

Određivanje tartarodne stabilnosti vina primjenom konduktometrije

Pocem Mihaljević, Stribor

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:204:338539>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-05**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**ODREĐIVANJE TARTARATNE STABILNOSTI VINA
PRIMJENOM KONDUKTOMETRIJE**

DIPLOMSKI RAD

Stribor Pocem Mihaljević

Zagreb, rujan, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Vinogradarstvo i vinarstvo

**ODREĐIVANJE TARTARATNE STABILNOSTI VINA
PRIMJENOM KONDUKTOMETRIJE**

DIPLOMSKI RAD

Stribor Pocem Mihaljević

Mentor:
Prof.dr.sc. Ana Jeromel

Zagreb, rujan, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Stribor Pocem Mihaljević**, JMBAG 0253049272, rođen 08.01.1997. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

ODREĐIVANJE TARTARATNE STABILNOSTI VINA PRIMJENOM KONDUKTOMETRIJE

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Stribor Pocem Mihaljević**, JMBAG 0253049272, naslova

ODREĐIVANJE TARTARATNE STABILNOSTI VINA PRIMJENOM KONDUKTOMETRIJE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Prof.dr.sc. Ana Jeromec, mentor

2. Izv.prof.dr.sc. Ana-Marija Jagatić Korenika, član

3. Izv.prof.dr.sc. Luna Maslov Bandić, član

Zahvala

Ovime zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Ani Jermel bez koje izrada ovog rada nebi bila moguća. Također zahvaljujem dr.sc. Ivani Tomaz koja je pomogla u organizaciji mjerenja provedenih u eksperimentalnom djelu rada. Nadalje, zahvaljujem svim profesorima s Agronomskog fakulteta u Zagrebu koji su mi prenijeli znanje i produbili interes za teme vezane uz područje studiranja. Zahvale upućujem i svojim prijateljima i obitelji koji su me podržavali kroz studij.

Sadržaj

Sažetak	1
Summary	2
1. UVOD.....	3
2. PREGLED LITERATURE.....	4
2.1. Soli vinske kiseline	4
2.2. Stabilizacija vina na tartarate.....	6
2.2.1. Suptraktivne metode.....	6
2.2.2. Aditivne metode.....	8
2.3. Konduktometrija.....	10
3. MATERIJALI I METODE.....	12
3.1. Određivanje odnosa između temperature i provodnosti	12
3.2. Određivanje promjene provodnosti po jedinici vremena	13
3.3. Analiza uzoraka vina	13
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	14
4.1. Odnos temperature i provodnosti	14
4.2. Promjena provodnosti po jedinici vremena	15
4.3. Analiza uzoraka vina	16
5. ZAKLJUČAK	18
6. LITERATURA:.....	20
Životopis:.....	25

Sažetak

diplomskog rada studenta/ice **Stribor Pocem Mihaljević**, naslova

ODREĐIVANJE TARTARATNE STABILNOSTI VINA PRIMJENOM KONDUKTOMETRIJE

Vino koje se nalazi na tržištu mora biti kemijski i mikrobiološki stabilno. Prisutnost disocirane i ne disocirane vinske kiseline te kalijevih i kalcijevih iona u vinu glavni su uzročnik potencijalne tartaratne nestabilnosti vina, a koja se manifestira u obliku taloga na dnu boce, koji odbija konzumente od kupnje. U nekim je zemljama indikacija loše vinarske prakse, dok u nekim slučajevima može biti preduvjet za izlazak na tržište. Tartaratna stabilnost vina može se odrediti testom hlađenja, odnosno držanjem vina na $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kroz 72 sata te primjenom konduktometrije po točno definiranom protokolu.

U ovom radu za određivanje tartaratne stabilnosti vina i optimiranje metode za njezino određivanje koristili su se uzorci vina 'Graševina', berba 2021. proizvođača Kutjevo d.d. Pri tome se koristila masa kalijevog bitartarata (KHT) od 1 g i volumen uzorka vina od 100 mL, a što odgovara koncentraciji KHT od 10 g/L prema prethodno provedenim eksperimentima. Temperaturni raspon mjerenja bio je od 0 do $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Provodnost u uzorcima se mjerila prije dodavanja KHT-a i nakon 4 min uz kontinuirano miješanje smjese. Promjena provodnost određena je formuli $\kappa\% = \{(\kappa \text{ prije dodatka KHT} - \kappa \text{ nakon dodatka KHT}) / \kappa \text{ prije dodatka KHT}\} \times 100\%$. Utvrđeno je da ako je vrijednost $\kappa\%$ u slučaju bijelih vina manja od 4% vino se može smatrati stabilnim. Ovaj prag u slučaju crnih vina iznosio je 5%. Cilj rada bio je utvrditi i utjecaj temperature na kristalizaciju soli vinske kiseline i točnost predviđanja stabilnosti vina na tartarate konduktometrijom.

Ključne riječi: vinska kiselina, kalcijevi ioni, kalijevi ioni, kalijev bitartarat, konduktometrija

Summary

of the master's thesis – student **Stribor Pocem Mihaljević**, entitled

DETERMINATION OF THE TARTARIC WINE STABILITY BY CONDUCTOMETRY APPLICATION

The wine which can be found on the market must be chemically and microbiologically stable. The presence of dissociated and non-dissociated tartaric acid and potassium and calcium ions in the wine are the main cause of potential tartaric instability of wine, which manifest itself in a form of crystal sediment on the bottom of the bottle. This can repel consumers and, in some countries, can be indicator of a bad winemaking practice, while in some instances can be one of the requirements for market appearance of the product. Tartaric stability of wine can be determined true cold storage on the -4°C for 72 hours and with conductometry by the determined protocol.

For the determination of tartaric stability in wine, samples of Graševina wine vintage 2021. made by Kutjevo d.d. were used. The influence of the KHT (potassium hydrogen tartrate) and temperature of the solution on the conductivity was determined with 10 g/L of KHT used in the tests at the range of temperatures from 0 to -4°C . Conductivity was measured before and after the addition of KHT. The latter measurement was done after 4 min of stirring after the addition. Change in electroconductivity was determined by the formula $\kappa\% = \{(\kappa \text{ before addition KHT} - \kappa \text{ after addition KHT}) / \kappa \text{ before addition KHT}\} \times 100\%$. If the value $\kappa\%$ in the case of white wines was lower than 4%, the wine can be considered stable on tartrates. In the case of red wines, this threshold is 5%. The goal was also to determine the effect of temperature on the crystallization process and the precision of conductometry in the assessment of tartaric stability of wine.

