

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Peter KNAFLIČ

**UPORABA ZDRUŽENIH VZORCEV PRI  
SPREMLJANJU DOZOREVANJA GROZDJA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2007

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Peter KNAFLIČ

**UPORABA ZDRUŽENIH VZORCEV PRI SPREMLJANJU  
DOZOREVANJA GROZDJA**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**THE APPLICATION OF COMPOSITE SAMPLES TO A MATURITY MONITORING  
IN GRAPES**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2007

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Katedri za statistiko Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Poskus se je leta 2004 izvajal v Goriških Brdih, laboratorijsko delo se je istega leta izvajalo na Katedri za vinogradništvo Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je za mentorico diplomskega dela imenovala prof. dr. Katarino Košmelj.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Katja VADNAL  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Katarina KOŠMELJ  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Zora KOROŠEC KORUZA  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora: .2007

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Peter KNAFLIČ

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 634.8:631.547.6:311.1(043.2)
KG	združeni vzorci / posamezni vzorci / dozorevanje grozdja / spremljanje
KK	AGRIS F01/U10
AV	KNAFLIČ, Peter
SA	KOŠMELJ, Katarina (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2007
IN	UPORABA ZDRUŽENIH VZORCEV PRI SPREMLJANJU DOZOREVANJA GROZDJIA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	VIII, 42, [8] str., 9 pregl., 2 sl., 8 vir., 1 pril.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	<p>Proučevali smo uporabo združenih vzorcev za spremljanje dozorevanja grozdja. V letu 2004 smo spremljali dozorevanje sorte merlot v šestih vinogradih v Goriških Brdih in meritve opravili v štirih terminih. Vsak vinograd je bil razdeljen na 4 podparcele. Vzorce smo pobrali ločeno po podparcelah in jih analizirali v laboratoriju. V postopku združevanja vzorcev smo najprej združili mošte posameznih podparcel ter s tem pridobili združeni vzorec prve stopnje za vinograd. Na drugi stopnji smo združili vzorce treh, štirih oziroma šestih vinogradov. Na vzorcih mošta (združenih in posameznih) smo opravili meritve sladkorja z refraktometrom, kislin s titracijo ter meritve na HPLC (fruktoza, glukoza, saharoza, skupni sladkorji, citronska, vinska, jabolčna, šikimska ter fumarna kislina). Primerjali smo povprečne vrednosti meritev posamičnih vzorcev z izmerjeno vrednostjo za združeni vzorec. Narejeni so bili trije testi ujemanja: test, ali je izmerjena vrednost združenega vzorca znotraj variacijskega razmika posamičnih podparcel, test, ali je relativna napaka večja od 10 oz. 5 % in ali je izmerjena vrednost znotraj 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje. Ugotovili smo, da se odlično ujemajo vrednosti meritev sladkorja na refraktometer in kislin s titracijo, od meritev na HPLC dobimo dobre rezultate pri vinski in jabolčni kislini, srednje dobre pri glukozi, fruktozi, saharozi in skupnih sladkorjih ter slabe pri citronski, šikimski in fumarni kislini. Sumimo, da je pri določenih meritvah na HPLC prišlo do tehnične napake, možni vzroki so napake pri pripravi vzorcev oz. med merjenjem. Poleg tega na HPLC dosežemo manjšo kakovost rezultatov za snovi, ki se nahajajo v nižjih koncentracijah (šikimska in fumarna kislina).</p>

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn  
DC UDC 634.8:631.547.6:311.1(043.2)  
CX composite samples / individual samples / grape ripening / monitoring  
CC AGRIS F01/U10  
AU KNAFLIČ, Peter  
AA KOŠMELJ, Katarina (supervisor)  
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of agronomy  
PY 2007  
TI THE APPLICATION OF COMPOSITE SAMPLES TO A MATURITY  
MONITORING IN GRAPES  
DT Graduation thesis (University studies)  
NO VIII, 43, [8] p., 9 tab., 2 fig., 8 ref., 6 ann.  
LA sl  
AL sl/en  
AB The application of composite samples (CS) to grape maturity monitoring was studied. In the year 2004, grape ripening monitoring was done in 6 vineyards of the cultivar 'merlot' in Goriška Brda. Samplings were done on 4 dates. Each vineyard was divided into 4 subplots. Samples were collected for each subplot and were analyzed in the laboratory. On the first step, samples from each subplot were composed into a CS of the vineyard, on the second step 3, 4 or 6 samples of vineyards were composed into CS. On all samples (individual and CS) the following measurements were done: total sugars on refractometre, total acids with titration and measurements on HPLC (fructose, glucose, sucrose, total sugars, citric, tartaric, maleic, shikime and fumaric acid). Mean values (average of all subplots composing a CS of several vineyards) were compared with the measurement of the CS. Three tests were made: on the range of the values, on the relative error and on the confidence interval. The results for total sugars and total acids are excellent. On HPLC, satisfactory results were obtained for tartaric and maleic acid. The results for glucose, fructose, sucrose and total sugars are acceptable, however for citric, shikime and fumaric acid the results are unfavorable, possibly due to a technical error in the procedure. Similarly, the results for shikime and fumaric acid are not acceptable, presumably due to their low concentration.

## KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA .....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION .....	IV
KAZALO VSEBINE .....	V
KAZALO PREGLEDNIC .....	VII
KAZALO SLIK .....	VIII
<b>1 UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1 POVOD ZA NALOGO.....	1
<b>2 PREDSTAVITEV PROBLEMA</b> .....	<b>3</b>
2.1 SPREMLJANJE DOZOREVANJA GROZDJIA .....	4
2.2 VZORČENJE Z ZDRUŽEVANJEM VZORCEV .....	6
2.3 PREDNOSTI IN OMEJITVE PRI UPORABI ZDRUŽENIH VZORCEV .....	7
2.4 PRIČAKOVANA VREDNOST IN VARIANCA POVPREČJA ZA ZDRUŽENE VZORCE.....	9
2.4.1 <b>En homogen združen vzorec</b> .....	<b>9</b>
2.4.2 <b>Več homogenih združenih vzorcev</b> .....	<b>10</b>
2.5 HIERARHIČNA ANALIZA VARIANCE IN INTERVAL ZAUPANJA ZA POVPREČNO VREDNOST .....	12
2.6 DELOVNA HIPOTEZA IN NAMEN RAZISKAVE .....	13
<b>3 RAZISKOVALNI OBJEKTI, MATERIALI IN METODE DELA</b> .....	<b>14</b>
3.1 RAZISKOVALNI OBJEKTI.....	14
3.2 TERENSKO DELO .....	14
3.2.1 <b>Postopek vzorčenja</b> .....	<b>14</b>
3.2.2 <b>Priprave in pribor za vzorčenje</b> .....	<b>15</b>
3.3 LABORATORIJSKO DELO.....	15
3.3.1 <b>Sladkorna stopnja</b> .....	<b>15</b>
3.3.2 <b>Skupne kisline</b> .....	<b>15</b>
3.3.3 <b>Meritve na HPLC</b> .....	<b>16</b>
3.3.4 <b>Priprava združenih vzorcev</b> .....	<b>16</b>
3.4 ANALIZA REZULTATOV .....	17
3.4.1 <b>Variacijski razmik</b> .....	<b>18</b>
3.4.2 <b>Relativna napaka</b> .....	<b>18</b>
3.4.3 <b>95-odstotni interval zaupanja za povprečje</b> .....	<b>18</b>
3.5 OCENJEVANJE STROŠKOV VZORČENJA IN MERITEV.....	18
<b>4 REZULTATI</b> .....	<b>20</b>
4.1 LABORATORIJSKO DELO.....	20
4.2 STATISTIČNA ANALIZA PODATKOV .....	20
4.2.1 <b>Variacijski razmik</b> .....	<b>21</b>
4.2.1.1 Meritve sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo .....	21
4.2.1.2 Meritve sladkorjev na HPLC .....	21
4.2.1.3 Meritve kislin na HPLC .....	23

<b>4.2.2</b>	<b>Relativne napake.....</b>	<b>25</b>
4.2.2.1	Meritve sladkorja na refraktometer in skupnih kislin s titracijo .....	25
4.2.2.2	Meritve posameznih in skupnih sladkorjev na HPLC .....	26
<b>4.2.3</b>	<b>95-odstotni interval zaupanja za povprečje.....</b>	<b>28</b>
4.2.3.1	Meritve skupnih sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo ...	28
4.2.3.2	Meritve sladkorjev na HPLC .....	29
4.2.3.3	Meritve kislin na HPLC .....	31
<b>5</b>	<b>RAZPRAVA .....</b>	<b>34</b>
5.1	IZVEDBA TERENSKEGA DELA .....	34
5.2	IZVEDBA LABORATORIJSKEGA DELA.....	35
5.3	VREDNOTENJE REZULTATOV MERITEV .....	35
5.4	PRIMERJAVA OBEH POSTOPKOV (POSAMEZNI IN ZDRUŽENI VZORCI)	37
<b>5.4.1</b>	<b>Vzorčenje .....</b>	<b>37</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Kakovost informacije.....</b>	<b>37</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Primerjava stroškov.....</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>SKLEPI.....</b>	<b>39</b>
<b>7</b>	<b>POVZETEK (SUMMARY) .....</b>	<b>41</b>
7.1	POVZETEK .....	41
7.2	SUMMARY .....	42
<b>8</b>	<b>VIRI.....</b>	<b>44</b>
	<b>ZAHVALA.....</b>	<b>45</b>
	<b>PRILOGA.....</b>	<b>46</b>

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Osnovni podatki o vinogradih, vključenih v poskus. Stanje v Goriških Brdih, leta 2004.....	14
Preglednica 2: Oznake, ki se pojavljajo v tabelah z rezultati .....	20
Preglednica 3: Rezultati ugotavljanja, ali so izmerjene vrednosti znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev za meritve skupnih sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo .....	21
Preglednica 4: Rezultati ugotavljanja, ali so izmerjene vrednosti znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev za meritve posameznih in skupnih sladkorjev na HPLC .....	22
Preglednica 5: Rezultati ugotavljanja, ali so izmerjene vrednosti znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev za meritve posameznih kislin na HPLC .....	23
Preglednica 6: Relativna napaka združenih vzorcev za meritve sladkorja na refraktometer in skupnih kislin s titracijo .....	25
Preglednica 7: Relativna napaka meritev združenih vzorcev za meritve posameznih in skupnih sladkorjev na HPLC .....	26
Preglednica 8: Relativna napaka meritev združenih vzorcev za meritve kislin na HPLC.....	27
Preglednica 9: Odgovori na vprašanje, ali je meritev združenega vzorca znotraj intervala zaupanja za povprečno vrednost posamičnih vzorcev za meritve sladkorja na refraktometer in skupnih kislin s titracijo .....	28
Preglednica 10: Odgovori na vprašanje, ali je meritev združenega vzorca znotraj intervala zaupanja za povprečno vrednost posamičnih vzorcev za meritve kislin na HPLC .....	31



## KAZALO SLIK

Slika 1: Združevanje vzorcev: iz npr. 9 posameznih vzorcev z združevanjem po 3 pripravimo 3 združene vzorce .....	6
Slika 2: Združevanje vzorcev II. reda .....	12
Slika 3: Postopek priprave združenih vzorcev (primer prikazuje postopek priprave združenega vzorca prvih treh vinogradov).....	17

# 1 UVOD

## 1.1 POVOD ZA NALOGO

Kot vsaka druga stroka tudi vinarstvo precej napreduje in je iz leta v leto sposobno pojasniti več vzročno-posledičnih povezav v postopku vinifikacije. Poleg tega je na trgu vina zelo veliko ponudnikov – v določenih segmentih preprosto preveč, tudi okus ljubiteljev vina je vse bolj izostren, zato mora vinar zagotavljati čim višjo kakovost svojih vin.

Grozdje, kot najpomembnejši input v proizvodnji vina, močno določa kakovost vina ob upoštevanju ustreznih kasnejših tehnoloških ukrepov in tehnološke opremljenosti. Preprosto pravilo pravi, da lahko naredimo vino kvečjemu take kakovosti, kot je bilo grozdje.

Kako torej zagotoviti visoko kakovost grozdja? Na kakovost grozdja vpliva ogromno dejavnikov – lega vinograda, tla, starost vinograda, ampelotehnika in drugi, pomembno je tudi, kdaj grozdje oberemo s trte. Proces dozorevanja se začne, ko se začne zniževati začetna količina kislin v grozdni jagodi in ko začne naraščati vsebnost sladkorja. Pravega konca ta proces nima – ne obstaja neka meja, preko katere dozorevanje ne bo šlo in nas bo grozdje na tej stopnji razvoja počakalo, da ga pobere. Zato je toliko pomembneje, da znamo določiti pravi trenutek in da takrat grozdje tudi pobere. Vinogradnik lahko svoj celoletni trud izniči s tem, če grozdje pobere ob nepravem času.

Kdaj grozdje obrati za določen tip vina, je znano. Kako določiti (izmeriti) parametre kakovosti grozdja tudi. Prav tako vemo, kako moramo vzorčiti, da bodo rezultati res merodajni. Vendar je v literaturi pogosto zanemarjen praktični vidik spremljanja dozorevanja grozdja. V času, ko se vinogradnik/vinar pripravlja na trgateg, ima poleg vseh drugih, celoletnih obveznosti, še veliko dodatnega dela, kot so na primer organizacija procesa, delavcev, priprava opreme idr., zato je soočen z veliko časovno stisko. Stiska je še večja, ko se začne trgateg zgodnejših sort, saj je še vedno treba spremljati dozorevanje kasnejših. Poleg tega je treba upoštevati, da so vinogradi lahko precej odmaknjeni eden od drugega, da ni vsak dan primeren za vzorčenje (npr. če dežuje) in da je postopek vzorčenja in opravljanja meritev precej zamuden.

Na spremljanje dozorevanja grozdja tako lahko gledamo kot na veliko porabo časa oziroma če gledamo s podjetniškega vidika, na veliko porabo denarja. Stroški pri spremljanju dozorevanja grozdja nastajajo tako zaradi porabe časa kot tudi zaradi stroškov analiz, ki so v določenih primerih precej drage.

Z združevanjem vzorcev ne moremo vplivati na hitrejše/cenejše **vzorčenje**. Lahko pa vplivamo na hitrost in strošek **analiziranja** vzorcev. Vsaj nekatere analize lahko vinar opravlja sam, v tem primeru lahko z združevanjem vzorcev prihrani tako čas kot denar, lahko pa analizo zaupa laboratoriju, kjer predvsem privarčuje na denarju, delno tudi na času, saj so v

tem času lahko laboratoriji zelo zasedeni in bomo zato prej prišli do rezultatov, če jim prinesemo manjše število vzorcev.

V tej nalogi želimo ugotoviti, ali bi bilo mogoče s pomočjo združevanja vzorcev prispevati k manjši porabi časa in denarja pri določeni kakovosti meritev, ki bi bila za vinogradnika/vinarja še sprejemljiva, in kako to doseči. Zavedamo se namreč, da z združevanjem vzorcev izgubimo del informacije.

## 2 PREDSTAVITEV PROBLEMA

Za predelavo grozdja v vino je ključnega pomena, da določimo pravi datum trgatve in da čim boljše poznamo sestavo mošta ob trgatvi, na podlagi česar lahko določimo tehniko predelave grozdja v vino ter opravljamo morebitne korekcije, kot je na primer dodajanje kisline. (Delanoč in sod., 2001).

Spremljanje dozorevanja nam dà torej ključne podatke o času (terminu) in kakovosti naše trgatve in je nepogrešljivo predvsem pri grozdju, ki je namenjeno predelavi v vina višjih kakovostnih razredov. Slaba stran spremljanja dozorevanja je, da morajo biti meritve, če želimo, da nam podatki dovolj povedo, precej pogoste. Po Delanoč in sod., 2001, moramo meritve opravljati vsake 3 do 4 dni zadnje tri tedne pred predvidenim datumom trgatve. Poleg tega so meritve, če gre za veliko število parcel, lahko precej zamudne, in če želimo imeti podatke o posameznih kislinah in sladkorjih, so te meritve sorazmerno drage. S problemom številčnosti parcel se soočajo predvsem zadruge, ki problem rešujejo na različne načine. Klet Goriška Brda ima določene parcele za posamezne vinorodne lege, ki naj bi predstavljale reprezentativen vzorec, po katerem se določajo datumi trgatve za ostale parcele, a ostaja dejstvo, da je – ne samo v Brdih, ampak kjerkoli v Sloveniji – težko določiti »tipične« parcele zaradi geografskih značilnosti, ki se spreminjajo na majhnih razdaljah. Dozorevanje grozdja spremlja tudi Kmetijsko svetovalna služba, ki se sooča s podobnimi problemi – kako v sorazmerno kratkem času in z omejenimi sredstvi pridobiti čim več kakovostnih podatkov.

