolytic flavor release in fruit and wines through hydrolysis of nonvolatile precursors. In Flavor Science: Sensible Principles and Techniques. T. Acree and R. Teranishi (eds.), pp. 287-308. American Chemical Society, Washington, DC.
 338. Wilson B., Strauss C.R., Williams P.J. (1984). Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing muscat grapes. Journal of Agriculture and Food Chemistry. 32: 919-924.
 339. Winterhalter P., Sefton M.A., Williams P.J. (1990). Volatile C13-norisoprenoid compounds in Riesling wine are generated from multiple precursors. American Journal of Enology and Viticulture. 41: 277-283.
 340. Winterhalter P. (1993). In Flavour Precursors—Thermal and Enzymatic Conversion, (eds. R. Teranishi, G. Takeoka and M. Güntert), ACS series 490, p. 98.
 341. Winterhalter P., Rouseff R. (2002). Carotenoid-derived aroma compounds: An introduction. In Carotenoid-Derived Aroma Compounds. P. Winterhalter and R. Rouseff (eds.), pp. 1-17. ACS Symp. Series 802. American Chemical Society. Washington, DC.
 342. Winterhalter P., Ebeler S.E. (eds.). (2013). Carotenoid Cleavage Products. ACS Symp. Series 1134. American Chemical Society, Washington, DC.
 343. Wong M.T.F., van der Kruijs A.C.B.M., Juo A.S.R. (1992). Leaching loss of calcium, magnesium, potassium and nitrate derived from soil, lime and fertilizers as influenced by urea applied to undisturbed lysimeters in south-east Nigeria. Fertilizer research. 31: 281-289.
 344. Wood C., Siebert T.E., Parker M., Capone D.L., Elsey G.M., Pollnitz A.P., Eggers M., Meier M., Vössing T., Widder S., Krammer G., Sefton M.A., Herderich M. (2008). From wine to pepper: Rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 56: 3738-3744.
 345. Zatloukalová A., Lošák T., Hlušek J., Pavloušek P., Sedláček M., Filipčík R. (2011). The effect of soil and foliar applications of magnesium fertilizers on yields and quality of vine (*Vitis vinifera* L.) grapes. Acta universitatis agriculturae et silviculturae mendelianae brunensis. 59 (3): 221-226.
 346. Završno izvješće projekta Nastavak dugoročne znanstveno-stručne suradnje na oplemenjivanju autohtone sorte Škrlet bijeli (*Vitis vinifera* L.) 2010.-2014. Nositelj suradnje: Ivan Pejić, Edi Maletić.

347. Xu W., Peng H., Yang T., Whitaker B., Huang L., Sun J., Chen P. (2014). Effect of calcium on strawberry fruit flavonoid pathway gene expression and anthocyanin accumulation. *Plant Physiology and Biochemistry*. 82: 289-298.
348. Young A.J. (1991). The photoprotective role of carotenoids in higher plants. *Physiologia Plantarum*. 83: 702-708.
349. Yuan F., Qian M.C. (2016). Development of carotenoids, C₁₃-norisoprenoids and other volatile compounds in *Vitis vinifera* L., Cv. Pinot Noir Grapes. <http://www.journals.elsevier.com/food chemistry>.
350. Yuan F., Schreiner R. P., Qian M. C. (2018). Soil Nitrogen, Phosphorus, and Potassium Alter β -Damascenone and Other Volatiles in Pinot noir Berries, *American Journal of Enology and Viticulture* 69: 157-166.

8. ŽIVOTOPIS

Mirela Trdenić (rođ. Džajo) rođena je 04. 03. 1975. u Mostaru, Bosna i Hercegovina. Osnovnu i srednju školu matematičko-informatičkog smjera pohađala je u Kutini. Maturirala je 1993. godine i iste godine upisala diplomski studij Voćarstvo-vinogradarstvo-vinarstvo na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a isti završila 1999. godine obranom diplomskog rada na temu „Automatska linija za punjenje boca u podrumu Moslavačko vinogorje“.

Od 2000. godine zaposlena je kao agronom u prodaji u Poljoprivrednoj ljekarni „Osekovo“, a od 2001. radi u tvornici mineralnih gnojiva Petrokemija d.d. na radnom mjestu stručnog suradnika za primjenu gnojiva. Od 2014. godine do danas voditeljica je odjela Primjene mineralnih gnojiva u Petrokemiji. U sklopu radnog mjesta sudjeluje u postavljanju gnojidbenih pokusa na terenu, izradi i održavanju edukativnih prezentacija, pisanju članaka, TV i radio priloga te brošura i letaka za poljoprivrednike. Također, u sklopu radnog mjesta sudjeluje u izradi gnojidbenih preporuka za poljoprivredne proizvođače na osnovu kemijske analize tla i biljnog materijala, obavljenih u Laboratoriju za zaštitu okoliša Petrokemije d.d.

Zajedno s obitelji obrađuje 15 ha vlastitih vinogradarskih površina te sudjeluje u radu vinarije s kapacitetom podruma od 100 000 l godišnje. U sklopu proizvodnih nasada nalazi se i 5 ha nasada pod sortom 'Škrlet bijeli' od koje obitelj Trdenić proizvodi kvalitetno i vrhunsko vino sa zaštićenom oznakom zemljopisnog podrijetla.