Keywords: tartaric acid, potassium ions, potassium hydrogen tartrate, conductometry,

1. UVOD

Utvrđeno je da pojava tartarata u boci vina, pogotovo bijelog, može imati negativan utjecaj na dojmove potrošača. Kristali soli vinske kiseline u boci se mogu pojaviti tijekom njegovog čuvanja u hladnjaku zbog izlaganja nižim temperaturama i ostaviti dojam neprirodnosti iako je pojava u potpunosti prirodna. Pojedina istraživanja su pokazala da konzumenti uspoređuju ovu pojavu s komadićima stakla što ih je odbijalo od ponovne kupnje istog proizvoda zbog čega dolazi do širenja dezinformacija radi neupućenosti. Nadalje, pojavu kristala u boci potrošači, nerijetko, pogrešno uspoređuju s mikrobiološkim kvarenjem i neprirodnim aditivima, a u nekim zemljama je zakonom zabranjena prodaja takvog vina. Talog soli vinske kiseline onemogućava prodaju vina u Rusiji, dok je u SAD-u indikator loše podrumarske prakse.

Pojava je ovisna o procesu kristalizacije, odnosno uvjetima da se ona ostvari. Efekt kristalizacije varira ovisno o vrsti vina, pa se pojava taloga može uočiti za 6 dana ili za 6 tjedana i više. Enološka praksa se pretežito koristi suptraktivnim metodama usmjerenim prema uklanjanju varijabilne količine K^+ ili bitartaratnih iona, ovisno o stupnju nestabilnosti, primjeni hladne stabilizacije, elektro dijalize ili ionskih izmjenjivača koji koriste smole. Upotreba nekih aditiva (metavinska kiselina, celulozna guma ili CMC (karboksi-metil-celuloza), manoproteini) kako bi se usporilo stvaranje kristala kalijeva bitartarata i posljedično taloga je također autorizirana; ovi aditivi ponekad bivaju dodani i u stabilna vina, kako bi se smanjila mogućnost stvaranja taloga uslijed pojave koloidne nestabilnosti tijekom starenja vina. Veći naglasak na konduktometriji je rezultat nedavno pobuđenog interesa za alternativne metode kontrole, s obzirom na visoke troškove često korištene hladne stabilizacije koja ujedno ima i određeni ekološki otisak negativne konotacije. Konduktometrija je brz i jednostavan proces koji se prema brojnim znanstvenim i stručnim radovima smatra djelotvornim i ekonomski vrlo isplativim te se preporuča poglavito za bijela vina i vina koja su proteinski stabilna te nisu prolazila kroz elektro dijalizu. Konduktometrija je elektroanalitička tehnika pomoću koje se primjenom konduktometra mjeri električna vodljivost. Električna vodljivost je brzina prijenosa električnog naboja kroz neki analit. Mjerenje se odvija pomoću konduktometrijske ćelije koja je najčešće staklena, dok su elektrode platinske pločice.

Cilj rada bio je provesti detaljno optimiranje metode za određivanje tartarodne stabilnosti vina primjenom konduktometrije te provjeriti stabilnost vina u čijoj proizvodnji su korišteni neki od enoloških proizvoda za postizanje stabilnosti vina na tartarate.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Soli vinske kiseline

Martínez-Pérez i sur. (2020) navode da moštovi i mlada vina imaju veliki udio tartarnih soli (soli vinske kiseline). Koncentracija spojeva koje grade „vinski kamen“ je često blizu točke supersaturacije, pa nastanak etanola u fermentaciji ili skladištenje pri nižim temperaturama dovode do taloženja soli vinske kiseline. Depozit tartarata sadrži vinski kiselinu, polifenole, polisaharide, kalijeve i kalcijeve ione i netopive tvari nečistoća (Berović i Kosmerl 2008). K-bitartarat (KHT) je glavni oblik soli koja se taloži jer je slabo topiv u vodeno alkoholnom otapalu (vino) (Lasantan i Gomez, 2012; Martínez-Pérez i sur., 2020). Koncentracija KHT varira ovisno o pH vina, sadržaju vinske kiseline i kalijevih iona. Veći broj znanstvenih radova sugerira prirodnost i bezopasnost „vinskog kamena“ po ljudsko zdravlje (Rankine 1989; Zoecklin i sur. 1995; Boulton i sur., 1996). Vinska kiselina je uobičajeno prisutna u vinu u koncentraciji od 2 do 10 g/L, dok kalija ima 1,5 – 2,5 g/L, kod crvenih kultivara vinove loze je moguće nakupljanje nešto veće količine (Coulter i sur., 2015). Prema Moreno i Peinado (2012), tijekom fermentacije dolazi do pada polariteta mošta uslijed rasta koncentracije etanola što smanjuje topivost polarnih spojeva kao što je KHT. Fermentacija tipično dovodi vino blizu točke saturacije KHT (Ribéreau-Gayon i sur. 2006). Posljedica toga i činjenice da je topivost manja pri nižim temperaturama, je takva da kada kupac stavi vino u hladnjak, može doći do potenciranja stanja supersaturacije i taloženja kristala soli vinske kiseline u boci (Boulton i sur., 1996). Mehanizam stvaranja kristala je predložen od strane Rodriguez-Clemente i Correa-Gorospe (1988); K^+ i HT^- ioni su jedinice rasta koji se adsorpcijom vežu na površine kristala. Kalijev ion s lakoćom stvara ionske veze sa supstratom vinske kiseline čime se ugrađuje u strukturu kristala, veliki HT^- ion tvori djelomične komplekse s vodom i difundira (migrira) prema solivitanom (ireverzibilno vezanom) sloju kristala pri čemu dehidrira. Ovo je ujedno i objašnjenje zašto miješanje utječe na rast KHT. Bez miješanja bi se molekule vode slabije odvajale s HT^- iona što bi mogao biti ograničavajući faktor u uvjetima mirovanja. Adsorbirani HT^- ioni stvaraju hidrogenske veze s površinom kristala na HT^- ionu (Rodriguez-Clemente i

Correa-Gorospe 1988). S obzirom na bržu integraciju kalija u odnosu na HT^- ion, integracija HT^- iona je ograničavajući faktor brzine rasta kristala (Coulter i sur., 2015). Zanimljivo je da morfologija kristala u vinu ima svoje specifičnosti u donosu na kristale iz drugih alkoholnih otopina zbog kemijskog sastava vina, što su Vernhet i sur. (1999) potvrdili pomoću elektronskog mikroskopa. Modifikacija tartaratne nestabilnosti se može provesti regulacijom pH vrijednosti vina koja utječe na stupanj disocijacije i količine alkohola koja uvjetuje topivost KHT-a (Bosso i sur., 2020). Pojava „vinskog kamena“ u boci je rastući problem zbog rasta prosječnih temperatura tijekom dozrijevanja grožđa što rezultira s višim udjelom kalijevih kationa i nižom ukupnom kiselošću grožđa u periodu berbe (Rogiers i sur., 2016). Poznato je da u vinu dominira kalijev bitartarat (KHT), potom neutralni kalijev tartarat (TK2) i neutralni kalcijev tartarat (TCa). U vinu nalazimo manji udio kalijevih i kalcijevih duplih tartarata ($\text{T}_2\text{K}_2\text{Ca}$) te mješavinu soli kalcijeva malotartarata (MTCa_2). Ionizirani oblici tartarata su (HT^-) i (T^{2-}) (Martínez-Pérez sur., 2020). Prema Coulter sur., (2015) kalcijeve soli se ne talože lako kao KHT pod utjecajem niskih temperatura, pa predstavljaju manji rizik za tartaratnu nestabilnost i pojave taloga u hladnjaku.