Na številčnost meritev v času spremljanja dozorevanja grozdja torej vplivajo predvsem naslednji dejavniki:

- pogostnost jemanja vzorcev. Vzorčenje vsake štiri dni zadnje tri tedne pred trgatvijo pomeni približno 5 meritev;
- število parcel ene sorte, kjer spremljamo zrelost;
- število sort, na katerih spremljamo zrelost.

Na stroške meritev vplivajo naslednji dejavniki:

- strošek posameznega vzorčenja;
- število meritev;
- parametri, ki jih merimo;
- cena meritev posameznih parametrov.

## 2.1 SPREMLJANJE DOZOREVANJA GROZDJIA

Spremljanje dozorevanja grozdja ima dva temeljna cilja:

- določiti datum trgatve in vrstni red trgatav na posameznih parcelah;
- poznati končno sestavo mošta, da lahko prilagodimo tehniko predelave grozdja ali mošta v vino.

Ob trgatvi želimo imeti ustrezno ravnovesje osnovnih skupin sestavin grozdja, to so predvsem sladkorji, kisline in barvila. Kakšno je to razmerje, je v največji meri odvisno od lastnosti vina, ki ga želimo narediti. Zato je težko podati enotno definicijo, kdaj je grozdje »zrelo«, pač odvisno od njegove nadaljnje »usode«. Govorimo o tehnološki zrelosti, ki je izbrana glede na namen predelave grozdja.

Med dozorevanjem grozdja se višajo sladkorna stopnja, količina barvil in arom, količina kislin pa upada.

Zrelost grozdja lahko poleg z ugotavljanjem količine naštetih snovi, ugotavljamo tudi iz mase 100 jagod, pri čemer moramo vedeti, da z zrelostjo masa jagod raste, proti koncu dozorevanja pa spet začne počasi upadati, ker začne grozdje izgubljati vodo.

Tudi iz samega izgleda grozda, barve jagod in tega, kako enostavno se jagode trgajo z grozda, lahko ugotavljamo stopnjo zrelosti grozdja, treba pa je poudariti, da so ti kriteriji preveč ohlapni, poleg tega zahtevajo veliko izkušenj in zato lahko služijo le kot dopolnilo podatkom iz laboratorija.

Enako lahko pri določanju zrelosti ugotavljamo zdravstveno stanje grozdja ter organoleptično ocenjujemo grozdje s poskušanjem, v tujini obstajajo celo posebni tečajji poskušanja grozdnih jagod (Delanoč, 2001).

Bistvo spremljanja dozorevanja je dobiti potek dozorevanja v času – enkratni podatek nam namreč ne pove ničesar o poteku. Zato začnemo z meritvami približno tri tedne pred predvidenim datumom trgatve in jih opravljamo na 3 do 4 dni, kar pomeni med 5 in 7 meritev, lahko več, če je trgatav kasneje, kot smo predvideli, ali manj, če je prej. Predvideni datum trgatve lahko določimo npr. tako, da poznamo običajne časovne razmike med cvetenjem in začetkom zorenja, med cvetenjem in zrelostjo oziroma med začetkom zorenja in zrelostjo (Delanoč, 2001; Blouin, 2001). Z večletnim spremljanjem pojavljanja posameznih fenofaz dobimo koristno informacijo o predvidenem času trgatve.

Pri pobiranju vzorcev je pomembno, da so reprezentativni in da so posamezne meritve med seboj primerljive (Delanoč, 2001). Iz tega sledi, da naj bodo pravila za pobiranje vzorcev kar najbolj preprosta, jasna, določena ter v čim manjši meri odvisna od osebe, ki jih pobira. (Blouin, 2001). Blouin (2001) tudi predlaga metodo pobiranja vzorcev:

- izberemo vrste, kjer pobiramo, npr. dvakrat po dve vrsti,
- parcele, če so velike, razdelimo na podparcele,
- izberemo trse, npr. 1/20, 1/10 ipd.,
- izbiramo grozde: na senčni/sončni strani trsa, višje/nizje ležeče ipd.

Vendar moramo v vsakem primeru paziti:

- da izmenično pobiramo sončno/senčno stran vrste,
- da se izogibamo vrstam na robu vinograda (10 do 20 m),
- da se izogibamo »nenormalnim« trsom (esca ipd.), vendar so z virusi okužene rastline del parcele, zato jih ne izločamo,
- da izmenično pobiramo jagode na zunanji/notranji, zgornji/spodnji strani grozda,
- v primeru gnilobe upoštevamo, ali bodo ob trgatvi gnile jagode odstranjene – če ne, jih je treba upoštevati kot vsake druge.

Pobiramo 1–3 ali 4 jagode na trs – seveda vključimo dovolj veliko število grozdov.

Za slovenske razmere je treba metodo nekoliko prirediti, saj moramo vedeti, da se slovenski vinogradi v marsičem razlikujejo od francoskih, posebej od bordojskih, kjer je metoda nastala. Naši vinogradi so manjši, sadilne razdalje večje, zato so določena »pravila« v zgoraj omenjeni metodi precej neuporabna, kot na primer izpuščanje prvih 10 metrov vinograda, pobiranje vsakega 20. trsa ipd. Vseeno nam metoda daje osnovne smernice pri spremljanju dozorevanja.

Kaj merimo?

Glede tega, katere so ključne meritve, ki jih moramo opraviti, si različni avtorji niso čisto enotni. To je v veliki meri odvisno od tega, na kakšnem grozdju delamo meritve in za kakšno vino je grozdje namenjeno. Npr. meritve na grozdju za rdeče vino se razlikujejo od tistih za belo, tiste za sladka, desertna vina se razlikujejo od tistih za suha itn. (Delanoč, 2001).

Najpogostejše so sledeče meritve (Foullonneau, 2002):

- masa 100 jagod;
- sladkorna stopnja;
- skupne kisline;

poleg tega še meritve, ki jih lahko opravi le laboratorij:

- vsebnost glukoze in fruktoze, iz česar lahko izračunamo njuno razmerje;
- vsebnost jabolčne in vinske kisline;
- količina fenolnih spojin;
- količina antocianov (predvsem za rdeča vina).

Sladkorno stopnjo merimo ali z densimetrom (merilcem gostote) ali z refraktometrom. Refraktometer je naprava, ki nam poda sladkorno stopnjo na podlagi loma svetlobe, ko le-ta prehaja skozi določeno raztopino sladkorja, tj. mošta.

Skupne kisline merimo s titracijo z bazo, in sicer ob dodatku indikatorja.

Pogosto merimo tudi vrednost pH, in sicer na različne načine.

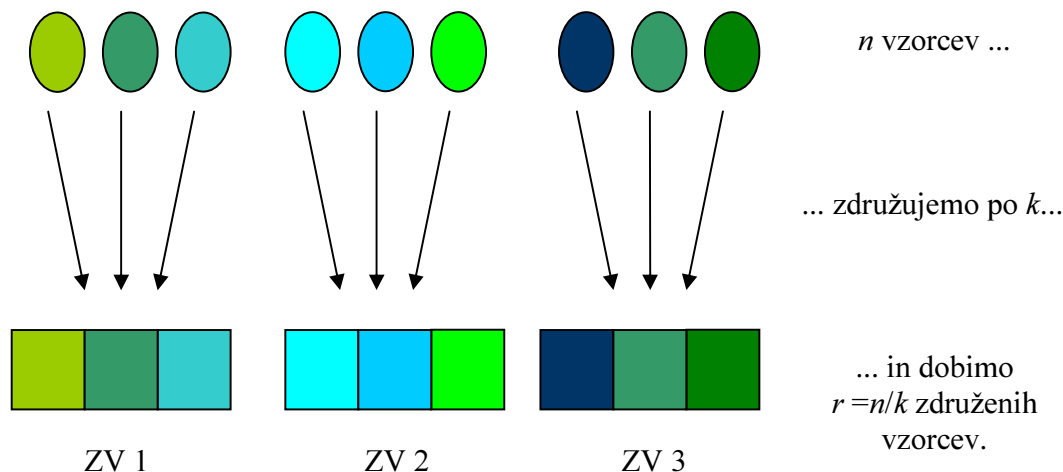
Smiselno je, da meritve vnašamo v grafikon, kjer imamo poteke krivulj že za predhodna leta. Tako tudi lažje predvidimo datum trgatve, saj lahko za določeno stopnjo npr. kisline pogledamo, kdaj je bila dosežena v predhodnih letih. Tako lahko ugotovimo, ali bodo trgatve bolj zgodnje ali pozne ter približno koliko.

Končna določitev datuma trgatve je odvisna še od zdravstvenega stanja grozdja, vremenskih napovedi ipd. Tudi degustacija in izgled ocene grozdja lahko pomagata pri odločitvi.

## 2.2 VZORČENJE Z ZDRUŽEVANJEM VZORCEV

O združevanju vzorcev govorimo, kadar posamezne vzorce fizično združimo, torej zmešamo, homogeniziramo ipd. ter šele nato na njih opravimo meritve (Lovison in sod. 1994).

Bistvo združevanja vzorcev je, da  $n$  posameznih vzorcev fizično združujemo v enote po  $k$  vzorcev ter na ta način pripravimo  $n/k$  združenih vzorcev, na katerih potem opravimo meritve. Velja:  $n = k \cdot r$ , kjer so  $n$ ,  $r$  in  $k$  naravna števila (Kalan, 2000, cit. po Johnson in Patil, 1996). S tem zmanjšamo stroške analiz. Ko načrtujemo vzorčenje z združevanjem vzorcev, se moramo zavedati, da večja natančnost ocene pomeni tudi višje stroške in obratno (Kalan 2000; Johnson in Patil, 1996).



**Slika 1:** Združevanje vzorcev: iz npr. 9 posameznih vzorcev z združevanjem po 3 pripravimo 3 združene vzorce. Zgodovina združevanja vzorcev sega v začetke prejšnjega stoletja, zanimiv je primer iz 2. svetovne vojne. Ameriška vojska je za potrebe testiranja svojih vojakov na okužbo s sifilisom

združevala vzorce krvi posameznih vojakov in nato le-te testirala. Negativen rezultat testa je pomenil, da je vsak izmed vojakov, katerih vzorci krvi so bili združeni v vzorec, negativen. V primeru pozitivnega rezultata meritve združenega vzorca so testirali vzorec krvi slehernega vojaka, katerega vzorec krvi je bil združen v ta združeni vzorec. Na ta način so dobili podatek, kateri posamezni vzorec znotraj združenega vzorca je bil okužen (Kalan 2000; cit. po Dorfman 1943).

V tem primeru imamo opravka z diskretno spremenljivko (vzorec krvi pozitiven ali negativen na sifilis), kasneje se je začela tudi uporaba združevanja vzorcev za meritve zveznih spremenljivk, npr. ugotavljanje vsebnosti neke snovi v vzorcih.

Danes se združeni vzorci uporabljajo na več področjih, predvsem je razširjena njihova uporaba pri presoji vplivov na okolje, kot je na primer spremljanje kakovosti podtalnice, bioakumulacija raznih snovi v človeških tkivih, ocenjevanje kontaminacije v tkivih rib, časovno spremljanje kakovosti tal, merjenje povprečne vsebnosti maščobe v vzorcih mleka ipd. (Patil, 2002; Kalan, 2000).

V vinogradništvu poznamo tak primer pri testiranju matičnjakov podlag na znane viruse (test ELISA). Iz predhodnih testov je bilo znano, da so okužbe redke in da ni nevarnosti razredčitve, saj test ELISA zazna že zelo majhne koncentracije. Po drugi strani je bilo potrebnih čim več testov v kratkem času, testiranje pa je tudi zelo drago.

## 2.3 PREDNOSTI IN OMEJITVE PRI UPORABI ZDRUŽENIH VZORCEV

Že iz navedenega primera uporabe združevanja vzorcev pri testiranju na sifilis lahko vidimo nekaj prednosti in nekaj pomanjkljivosti oziroma nevarnosti. Prednost je gotovo na strani manjšega števila meritev. V idealnem primeru, če ne bi bil noben izmed vojakov okužen s sifilisom, bi opravili le  $n/k$  meritev, pri čemer  $n$  pomeni število vzorcev krvi in  $k$  število vzorcev krvi, združenih v združeni vzorec. V najslabšem možnem primeru, ko bi vsak združeni vzorec vseboval tudi vzorec okužene krvi, bi morali opraviti  $n/k$  meritev ter še  $n$  meritev za vsak posamezni vzorec. Če vzorcev ne bi združevali, bi morali opraviti le  $n$  meritev. V tem primeru torej ne moremo govoriti o nižjih stroških pri uporabi združenih vzorcev.

Prav tako obstaja nevarnost, da določeno komponento vzorca z združevanjem razredčimo pod nivo zaznave. Posledice v navedenem primeru bi lahko bile katastrofalne: marsikaterega s sifilisom okuženega vojaka bi označili kot negativnega.

Prednosti analize združenih vzorcev pred analizo posameznih vzorcev so torej predvsem:

- **prihranek pri stroških.** Preprost izračun pove, da nas stane več, če analiziramo več enot (zanemarimo količinske popuste). Če bomo torej določene enote združili med seboj, bo testov manj in zato stroški nižji. Tukaj se srečujemo z dvema omejitvama: prvič, ni nujno, da so analize drage. V primeru, ko je vzorčenje (bistveno) dražje od



analiz, varčevanje na strani analiz ne bo dalo pravih rezultatov. Poleg tega del informacije z združevanjem vzorcev izgubimo. Kakovost informacije zato ni ista, če analiziramo posamezne vzorce ali če analiziramo združene. To moramo upoštevati pri primerjavi stroškov.

- **natančnost.** Pri danih stroških združeni vzorci omogočajo večjo natančnost pri oceni parametrov.
- **pravočasnost.** V primerih, ko so meritve dolgotrajne, združeni vzorci omogočajo hitrejšo oceno zaradi zmanjšanja števila meritev. Včasih je to lahko pomembna prednost – v primerih, ko je bolj pomembna pravočasnost informacije od kakovosti informacije. V primeru spremljanja dozorevanja grozdja je to pomembno, saj potrebujemo rezultate v sorazmerno kratkem času, po možnosti isti ali najkasneje naslednji dan.
- **zaupnost.** Združevanje vzorcev omogoča oceno razširjenosti neke lastnosti ob ohranjanju privatnosti posameznikov. Ta prednost, ki je manj pomembna v okoljskih raziskavah in drugih raziskavah naravnih pojavov, je pomembnejša denimo v medicini (npr. razširjenost AIDS-a).

Združevanje vzorcev ima (lahko) tudi pomanjkljivosti:

- **višji stroški.** Združevanje vzorcev vpliva samo na zniževanje stroškov meritev. Zato v primeru, da so stroški vzorčenja in združevanja znatno višji od stroškov meritev, združevanje vzorcev ni nujno stroškovno učinkovito. Pri spremljanju dozorevanja grozdja velja, da so analize določenih parametrov resnično poceni – denimo merjenje vsebnosti sladkorja z refraktometrom. Spet druge so zelo drage – analiza posameznih kislin in posameznih sladkorjev.
- **tehnične omejitve.** Združevanje vzorcev je lahko neprimerno, kadar je združeni vzorec težko homogenizirati, če pride do razredčenja (glej prikaz s sifilisom zgoraj), če pride do spremembe vzorca zaradi združevanja, npr. izhlapevanje hlapnih komponent med postopkom homogenizacije, združevanje vzorcev iz snovi, ki se med seboj ne mešajo ipd. Tehničnih omejitev pri združevanju vzorcev mošta ni, mošti se med seboj zelo dobro mešajo, mešanje je enostavno.

Na rentabilnost združevanja vzorcev vplivajo tudi stroški priprave združenih vzorcev (pri združevanju vzorcev mošta nepomembni) in stroški shranjevanja posameznih vzorcev. Pogosto si želimo ohraniti posamezne vzorce zaradi možnosti ponovnih preiskav. Glede na to, da pri vzorcih mošta shranjevanje ni zelo dolgoročno in vzorcev ni zelo veliko (kvečjemu do trgate) ocenjujemo, da lahko ta strošek zanemarimo.