Do sada je autor ili koautor sljedećih radova:

1. Bogović M., Stipetić J., Trdenić M., Vicek D. (2014). Proizvodnja sjemena čuvane sorte Varaždinski kupus uzdržnom selekcijom. Zbornik sažetaka 7. međunarodnog kongresa za oplemenjivanje bilja, sjemenarstvo i rasadničarstvo, 05. – 07. 11. 2014., Sv. Martin na Muri, Hrvatska, str. 114-115. Usmeno izlaganje.
2. Hrgović S., Trdenić M., Vukadin R. (2016). Utjecaj primjene ASN-a i KAN-a u prihrani kukuruza na pH vrijednosti tla i prinos zrna. Zbornik sažetaka 9. međunarodnog kongresa za oplemenjivanje bilja, sjemenarstvo i rasadničarstvo, 09. – 11. 11. 2016., Sv. Martin na Muri, Hrvatska, str. 65-66. Usmeno izlaganje.
3. Mesić M., Brezinščak L., Zgorelec Ž., Perčin A., Šestak I., Bilandžija D., Trdenić M., Lisac H. (2016). The Application of Phosphogypsum in Agriculture. *Agriculturae conspectus scintificus*. 81 (1): 7-13. Pregledni rad, znanstveni.
4. Trdenić M., Marković Z., Herak Ćustić M., Petek M. (2019). Status makroelemenata u listu sorte 'Škrlet bijeli' (*Vitis vinifera* L.) pri različitoj gnojidbi. *Glasnik zaštite bilja*. 46 (6): 76-85. Izvorni znanstveni članak.
5. Trdenić M., Marković Z., Herak Ćustić M., Petek M. (2020). Utjecaj gnojidbe na status makroelemenata u listu sorte 'Škrlet bijeli' (*Vitis vinifera* L.). Zbornik sažetaka 55. hrvatskog i 15. međunarodnog simpozija agronoma, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, 16. – 21. 02. 2020., Vodice, Hrvatska, str. 257-258. Usmeno izlaganje.
6. Trdenić M., Petek M., Marković Z. (2020). Utjecaj gnojidbe na sadržaj hlapljivih spojeva u moštu sorte 'Škrlet bijeli' (*Vitis vinifera* L.). *Journal of Central European Agriculture*. Accepted for publishing 06. 09. 2020.

Članica je Hrvatskog tloznanstvenog društva.

9. PRILOZI

Prilog 1. Prosječne vrijednosti, minimumi i maksimumi u µg/L detektiranih hlapljivih aromatskih spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' u 2012. godini

Hlapljivi aromatski spoj	Prosječna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost
Monoterpeni			
Limonene	3,20	1,11	3,94
Eukaliptol (1,8-cineole)	3,55	2,03	4,04
Izomenton	6,52	4,18	11,18
Mentol	11,82	3,69	33,18
d-karvon	5,19	2,33	8,96
α-terpineol	1,01	1,01	1,01
cis-linalol furan oksid	2,13	0,26	5,13
trans-linalol furan oksid	3,18	0,99	7,89
Linalol	0,32	0,15	0,47
Citronelol	0,77	0,36	0,93
Nerol	1,11	0,78	1,53
Geraniol	0,95	0,66	1,24
Geranil-aceton	1,98	1,05	3,06
Lilial	2,52	1,7	4,32
trans-β-ocimene	1,68	1,6	1,77
C₁₃ norizoprenoidi			
β-ionon	0,88	0,35	1,99
β-damaskenon	3,51	0,8	6,12
C₆ spojevi			
1-heksanol	701,24	449,51	1000,03
trans-2-heksenal	19,34	1,87	60,73
2-heksen-1-ol	254,96	129,5	423,64
heksanal	276,77	188,38	384,92

Prilog 2. Prosječne vrijednosti, minimumi i maksimumi u µg/L detektiranih hlapljivih aromatskih spojeva u moštu 'Škrleta bijelog' u 2013. godini

Hlapljivi aromatski spoj	Prosječna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost
Monoterpeni			
Limonene	3,87	3,87	3,87
α-terpineol	2,29	1,1	5,01
Linalol	4,23	1,86	9,41
Geranil-aceton	3,44	2,31	5,96
C₁₃ norizoprenoidi			
β-ionon	12,11	9,6	17,65
β-damaskenon	2,13	1,45	3,11
C₆ spojevi			
1-heksanol	1491,14	1165,97	2045,38
2-heksanol	930,76	723,68	1231,37
trans-2-heksenal	70,94	26,98	134,24
heksanal	80,42	50,44	163,44

Prilog 3. Prosječne vrijednosti, minimumi i maksimumi u µg/L detektiranih hlapljivih aromatskih spojeva arome u moštu 'Škrleta bijelog' u 2014. godini

Hlapljivi aromatski spoj	Prosječna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost
Monoterpeni			
Limonene	0,19	0,07	0,28
α -terpineol	2,52	1,35	6,1
L-4-terpineol	9,02	4,67	11,35
Linalol	4,73	2,37	13,17
Nerol	0,73	0,43	1,06
Geraniol	3,07	1,60	5,38
Geranil-aceton	4,62	2,14	9,94
C₁₃ norizoprenoidi			
β -ionon	0,27	0,13	0,39
β -damaskenon	1,77	0,67	3,78
C₆ spojevi			
1-heksanol	642,40	446,48	1138,9
2-heksanol	1644,36	499,97	3089,05
<i>trans</i> -2-heksenal	47,65	22,78	118,21
<i>cis</i> -3-heksen-1-ol	25,87	15,53	52,71