Bijela vina s nižom pH vrijednošću imaju veću stabilnost na tartarate u odnosu na vina s višom pH vrijednošću. Tako Bosso i sur., (2020) utvrđuju da za istu količinu vinske kiseline, pad pH dovodi do pada u koncentraciji HT^- iona. Udio spomenutih iona (HT^-) koji tvore netopive soli s K^+ varira od 46,75% do 69,80% (50% varijabilnosti) vinske kiseline prisutne u vinu kad se pH kreće od 3,0 do 3,7. Porast etanola za 3% v/v (s 12 na 15) uzrokuje smanjenje topivosti KHT u vinu za 25% uz temperaturu saturacije pri 10 do 15°C.

2.2. Stabilizacija vina na tartarate

2.2.1. Suptraktivne metode

Prema Martínez-Pérez sur. (2020), suptraktivne metode podrazumijevaju smanjenje udjela pojedinih iona (pretežito kalijevih) koji sudjeluju u stvaranju kristala vinske kiseline u vinu i njihovom taloženju. Među suptraktivnim metodama pored hladne stabilizacije koristi se ED – elektro dijaliza i kationski izmjenjivač (smole) – IER (*ion exchange raisin*).

Hladna stabilizacija

Hladna stabilizacija je proces izdvajanja kristala vinske kiseline iz vina prije punjenja u boce korištenjem niskih temperatura (Berg i Keefer 1958; Brugirard i Rochard, 1991). Hladna stabilizacija je vrlo česta metoda kontrole prisutnosti soli kalijeva bitartarata u vinu. Izvršava se snižavanjem temperature vina i skladištenja u izotermičnim (konstantna temperatura) tankovima na 7-12 dana za bijela i ružičasta vina i 2 do 3 tjedna za crna vina radi poticanja kristalizacije i izdvajanja kristala soli vinske kiseline prije punjenja u boce. Temperatura smrzavanja vina se dobije po formuli: temperatura = $(-\text{°alkohol}/2) + 1$. Tako da vino od 13,6% vol. alkohola ima točku smrzavanja $-5,8 \text{ °C}$ (Martínez-Pérez sur., 2020). Prema Berović i Kosmerl (2008) klasična hladna stabilizacija se odvija pri -2 do -4 °C u trajanju od jednog tjedna. Prema Gomez Benitez sur., (2003), uspješna je za bijela suha vina, no nije najbolja opcija za slatka ili crna vina. Martínez-Pérez sur., (2020) navode da je metoda vrlo uspješna ali često rezultira sa smanjenjem kvalitete vina u smislu gubitka boje i aromatskih komponenti te utječe na dulji period proizvodnje. Uzrokuje i više troškove uz ekološki rizik pri proizvodnji štetnog otpada (Scrimgeour sur., 2020).

Elektrodijaliza (ED)

Elektrodijaliza (ED) je proces izdvajanja i/ili koncentriranja iona kroz selektivnu membranu s primjenom istosmjerne struje (Gomez Benitez sur., 2003; Romanov sur., 2007; Valero sur., 2011; Martínez-Pérez sur., 2020). Eliminira katione koji uzrokuju taloženje. Moguća je upotreba do 8 puta manje količine električne energije nego kod hladne stabilizacije. Aparat za ED se sastoji od središnje ćelije (odjeljak) u kojoj se nalazi proizvod koji će proći kroz elektrodijalizu, ti odjeljci su odvojeni od odjeljaka u kojima se nalaze anode i katode i u kojima

tekućina teče uz anion i kation selektivne membrane. Kada se struja pusti kroz aparat, anioni idu prema pozitivnom, a kationi prema negativnom polu. Uz smanjenje KHT, ED uklanja Ca^{2+} i druge metale i time je efektivnija u sprječavanju TCa nestabilnosti. Vina su opisivana kao „svježija“ i ne tako „teška“ u ustima (Martínez-Pérez. sur., 2020). Efekt ED ovisi o deionizacijskom stupnju koji varira od 24 do 26% za bijela i ružičasta vina, i od 8 do 13% za crna vina (Gomez Benitez sur., 2003).

Ionski izmjenjivači

Ionski izmjenjivači sadrže smole koje nisu topive nego vrše izmjenu pojedinih iona iz vina. Kada se tretira vino dolazi do zamjene iona kalija s ionima vodika. Obično se tretira manji dio vina te se taj tretirani dio umiješa u ostatak vina. Količina tretiranog vina ovisi o prirodi samog vina i tipu korištene smole. Organoleptička svojstva prema nekima nije pod utjecajem, dok drugi tvrde da dovodi do negativnih svojstava (Martínez-Pérez sur., 2020). Tehnologija izmjene iona je u upotrebi za prilagodbu pH crvenih vina i postizanje njihove tartaratne stabilnosti (Lasanta i sur. 2013).

2.2.2. Aditivne metode

Aditivne metode uključuju dodavanje zaštitnih koloida ili tvari inhibitornog djelovanja na kristalizaciju tartarata u vinu (Martínez-Pérez i sur., 2020). Prvi aditiv koji je dobio dozvolu u EU je metavinska kiselina (MTA-*metatartaric acid*), uslijedio je CMC (karboksimetilceluloza) te manoproteini (MP), a KPA (*potassium poly aspartate*) je biopolimer dobiven kondenziranjem L-asparaginske kiseline te je dozvoljen od 2016. od strane OIV-a (Canuti i sur., 2019; Bosso i sur., 2020). KPA i CMC prednjače u učestalosti uporabe i efikasnosti (Martínez-Pérez i sur., 2020). Aditivi mogu i pospješivati izdvajanje kristala iz vina. Berović i Kosmerl (2008) navode da se proces kristalizacije uspješno potencira i sprovodi u kratkom vremenu pri niskim temperaturama (0 °C) uz dodatak KHT (*potassium hydrogen tartrate*) kod vina 'Sauvignon bijeli' i 'Malvazija istarska'.

Metavinska kiselina

Metavinska kiselina (MTA) je dobivena polimerizacijom vinske kiseline i dokazano ne zadržava stabilizacijska svojstva u vinu jer se hidrolizira nazad do vinske kiseline u relativno kratkom periodu (Bosso i sur., 2020). Rast sadržaja vinske kiseline se prema Brović i Kosmerl (2008) može izmjeriti spektrometrijski pri valnoj duljini od 520 nanometara (nm). Prema Eder i sur., (2019), ovaj preparat je imao dobre početne stabilizacijske sposobnosti u bijelim vinima koja su bila „obogaćena“ vinskom kiselinom i kalijem, no pri dužem čuvanju vina (više od 60 dana) na temperaturi od 2 °C je došlo da taloženja „vinskog kamena“.