Združevanje vzorcev se je uveljavilo predvsem v okoljskih in zdravstvenih raziskavah. Za take raziskave so značilni zelo visoki stroški, predvsem so drage laboratorijske analize. Javni proračuni, iz katerih se take raziskave financirajo, so pogosto precej omejeni, kar bi za določene raziskave lahko pomenilo, da je njihovo izvajanje nemogoče (Patil, 2002).

## 2.4 PRIČAKOVANA VREDNOST IN VARIANCA POVPREČJA ZA ZDRUŽENE VZORCE

### 2.4.1 En homogen združeni vzorec

Spodaj opisano teorijo so prispevali sledeči avtorji (cit. po Kalan, 2000) Patil in Boswell, 1991; Boswell in sod., 1988; Schaeffer in sod. 1983; Elder in sod, 1980; Schaeffer in sod. 1980; Rhode, 1976; Brown in Fisher, 1972; Duncan 1962).

Če merimo določeno lastnost (npr. vsebnost sladkorja v moštu) v več posameznih vzorcih in izračunamo aritmetično sredino, je ta vrednost v teoriji enaka vrednosti, ki jo dobimo, če posamične vzorce združimo in izmerimo vrednost te lastnosti na združenem vzorcu. Enakost velja, če je združevanje idealno, torej če je združeni vzorec homogen.

Do tega dejstva pridemo po sledeči poti:

Z  $\mathbf{x}^T = [x_1, \dots, x_n]$  označimo meritve  $n$  posameznih vzorcev, z  $y$  meritev združenega vzorca, ki smo ga pripravili iz  $n$  posameznih vzorcev.

Predpostavimo, da velja:

$$E(X_i) = \mu_x, \quad \text{Var}(X_i) = \sigma_x^2, \quad i = 1, \dots, n, \quad \dots(1)$$

pri čemer  $i$  pomeni zaporedno številko posamičnega vzorca.

Že prej smo predpostavili, da je združeni vzorec zares homogen, zato velja:

$$y = \sum_{i=1}^n w_i x_i, \quad \dots(2)$$

pri čemer je  $w_i$  delež združenega vzorca, ki ga zavzema  $i$ -ti posamezni vzorec. Če so uteži fiksne, velja:

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1. \quad \dots(3)$$

Teorija pokaže, da velja

$$E(Y) = \sum_{i=1}^n w_i E(X_i) = \mu_x \quad \dots(4)$$

in

$$Var(Y) = \sigma_x^2 \sum_{i=1}^n w_i^2 \quad \dots(5)$$

Predpostavimo, da so uteži fiksne in enake (deleži posameznih vzorcev v združenem so enako veliki), velja:

$$w_i = \frac{1}{n} \quad \dots(6)$$

in

$$y = \bar{x}. \quad \dots(7)$$

Enačbi 6 in 7 lahko poenostavimo v:

$$E(Y) = \mu_x \quad \dots(8)$$

in

$$Var(Y) = \frac{\sigma_x^2}{n}, \quad \dots(9)$$

kar pomeni, da je pričakovana vrednost za združeni vzorec enaka pričakovani vrednosti povprečja iz  $n$  posameznih vzorcev.

Varianca združenega vzorca je  $n$ -krat manjša od variance posameznih vzorcev, vendar je iz enega združenega vzorca ne moremo oceniti.

#### 2.4.2 Več homogenih združenih vzorcev

Vzemimo, da združujemo  $n$  posameznih vzorcev v združene vzorce po  $k$  posameznih vzorcev, s čimer pridobimo  $r = n/k$  združenih vzorcev. Zopet predpostavimo, da so uteži enake, torej da združujemo količinsko med seboj enake združene vzorce. Predpostavimo tudi, da veljajo predpostavke (1) v prejšnji točki.

Meritve združenih vzorcev bomo označili  $y^T = [y_1, \dots, y_r]$ .

Izhajamo iz predpostavk za pričakovano vrednost in varianco posameznega združenega vzorca:

$$E(Y_i) = \mu_x \quad \dots(10)$$

in

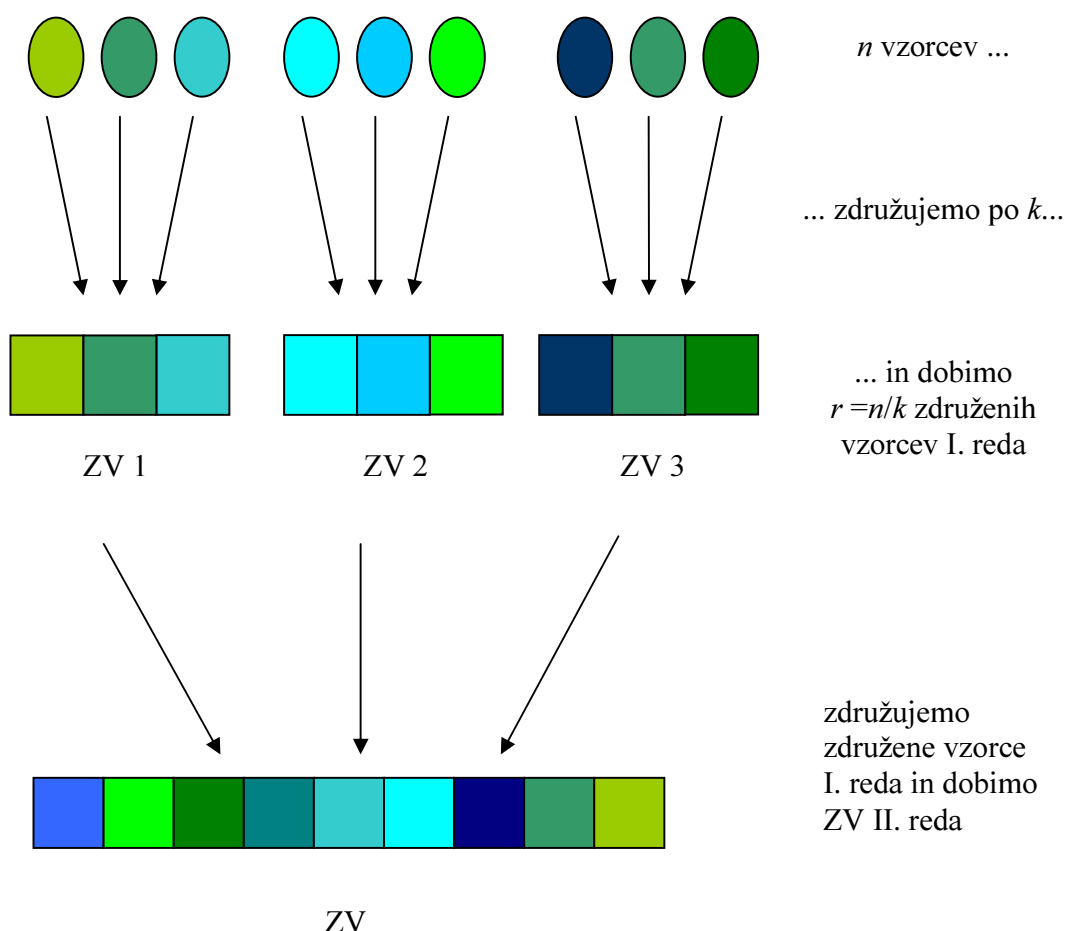
$$Var(Y_i) = \frac{\sigma_x^2}{k} \quad \dots(11)$$

Pričakovana vrednost za povprečje in varianca povprečja za združene vzorce sta potem:

$$E(\bar{Y}) = \mu_x \quad \dots(12)$$

in

$$Var(\bar{Y}) = \frac{\sigma_x^2}{rk} \quad \dots(13)$$



Slika 2: Združevanje vzorcev II. reda

## 2.5 HIERARHIČNA ANALIZA VARIANCE IN INTERVAL ZAUPANJA ZA POVPREČNO VREDNOST

Hierarhično analizo variance uporabljamo v primerih, ko imamo poskusne enote na dveh nivojih. V našem primeru je poskusna enota I. reda vinograd, poskusna enota II. reda podparcela na vinogradu. Variabilnost obstaja tako med podparcelami kot tudi med posameznimi vinogradi. Tako je skupna varianca dejansko seštevek dveh komponent – variance poskusne enote I. reda (v našem primeru vinograda) in variance poskusne enote II. reda (v našem primeru podparcele vinograda).

Standardna napaka povprečja je koren količnika srednjih kvadriranih odklonov I. reda in zmnožka števila enot I. in II. reda:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{SKO_I}{an}}, \quad \dots(14)$$

kjer  $s_{\bar{x}}$  pomeni standardno napako povprečja,  $SKO_I$  srednji kvadrirani odklon I. reda (v našem primeru vinogradov),  $a$  je število enot I. reda (v našem primeru vinogradov),  $n$  je število enot II. reda znotraj ene enote I. reda (v našem primeru število podparcel znotraj enega vinograda).

Iz vrednosti za povprečje in iz zgoraj navedenih podatkov lahko izračunamo interval zaupanja za povprečje:

$$\bar{x} \pm t(SP_I, \alpha) \cdot s_{\bar{x}}, \quad \dots(15)$$

pri čemer  $t(SPI, \alpha)$  pomeni  $t$ -vrednost pri stopinjah prostosti I. reda in pripadajoči stopnji značilnosti. Standardno se uporablja 95-odstotni interval zaupanja za povprečje, torej je  $\alpha = 0,05$ . Interval zaupanja za povprečje poda intervalno oceno za povprečje ob določenem zaupanju (Košmelj in sod., 2003).

## 2.6 DELOVNA HIPOTEZA IN NAMEN RAZISKAVE

Predvidevamo, da lahko z uporabo združenih vzorcev dosežemo prihranek časa in denarja pri spremljanju dozorevanja grozdja. Domnevamo, da bomo z združevanjem vzorcev dobili dovolj natančne rezultate ob nižjih stroških in nižji porabi časa.

Delovna hipoteza raziskave je:

Z uporabo združenih vzorcev za spremljanje dozorevanja grozdja dosežemo dovolj dobre rezultate ob nižjih stroških.

Namen raziskave je:

- ugotoviti uporabnost združevanja vzorcev na področju ugotavljanja kakovosti grozdja za predelavo v vino;
- ovrednotiti uporabnost združevanja (primerjava dobljenih vrednosti /povprečje, varianca, .../ med združenimi in posamičnimi vzorci);
- ugotoviti možne probleme, tudi tiste, ki se morebiti niso pokazali med delom;
- raziskava naj koristi večjim vinogradniškim podjetjem, kot so na primer zadruga, večjim vinogradniškim kmetijam in drugim organizacijam, ki opravljajo spremljanje dozorevanja grozdja, na primer kmetijsko svetovalna služba.

### 3 RAZISKOVALNI OBJEKTI, MATERIALI IN METODE DELA

#### 3.1 RAZISKOVALNI OBJEKTI

Za potrebe raziskave smo leta 2004 vzorčili v šestih vinogradih merlota v Goriških Brdih. Sorta merlot je bila izbrana zato, ker je v Goriških Brdih zelo dobro zastopana in je bila zato izbira vinogradov večja. Vinogradi so bili izbrani tako, da kar najbolj odražajo stanje v Brdih, torej so bili ti vinogradi različnih starosti, gojitvenih oblik, ekspozicij, leg itn. (glej tabelo).

**Preglednica 1:** Osnovni podatki o vinogradih, vključenih v poskus. Stanje v Goriških Brdih, leta 2004

Zap. št. vinograda	Gojitvena oblika	Št. trsov	Leto postavitve	k. o.
1	sylvoz	550	1979	Neblo
2	dvojni guyot	600	1995	Neblo
3	dvojni guyot	400	1974	Medana
4	dvojni guyot	2700	1998	Vipolže
5	cazarsa	900	1977	Cerovo
6	cazarsa	350	1980	Dobrovo

V vsakem vinogradu so bile določene štiri podparcele, in sicer tako, da so bile vrste na robu vinograda vsakokrat izpuščene. Razlog za to so odstopanja v rezultatih za skrajne vrste zaradi različnih vzrokov, kot so osvetljenost, drugačne razmere v tleh ipd.

Podparcele znotraj enega vinograda so bile približno enakih velikosti. Posamezne podparcele so bile zaradi enostavnosti pobiranja vzorcev ponavadi kar cele vrste (ena, dve ali tri), izjema je vinograd pod zap. št. 5, kjer so bile vrste zaradi precejšnje dolžine razdeljene tudi prečno.

#### 3.2 TERENSKO DELO

##### 3.2.1 Postopek vzorčenja

Vzorčenje smo začeli 30. 8. 2004 in ga skupno opravili v štirih terminih (še 8., 17. in 22. 9. 2004). Trgatve merlota za združno klet v Brdih so se začele 25. 9., torej smo začeli z meritvami približno mesec dni pred trgatvijo.

V vinogradu smo grozdje pobirali z vsake četrte trte, ob tem da smo prve štiri trte v začetku vrste izpustili iz istih razlogov, kot smo izpustili vrste na robu. V štetje niso bile vključene trte, ki iz katerega koli razloga niso bile ustrezne (druga sorta, posušene, manjkajoče, brez ali z bistveno premalo grozdja). Z vsake trte je bil pobran del grozda z delom peclja, da ne bi prišlo do večjih kemijskih sprememb v sami jagodi, izmenjaje lego grozda na trti – zgornji/spodnji del trte, grozdi odkriti/pokriti z listjem ter izmenjaje del grozda (spodnji/srednji, zgornji del ali

stranski grozdi). Material je bil nabran v plastične vrečke, ki smo jih označili in do analize hranili v lesenih zaboječkih, hlajenih z vložki iz hladilnih torb. Predvsem v drugi polovici septembra je bilo vreme precej hladno, zato se grozdje do analize ni segrelo. Vzorčili smo vedno ob približno isti uri (med sedmo in deveto uro zjutraj, imeli smo tudi stalni vrsti red vzorčenja vinogradov, tako da so bili vzorci dejansko vsakokrat pobrani ob skoraj istem času). Izogibali smo se pobiranju mokrega grozdja. Vzorci so bili nabrani ločeno po podparcelah. Na koncu so bili prepeljani v Ljubljano na Biotehniško fakulteto, kjer smo v laboratoriju Katedre za vinogradništvo opravili meritve.

### **3.2.2 Priprave in pribor za vzorčenje**

Pri vzorčenju smo uporabljali običajne škarje za trganje grozdja, PVC vrečke in vložke za hlajenje hladilnih torb, ki smo jih uporabljali za hlajenje nabranega materiala. Pazili smo, da hladni vložki niso bili v direktnem stiku z grozdom, ločili smo jih s časopisnim papirjem.

## **3.3 LABORATORIJSKO DELO**

Iz celotnega vzorca grozdja za vsako podparcelo posebej smo pripravili mošt. Grozdje smo ročno tlačili v plastičnih vrečkah, nastali mošt odlili in precedili.

S takim moštom so bili opravljeni vsi spodaj opisani postopki:

- meritev sladkorne stopnje na refraktometru v °Oe ;
- meritev vsebnosti skupnih kislin s titracijo;
- isti dan smo tudi pripravili vzorce za meritev na HPLC-ju, ki je bila opravljena kasneje, vzorci so bili do takrat zamrznjeni.

### **3.3.1 Sladkorna stopnja**

Pri tej meritvi smo uporabili refraktometer.

### **3.3.2 Skupne kisline**

Količino skupnih kislin v moštu smo ugotavljali s titracijo. Titrirali smo 12,5 mL mošta z 0,1 molarnim NaOH, dobljene vrednosti pomnožili s faktorjem 0,75, da smo dobili količino skupnih kislin v g/L. Uporabljali smo indikator brom timol modro. To sorazmerno preprosto metodo smo uporabili zato, ker jo je, poleg meritev sladkorja z refraktometrom, možno uporabljati tudi v manjših, slabo opremljenih laboratorijih na vinogradniških posestvih. Za uspešno uporabo te metode je treba imeti kar nekaj izkušenj, saj so problematični preskoki barve, ki so sploh pri sortah z rdečkastim moštom lahko slabo vidni.



### 3.3.3 Meritve na HPLC

Mošt smo razredčili v razmerju 1:10 z bidestilirano vodo in epruvete s to raztopino centrifugirali pri 4000 obratih 5 minut. Na ta način so se sedimentirali trdi delci, del tekoče frakcije, ki smo ga dodatno filtrirali, smo shranili v vialah v zamrzovalniku do analize. Analiza je bila opravljena na aparatu HPLC znamke Thermo, model Surveyor Finnigan.

Na HPLC smo analizirali vsebnosti različnih sladkorjev (saharoze, glukoze in fruktoze) ter skupnih sladkorjev in različnih kislin (citronske, vinske, jabolčne, šikimske in fumarne kisline).

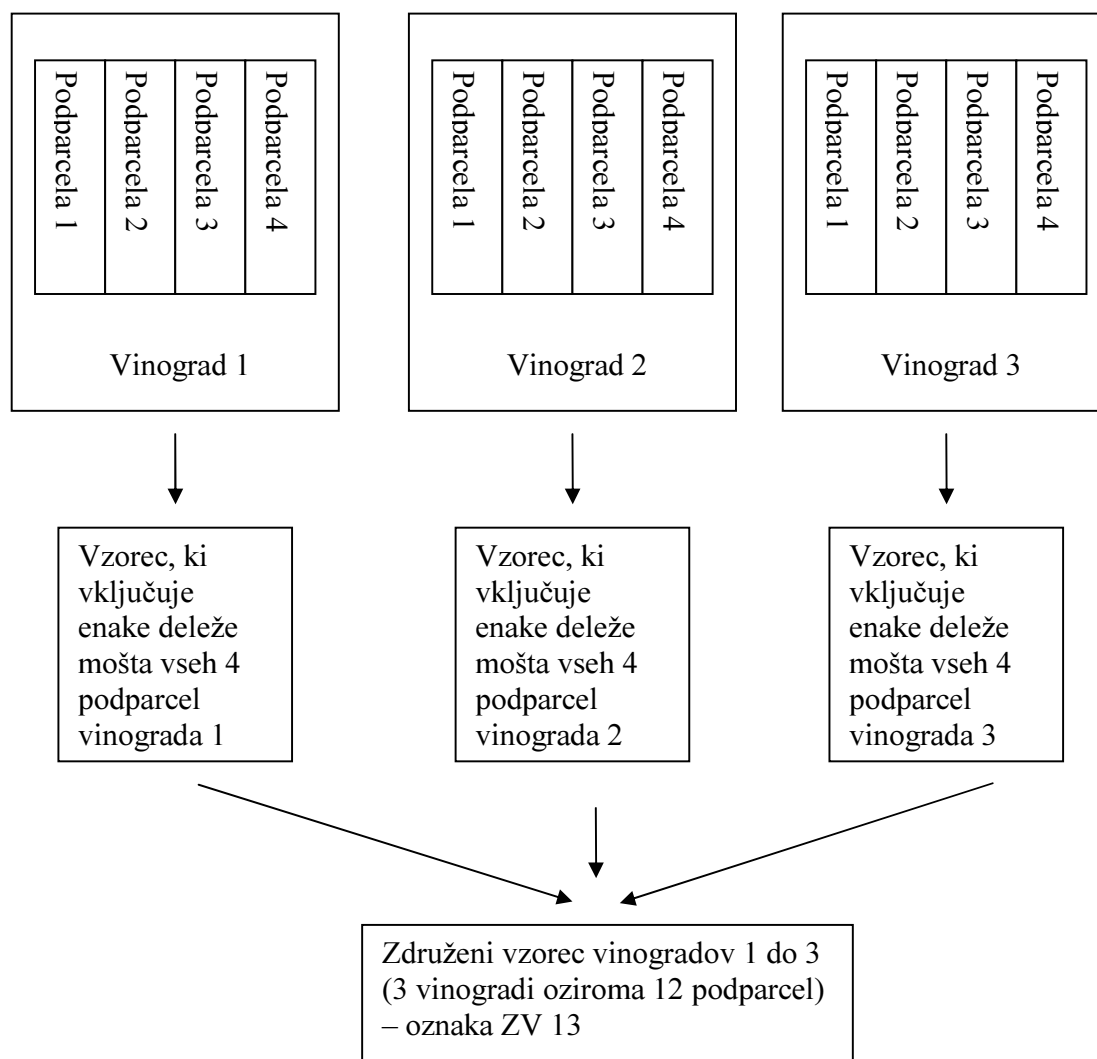
### 3.3.4 Priprava združenih vzorcev

Za posamezni vzorec vinograda smo združili enake deleže mošta vseh štirih podparcel vinograda (predpostavili smo, da so podparcele enakih velikosti), za združene vzorce posameznih vinogradov smo združili enake deleže vzorcev vinogradov – npr. za združeni vzorec vinogradov z zap. št. 1, 2, 3 in 4 smo združili enake deleže mošta iz vinogradov 1, 2, 3 in 4.

Tako smo iz šestih vzorcev vinogradov ob vsakem vzorčenju pripravili dva združena vzorca s po tremi vinogradi (zap. števil. vinogradov 1, 2, 3 ter 4, 5, 6), en združeni vzorec s štirimi vinogradi (zap. št. 1, 2, 3, 4) ter en združeni vzorec z vsemi šestimi vinogradi (torej zap. št. 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Združene vzorce smo sestavljali iz različnih števil posameznih vzorcev zato, ker smo želeli dobiti informacijo o tem, kako »velik« združen vzorec je še primeren za praktično uporabo (če sploh).

Vse navedene lastnosti smo izmerili za vsako podparcelo vsakega vinograda posebej, za vsak vinograd posebej (»združeni vzorec« posameznih podparcel določenega vinograda) in za vse štiri združene vzorce. Skupno smo torej vsakokrat opravili 34 meritev za vsak termin vzorčenja.



**Slika 3:** Postopek priprave združenih vzorcev (primer prikazuje postopek priprave združenega vzorca prvih treh vinogradov)

### 3.4 ANALIZA REZULTATOV

Analiza rezultatov meritev je imela naslednje cilje – ugotoviti, ali dajejo združeni vzorci rezultate, katerih kakovost je še sprejemljiva za vinarje.

Vse izračune smo delali na osnovi meritev za posamezne podparcele. Privzeli smo, da je prava vrednost (nekega parametra za vinograd) aritmetična sredina vrednosti vseh podparcel, ki sestavljajo pripadajoči združeni vzorec.

### 3.4.1 Variacijski razmik

V okviru tega ugotavljanja nas je zanimalo, ali so vrednosti, ki smo jih izmerili za združene vzorce, znotraj intervala, ki ga oklepata najmanjša in največja vrednost posameznih vzorcev. Tukaj gre za prvo in povsem osnovno analizo, ali so izmerjene vrednosti sploh znotraj pričakovanega intervala.

### 3.4.2 Relativna napaka

Realitvne napake so pomembne za splošno oceno, koliko se »zmotimo«, če združujemo vzorce.

Relativne napake smo računali med meritvijo združenega vzorca in povprečjem podparcel, ki so sestavljale posamične vzorce združenega vzorca. Ugotavljali smo, ali je relativna napaka večja od 10 % in nato, ali je večja od 5 %.

V času dozorevanja grozdja vsebnost sladkorja narašča, zato bo absolutna napaka s časom dozorevanja vse večja, skupne kisline pa padajo, zato bo absolutna napaka vse manjša.

### 3.4.3 95-odstotni interval zaupanja za povprečje

Za osnovne vzorce smo izračunali 95-odstotni intervala zaupanja za povprečje (enačbe 14 in 15).

Zanimalo nas je, ali je izmerjena vrednost združenega vzorca znotraj tega intervala. V primeru, ko je odgovor pozitiven, to pomeni, da meritev združenega vzorca najbrž ni »daleč« od dejanskega povprečja vinogradov.

## 3.5 OCENJEVANJE STROŠKOV VZORČENJA IN MERITEV

Za lažjo predstavo o stroških, ki nastanejo med spremljanjem dozorevanja grozdja, razdelimo postopek na dva dela – na vzorčenje, ki dejansko pomeni nabiranje grozdnih jagod v vinogradu, in na meritve, ki vključujejo vse postopke od trenutka, ko nabrane grozdne jagode pridejo v laboratorij.

Stroški, ki nastanejo pri vzorčenju, so bolj ali manj omejeni na strošek dela delavca, ki vzorčenje opravlja, ter na nekatere druge, večinoma majhne materialne stroške, kot je npr. uporaba vozila. Strošek je tudi dostava vzorcev v laboratorij. Privzeli smo, da so vsi stroški razen dela delavca zanemarljivo majhni, saj vinogradi kljub razdrobljenosti ponavadi niso zelo daleč od kleti, laboratoriji so tudi na posestvu ali v bližnjem kraju. Poleg tega bi lahko naredili precejšnjo napako, saj je dolžina poti, ki jo opravi oseba, ki vzorči, zelo različna od posestva do posestva.

Pri merjenju nastanejo določeni stroški. Odločili smo se, da je ta strošek enak tržni ceni tovrstnih storitev brez vsakršnih popustov. Tiste, ki vsaj osnovne analize delajo doma,

navidezno meritev stane manj, vendar je to le navidezno, saj pogosto vsaj stroška lastnega dela ne upoštevajo.

## 4 REZULTATI

### 4.1 LABORATORIJSKO DELO

Rezultati meritev v laboratoriju so priloženi v Prilogi.

### 4.2 STATISTIČNA ANALIZA PODATKOV

Zaradi preglednosti so opazovani parametri vsakokrat obravnavani v treh sklopih:

- analiza vsebnosti sladkorja opravljena na refraktometru ter analiza vsebnosti skupnih kislin opravljena s titracijo;
- vse meritve sladkorjev na HPLC;
- vse meritve kislin na HPLC.

Oznake, ki se pojavljajo v tabelah na naslednjih straneh, so v preglednici 2:

**Preglednica 2:** Oznake v preglednicah

ZV 13	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi števkami 1, 2 in 3 (za opis vinogradov glej preglednico št. 1 v poglavju Raziskovalni objekti)
ZV 46	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi števkami 4, 5 in 6
ZV 14	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi števkami 1, 2, 3 in 4
ZV 16	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi števkami 1, 2, 3, 4, 5 in 6
P	Povprečje podparcel vinogradov, ki sestavljajo združeni vzorec
ZV	Dejanska vrednost združenega vzorca (izmerjena vrednost)
MIN	Minimalna vrednost posameznega vzorca (= podparcele vinograda) znotraj združenega vzorca
MAX	Maksimalna vrednost posameznega vzorca (= podparcele vinograda) znotraj združenega vzorca
VR	Odgovor na vprašanje, ali je izmerjena vrednost znotraj variacijskega razmika podparcel posameznih vzorcev
RN	Relativna napaka
SM	Spodnja meja 95 % intervala zaupanja za povprečje
ZM	Zgornja meja 95 % intervala zaupanja za povprečje
IZ	Odgovor na vprašanje, ali je izmerjena vrednost ZV znotraj 95 % intervala zaupanja za povprečje

## 4.2.1 Variacijski razmik

### 4.2.1.1 Meritve sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo

Spodnja preglednica prikazuje rezultate ugotavljanja, ali so izmerjene vrednosti znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev za meritve skupnih sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo.

**Preglednica 3:** Rezultati ugotavljanja, ali so izmerjene vrednosti znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev za meritve skupnih sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo

Združ. vz.	Meritve Datum vzorčenja	sladkor – refraktometer (°Oe)				skupne kisline – titracija (g/L)			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	P	61	68	76	80	18,9	14,9	13,0	11,7
	ZV	58	70	75	79	19,8	14,9	12,7	11,6
	MIN	55	60	69	76	15,9	12,4	10,1	10,3
	MAX	67	78	83	88	21,7	16,8	14,7	13,0
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	59	68	76	81	19,5	14,9	12,7	12,0
	ZV	60	64	77	80	18,6	15,1	12,8	11,4
	MIN	53	55	67	73	16,5	13,6	11,3	11,0
	MAX	63	74	84	85	24,8	16,5	14,9	14,6
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 14	P	61	68	76	81	18,8	14,8	12,7	11,7
	ZV	60	68	77	80	19,1	14,6	12,3	11,4
	MIN	55	60	69	76	15,9	12,4	10,1	10,3
	MAX	67	78	83	88	21,7	16,8	14,7	13,0
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 16	P	60	68	76	80	19,2	14,9	12,8	11,9
	ZV	59	68	77	80	19,2	14,8	12,9	11,5
	MIN	53	55	67	73	15,9	12,4	10,1	10,3
	MAX	67	78	84	88	24,8	16,8	14,9	14,6
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA

V tabeli so najbolj pomembne vrstice VR, ki dajejo odgovor na vprašanje, ali leži izmerjena vrednost za združeni vzorec med najnižjo in najvišjo vrednostjo za posamezne vzorce. Vidimo, da je za ti dve lastnosti izmerjena vrednost vsakokrat znotraj pričakovanih mej.

### 4.2.1.2 Meritve sladkorjev na HPLC

Tudi pri naslednjih štirih obravnavanih lastnostih so rezultati podobni, nekaj neskladij se pojavlja pri lastnostih glukoza, fruktoza in sladkorji skupaj in še to samo pri združenemu vzorcu iz prvih štirih vinogradov, vsakokrat za prvo in zadnje vzorčenje.



## 4.2.1.3 Meritve kislin na HPLC

**Preglednica 5:** Rezultati ugotavljanja, ali so izmerjene vrednosti znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev za meritve posameznih kislin na HPLC

Zdr. vz.	Meritev	HPLC – citronska kislina (g/L)				HPLC – vinska kislina (g/L)			
		Datum	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.
ZV 13	P	0,24	0,19	0,75	0,23	10,8	10,3	9,4	9,7
	ZV	0,11	0,12	0,79	0,11	11,0	9,8	9,3	9,3
	MIN	0,11	0,10	0,13	0,10	8,2	8,9	7,8	9,0
	MAX	1,04	0,34	1,08	0,83	12,3	11,4	10,7	10,8
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	0,22	0,18	0,40	0,19	10,5	10,0	9,0	9,7
	ZV	0,14	0,38	0,72	0,11	10,2	10,2	8,3	9,1
	MIN	0,10	0,10	0,10	0,11	9,1	8,8	7,2	8,9
	MAX	0,51	0,42	0,98	0,44	11,9	11,0	11,8	11,1
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 14	P	0,25	0,17	0,73	0,22	10,7	10,1	9,1	9,6
	ZV	0,13	0,11	0,11	0,10	10,5	9,9	9,5	9,1
	MIN	0,11	0,10	0,13	0,10	8,2	8,8	7,2	8,9
	MAX	1,04	0,34	1,08	0,83	12,3	11,4	10,7	10,8
	VR	DA	DA	NE	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 16	P	0,23	0,18	0,58	0,21	10,6	10,2	9,2	9,7
	ZV	0,12	0,45	0,98	0,11	10,4	11,4	9,1	9,0
	MIN	0,10	0,10	0,10	0,10	8,2	8,8	7,2	8,9
	MAX	1,04	0,42	1,08	0,83	12,3	11,4	11,8	11,1
	VR	DA	NE	DA	DA	DA	DA	DA	DA

se nadaljuje



## nadaljevanje

Zdr. vz.	Meritev Datum	HPLC – jabolčna kislina (g/L)				HPLC – šikimska kislina (g/L)			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	P	7,8	5,8	4,6	4,4	0,022	0,020	0,016	0,015
	ZV	7,6	5,2	4,4	3,9	0,022	0,019	0,016	0,013
	MIN	5,2	3,8	3,3	3,3	0,012	0,016	0,011	0,009
	MAX	11,6	7,2	5,7	5,4	0,037	0,023	0,021	0,019
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	7,2	5,5	4,3	4,4	0,022	0,021	0,015	0,015
	ZV	6,8	5,5	3,7	3,9	0,021	0,020	0,012	0,012
	MIN	6,4	4,9	3,3	3,7	0,020	0,018	0,010	0,010
	MAX	8,6	6,5	5,3	5,2	0,029	0,025	0,023	0,023
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 14	P	7,6	5,6	4,4	4,3	0,022	0,020	0,015	0,015
	ZV	7,2	5,2	4,4	3,9	0,021	0,018	0,016	0,015
	MIN	5,2	3,8	3,3	3,3	0,012	0,016	0,011	0,009
	MAX	11,6	7,2	5,7	5,4	0,037	0,023	0,021	0,019
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 16	P	7,5	5,6	4,4	4,4	0,022	0,021	0,016	0,015
	ZV	7,1	6,1	4,1	3,8	0,021	0,024	0,012	0,012
	MIN	5,2	3,8	3,3	3,3	0,012	0,016	0,010	0,009
	MAX	11,6	7,2	5,7	5,4	0,037	0,025	0,023	0,023
	VR	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA

Zdr. vz.	Meritev Datum	HPLC – fumarna kislina (g/L)			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	P	0,009	0,243	0,189	0,746
	ZV	0,008	0,112	0,119	0,789
	MIN	0,004	0,107	0,104	0,132
	MAX	0,020	1,038	0,345	1,076
	VR	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	0,006	0,005	0,004	0,005
	ZV	0,005	0,006	0,004	0,005
	MIN	0,003	0,004	0,003	0,004
	MAX	0,009	0,007	0,006	0,009
	VR	DA	DA	DA	DA
ZV 14	P	0,008	0,007	0,006	0,007
	ZV	0,008	0,007	0,007	0,008
	MIN	0,004	0,004	0,003	0,004
	MAX	0,020	0,013	0,010	0,011
	VR	DA	DA	DA	DA
ZV 16	P	0,007	0,007	0,006	0,006
	ZV	0,007	0,010	0,005	0,005
	MIN	0,003	0,004	0,003	0,004
	MAX	0,020	0,013	0,010	0,012
	VR	DA	DA	DA	DA

Pri kislinah je podobna situacija kot pri sladkorjih, s tem da so neskladnosti malo drugače razporejene. Pri 80 meritvah se neskladje pojavi dvakrat.