Karboksimetilceluloza

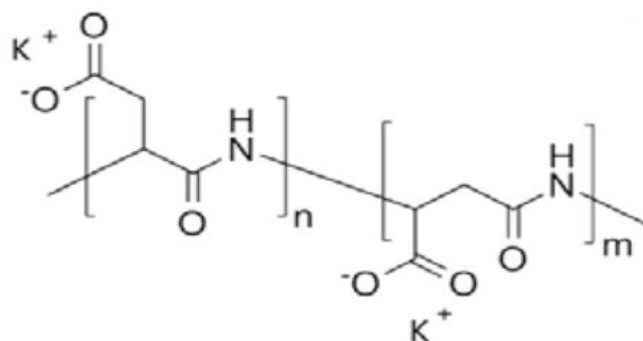
Karboksimetilceluloza (CMC) je polisaharid dobiven iz celuloze biljnih stanica. Zaštitni je koloid, nije topiv u etanolu i time je slabo topiv u vinu, a čime je otežana njegova upotreba. Međutim, danas postoje efektivni tekući proizvodi (Guise *et al.*, 2014). Oni su jeftini i nisu osjetljivi na temperaturu. OIV preporučuje uporabu do 200 mg/L. Može se vezati s kalijem te spriječiti kristalizaciju ili ju usporiti. Prema rezoluciji OIV-a 2019., koristi se samo za bijela i pjenušava vina jer može prouzročiti gubitak boje i zamućenja kod crnih vina. Negativni efekti polifenola na CMC se mogu izbjeći kombiniranjem istog s arapskom gumom i kao takvo se može koristiti i za crna vina (ali ne prema OIV) (Crachereau i sur., 2001; Martínez-Pérez i sur., 2020). Naprotiv, Pittari i sur., (2018) zaključuju kako se kod nekih crnih vina može primijeniti

bez gubitka boje ili pojave zamućenja. Moutounet i sur., (2010) navode da CMC nije pogodan za sprječavanje kristalizacije KHT kod crnih vina radi stvaranja zamućenja. Stabilizacijska svojstva CMC nisu bila dostatna za sprječavanje pojave kristala vinske kiseline pri temperaturi od 20 °C, u vinu koje je bilo „obogaćeno“ kalijem i vinskom kiselinom (Eder i sur., 2019).

Poliaspartati

Poliaspartati su homopolipeptidi sintetizirani termalnom polimerizacijom L-asparaginske kiseline ili momoamonijum malata (Bosso i sur., 2015). Poliaspartati se koriste u čuvanju vodovodnih cijevi od nakupljanja kamenca jer imaju sposobnost kelatiranja s ionima kalcija (Mocanu i sur., 2012). Molekularna formula kalijevog poliaspartata (KPA) je $[C_4H_5NO_3K]_n$. To je svijetlosmeđi prah bez mirisa koji uobičajeno ima 90% suhe tvari te je u potpunosti topiv u vodi. Stabiliziran je s SO_2 kojeg ima u konačnom proizvodu 0,3%. Komercijalni pripravak je tekuć jer sadrži deioniziranu vodu, a primjeren je za uporabu kod vina koja su proteinski stabilna (Eder i sur., 2019).

Pri pH vina ima negativan naboj pa može vezat K^+ čime sprječava rast kristala KHT (Scrimgeour i sur., 2020). Ima stabilizacijski potencijal metavinske kiseline ali je i postojan, netoksičan za ljude, bez utjecaja na boju ili pigmentaciju vina, ne ulazi u interakciju s taninima, polifenolima ili antocijaninima u vinu te nema utjecaj na organoleptička svojstva vina (Bosso i sur., 2020). Sve navedeno je u skladu s istraživanjem koje su proveli Eder i sur., (2019), u kojem su zaključili kako je KPA efikasan u rasponu temperatura od 2-20 °C te u periodu dužem od 175 dana za bijela vina kojima su dodani vinska kiselina i kalij.



Slika 1. Kalijev poliaspartat (Scrimgeour N. *et al.*, 2020)

2.3. Konduktometrija

Konduktometrija je snažan alat za praćenje kinetike hidratacije. Ova tehnika pruži vrlo detaljnu informaciju o različitim stadijima hidratacijske reakcije (Pourchez. i sur., 2006), često nakon titracije otopine (Volmer i sur., 2017). Bosso i sur., (2016) objašnjavaju konduktometriju kao smanjenje provodnosti vina u određenom vremenu, koja se mjeri pri niskim temperaturama. Test se provodi uz kontinuirano miješanje uzorka u koji su dodani usitnjeni kristali kalijeva bitartarata (KHT), a mjeri se u konduktometrijskoj ćeliji. Usitnjeni KHT (mikronizirani) se radi prema standardiziranom protokolu za pojedinu veličinu čestica. Veličina čestica utječe na provodnost. Konduktometrija se može provoditi i pri višim temperaturama ovisno o vrsti i cilju istraživanja, a što potvrđuje rad Mitchell i sur., (2000). Konduktometrijsko mjerenje provedeno je pri temperaturi od 20 °C, a može se koristiti za utvrđivanje ne/prisutnosti raznih tvari u otopini (Kvasnička i Voldrich 2006), pa tako i slobodnog SO₂ u vinu (Danchana i sur., 2019). Kristalizacijski proces može biti mjeren vaganjem, određivanjem sadržaja kalija ili jednostavnije konduktometrijski. Gubitak mase, smanjenje sadržaja kalija ili smanjenje provodnosti u pozitivnoj su korelaciji sa stupnjem nestabilnosti vina. Na promjenu u provodnosti se može utjecati s povišenjem koncentracije polifenola u uzorku, pa tako koncentracije više od 2 g/L mogu inhibitorno djelovati na kristalizaciju KHT u vinima.

Prema Bosso i sur., (2016), kontaktni test DIT (*degree d'instabilité tartrique*) bilježi smanjenje provodnosti u vinima miješanim pri -4 °C, unutar 4h, nakon dodavanja 4 g/L KHT. Vino se smatra stabilnim kada je vrijednost DIT (postotak pada provodnosti nakon 4 h) niža od 3%. Ta je vrijednost kasnije povećana na 5% uslijed praktičnih iskustava. Ovaj test je razvijen kako bi se definirala krajnja vrijednost provodnosti koja treba biti ostvarena stabilizacijom tartarata. Naknadno je zaključeno kako prilikom postupka etanol nema utjecaja (Bosso i sur., 2020). Tijekom primjene je predloženo da se mini-kontaktni test provodi pri 0 °C u trajanju 5-10 min nakon dodavanja 10 g/L KHT kristala. Kada je razlika u provodnosti veći od 5%, vino se smatra nestabilnim. Iako su mini-kontaktni testovi jednostavni, smatraju se nepreciznima, zbog kratkog vremena analize i slabe ponovljivosti rezultata, a što je pod utjecajem veličine kristala koji se dodaju (Bosso i sur., 2016). U prisutnosti visoke doze dodanog KHT (između 10 i 40 g/L) temperatura niža od 0 °C nema utjecaja. Utvrđena je pozitivna korelacija između smanjenja provodnosti i mase dodanog KHT (10-40 g). Usporedbom mini-kontakt testa i hladnog testa su

određeni pragovi stabilnosti; za bijela vina >5%, i za crna i ružičasta vina >4%, pri čemu bi se ljestvica za crna vina mogla sniziti i na 3% zbog velikog udjela polifenola (Bosso i sur., 2016).