#### 4.2.2 Relativne napake

Relativno napako smo izračunali po formuli:

$$RN = \frac{|izmerjena\ vrednost\ ZV - povprečje\ posameznih\ vzorcev|}{povprečje\ posameznih\ vzorcev} \cdot 100 \quad \dots(16)$$

Povprečje vinogradov (posameznih vzorcev) smo izračunali iz povprečja podparcel, ki tvorijo združeni vzorec vinogradov (npr. za združeni vzorec ZV 13 smo v povprečje vključili vse 4 podparcele vinograda št. 1, vse 4 podparcele vinograda št. 2 in vse 4 podparcele vinograda št. 3).

Najprej nas je zanimalo, ali je relativna napaka večja od 10 % (oznaka v tabeli >10 % ?), zatem pa, ali je napaka večja od 5 % (oznaka v tabeli >5 % ?).

##### 4.2.2.1 Meritve sladkorja na refraktometer in skupnih kislin s titracijo

Dobili smo naslednje rezultate:

**Preglednica 6:** Relativna napaka združenih vzorcev za meritve sladkorja na refraktometer in skupnih kislin s titracijo

Združeni vzorec	Obravnavanje Datum	sladkor – refraktometer				skupne kisline – titracija			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	RN (%)	4,4	3,3	1,4	1,7	4,5	0,1	2,3	1,3
	>10 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
ZV 46	RN (%)	1,6	6,0	1,4	0,9	4,7	1,0	0,8	5,1
	>10 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	NE	NE	NE	NE	<b>DA</b>
ZV 14	RN (%)	1,0	0,7	1,1	0,9	1,5	1,1	2,7	2,7
	>10 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
ZV 16	RN (%)	1,5	0,1	1,3	0,7	0,2	0,9	0,8	3,5
	>10 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Vse relativne napake za sladkor so znotraj 6 %.

Pri skupnih kislinah je najvišja relativna napaka 5,1 %.

#### 4.2.2.2 Meritve posameznih in skupnih sladkorjev na HPLC

**Preglednica 7:** Relativna napaka meritev združenih vzorcev za meritve posameznih in skupnih sladkorjev na HPLC

Zdr. vz.	Meritvev Datum	HPLC – saharoza				HPLC – glukoza			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	RN (%)	2,5	2,9	5,2	13,6	3,3	10,9	3,2	10,6
	>10 % ?	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>
ZV 46	RN (%)	3,8	0,1	18,1	13,3	14,1	6,8	8,1	11,1
	>10 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 14	RN (%)	11,1	2,8	0,9	7,7	39,0	3,7	4,3	18,9
	>10 % ?	DA	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	DA	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>
ZV 16	RN (%)	0,2	1,7	20,0	11,7	1,4	7,5	13,1	3,7
	>10 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>	NE
	>5 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE

Zdr. vz.	Meritvev Datum	HPLC – fruktoza				HPLC – sladkorji skupaj			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	RN (%)	0,7	8,9	2,2	10,2	2,1	8,6	2,9	10,6
	>10 % ?	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	NE	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>
ZV 46	RN (%)	11,2	4,9	8,6	9,3	11,5	5,3	9,0	10,4
	>10 % ?	<b>DA</b>	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 14	RN (%)	35,1	1,0	4,5	17,9	33,7	1,9	4,0	17,8
	>10 % ?	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>
ZV 16	RN (%)	1,4	7,0	12,4	2,2	0,0	6,7	13,2	3,5
	>10 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE

V tabeli vidimo kar precej odstopanj. Posamezna obravnavanja – tako različni sladkorji kot različno število združenih posameznih vzorcev se bistveno ne razlikujejo po ujemanju izmerjenih in izračunanih rezultatov. Prag 10 % razlike med izračunanim povprečjem vinogradov in izmerjeno vrednostjo združenih vzorcev presega 24 od 64 meritev (38 %) v tabeli, če si glede na prejšnji stavek vsa obravnavanja štejemo za enakovredna. Pri 5 % pragu je odstopanj 37 od 64 (58 %). S sivo barvo so obarvane celice, ki so pokazale neustrezen rezultat že pri variacijskem razmiku. Če le-te ne upoštevamo, je največja relativna napaka 20,0 %.

## Kislina, merjene na HPLC

**Preglednica 8:** Relativna napaka meritev združenih vzorcev za meritve kislin na HPLC

Zdr. vz.	Meritev Datum	HPLC – citronska kislina				HPLC – vinska kislina			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	RN (%)	54,2	37,1	5,7	53,1	1,7	4,8	0,5	4,3
	>10 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	NE	NE
ZV 46	RN (%)	37,7	110,4	77,4	42,4	3,0	2,7	7,0	5,5
	>10 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 14	RN (%)	48,6	34,2	85,1	53,0	1,8	1,4	4,7	5,7
	>10 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	NE	NE
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	NE	<b>DA</b>
ZV 16	RN (%)	47,6	145,7	70,3	48,7	2,4	11,9	0,7	7,5
	>10 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	NE
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>

Zdr. vz.	Meritev Datum	HPLC – jabolčna kislina				HPLC – šikimska kislina			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	RN (%)	1,8	9,7	3,7	10,5	1,6	6,7	3,3	13,5
	>10 % ?	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	NE	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>
ZV 46	RN (%)	6,2	0,8	12,8	10,9	4,3	5,3	17,7	18,6
	>10 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>
	>5 % ?	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 14	RN (%)	5,5	6,3	0,6	9,9	6,3	10,9	3,3	0,2
	>10 % ?	NE	NE	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	NE
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	NE
ZV 16	RN (%)	5,0	8,9	6,7	13,5	3,3	17,8	20,2	21,8
	>10 % ?	NE	NE	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>

Zdr. vz.	Meritev Datum	HPLC – fumarna kislina			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV 13	RN (%)	4,6	16,1	8,7	10,4
	>10 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 46	RN (%)	4,7	17,0	9,9	5,1
	>10 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	NE
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 14	RN (%)	7,8	5,5	24,2	15,8
	>10 % ?	NE	NE	<b>DA</b>	<b>DA</b>
	>5 % ?	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>	<b>DA</b>
ZV 16	RN (%)	0,1	49,0	4,8	18,8
	>10 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>
	>5 % ?	NE	<b>DA</b>	NE	<b>DA</b>

Pri kislinah merjenih na HPLC je na prvi pogled situacija podobna, kljub vsemu izstopata dve posebnosti. Napake pri citronski kislini z eno samo izjemo presegajo prag 10 %, določene vrednosti so zelo visoke (nad 50 %). Slika je drugačna pri vinski kislini, ki ima tudi nekoliko pomembnejšo funkcijo v vinarstvu kot citronska – pri vinski kislini se torej skoraj vse izmerjene vrednosti od matematično dobljenih ne razlikujejo več kot za 10 %, v redkih primerih za več kot 5 %. Meritve jabolčne kisline dajejo nekoliko slabše rezultate, sploh je zanimiv zadnji termin vzorčenja, kjer vrednosti precej odstopajo od drugih v ostalih terminih. Vendar podroben pogled pokaže, da odstopanja niso bistveno višja od 10 % (najvišje 13,5 %). Še manj ugodni so rezultati za šikimsko kislino, rezultati za fumarno kislino so podobni rezultatom za citronsko kislino, čeprav so napake bistveno manjše. S sivo barvo so obarvane celice, ki so pokazale neustrezen rezultat že pri variacijskem razmiku.

### 4.2.3 95-odstotni interval zaupanja za povprečje

#### 4.2.3.1 Meritve skupnih sladkorjev na refraktometer in skupnih kislin s titracijo

**Preglednica 9:** Odgovori na vprašanje, ali je meritev združenega vzorca znotraj intervala zaupanja za povprečno vrednost posamičnih vzorcev za meritve sladkorja na refraktometer in skupnih kislin s titracijo

ZV	Meritev Datum	Sladkor – refraktometer				Skupne kisline – titracija			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV13	P	61	68	76	80	18,9	14,9	13,0	11,7
	ZV	58	70	75	79	19,8	14,9	12,7	11,6
	SM	52	52	65	71	14,0	10,6	9,7	9,1
	ZM	69	84	88	89	23,8	19,1	16,2	14,4
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	59	68	76	81	19,5	14,9	12,7	12,0
	ZV	60	64	77	80	18,6	15,1	12,8	11,4
	SM	52	54	63	72	13,4	12,6	9,0	9,1
	ZM	66	82	89	89	25,6	17,3	16,4	15,0
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV14	P	61	68	76	81	18,8	14,8	12,7	11,7
	ZV	60	68	77	80	19,1	14,6	12,3	11,4
	SM	56	60	70	76	16,2	12,5	10,8	10,3
	ZM	65	77	82	86	21,4	17,0	14,6	13,1
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV16	P	60	68	76	80	19,2	14,9	12,8	11,9
	ZV	59	68	77	80	19,2	14,8	12,9	11,5
	SM	57	62	71	77	17,1	13,6	11,5	10,8
	ZM	63	74	81	84	21,3	16,2	14,1	13,0
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA

Tabela v vrstici IZ daje odgovor na vprašanje, ali je dejanska vrednost združenega vzorca (ZV) znotraj intervalne ocene za populacijsko povprečje. Meritve ZV za skupne sladkorje na

refraktometer in skupnih kislin so v vseh primerih znotraj 95 % intervala zaupanja za povprečje.

#### 4.2.3.2 Meritve sladkorjev na HPLC

**Preglednica 10:** Odgovori na vprašanje, ali je meritev združenega vzorca znotraj intervala zaupanja za povprečno vrednost posamičnih vzorcev za meritve posameznih in skupnih sladkorjev na HPLC

ZV	Meritev	HPLC – saharoza				HPLC – glukoza			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV13	P	20,4	19,0	13,5	14,3	69,6	85,3	91,7	107,8
	ZV	19,9	19,6	12,8	12,3	67,3	76,0	88,7	96,4
	SM	14,0	14,1	7,4	9,9	64,5	69,5	75,3	102,9
	ZM	26,9	23,9	19,6	18,7	74,7	101,1	108,0	112,6
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	NE
ZV 46	P	21,3	18,0	13,4	13,7	70,7	80,6	100,1	105,6
	ZV	20,4	18,0	15,9	11,9	60,7	75,2	108,2	93,9
	SM	15,2	14,5	10,0	11,3	56,1	64,2	64,8	83,6
	ZM	27,3	21,4	16,9	16,1	85,2	97,0	135,3	127,7
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV14	P	20,1	18,4	13,6	13,9	69,6	84,4	91,6	108,2
	ZV	22,3	19,0	13,5	12,8	96,7	81,3	95,6	87,7
	SM	16,5	15,3	10,4	11,2	66,9	75,6	83,0	105,3
	ZM	23,6	21,6	16,9	16,5	72,3	93,1	100,1	111,2
	IZ	DA	DA	DA	DA	NE	DA	DA	NE
ZV16	P	20,8	18,5	13,5	14,0	70,1	83,0	95,9	106,7
	ZV	20,9	18,2	10,8	12,4	69,2	76,7	83,3	102,7
	SM	18,4	16,8	11,6	12,6	66,0	76,3	84,4	100,5
	ZM	23,2	20,2	15,3	15,4	74,3	89,6	107,3	112,9
	IZ	DA	DA	NE	NE	DA	DA	NE	DA

se nadaljuje

## nadaljevanje

ZV	Meritev Datum	HPLC – fruktoza				HPLC – sladkorji skupaj			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV13	P	64,0	82,1	89,9	78,7	154,0	186,4	195,1	230,0
	ZV	63,6	74,8	88,0	78,6	150,8	170,3	189,5	205,6
	SM	56,8	67,3	74,4	69,3	148,0	159,2	168,0	218,3
	ZM	71,2	96,9	105,4	88,1	160,1	213,5	222,3	241,7
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	NE
ZV 46	P	66,8	78,9	98,5	75,6	158,7	177,5	212,0	225,6
	ZV	59,3	75,0	106,9	67,2	140,4	168,1	230,9	202,2
	SM	51,7	62,0	64,1	55,3	130,9	146,4	145,8	184,6
	ZM	81,9	95,7	132,8	95,9	186,5	208,5	278,1	266,6
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV14	P	64,4	81,5	89,9	78,1	154,0	184,3	195,1	230,4
	ZV	86,9	80,6	94,0	68,1	205,9	180,8	203,0	189,4
	SM	60,4	73,5	81,8	73,0	150,8	168,5	180,9	224,1
	ZM	68,3	89,5	98,0	83,1	157,1	200,0	209,3	236,7
	IZ	NE	DA	DA	NE	NE	DA	DA	NE
ZV16	P	65,4	80,5	94,2	77,2	156,4	181,9	203,5	227,8
	ZV	66,3	74,8	82,5	73,3	156,4	169,7	176,7	219,9
	SM	60,7	74,2	83,0	71,1	148,3	169,8	182,1	216,1
	ZM	70,1	86,7	105,4	83,2	164,4	194,1	225,0	239,5
	IZ	DA	DA	NE	DA	DA	NE	NE	DA

Pri sladkorjih, ki smo jih merili na HPLC, je v nekaj več kot 75 % primerov meritev združenega vzorca znotraj 95 % intervala zaupanja za povprečje. S sivo barvo so obarvane celice, ki so pokazale neustrezen rezultat že pri variacijskem razmiku.

## 4.2.3.3 Meritve kislin na HPLC

**Preglednica 10:** Odgovori na vprašanje, ali je meritev združenega vzorca znotraj intervala zaupanja za povprečno vrednost posamičnih vzorcev za meritve kislin na HPLC

ZV	Meritvev Datum	HPLC – citronska kislina				HPLC – vinska kislina			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV13	P	0,24	0,19	0,75	0,23	10,8	10,3	9,4	9,7
	ZV	0,11	0,12	0,79	0,11	11,0	9,8	9,3	9,3
	SM	-0,03	0,13	0,45	0,08	8,6	8,7	8,0	8,5
	ZM	0,51	0,25	1,04	0,37	13,0	12,0	10,7	10,9
	IZ	DA	NE	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	0,22	0,18	0,40	0,19	10,5	10,0	9,0	9,7
	ZV	0,14	0,38	0,72	0,11	10,2	10,2	8,3	9,1
	SM	0,08	0,01	-0,20	0,02	9,4	8,2	7,3	8,0
	ZM	0,36	0,35	1,00	0,36	11,5	11,7	10,6	11,3
	IZ	DA	NE	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV14	P	0,25	0,17	0,73	0,22	10,7	10,1	9,1	9,6
	ZV	0,13	0,11	0,11	0,10	10,5	9,9	9,5	9,1
	SM	0,11	0,10	0,57	0,14	9,5	8,8	8,0	8,9
	ZM	0,39	0,24	0,89	0,30	11,9	11,3	10,2	10,3
	IZ	DA	DA	NE	NE	DA	DA	DA	DA
ZV16	P	0,23	0,18	0,58	0,21	10,6	10,2	9,2	9,7
	ZV	0,12	0,45	0,98	0,11	10,4	11,4	9,1	9,0
	SM	0,15	0,14	0,31	0,15	10,0	9,5	8,6	9,1
	ZM	0,31	0,23	0,84	0,27	11,3	10,8	9,8	10,2
	IZ	NE	NE	NE	NE	DA	NE	DA	NE

se nadaljuje



nadaljevanje

ZV	Datum Meritev	HPLC – jabolčna kislina				HPLC – šikimska kislina			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.	30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV13	P	7,8	5,8	4,6	4,4	0,022	0,020	0,016	0,015
	ZV	7,6	5,2	4,4	3,9	0,022	0,019	0,016	0,013
	SM	3,4	3,0	2,4	2,3	0,014	0,017	0,009	0,008
	ZM	12,1	8,5	6,7	6,4	0,030	0,024	0,023	0,022
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	7,2	5,5	4,3	4,4	0,022	0,021	0,015	0,015
	ZV	6,8	5,5	3,7	3,9	0,021	0,020	0,012	0,012
	SM	5,7	4,4	3,1	3,2	0,017	0,016	0,007	0,004
	ZM	8,7	6,6	5,5	5,5	0,028	0,026	0,023	0,026
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV14	P	7,7	5,6	4,4	4,3	0,022	0,020	0,015	0,015
	ZV	7,2	5,2	4,4	3,9	0,021	0,018	0,016	0,015
	SM	5,4	4,0	3,1	3,2	0,018	0,017	0,011	0,010
	ZM	10,0	7,1	5,6	5,4	0,027	0,022	0,020	0,019
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA
ZV16	P	7,5	5,6	4,4	4,4	0,022	0,021	0,015	0,015
	ZV	7,1	6,1	4,1	3,8	0,021	0,024	0,012	0,012
	SM	6,2	4,8	3,7	3,7	0,020	0,019	0,012	0,012
	ZM	8,8	6,4	5,1	5,0	0,025	0,022	0,019	0,018
	IZ	DA	DA	DA	DA	DA	NE	NE	NE

ZV	Datum Meritev	HPLC – fumarna kislina			
		30. 8.	8. 9.	17. 9.	22. 9.
ZV13	P	0,009	0,008	0,007	0,007
	ZV	0,008	0,009	0,007	0,007
	SM	0,000	0,001	0,001	0,001
	ZM	0,018	0,014	0,012	0,013
	IZ	DA	DA	DA	DA
ZV 46	P	0,006	0,005	0,004	0,005
	ZV	0,005	0,006	0,004	0,005
	SM	0,003	0,004	0,003	0,002
	ZM	0,008	0,007	0,006	0,008
	IZ	DA	DA	DA	DA
ZV14	P	0,008	0,007	0,006	0,007
	ZV	0,007	0,006	0,007	0,008
	SM	0,003	0,003	0,002	0,003
	ZM	0,013	0,011	0,010	0,011
	IZ	DA	DA	DA	DA
ZV16	P	0,007	0,006	0,005	0,006
	ZV	0,007	0,010	0,005	0,005
	SM	0,004	0,004	0,003	0,004
	ZM	0,010	0,009	0,008	0,009
	IZ	DA	NE	DA	DA

Pri kislinah očitno izstopa citronska kislina. Ostale kisline pri določenih meritvah kažejo odstopanja, vendar je odstopanj malo celo pri kislinah, ki se pojavljajo v majhnih koncentracijah (citronska, predvsem šikimska in fumarna). S sivo barvo so obarvane celice, ki so pokazale neustrezen rezultat že pri variacijskem razmiku.

## 5 RAZPRAVA

### 5.1 IZVEDBA TERENSKEGA DELA

Poskusne vinograde smo izbrali po dveh kriterijih: prvi, da so posajeni s sorto merlot, znotraj tega smo izbrali vinograde, kjer se že izvajajo določene raziskave oziroma tiste, kjer ni bilo nobenih zadržkov, da bi se naš poskus izvajal. Lega, gojitvena oblika oziroma ostale karakteristike niso imele nikakršnega vpliva na izbiro vinograda, saj smo dejansko želeli vključiti nekoliko različne vinograde. Na pogled zelo podobni vinogradi, ki tudi (očitno) sočasno in po podobni krivulji dozorevajo, niti niso tako zanimivi za naša opazovanja, saj če že na oko opazimo, da gre za dva podobna vinograde, vzorčenje obeh morda niti ni smiselno. Pomen združevanja vzorcev se pokaže, ko bi dejansko morali narediti več meritev, vzorce združimo in tako opravimo manj meritev.

Vsak vinograd je bil razdeljen na 4 podparcele, ker so bile vrste večinoma kratke, je podparceno predstavljalo nekaj vrst. Izjema je vinograd št. 5, v katerem so bile vrste res dolge in je bilo zato smiselno vinograd razdeliti enkrat vzdolžno in enkrat prečno (podparcele s po tremi polovičnimi vrstami).

Pri terenskem delu se niso pokazale posebne težave, razen manjših, ki jih bomo orisali v naslednjih stavkih. V praksi se namreč pokaže, da tudi zelo preprosta pravila, kot na primer »vzemi vzorec na vsaki četrti trti« niso tako preprosta. Lahko se namreč zgodi, da je vmes ena trta druge sorte (šteti ali ne), lahko ena trta manjka (enako vprašanje), lahko je četrta trta slabotna in ima npr. samo 2 grozda, ki ne zdržita petih vzorčenj ipd. Tukaj smo si občasno vzeli nekaj svobode, saj je dejansko pomembno, da ni ves vzorec nabran npr. na prvih desetih trtah vrste, v kateri je 300 trt. Vzorec mora biti sestavljen iz enot, ki so na poskusni površini kar se da enakomerno razporejene, vendar ena trta v levo ali v desno v praksi ne poruši te »enakomernosti«.

Izkušnje s terena in avtorjeve praktične izkušnje kažejo, da je čas, potreben za vzorčenje na eni parceli (v poskusu bi to pomenilo eno podparceno) okoli 10–15 minut, odvisno od oblike vinograda (dožine vrst). Izjema so zelo dolgi in ozki vinogradi (dolga pot) in zelo majhni ter res zelo veliki vinogradi, kjer ima smisel vzeti več vzorcev zaradi variabilnosti znotraj vinograda.

Poudariti je treba, da časa pobiranja vzorcev nismo posebej beležili, zato je zgornji podatek le orientacijski.

## 5.2 IZVEDBA LABORATORIJSKEGA DELA

Priprava mošta za analizo ni problematična in je tudi precej hitra.

Sledila ji je meritev sladkorne stopnje z refraktometrom (optičnim), ki je sicer natančna toliko, kot je natančen aparat, vendar če je aparat natančen in uporabnik vesten, saj je potrebno sprotno čiščenje refraktometra, pri tej metodi ni skoraj nobene možnosti za nenatančnost. Poudarjamo sicer, da v tem delu govorimo le o laboratorijskem delu. Pomanjkljivo vzorčenje v vinogradu seveda lahko privede do napačnih rezultatov. Pravilo, da slab vhodni material (podatki) pomeni tudi slab končni izdelek (rezultati), velja seveda tudi v tem primeru. Sama meritev na refraktometru je zelo hitra. Meritev sladkorja je zelo primerna kot hiter test tudi na manjših posestvih ali za strokovno manj usposobljene vinogradnike/vinarje.

Merjenje vsebnosti skupnih kislin je v osnovi precej preprosto. Določenemu volumnu mošta dodamo malo indikatorja in titriramo z bazo do nevtralizacije kisline v moštu. Na podlagi porabe baze lahko določimo vsebnost kisline. Dejansko se zaplete v praksi. Postopek je lahko precej zamuden, sploh na začetku dozorevanja, ko so vsebnosti kislin večje (več časa traja, da nevtraliziramo). To sicer lahko rešimo z manjšim izhodiščnim volumnom mošta. Problem je ugotoviti, kdaj je prišlo do preskoka barve (= nevtralizacije). »Preskok« je namreč bolj »prehod«, saj ne gre za hipno in očitno spremembo, ki je še dodatno zakrita zaradi ostalih sestavin mošta (barvil, motnosti itd.). Vsekakor je pomembno, da to analizo opravlja strokovnjak, ki ima izkušnje in pravočasno zazna spremembo barve. Zato je meritev kislin varneje zaupati laboratoriju, kar seveda pomeni določene dodatne stroške.

Meritve vsebnosti posameznih sladkorjev in kislin so sicer precej neproblematične, saj ustrezno pripravljene vzorce avtomatsko meri ustrezno umerjen HPLC, so pa precej zamudne (priprava vzorca in analiza sama), drage in jih ni mogoče opravljati na posestvih, saj je strošek potrebne opreme izven vseh mej rentabilnosti. Pri naših meritvah smo opazili, da je kakovost meritev manjša pri meritvah parametrov, ki se pojavljajo v nižjih koncentracijah.

## 5.3 VREDNOTENJE REZULTATOV MERITEV

Če povzamemo, smo združevanje vzorcev preverjali s tremi testi. Najprej nas je zanimalo, ali je vrednost združenega vzorca vsaj med najmanjšo in največjo vrednostjo za posamezni vzorec. Ta test je zelo grob in negativni rezultati bi takoj prekinili vsa ostala testiranja. Izkaže se, da dobimo pozitiven odgovor v veliki večini primerov, kadar ne, najverjetneje lahko napako pripišemo eni izmed meritev posameznega ali združenega vzorca. Neujemanja na tem nivoju smo upoštevali tudi pri ostalih testih, saj meritev, pri katerih dobimo negativen rezultat že na tem nivoju, ne moremo šteti za relevantne.

Naslednji test je ugotavljal, ali je relativna napaka večja od 10 % in nato, ali je večja od 5 %. Ugotovili smo, da je napaka večja od 5 % pri vseh meritvah sladkorja na refraktometer in

kislin s titracijo, izjemi sta vsakokrat po ena meritev. Bolj so problematične meritve na HPLC, kjer je ujemanje manjše. Posebej problematične so snovi z nižjimi koncentracijami, saj tam dobimo manj kakovostne podatke. Glede na rezultate lahko sklepamo, da je precej neproblematična vinska kislina in tudi jabolčna, saj odstopanja le malo presegajo 10 %. Manj zanesljive so meritve sladkorjev, zelo vprašljive so citronska, šikimska in fumarna kislina. Razlogov za take rezultate je lahko več. Možno je, da je prišlo do napake pri pripravi vzorcev (to lahko pojasni del odstopanj, ne pa vsa) ali pa je prišlo do napake med merjenjem. Tudi točnost meritev na HPLC je večja pri višjih koncentracijah, kar pojasnjuje večja odstopanja pri kislinah, ki se pojavljajo v nižjih koncentracijah. Druge razlage, kot da gre za napako v postopkih od priprave vzorcev za merjenje do izračuna rezultata meritev, ne poznamo. Glede na znanje biokemije ne dopuščamo možnosti, da bi prišlo do spremembe vsebnosti snovi zaradi združevanja vzorcev.

Zadnji test je vključeval 95 % interval zaupanja za povprečje, kot neko običajno mero zaupanja v rezultate. Rezultati so odlični pri meritvah sladkorjev na refraktometer in kislin s titracijo (vse meritve znotraj intervala), malo manj dobri pri meritvah sladkorjev na HPLC in presenetljivo dobri pri kislinah na HPLC, izjema je citronska kislina. Rezultati za citronsko kislino kažejo, da je verjetno nekaj narobe ali s kislino kot tako (hlapljiva ipd.) ali z meritvami (glej prejšnji odstavek). Z današnjim znanjem biokemije lahko verjetno prvo možnost ovržemo.

Zanimivo je, da pri vseh testih ni bistvenih razlik med posameznimi termini vzorčenja niti med posameznimi velikostmi združenih vzorcev. To štejemo za dodaten argument za uporabo združevanje vzorcev. Če bi se namreč vse večje napake pojavljale z naraščajočim številom posamičnih vzorcev združenih v združeni vzorec, bi lahko utemeljeno sumili, da s samim združevanjem delamo neko napako; ujemanje bi moralo biti celo boljše pri večjem številu združenih vzorcev, saj se s tem zmanjša delež tistih vzorcev, ki odstopajo, in se zato vrednost združenega vzorca bolj približa povprečju.

Seveda se na koncu zastavi vprašanje, ali si upamo neki proizvodni organizaciji priporočiti našo metodo. Iz stališča naših rezultatov je odgovor **da, predvsem za skupne sladkorje merjene na refraktometer in za skupne kisline merjene s titracijo ter vinsko in jabolčno kislino**. Razlog za to so nesporno dobri rezultati in znižanje stroškov. Pri ostalih meritvah na HPLC sicer sumimo, da je prišlo pri pripravi vzorcev in med merjenjem do tehnične napake. Dodatno ostaja dejstvo, da HPLC meri manj dobro snovi v nižjih koncentracijah (šikimska, fumarna kislina).

Kljub vsemu je dejstvo, da je bila raziskava opravljena v enem letu, na eni sorti in s šestimi vinogradi. Potrebna bi bila dodatna preverjanja, predvsem ponovitve poskusa in ugotavljanje možnih tehničnih napak.

## 5.4 PRIMERJAVA OBEH POSTOPKOV (POSAMEZNI IN ZDRUŽENI VZORCI)

Vzorčenje in posledično rezultati meritev z in brez združevanja vzorcev se razlikujejo v načinu vzorčenja, kakovosti informacije, ki je dobimo, ter stroških, ki pri tem nastanejo.

### 5.4.1 Vzorčenje

Vzorčenje sâmo je enako v obeh primerih. Vzorčimo po prej opisanem načinu, upoštevaje specifikke vinograda (predvsem oblika in velikost). Razlika nastane v laboratoriju, ko v primeru vzorčenja z združevanjem vzorcev mošte posameznih vinogradov združimo in nato analiziramo. Združevanje vzorcev v primeru grozdnega mošta ni niti tehnološko zahtevno (mošti se odlično mešajo med sabo) niti drago (postopek je zelo hiter).

### 5.4.2 Kakovost informacije

Vse primerjave med posameznimi in združenimi vzorci smo delali na osnovi povprečja. Povprečje ne daje nobene informacije o razpršenosti vrednosti. Kaj to pomeni v primeru spremljanja dozorevanja grozdja? Če bi združili vzorec iz hitreje dozorevajočega vinograda (vsebnost sladkorja 80 °Oe) in vzorec vinograda, ki je v neki dolini, zakriti z gozdom in ob potoku, ki dodatno hladi zrak, zaradi česar grozdje počasi dozoreva (vsebnost sladkorja 60 °Oe), bi po naših predvidevanjih združenemu vzorcu namerili 70 °Oe. V tem primeru se še ne bi odločili za trgatav, vendar bi bilo verjetno pri prvem vinogradu počasi treba razmišljati o trgatvi. Zato na tem mestu opozarjamo, da združevanje vzorcev kljub z rezultati dokazani uporabnosti ni uporabno v vsakem primeru in zato zahteva nekaj razmisleka, preden se lotimo združevanja. Smiselno je združevati vinograde, ki na pogled dozorevajo s podobno dinamiko. Na drugi strani pa odsvetujemo združevanje moštov za zadnje meritve pred trgatvijo, saj si takrat vinogradnik želi večjo natančnost meritev.

Zavedamo se, da z združevanjem izgubimo del informacije, predvsem tisto o ekstremnih vrednostih in/oziroma variabilnosti. Naša raziskava je preverjala samo, kako dobro povprečje dobimo z enkratno meritvijo namesto z več meritvami v primeru analize posamičnih vzorcev. Kot taka je ta raziskava osnova za nadaljnja raziskovanja na tem področju, če bi se pojavil interes. Taka raziskovanja bi lahko vključevala tudi bolj podrobne teste.

Naslednja opomba se nanaša na uteži v združenem vzorcu. V našem primeru smo vsakokrat združevali volumsko enake deleže posameznih vinogradov. Zavestno smo zanemarili dejstvo, da so vinogradi različno veliki. Napake v raziskavi s tem nismo naredili, saj smo tudi povprečje računali z enakimi utežmi. V praksi bi seveda prišlo do napake, saj če bi pobrali vse grozdje iz denimo dveh različno velikih vinogradov, ga stisnili in izmerili parametre, ne bi dobili enakih rezultatov, kot ko smo merili združen vzorec z enakovrednima deležema moštov iz obeh vinogradov. Seveda teorija združenih vzorcev pozna tudi odgovore na vprašanja, kaj se zgodi, ko združujemo vzorce z različnimi utežmi, vendar ta del zaradi poenostavitve problema v nalogi ni bil obravnavan. Načeloma ni razloga, da tako združevanje ne bi bilo izvedljivo.