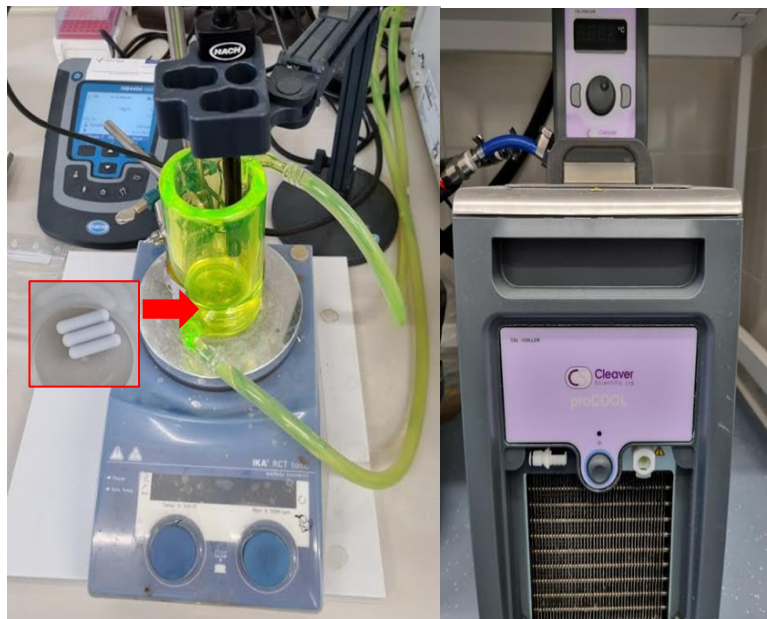
Mini-kontaktni test s primjenom konduktometrije je opisan i u radu Scrimgeour i sur., (2020); 250 mL uzorka je ohlađeno na -2,2 °C i izmjerena mu je provodnost te je zatim dodano 2,5 g KHT. Uzorak je držan 20 min u spomenutim uvjetima nakon čega je ponovno izmjerena provodnost te je izračunata razlika ($\Delta\mu\text{S}$) prema kojoj se odredio stupanj stabilnosti na tartarate: < 25 – vrlo stabilno, između 25 i 40 stabilno, između 40 i 60 rizično i više od 60 nestabilno. Primjena konduktometrije vezana je i uz Boultonov test. To je proces naglog taloženja K-bitartarata kada je on u stanju super saturacije u vinu. Uzorak vina se hladi na -4 °C, a stanje super saturacije koje uvjetuje kristalizaciju se ostvaruje dodavanjem 10 g/L K bitartarata te se procjena sniženja koncentracije K^+ u vinu provjerava konduktometrijom. U trenutku kada se taloženje prestaje događati, rezultati konduktometrije su konstantni što je dokaz stabilnosti vina, a ta konačna vrijednost provodnosti je ekvivalent stabilnosti. Razlika između vrijednosti provodnosti vina prije dodavanja K-bitartarata i konačne/konstantne vrijednosti provodnosti mora biti manja od 5% da bi se vino smatralo stabilno na tartarate (Martínez-Pérez i sur., 2020). Iskustveno je utvrđeno da njegova upotreba nije preporučljiva za procjenu stabilnosti vina nakon tretmana elektrodijalizom. Za tu svrhu je predložen drugi konduktometrijski test, kritični indeks stabilnosti (ISTC50) pri čemu se 0,5 g/L KHT otopi u vinu koje se čuva uz miješanje pri temperaturi od 36 °C, te se temperatura postepeno smanjuje do -4°C uz bilježenje smanjenja provodnosti. Trajanje mjerenja je 2-4 h. Određivanje stupnja nestabilnosti se temelji na vremenu potrebnom da se kristalizacija inducira. Kristalizacija prethodi naglom smanjenju provodnosti u vinu (Bosso i sur., 2016).

3. MATERIJALI I METODE

Tartaratna stabilnost vina određena je u različitim uzorcima vina proizvođača Kutjevo d.d. primjenom sustava za konduktometriju prikazanog na slici 2. Dijelove sustava čine:

1. magnetna mješalica + magneti
2. konduktometar HACH hq440d + elektroda CDC401
3. sustav hlađenja/rashladni uređaj

Rashladni uređaj preko cijevi zaštićenih aluminij folijom oduzima toplinu iz reakcijske staklene posude s duplom stjenkom u kojoj se nalazi glikol radi lakšeg održavanja niske temperatura. Tako je omogućeno kontinuirano hlađenje uzorka (vina) i termostatiranje na 0 °C. Niskom temperaturom se uz miješanje želi potaknuti kristalizaciju tartarata za što je korištena magnetna mješalica. Konduktometrijska ćelija je uronjena u hlađeni uzorak vina te se na konduktometru očitava vrijednost provodnosti.



Slika 2. Sustav za konduktometriju

3.1. Određivanje odnosa između temperature i provodnosti

U reakcijsku posudu dodano je 100 mL uzorka vina, a provodnost je određena pri temperaturama od -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 i 10 °C.

3.2. Određivanje promjene provodnosti po jedinici vremena

U reakcijsku posudu dodano je 100 mL uzorka vina te je potom temperatura podešena na -2, 0 i 2 °C. Očitavanje provodnosti pri sve tri navedene temperature provedeno je prije dodatka 1 g KHT te potom 4, 8, 12 i 16 min nakon njegovog dodatka. Promjena u provodnosti određena je pomoću jednadžbe (1).

$$\Delta\kappa = \frac{\kappa(\text{prije dodatka KHT}) - \kappa(\text{nakon dodatka KHT})}{\kappa(\text{prije dodatka KHT})} \times 100 \% \quad (1)$$

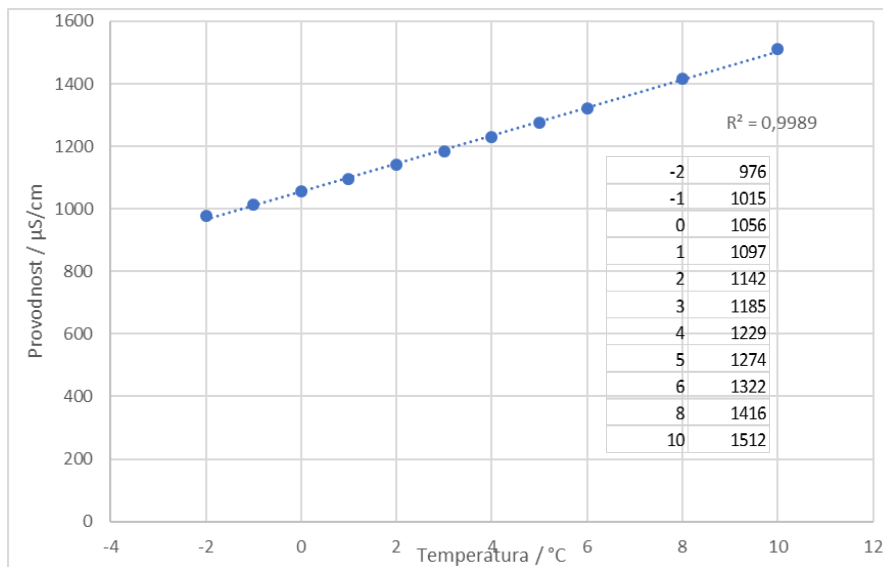
3.3. Analiza uzoraka vina

U reakcijsku posudu dodano je 100 mL uzorka vina te je potom temperatura podešena na 0 °C te je nakon termostatisiranja očitana provodnost. U uzorak je potom dodan 1 g KHT te je provodnost očitana nakon 4 i 8 min. Promjena u provodnosti određena je pomoću jednadžbe (1).