### 5.4.3 Primerjava stroškov

Strošek vzorčenja ostane v obeh primerih enak in se izraža s ceno dela delavca, ki vzorčenje opravlja. Stroški materiala so pri samem procesu vzorčenja zanemarljivi, ta ugotovitev ne velja le v primeru, ko so posamezni vinogradi med seboj precej oddaljeni in postanejo potni stroški pomembni v strukturi stroškov. Ne glede na to, ta strošek nastane tako v primeru »običajnega« vzorčenja kot v primeru vzorčenja z združevanjem vzorcev.

Združevanje vzorcev zaradi svoje enostavnosti ne povzroči nobenih dodatnih stroškov.

Stroški analize se zmanjšajo tolikokrat, kolikor vzorcev združujemo. Pri tem zanemarimo morebitne popuste, ki bi jih dobili na večje število vzorcev. Če je običajna cena določene analize 1 denarna enota, potem ta cena ostane tudi, če smo združili pet vzorcev. Tako je strošek analize posameznega vzorca le 1/5 denarne enote.

Poglejmo na konkretnem primeru: laboratorij za analizo mošta in vina pri Kmetijsko gozdarskem zavodu Nova Gorica opravlja meritve sladkorja na refraktometer, kisline s titracijo, pH ter izmeri vinsko in jabolčno kislino posebej. Ostalih meritev zaenkrat ne izvajajo, saj jih trenutna zakonodaja od vinarjev ne zahteva, zato tudi ni povpraševanja. V laboratoriju se sicer strinjajo, da bi bilo koristno meriti vsaj še vsebnost fruktoze in glukoze. Vsaka od meritev na dan 7. 6. 2007 stane 5 EUR, razen meritev sladkorja na refraktometer, ki stane 1,40 EUR. Če torej privzamemo, da meritev sladkorja na refraktometer, kislin s titracijo in še obeh posameznih kislin stane skupaj  $1,40 + 5 + 5 + 5 = 16,40$  EUR krat vsaj 3 termine vzorčenja in krat tri parcele, če predpostavimo, da ima malo večji vinogradnik isto sorto na vsaj treh lokacijah, znese strošek vzorčenja ene sorte že blizu 150 EUR. Seveda vinogradnik nima le ene sorte, zato se ta znesek množi še s številom sort na posestvu. Z združevanjem vzorcev lahko ta strošek tolikokrat znižamo, kolikor vzorcev združujemo. S stroškovnega stališča se tudi splača združevanje vzorcev do vključno predzadnje meritve, zadnje meritve opravimo s posameznimi vzorci, zato da dobimo res precizno informacijo za vsak vinograd posebej.

Želimo, da bi izsledki raziskave koristili predvsem večjim vinogradniško-vinarskim podjetjem, kot so zadruga ali večje vinogradniške kmetije. Spremljanje dozorevanja grozdja ni edini segment v procesu proizvodnje vina, kjer lahko naredimo nekaj v smeri nižjih stroškov in tudi ni najbolj pereč segment. Prav tako ni nujno, da spremljanje dozorevanja grozdja povzroča enako velike preglavice v vseh vinogradniško-vinarskih podjetjih. Podjetja, ki imajo vinograde na vsega nekaj lokacijah, ki so znotraj sebe precej homogene, kar pomeni, da grozdje enako hitro dozoreva, se ne soočajo z visokimi stroški, povezanimi s spremljanjem dozorevanja grozdja, saj potrebujejo malo meritev. Tak primer je podjetje Vinakoper. Na drugi strani Klet Goriška Brda odkupuje grozdje od nekaj sto kooperantov, ki imajo vinograde povsod po Goriških Brdih, kjer se srečujemo z veliko heterogenostjo, kar se tiče pedoklimatskih razmer, zato je tudi dozorevanje precej neenakomerno (prim. rezultate po posameznih vinogradih). Izsledki raziskave bi lahko koristili tudi Kmetijsko svetovalni službi, ki prav tako opravlja spremljanje dozorevanja grozdja.

## 6 SKLEPI

Združevanje vzorcev mošta za spremljanje dozorevanja grozdja kaže dobre rezultate, izračunano povprečje posamičnih vzorcev ne odstopa bistveno od meritve združenega vzorca, pri meritvah sladkorjev na refraktometer in kislin s titracijo. Nekoliko slabše, a še vedno dobre rezultate smo dobili tudi pri vinski in jabolčni kislini. Rezultati za fruktozo, glukozo, saharozo in skupne sladkorje dajejo manj zaupanja. Najslabšo kakovost rezultatov opazimo pri citronski, šikimski in fumarni kislini. Pojavljajo se odstopanja, ki jih pripisujemo tehnični napaki, storjeni med pripravo vzorcev ali merjenjem, ali pa slabši kakovosti meritev pri meritvah snovi, ki se pojavljajo v nižjih koncentracijah.

Pri rezultatih ne opazimo razlik pri točnosti meritev za različne termine vzorčenja niti za različne velikosti združenih vzorcev (3, 4 in 6 posamičnih vzorcev), kar govori v prid združevanju vzorcev. Bolj bi nas skrbelo v primeru, ko bi vse večji združeni vzorci dajali vse slabše rezultate.

Trenutne cene meritev v priznanih laboratorijih so tolikšne, da so meritve precej dražje od vzorčenja, kar govori v prid rentabilnosti združevanja vzorcev. Z združevanjem vzorcev zato prihranimo na strani meritev tolikokrat, po kolikor vzorcev združujemo v združeni vzorec.

Zavedamo se tudi, da združevanje vzorcev nima le pozitivnih strani, ima tudi negativne. Z združevanjem vzorcev izgubimo določen del informacije, predvsem informacijo o variabilnosti znotraj združenega vzorca. Zato priporočamo združevanje vzorcev vinogradov, ki se ne razlikujejo preveč med seboj predvsem po dinamiki dozorevanja, saj nam bo povprečje, ki bo bližje sleherni vrednosti posamičnega vzorca, ki nam v primeru združevanja vzorcev ostane neznana, povedalo več o vinogradih, katerih mošte merimo.

Zato na podlagi trenutnih rezultatov lahko za potrebe analiz svetujemo združevanje moštov vinogradov, ki se bistveno ne razlikujejo med seboj. Analize, ki jih na takem vzorcu naredimo, so lahko meritve sladkorjev na refraktometer, skupnih kislin s titracijo, meritev vinske in jabolčne kisline. Ravno to so meritve, ki jih naši laboratoriji (poleg pH) najpogosteje izvajajo. Združimo lahko poljubno število moštov iz posameznih vinogradov, od 2 do 6. Na ta način bomo znižali stroške od 50 do 83 %, izgubili pa le del informacije o ekstremih (zato predlagamo združevanje med seboj primerljivih vinogradov). Možno je tudi, da prvih nekaj meritev spremljanja dozorevanja grozdja izvedemo s pomočjo združenih vzorcev, zadnjo ali zadnji dve pa brez združevanja, zato da dosežemo večjo natančnost, saj si jo pri zadnjih meritvah želimo.

Prav tako bi bilo dobro meritve opraviti še v kakšnem letu in na več sortah, morda tudi v več vinorodnih okoliših, da bi kar najbolje poznali zakonitosti združevanja in nas ne bi skrbelo morebitna skrita napaka, ki bi jo delali z združenimi vzorci.



Vsekakor bi bilo smiselno vključiti tudi meritev pH, ki je v vinarstvu zelo pomembna, vendar tokrat v raziskavo ni bila vključena.

## 7 POVZETEK (SUMMARY)

### 7.1 POVZETEK

Spremljanje dozorevanja grozdja je postopek, pri katerem približno zadnje tri tedne pred trgatvijo merimo parametre dozorevanja grozdja, kot so skupni in posamični sladkorji, skupne in posamezne kisline, masa 100 jagod ter pH. Določene meritve lahko vinogradniki in vinarji opravljajo sami, druge pa morajo zaupati laboratoriju. V zvezi s spremljanjem dozorevanja grozdja se zaradi tega pojavljajo sorazmerno visoki stroški. Spremljanje dozorevanja grozdja je neizbežno pri pridelavi grozdja za vina visokih kakovosti, v veliko pomoč je tudi večjim organizacijam (večji zasebniki, zadruga, kmetijska svetovalna služba) pri načrtovanju organizacije trgatve. Združevanje vzorcev je postopek, pri katerem posamezne vzorce fizično združimo (zmešamo) in nato takemu združenemu vzorcu izmerimo vse parametre, ki bi jih sicer izmerili posameznim vzorcem. Teorija pravi, da je izmerjena vrednost za združeni vzorec ocena za povprečje posameznih vzorcev. Prednost združevanja vzorcev je na strani manjšega števila meritev in zato nižjih stroškov, omejitev je, da izgubimo del informacije, predvsem tisto o variabilnosti (in s tem o ekstremnih vrednostih). Združevanje vzorcev je predvsem stroškovno učinkovito, kadar so stroški meritev višji od stroškov vzorčenja. To je primer pri spremljanju dozorevanja grozdja.

V letu 2004 smo spremljali dozorevanje sorte merlot v šestih vinogradih v Goriških Brdih v štirih terminih (30. 8., 8. 9., 17. 9. in 22. 9. 2004) opravili meritve. Vsak vinograd je bil razdeljen na štiri podparcele. Vzorce smo pobrali ločeno po podparcelah in jih analizirali v laboratoriju Katedre za vinogradništvo Oddelka za agronomijo Biotehniške fakultete v Ljubljani. Opravili smo sledeče analize: sladkor merjen na refraktometer, skupne kisline merjene s titracijo, ter meritve na HPLC (fruktoza, glukoza, saharoza, skupni sladkorji, citronska, vinska, jabolčna, šikimska ter fumarna kislina). Vzorci za analizo na HPLC so bili v času vzorčenja zamrznjeni in analizirani kasneje.

Primerjali smo povprečne vrednosti posamičnih vzorcev (tako, da smo izračunali povprečje podparcel vinogradov, ki so bili združeni v združeni vzorec) z izmerjeno vrednostjo za združeni vzorec. Narejeni so bili trije testi ujemanja: test, ali je izmerjena vrednost združenega vzorca znotraj variacijskega razmika posameznih vzorcev (groba, osnovna primerjava), test, ali je relativna napaka večja od 10 oz. 5 % ter test, ali je izmerjena vrednost znotraj 95-odstotnega intervala zaupanja za povprečje.

Ugotovili smo, da se odlično ujemajo vrednosti meritev sladkorja na refraktometer in kislin s titracijo, od meritev na HPLC dobre rezultate dobimo pri vinski in jabolčni kislini, srednje dobre pri glukozi, fruktozi, saharozi in skupnih sladkorjih ter slabe pri citronski, šikimski in fumarni kislini. Sumimo, da so odstopanja posledica tehnične napake, ki je nastala med pripravo vzorcev oz. med merjenjem. Odstopanja so večja pri snoveh v nižjih koncentracijah (predvsem šikimska in fumarna kislina), saj tudi HPLC meri v tem območju manj natančno.

Ta napaka sicer sama po sebi ne govori o neuporabnosti združenih vzorcev za spremljanje dozorevanja grozdja, bolj o tem, da meritve tako majhnih koncentracij na HPLC niso dovolj zanesljive.

Ugotovili smo tudi, da termin vzorčenja in število posameznih vzorcev, združenih v združen vzorec ne vplivata na ujemanje matematično določenega povprečja in meritve združenega vzorca.

Zaradi izgube informacije priporočamo združevanje primerljivih vinogradov, saj meritve združenih vzorcev zakrijejo ekstreme.

## 7.2 SUMMARY

Grape ripening monitoring is a procedure in which parameters of grape ripening like total and specific sugars, total and specific acids, weight of 100 berries and pH are measured. Certain measurements can be made by winegrowers, the others have to be done in a laboratory. This results into relatively high costs. Grape ripening monitoring is essential for grapes which are dedicated for wines of higher quality but it is also useful for bigger organizations (bigger private properties, co-operatives, national agricultural advisory service) for planning the organization of the vintage.

To compose samples means to physically mix two or more samples into one composite sample for which all parameters needed are measured (analyzed). The theory claims that the value, obtained with measuring the composite sample, is an estimation for the mean value of the individual samples. The advantage of composite samples is that less measurements have to be done and therefore lower costs are made. The disadvantage is that some information is lost, especially about the variability among the individual samples (and therefore about extremes).

Composite samples are especially cost-efficient when costs of measurement are significantly higher than the cost of collecting samples. This is the case in grape ripening monitoring.

In the year 2004 grape ripening monitoring was done in six separate vineyards of the cultivar 'merlot' in Goriška Brda (western Slovenia) on four dates (30. 8., 8. 9., 17. 9. and 22. 9. 2004). Every vineyard was divided into four subplots. Samples were collected individually from each subplot and were analyzed in the laboratory of the Centre for vine growing, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy. Following analyses were done: total sugars, measured on refractometre, total acids, measured with titration and measurements on HPLC (fructose, glucose, sucrose, total sugars, citric, tartaric, maleic, shikime and fumaric acid). Samples for HPLC analysis were at the time of sampling frozen and were analyzed later.

Mean values (average of all subplots, composing a composite sample of several vineyards) were compared with the value of the composite samples. Three tests were made: on the range of the values, on the relative error and on the confidence interval. The results for total sugars

and total acids are excellent. On HPLC, satisfactory results were obtained for tarttric and maleic acid. The results for glucose, fructose, sucrose and total sugars are acceptable, however for citric, shikime and fumaric acid the results are unfavorable, possibly due to a technical error in the procedure. Similarly, the results for shikime and fumaric acid are not acceptable, presumably due to their low concentration.

We suggest to use composite samples from comparable vineyards in the sense of ripening process as the measurements of composite samples do not reveal extreme values.

## 8 VIRI

- Delanoë D., Maillard Ch., Maisondieu D. 2001. Le vin de l'analyse à l'élaboration, Pariz, Editions Tec & Doc: 206 str.
- Blouin J., Peyaud E. 2001. Connaissance et travail du vin, Pariz, Dunod, Editions La Vigne: 355 str.
- Foulonneau Ch. 2002. Guide pratique de la vinification. Pariz, Dunod, Editions La Vigne: 170 str.
- Kalan P. 2000. Uporaba združenih vzorcev za časovno spremljanje kakovosti tal: doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 115 str.
- Košmelj K. 2001. Uporabna statistika. Ljubljana, Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani: 250 str.
- Košmelj K., Kastelec D. 2003. Uporabna biostatistika, načrtovanje in analiza poskusov: študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo: 108 str. [http://www.bf.uni-lj.si/statistika/ANOVA\\_drugi\\_del.pdf](http://www.bf.uni-lj.si/statistika/ANOVA_drugi_del.pdf) (9. 7. 2007)
- Lovison G. 1994. Design and analysis of composite sampling procedures: a review. V: Handbook of statistics. Vol. 12. Patil, G. P. (ur.). London, Elsevier Science: 17–34.
- Patil G. P. 2002. Composite sampling. Volume 1. V: Encyclopedia of environmetrics. Chichester, John Wiley & Sons: 387–391.

## ZAHVALA

Na prvem mestu gre iskrena zahvala mentorici prof. dr. Katarini Košmelj za ustrezno vodenje pri celotnem procesu priprave diplomskega dela in za toleriranje mojih nešteti obveznosti poleg študija, ki so celoten projekt nekoliko zavlekle.

Zahvaljujem se tudi prof. dr. Zori Korošec Koruza za nesebično strokovno pomoč pri vinogradniškem delu naloge ter dr. Denisu Rusjanu za pomoč pri opravljanju laboratorijskega dela in za opravljene analize kislin in sladkorjev na HPLC.

Zahvala gre tudi ge. Ireni Benedetič, kmetijski svetovalki v Zadrugi Goriška Brda, za pomoč pri izboru vinogradov in nekatere praktične napotke pri delu. Enaka zahvala velja tudi vsem šestim lastnikom vinogradov, ki so mi ne samo dovolili vzorčenje, temveč so me tudi zelo prijateljsko sprejeli in neredko pogostili.

Pri vzorčenju in laboratorijskem delu so mi bili v veliko pomoč Boštjan Komlanc, Daša Pihler in Saša Justin, saj bi se brez njihove pomoči terenski dan končal ob štirih zjutraj prihodnjega dne namesto ob desetih zvečer istega dne.

Zahvaljujem se tudi vsem drugim, ki so mi v času študija kakorkoli pomagali, da sem ga uspešno in pravočasno pripeljal h koncu.