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Odnos temperature i provodnosti

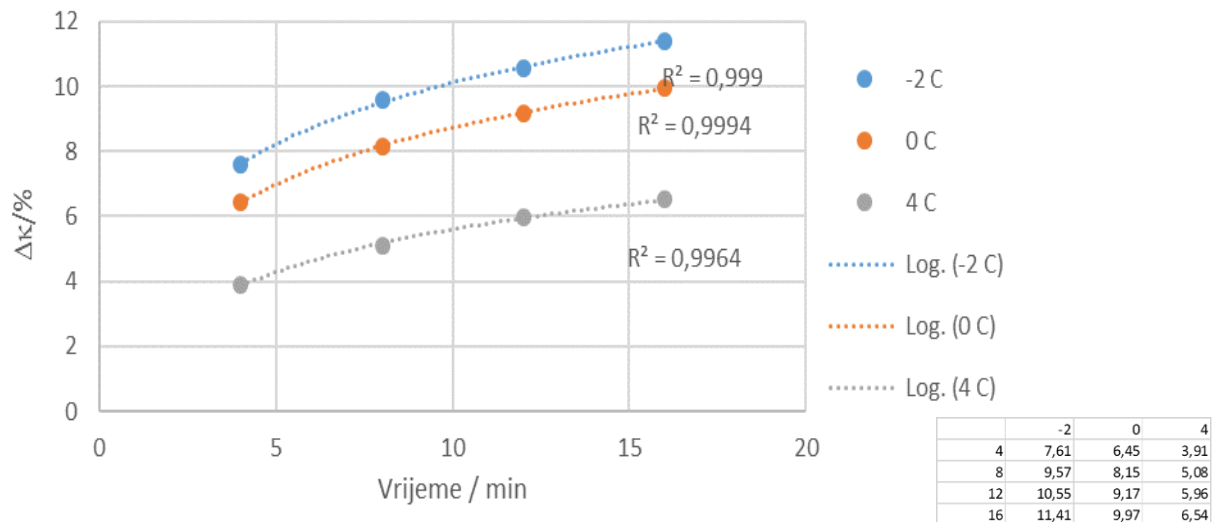
Izmjerene vrijednosti provodnosti i temperature pokazuju da porastom temperature otopine dolazi do smanjenja električnog otpora, odnosno niže provodnosti pri nižim temperaturama. Razlog je što se pri nižim temperaturama lakše ostvaruje kristalizacija te čestice preko kojih putuju elektroni više nisu dostupne za njihov prijenos. Očitane vrijednosti pri mjerenju provodnosti, na određenim temperaturama, izražene su u $\mu\text{S}/\text{cm}$ te je odnos između temperature i provodnosti prikazan na grafu 1.



Graf 1: Odnos temperature i provodnosti

4.2. Promjena provodnosti po jedinici vremena

Na grafu 2. prikazana je veza između sva 3 ključna faktora koji određuju tartaratnu stabilnost vina, odnosno promjenu u provodnosti pri testu konduktometrijom. Ovim eksperimentalnim mjerenjima je potvrđena standardna praksa utvrđivanja tartaratne ne/stabilnosti vina po uzoru na model prema Bosso i sur., (2020). Vidljivo je da protokom vremena raste razlika u provodnosti prije i nakon dodavanja KHT i da je najveća razlika u provodnosti vina uočljiva između 4. i 8. minute te je manje izražena od 12. do 16. minute. Ujedno je uočeno kako različite temperature mjerenja pokazuju jednaki odnos u promjeni provodljivosti s protokom vremena u odnosu na inicijalno izmjerenu provodljivost.



Graf 2. Odnos glavnih parametara koji uvjetuju stabilnost vina na tartarate

Dobiveni rezultati ukazuju da je moguće unutar prvih 4 minute mjerenja utvrditi da li je uzorak vina stabilan na tartarate ili nije, odnosno, hoće li doći do pojave vinskog kamena u boci pri skladištenju. Što se tiče temperature na kojoj se provodi mjerenje, pri temperaturi od $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ provodnost se promijenila od 4. do 8. minute za 1,96 % te od 8. do 12. za još 0,98 %, a u zadnjem vremenskom razmaku za još 0,86 % što pokazuje da se u periodu od 12. min provodljivost promijenila za 3,8 %. Isti trend je opažen i pri temperaturama od 0 i $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3. Analiza uzoraka vina

Pomoću navedene metode provedeno je ispitivanje tartaratne stabilnosti uzoraka vina Kutjevo d.d., a dobiveni rezultati potvrdili su mogućnost primjene metode sa svrhom određivanja tartaratne stabilnosti vina. Rezultati mjerenja uzoraka vina prije dodatka CMC prikazani su u tablici tablici 1. iz čega je vidljiva prisutnost tartaratne nestabilnosti kod svih analiziranih uzoraka vina s obzirom da je postotak pada provodljivosti bio veći od 4%.

Tablica 1. Rezultati konduktometrijskog mjerenja u uzorcima vina

Uzorak	Rose 1	Rose 2	Graševina	Traminac
Provodnost* (prvo očitavanje)	881	884	859	1029
Provodnost* (drugo očitavanje)	836	838	810	960
Promjena provodnosti	5,2%	5,2%	5,7%	6,7%

*Rezultati izmjerene provodnosti izraženi su u $\mu\text{S}/\text{cm}$

Nakon dodatka komercijalno dostupnog enološkog preparata za postizanje tartaratne stabilnosti na bazi karboksimetilceluloze *Cellogum LV20* (Enartis) u volumnom udjelu od 100 mL/hL u svim uzorcima ponovno je provedeno ispitivanje tartaratne stabilnosti, a rezultati su prikazani u tablici 2. Kod svih uzoraka postignuta je tartaratna stabilnost pri čemu je potvrđeno nepostojanje razlika u očitavanju s obzirom na temperaturu/vrijeme očitavanja.

Tablica 2. Rezultati konduktometrijskog mjerenja uzoraka vina nakon dodatka CMC

Uzorak	Rose 1				Graševina				Traminac				Rose 2			
TRETMAN	Na 0°C		Na -2°C		Na 0°C		Na -2°C		Na 0°C		Na -2°C		Na 0°C		Na -2°C	
Provodnost* (prvo očitavanje)	891		818		863		798		1033		954		888		819	
	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min	Nakon 4 min	Nakon 8 min
Provodnost* (drugo očitavanje)	872	871	802	801	845	844	784	783	1010	1009	936	935	873	872	806	805
Promjena provodnosti	2,13%		1,96%		2,1%		1,76%		2,23%		1,89%		1,69%		1,59%	

* Rezultati izmjerene provodnosti izraženi su u $\mu\text{S}/\text{cm}$

5. ZAKLJUČAK

U ovom je radu utvrđeno da protokom vremena dolazi do povećanja razlike u provodnosti između mjerenja prije i nakon dodavanja KHT, a ta se razlika nakon četvrte minute značajno smanjuje. Isto tako utvrđeno je da sniženjem temperature dolazi do smanjenja provodnosti te da se pri nižim temperaturama ranije uspostavlja gotovo ustaljeno stanje u promjeni provodnosti.

Potvrđena je uloga stabilizacijskih koloida, točnije karoboksimetilcelulaze, na kemijsku stabilnost vina u smislu kasnije pojave soli vinske kiseline u boci.

Temeljem navedenih rezultata određeni su optimalni uvjeti za provedbu konduktometrijskog određivanja tartaratne stabilnosti vina i to volumen uzorka vina od 100 mL, masa dodanog KHT od 1 g, temperatura od 0 °C te očitavanje provodnosti 4 min nakon dodatka KHT.

Na kraju možemo zaključiti da konduktometrija predstavlja brzu analitičku metodu koja daje mogućnost točnog uvida u stanje vina, odnosno njegove stabilnosti na tartarate.

6. LITERATURA:

1. Berg and Keefer, Analytical determination of tartrate stability in wine. I. Potassium bitartrate, American Journal of Enology and Viticulture Volume 9, January 1958.
2. Berović Marin i Kosmerl Tatjana, Monitoring of Potassium Hydrogen Tartrate Stabilization by Conductivity Measurement, Acta Chimica Slovenica Volume 55, January 2008.
3. Bosso Antonella, Motta Silvia, Panero Loretta, Petrozziello Maurizio, Asproudi Andriani, Lopez Ricardo and Guaitaet Massimo, Use of polyaspartates for the tartaric stabilisation of white and red wines and side effects on wine characteristics, OENO one Volume 54, January 2020. Pages 15-26
4. Bosso Antonella, Motta Silvia, Petrozziello Maurizio, Guaita Massimo, Asproudi Andriani, Paneroet Loretta, Validation of a rapid conductimetric test for the measurement of wine tartaric stability, Food Chemistry Volume 212, 1 December 2016, Pages 821-827
5. Bosso Antonella, Panero Loretta, Petroziello Maurizio, Sollazzo Marco, Asproudi Adriani, Motta Silvia, Guaita Massimo, Use of polyaspartate as inhibitor of tartaric precipitations in wines, Food Chemistry Volume 185, October 2015.
6. Bosso Antonella, Salmaso D, Faver E, Guaita Massimo, Franceschi Deborah, The use of carboxymethylcellulose for the tartaric stabilization of white wines, in comparison with other oenological additives, Vitis - Journal of Grapevine Research Volume 49, January 2010.
7. Boulton, R.B., Singleton, V.L., Bisson, L.F. and Kunkee, R.E., Principles and practices of winemaking, Chapman & Hall, New York, 1996.
8. Brugirard Andre and Rochard Joel, Practical aspects of heat treatment of wines, Burgundy publications, 1991.
9. Canuti Valentina, Cappelli Sara, Picchi Monica, Zanoni Bruno, Domizio Paola Screening Factors Affecting Potassium Polyaspartate and Carboxymethylcellulose Stability in Wine to Predict their Efficiency, American Journal of Enology and Viticulture Volume 70, March 2019.

10. Colombo F, Di Lorenzo C, Casalegno C, Triulzi G, Marroncceli S, Biella S, Orgiu F, Restani P, Further experimental data supporting the safety of potassium polyaspartate used as a food additive in wine stabilization, *BIO Web of Conferences* Volume 12, January 2019.
11. Corti Violeta Silvia and Paladino Silvia, Estabilización tartárica en vinos: Comparación entre electrodiálisis y tratamiento de frío por contacto, *ResearchGate*, July 2016.
12. Coulter Adrian, Holdstock M.G., Cowey G.D., Simon C.A., Wilkes Eric, Potassium bitartrate crystallisation in wine and its inhibition, *Australian Journal of Grape and Wine Research* Volume 21, December 2015.
13. Crachereau J.C., Gabas Nadine., Blouin J., Hebrard B. and Maujean A., Tartaric stabilisation of wines by carboxymethylcellulose (C.M.C.), *Bulletin de l'Oiv*, January 2001, Pages 841-842
14. Danchana Kaewta, Clavijo Sabrina, Cerda Victor, Conductometric Determination of Sulfur Dioxide in Wine Using a Multipumping System Coupled to a Gas-Diffusion cell, *Analytical Letters* Volume 52, June 2019., Pages 1363-1378
15. Danilewicz John C, Mechanism of autoxidation of polyphenols and participation of sulfite in wine: key role of iron, *American Journal of Enology and Viticulture* Volume 62, September 2011, Pages 319-328
16. Danilewicz John, Interaction of Sulfur Dioxide, Polyphenols, and Oxygen in a Wine-Model System: Central Role of Iron and Copper, *American Journal of Enology and Viticulture* Volume 58, January 2007, Pages 53-60
17. Eder R, Wilach M, Strauss M, Philipp C, Efficient tartaric stabilisation of white wine with potassium polyaspartate, *BIO Web of Conferences* Volume 15, 2019.
18. Eder Reinhard, *Weinfehler*, Österreichischer Agrarverlag, 2003.
19. Elias Ryan J and Waterhouse Andrew L, Controlling the Fenton reaction in wine, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Volume 58, February 2010, Pages 1699-1707
20. Gerbaud V, Gabas Nadine, Blouin J, Pellerin P, Moutounet M, Effet des polysaccharides et des polyphénols du vin sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans des solutions modèles et dans les vins, *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* Volume 31, 1997, Pages 65-83
21. Gomez Benitez J, Palacios Macias V.M, Szekely Gorostiaga P, Veas Lopez R, Perez Rodriguez L, Comparison of electro dialysis and cold treatment on an industrial scale for