## PRILOGA

### Rezultati meritev

V prvi koloni oznake pomenijo naslednje: v oznaki npr. 1A številka pomeni številko vinograda, črka pa posamezno podparcelo. Samostojne številke 1 do 6 označujejo združeni vzorec prve stopnje (podparcel) za posamezne vinograde. Oznake 13, 46, 14 in 16 pomenijo naslednje:

13	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi številkami 1, 2 in 3 (za opis vinogradov glej preglednico št. 1 v poglavju Raziskovalni objekti)
46	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi številkami 4, 5 in 6
14	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi številkami 1, 2, 3 in 4
16	Združeni vzorec, sestavljen iz posameznih vzorcev vinogradov pod zaporednimi številkami 1, 2, 3, 4, 5 in 6

Vz.	Sladkor – refraktometer (st. Oe)				Skupne kisline – titracija (g/L skupnih kislin)			
	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04
1A	61	66	78	77	19,0	15,1	13,7	12,1
1B	55	61	70	77	21,3	15,6	14,7	11,7
1C	60	61	75	76	19,6	16,8	13,2	12,0
1D	60	65	75	82	19,6	16,1	13,7	11,4
2A	61	60	73	77	18,2	16,2	13,1	13,0
2B	56	63	69	77	19,3	16,0	14,0	12,3
2C	58	68	73	78	21,7	15,5	14,0	12,9
2D	59	69	75	82	21,7	15,8	13,4	13,0
3A	65	75	78	85	16,3	13,2	11,7	10,2
3B	65	74	83	81	17,4	12,4	10,1	10,6
3C	67	78	81	84	15,9	13,2	12,5	10,8
3D	61	73	83	88	16,9	12,9	11,4	10,9
4A	63	71	75	84	18,4	15,1	12,4	11,6
4B	61	74	76	81	18,2	14,0	12,1	11,3
4C	59	70	79	82	18,8	14,2	11,5	11,4
4D	59	68	75	80	18,9	14,1	11,6	12,2
5A	61	73	84	82	17,6	14,3	11,3	11,0
5B	60	70	81	83	16,5	15,2	11,9	11,3
5C	60	71	78	84	17,6	13,6	12,0	11,2
5D	62	74	81	85	19,1	14,4	11,7	11,1
6A	58	63	67	78	19,5	15,3	14,4	13,3
6B	55	55	74	79	23,0	15,9	14,2	13,1
6C	53	64	72	73	24,8	16,5	14,9	14,6
6D	58	64	69	78	21,8	16,4	14,0	12,6
1	62	63	74	75	20,4	16,5	13,3	12,1
2	55	67	72	75	21,8	14,3	14,1	12,5
3	64	74	83	80	16,6	13,0	10,9	10,6
4	62	71	83	81	17,8	14,0	11,8	10,9
5	60	69	80	81	18,1	14,0	11,7	10,9
6	57	58	70	75	20,5	16,8	14,2	12,9
13	58	70	75	79	19,8	14,9	12,6	11,6
46	60	64	77	80	18,6	15,1	12,8	11,4
14	60	68	77	80	19,1	14,6	12,4	11,4
16	59	68	77	80	19,2	14,8	12,9	11,5



Vz.	HPLC – saharoza (g/L)				HPLC – glukoza (g/L)			
	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04
1A	19,4	22,1	14,6	14,8	68,9	94,3	95,2	101,8
1B	25,1	15,9	12,1	13,4	66,3	90,3	75,9	91,7
1C	22,2	19,8	13,7	15,1	70,0	68,1	88,6	105,3
1D	19,9	15,2	23,4	17,6	68,3	115,9	96,6	134,7
2A	22,2	21,0	12,5	15,9	76,7	71,8	78,3	109,6
2B	21,5	22,1	15,9	14,0	64,3	76,2	93,2	96,3
2C	21,7	22,3	12,6	15,4	66,3	91,2	80,6	106,5
2D	23,3	19,6	13,0	16,3	66,5	79,1	95,2	110,1
3A	14,2	15,7	10,6	13,7	62,8	83,3	87,6	117,7
3B	18,2	19,0	9,7	11,8	72,7	97,3	100,8	107,9
3C	19,6	18,9	12,0	10,7	82,0	70,4	95,1	92,8
3D	17,8	16,5	11,8	12,8	70,4	85,6	113,2	119,2
4A	19,8	16,2	16,1	12,4	79,7	84,7	85,3	98,6
4B	19,2	16,4	19,2	14,3	68,3	80,6	103,9	129,5
4C	17,6	17,9	11,1	11,3	65,5	77,8	92,3	106,3
4D	19,3	16,1	10,0	12,4	64,5	83,3	83,6	104,0
5A	19,4	20,0	14,2	11,3	70,3	93,2	169,3	89,7
5B	21,0	13,5	10,3	15,9	81,0	87,8	84,7	121,1
5C	23,1	18,5	10,8	13,5	81,6	82,2	100,1	115,6
5D	20,6	19,2	12,1	15,3	75,1	83,6	111,7	120,9
6A	25,5	19,6	13,2	15,5	77,9	75,3	81,8	104,3
6B	23,0	17,7	15,4	14,0	59,1	70,8	103,6	101,4
6C	25,0	20,8	13,2	13,9	58,9	74,3	82,6	76,0
6D	21,7	19,5	15,6	14,4	66,0	74,0	101,8	100,1
1	21,4	20,0	20,8	12,2	66,1	69,9	103,4	78,8
2	24,9	20,1	14,9	13,2	56,8	71,8	94,2	86,7
3	21,3	17,4	11,2	10,7	84,3	85,9	113,5	92,0
4	22,0	17,4	12,0	12,6	90,9	80,9	98,7	105,6
5	20,4	16,4	13,0	10,0	81,0	80,2	98,2	85,2
6	18,9	20,3	13,3	13,4	128,3	72,6	83,7	87,7
13	19,9	19,6	12,8	12,3	67,3	76,0	88,7	96,4
46	20,4	18,0	15,9	11,9	60,7	75,2	108,2	93,9
14	22,3	19,0	13,5	12,8	96,7	81,3	95,6	87,7
16	20,9	18,2	10,8	12,4	69,2	76,7	83,3	102,7

Vz.	HPLC – fruktoza (g/L)				HPLC – sladkorji SKUPAJ (g/L)			
	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04
1A	62,9	90,5	90,5	103,8	151,2	206,9	200,4	220,4
1B	60,2	89,5	77,0	93,0	151,6	195,8	165,0	198,0
1C	64,3	67,6	86,6	106,7	156,4	155,4	189,0	227,1
1D	61,6	104,1	93,1	135,7	149,8	235,2	213,1	287,9
2A	71,2	67,1	76,8	103,5	170,0	160,0	167,6	229,0
2B	59,9	72,1	90,9	96,0	145,8	170,4	200,0	206,4
2C	58,0	87,3	79,6	104,0	146,0	200,8	172,8	225,9
2D	60,7	77,5	96,3	110,7	150,5	176,2	204,5	237,1
3A	58,3	81,5	85,5	122,0	135,3	180,6	183,7	253,4
3B	68,7	96,6	99,8	107,3	159,6	212,9	210,4	227,0
3C	76,3	68,6	93,0	93,4	177,9	158,0	200,1	196,9
3D	66,1	82,7	110,2	118,9	154,4	184,7	235,2	250,9
4A	75,3	83,1	83,3	98,5	174,8	184,0	184,7	209,4
4B	64,7	78,8	103,3	128,5	152,2	175,7	226,4	272,3
4C	62,1	75,3	88,8	106,4	145,2	171,0	192,2	224,0
4D	59,5	81,2	83,9	104,6	143,3	180,7	177,5	220,9
5A	68,5	90,3	159,7	91,7	158,3	203,5	343,1	192,7
5B	77,6	87,2	88,8	118,8	179,6	188,5	183,8	255,8
5C	76,7	81,9	99,5	115,4	181,4	182,6	210,4	244,6
5D	70,9	81,6	109,7	123,7	166,6	184,4	233,5	259,9
6A	73,3	73,8	80,9	100,8	176,7	168,7	176,0	220,6
6B	56,2	69,8	104,3	102,5	138,2	158,4	223,3	217,9
6C	54,7	71,2	80,6	76,5	138,6	166,3	176,5	166,4
6D	61,8	72,2	98,9	108,3	149,4	165,7	216,3	222,8
1	61,0	69,7	107,9	80,8	148,4	159,6	232,2	171,7
2	54,3	68,8	92,9	89,6	136,1	160,6	202,0	189,5
3	82,0	84,4	114,6	89,9	187,6	187,7	239,4	192,6
4	84,6	78,9	97,6	107,9	197,6	177,3	208,3	226,1
5	79,7	78,3	99,4	85,7	181,1	174,9	210,6	180,9
6	101,0	71,6	83,6	88,8	248,2	164,5	180,6	189,9
13	63,6	74,8	88,0	96,9	150,8	170,3	189,5	205,6
46	59,3	75,0	106,9	96,4	140,4	168,1	230,9	202,2
14	86,9	80,6	94,0	88,9	205,9	180,8	203,0	189,4
16	66,3	74,8	82,5	104,8	156,4	169,7	176,7	219,9

Vz.	HPLC – citronska kislina (g/L)				HPLC – vinska kislina (g/L)			
	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04
1A	1,04	0,14	0,69	0,12	12,0	10,3	9,4	9,3
1B	0,14	0,31	0,94	0,42	11,3	11,0	10,5	9,2
1C	0,15	0,15	0,73	0,15	10,9	10,8	7,7	9,8
1D	0,12	0,13	0,13	0,10	10,9	11,0	9,7	9,6
2A	0,14	0,13	0,78	0,16	10,7	11,4	10,7	9,9
2B	0,13	0,34	0,74	0,13	10,7	11,0	9,8	10,0
2C	0,43	0,15	0,88	0,16	12,3	10,2	9,4	10,2
2D	0,16	0,24	0,64	0,30	11,8	10,2	9,8	10,8
3A	0,11	0,35	0,68	0,11	8,2	10,1	8,7	9,5
3B	0,13	0,10	0,81	0,13	10,3	8,9	8,4	9,0
3C	0,23	0,12	1,08	0,83	10,3	10,2	9,5	9,4
3D	0,13	0,10	0,86	0,10	10,3	9,1	8,8	9,6
4A	0,11	0,11	0,98	0,12	10,1	9,1	8,4	8,9
4B	0,51	0,11	0,34	0,13	11,2	8,8	8,7	9,4
4C	0,35	0,10	0,62	0,11	10,2	9,7	8,8	9,1
4D	0,11	0,12	0,77	0,44	10,3	9,4	7,2	10,0
5A	0,10	0,13	0,45	0,13	10,3	10,0	11,8	9,0
5B	0,31	0,42	0,11	0,12	9,9	10,2	8,0	9,6
5C	0,11	0,13	0,10	0,11	9,9	9,4	8,4	9,1
5D	0,11	0,31	0,24	0,12	10,2	10,4	7,9	9,1
6A	0,34	0,11	0,74	0,34	11,9	10,6	9,8	11,1
6B	0,33	0,10	0,28	0,41	11,5	10,1	10,1	10,0
6C	0,11	0,12	0,11	0,14	9,1	10,9	8,8	10,7
6D	0,11	0,40	0,10	0,13	11,1	11,0	9,7	9,9
1	0,31	0,15	0,14	0,11	11,7	11,3	9,9	9,8
2	0,13	0,10	0,12	0,37	11,4	10,2	9,9	10,6
3	0,13	0,11	0,13	0,11	10,0	10,0	9,2	9,1
4	0,11	0,37	0,81	0,10	10,1	10,0	8,6	9,0
5	0,37	0,12	0,88	0,85	10,7	9,6	8,5	8,4
6	0,17	0,37	0,67	0,42	15,4	11,5	9,8	10,1
13	0,11	0,12	0,79	0,11	11,0	9,8	9,3	9,3
46	0,14	0,38	0,72	0,11	10,2	10,2	8,3	9,1
14	0,13	0,11	0,11	0,10	10,5	9,9	9,5	9,1
16	0,12	0,45	0,98	0,11	10,4	11,4	9,1	9,0

Vz.	HPLC – jabolčna kislina (g/L)				HPLC – šikimska kislina (g/L)			
	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04
1A	9,7	5,9	4,8	4,2	0,037	0,020	0,019	0,013
1B	8,5	6,3	5,0	4,4	0,021	0,023	0,019	0,018
1C	7,9	6,4	4,0	4,9	0,024	0,022	0,017	0,019
1D	7,8	6,1	4,8	4,2	0,021	0,020	0,016	0,012
2A	7,6	6,3	5,7	5,3	0,024	0,022	0,021	0,017
2B	8,2	7,2	5,4	4,8	0,023	0,023	0,019	0,018
2C	11,6	6,5	5,1	5,4	0,012	0,022	0,017	0,019
2D	8,8	6,3	5,3	5,3	0,025	0,019	0,017	0,019
3A	5,1	5,1	3,8	3,5	0,017	0,019	0,012	0,016
3B	6,3	3,8	3,3	3,8	0,020	0,016	0,011	0,012
3C	6,4	4,7	3,9	3,3	0,024	0,023	0,018	0,009
3D	5,3	4,3	3,5	3,6	0,016	0,017	0,012	0,012
4A	7,0	5,0	4,3	4,2	0,024	0,018	0,016	0,013
4B	7,9	4,9	4,0	4,2	0,029	0,019	0,012	0,013
4C	7,3	5,1	3,8	3,7	0,022	0,018	0,012	0,010
4D	7,1	5,1	3,3	4,2	0,022	0,019	0,011	0,015
5A	6,5	5,5	5,3	4,2	0,019	0,023	0,018	0,012
5B	6,6	5,9	3,9	3,9	0,020	0,022	0,012	0,013
5C	6,4	5,2	3,5	3,9	0,019	0,020	0,011	0,010
5D	6,8	5,7	4,0	4,3	0,021	0,021	0,010	0,013
6A	7,3	5,4	4,7	5,2	0,027	0,022	0,016	0,023
6B	8,6	5,6	5,3	4,9	0,025	0,020	0,023	0,023
6C	7,5	6,4	4,6	4,8	0,020	0,024	0,017	0,020
6D	7,6	6,3	4,6	4,7	0,020	0,025	0,017	0,016
1	8,3	6,3	4,7	4,1	0,021	0,024	0,019	0,017
2	8,8	5,9	5,3	5,3	0,023	0,019	0,018	0,019
3	5,9	4,5	3,7	3,4	0,020	0,016	0,014	0,014
4	6,7	5,4	3,7	3,7	0,022	0,021	0,013	0,011
5	7,0	5,0	3,8	3,6	0,023	0,017	0,013	0,010
6	10,7	6,3	4,5	4,5	0,034	0,024	0,018	0,017
13	7,6	5,2	4,4	3,9	0,022	0,019	0,016	0,013
46	6,8	5,5	3,7	3,9	0,021	0,020	0,012	0,012
14	7,2	5,2	4,4	3,9	0,021	0,018	0,016	0,015
16	7,1	6,1	4,1	3,8	0,021	0,024	0,012	0,012

Vz.	HPLC – fumarna kislina (g/L)			
	30. 8. 04	8. 9. 04	17. 9. 04	22. 9. 04
1A	0,020	0,008	0,006	0,007
1B	0,008	0,008	0,006	0,009
1C	0,012	0,009	0,006	0,008
1D	0,008	0,007	0,005	0,006
2A	0,010	0,008	0,009	0,009
2B	0,011	0,013	0,010	0,011
2C	0,006	0,011	0,009	0,010
2D	0,012	0,009	0,009	0,010
3A	0,005	0,006	0,005	0,005
3B	0,004	0,004	0,004	0,006
3C	0,005	0,006	0,005	0,004
3D	0,004	0,004	0,004	0,005
4A	0,006	0,005	0,004	0,004
4B	0,006	0,005	0,003	0,004
4C	0,006	0,004	0,004	0,004
4D	0,006	0,004	0,004	0,005
5A	0,005	0,006	0,006	0,007
5B	0,003	0,006	0,006	0,005
5C	0,005	0,005	0,004	0,004
5D	0,006	0,006	0,004	0,005
6A	0,009	0,005	0,005	0,009
6B	0,008	0,005	0,005	0,006
6C	0,004	0,007	0,005	0,007
6D	0,006	0,007	0,005	0,005
1	0,009	0,011	0,007	0,009
2	0,012	0,011	0,010	0,011
3	0,005	0,005	0,005	0,006
4	0,005	0,006	0,004	0,004
5	0,007	0,006	0,005	0,004
6	0,008	0,006	0,005	0,006
13	0,008	0,009	0,007	0,007
46	0,005	0,006	0,004	0,005
14	0,008	0,007	0,007	0,008
16	0,007	0,010	0,005	0,005