- tartrate stabilization of sherry wines, *Journal of Food Engineering* Volume 58, August 2003, Pages 373-378
22. Guise R, Filipe-Riberio L, Nascimento D, Nunes F.M., Cosme F, Comparison between different types of carboxymethylcellulose and other oenological additives used for white wine tartaric stabilization, *Food Chemistry* Volume 156, January 2014, Pages 250-257
 23. Ibeas Vitoria, Correia Ana, Jordao Antonio, Wine tartrate stabilization by different levels of cation exchange resin treatments: Impact on chemical composition, phenolic profile and organoleptic properties of red wines, *Food Research International* Volume 69, January 2015.
 24. Kvasnička Frantisek and Voldrich Michail, Determination of biogenic amines by capillary zone electrophoresis with conductometric detection, *Journal of Chromatography. A* Volume 1103, January 2006, Pages 145-149
 25. Lankhorst Peter P, Voogt Benjamin, Tuinier Remco, Lefol Blandine, Pellerin Patrice and Virone Cristiana, Prevention of tartrate crystallization in wine by hydrocolloids: The mechanism studied by dynamic light scattering, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Volume 65, October 2017, Pages 8923-8929
 26. Lasanta C. and Gomez Juan, Tartrate stabilization of wines, *Trends in Food Science & Technology* Volume 28, November 2012, Pages 52-59
 27. Lasanta Cristina and Gomez Benitez Juan, Tartrate stabilization of wines, *Trends in Food Science & Technology* Volume 28, November 2012, Pages 52-29
 28. Lasanta Cristina, Caro Ildfonso, Perez Luis, The influence of cation exchange treatment on the final characteristics of red wines, *Food Chemistry* Volume 138, June 2013, Pages 1072-8
 29. Martínez-Pérez Maria Pilar, Bautista-Ortin Ana Belen, Duranr Valerie, Gomez-Plaza Encarna, Evaluating Alternatives to Cold Stabilization in Wineries: The Use of Carboxymethyl Cellulose, Potassium Polyaspartate, Electrodialysis and Ion Exchange Resins, *Foods (Basel, Switzerland)* Volume 9, September 2020, Pages E1275
 30. Mira Helena, Leite Patricia, Ricardo-da-Silva Jorge Manuel, Curvelo-Garcia Antonio Sergio, Use of ion exchange resins for tartrate wine stabilization, *OENO one* Volume 40, December 2006, Pages 223-246
 31. Mocanu C, Ciovisa S, Murariu A and Pielichowski K, Polyaspartate Review. *Chemical Science Review Letters* Volume 1, 2012, Pages 162-187

32. Moreno Juan and Peinado Rafael, *Enological chemistry*, Academic Press, Elsevier Inc. 2012.
33. Moutounet Michel, Bouissou, Delphine and Escudier Jean-Louis, Effects of tartaric stabilization treatment of red wines with a cellulose gum (carboxymethylcellulose), *Infowine Volume 6*, 2010, Pages 9 p
34. Pittari Elisabetta, Catarino Sofia, Andrade Mario C, Ricardo-da-Silva Jorge M, Preliminary results on tartaric stabilization of red wine by adding different carboxymethylcelluloses, *Ciência e Técnica Vitivinícola Volume 33*, 2018, Pages 47-57
35. Pourchez Jeremie, Grosseau Philippe, Guyonnet Rene, Ruot Bertrand, HEC influence on cement hydration measured by conductometry, *Cement and Concrete Research Volume 36*, 2006, Pages 1777-1780
36. Rankine Bryce, *Making good wine: a manual of winemaking practice for Australia and New Zealand*, Sun / Pan Macmillan; Reprint edition, January 1989.
37. Ribéreau-Gayon, P, Glories Y, Maujean A and Dubourdieu D, 2006. *Handbook of enology*, 2d ed, Vol. 2, The chemistry of wine stabilisation and treatments
38. Rodriguez-Clemente, R and Correa-Gorospe, I, Structural, morphological, and kinetic aspects of potassium hydrogen tartrate precipitation from wines and ethanolic solutions, *American journal of enology and viticulture*, 1988.
39. Rogiers Suzy Y, Coetzee Zelmari A, Walker Rob R, Deloire Alain, Tyerman Stephen D, Potassium in the Grape (*Vitis vinifera* L.) Berry: Transport and Function, *Frontiers in Plant Science Volume 8*, 2017.
40. Romanov A and Zelentsov V, Use of electro dialysis for the production of grape-based soft and alcoholic drinks, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry Volume 43*, January 2007, Pages 279-286
41. Runnebaum Ron C, New techniques and technologies for cold stabilisation of wine, *Australian Wine Industry Technical Conference Adelaide, South Australia, 21-24, 2019*.
42. Scrimgeour Neil, Almond Thomas, Wilkes Eric, Is KPA the magic bullet for tartrate instability in wines?, *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, Issue 675, 2020, Pages 68-70
43. Solić Monika, *Konduktometrija*, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek. Faculty of food technology, Sub-department of Applied Chemistry and instrumental Methods, Physical Chemistry, 2020.

44. Usseglio-Tomasset L., *Chimica enologica*. 4th ed., Aeb, 1995.
45. Valero Fernando, Barcelo Angel, Arbos Ramon, *Electrodialysis technology-theory and applications*, InTech, 2011.
46. Vernhet, A, Dupre K, Boulange-Petermann L, Cheynier V, Pellerin P, Moutounet M, Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines. Part I. White wines, *American journal of enology and viticulture*, 1999.
47. Volmer Dietrich A, Curbani Luana, Parker Timothy A, Garcia Jennifer, Schultz Linda D, Borges Endler Marcel, Determination of Titratable Acidity in Wine Using Potentiometric, Conductometric, and Photometric Methods, *Journal of Chemical Education* Volume 95, September 2017, Pages 1296-1302
48. Winnik Mitchell A, Bystyrak Somon M, Chassenieux Christophe, Strashko Vladimir, Macdonald Peter M, Siddiqui Junaid, Study of Interaction of Poly(ethylene imine) with Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution by Light Scattering, Conductometry, NMR, and Microcalorimetry, *Langmuir* Volume 16, May 2000, Pages 4495-4510
49. Zoecklin Bruce W, Fugelsang Kenneth C, Gump Barry H, Nury Fred S, *Wine analysis and production*, Springer, 2013.

Životopis:

Zovem se Stribor Pocem Mihaljević, rođen sam u Zagrebu 08.01.1997. Završio sam osnovnu školu Đure Deželića u Ivanić Gradu 2008. godine, a potom četverogodišnju strukovnu srednju školu Ivan Švear u Ivanić Gradu 2016. godine. Preddiplomski studij sam završio u Požegi u zvanju inženjera vinogradarstva, vinarstva i voćarstva 2020. godine. U tom razdoblju sam sudjelovao u razmjeni studenata unutar ERASMUS+ programa stručne prakse u Gruziji u Tsinadali selu unutra regije Khaheti gdje sam radio u Shumy vinariji. Diplomski studij sam upisao na Agronomskom fakultetu u Zagrebu 2020. godine, usmjerenje vinogradarstvo i vinarstvo. U sklopu diplomskog studija sam preko zaklade Miljenko Grgich poslan na stažiranje u Kaliforniju u Sonoma valley gdje sam radio u Merry Edwards vinariji. Išao sam na ERASMUS+ razmjenu studenata u Francusku na ljetni semestar u grad Angers u departmanu Maine-et-Loire u pokrajini Anjou.

Govornik sam engleskog jezika i sudjelovao sam u 2 projekta za mlade u sklopu ERASMUS+ programa u Poljskoj. 2021., Carniecka Gora i Zakopane 2022.