

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ**

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

**ANALYTICKÉ METODY PRO OVĚŘENÍ AUTENTICITY VÍNA**

ANALYTICAL METHODS FOR VERIFYING THE AUTHENTICITY OF THE WINE

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Šimon Flegr

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

**BRNO 2017**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1094/2016  
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií  
Student: **Šimon Flegr**  
Studijní program: Chemie a technologie potravin  
Studijní obor: Potravinářská chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Analytické metody pro ověření autenticity vína

### Zadání bakalářské práce:

1. vypracování literární rešerše k tématu práce
2. analýza vybraných vzorků vín pomocí ICP–MS, případně HPLC
3. zpracování naměřených výsledků
4. diskuse k naměřeným výsledkům

### Termín odevzdání bakalářské práce: 26.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Šimon Flegr  
student(ka)

-----  
doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá problematikou autenticity vína s důrazem na geografickou autenticitu původu. Teoretická část shrnuje obsah hlavních složek vína v průběhu jeho výroby, známými způsoby falšování parametrů vína, dále je rozebrána problematika kontroly vína, metodika kontroly autenticity vína státním kontrolním orgánem (SZPI) a jiné dokumentované metody, vedoucí k odhalení falzifikátů. Práce popisuje vinařskou oblast Morava a sousední zahraniční oblasti z hlediska zeměpisného zařazení a správního členění.

Experimentální část je zaměřena na analýzu prvkového složení vybraných stopových prvků a fenolických látek. Prvková analýza byla provedena pomocí hmotnostní spektrometrie a optické emisní spektrometrie, fenolické látky byly stanovovány pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie se spektrofotometrickou detekcí. Výsledky byly podrobeny diskriminační analýze s cílem oddělení skupin dle geografického původu, k čemuž bylo využito dat z předešlých výzkumů v této oblasti.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis deals with the authenticity of wine, focusing on the authenticity of geographic origin. The theoretical part of this work summarises the main components of wine and their changes during the production proces. Control techniques are introduced, including the ones used by the government's control bureau (SZPI) and other documented methods. Areas recognised for growing wine are described, including the Morava area in Czechia and its imminent adjacent areas in Austria and Slovakia.

Experimental part deals with the trace amount analysis of selected elements and phenolic compounds. The element analysis was conducted using mass spectrometry and optical emission spectrometry, whilst the phenolic compounds were separated using high-pressure liquid chromatography with spectrophotometric detection. The results were analysed using discrimination analysis to separate groups with different areas of origin, with the aid of data from former research.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

víno, geografická autenticita, prvková analýza, stopové prvky, fenolické sloučeniny, hmotnostní spektrometrie, optická emisní spektrometrie, vysokotlaká kapalinová chromatografie, statistický model

## **KEYWORDS**

wine, geographic authenticity, elemental analysis, trace analysis, phenolic compounds, mass spectrometry, optical emission spectrometry, high-pressure liquid chromatography, statistical model

FLEGR, Š. *Analytické metody pro ověření autenticity vína*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 52 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

### *Poděkování*

*Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce doc. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. a jeho kolegovi Ing. Jaromíru Pořízkovi Ph.D. za jejich odborné vedení, věnovaný čas a vynaložené úsilí. Také bych rád poděkoval Mgr. Lukáši Fojtovi, Ph.D. z Biofyzikálního ústavu AV ČR za poskytnutí možnosti měření a vynaložený čas.*

## OBSAH

|       |                                         |    |
|-------|-----------------------------------------|----|
| 1     | Úvod.....                               | 7  |
| 2     | Teoretická část .....                   | 8  |
| 2.1   | Charakteristika vína .....              | 8  |
| 2.2   | Složení moštu před kvašením .....       | 8  |
| 2.2.1 | Voda .....                              | 8  |
| 2.2.2 | Sacharidy .....                         | 8  |
| 2.2.3 | Kyseliny .....                          | 8  |
| 2.2.4 | Minerální látky .....                   | 9  |
| 2.2.5 | Dusíkaté sloučeniny .....               | 9  |
| 2.2.6 | Barviva a aromatické látky .....        | 9  |
| 2.3   | Složení vína po kvašení .....           | 10 |
| 2.3.1 | Alkoholy.....                           | 10 |
| 2.3.2 | Sacharidy.....                          | 11 |
| 2.3.3 | Dusíkaté sloučeniny .....               | 12 |
| 2.3.4 | Kyseliny .....                          | 12 |
| 2.3.5 | Minerální látky a vitamíny .....        | 12 |
| 2.4   | Falšování vína.....                     | 13 |
| 2.4.1 | Falšování původu .....                  | 14 |
| 2.4.2 | Ředění.....                             | 14 |
| 2.4.3 | Přídavek aromatických látek .....       | 14 |
| 2.4.4 | Nadlimitní doslazování .....            | 14 |
| 2.5   | Metody odhalení .....                   | 15 |
| 2.5.1 | Standardizovaná metodika SZPI .....     | 15 |
| 2.6   | Analytické metody.....                  | 16 |
| 2.6.1 | ICP-MS.....                             | 16 |
| 2.6.2 | ICP-OES.....                            | 18 |
| 2.6.3 | HPLC.....                               | 19 |
| 2.6.4 | Prvková analýza .....                   | 20 |
| 2.6.5 | Separační metody s analýzou látek ..... | 21 |
| 2.7   | Popis dotčených vinařských oblastí..... | 22 |
| 2.8   | České vinohradnictví .....              | 24 |
| 2.8.1 | Znojemská podoblast.....                | 24 |

|        |                                                   |    |
|--------|---------------------------------------------------|----|
| 2.8.2  | Mikulovská podoblast .....                        | 24 |
| 2.8.3  | Velkopavlovická podoblast .....                   | 25 |
| 2.8.4  | Slovácká podoblast.....                           | 25 |
| 2.9    | Slovenské vinohradnictví .....                    | 25 |
| 2.9.1  | Vinohrady Záhoria .....                           | 26 |
| 2.10   | Rakouské vinohradnictví .....                     | 26 |
| 2.10.1 | Weinviertel .....                                 | 28 |
| 3      | Experimentální část.....                          | 29 |
| 3.1    | Laboratorní vybavení.....                         | 29 |
| 3.2    | Analyzované vzorky .....                          | 29 |
| 3.2.1  | Příprava vzorků a kalibračních roztoků .....      | 30 |
| 3.3    | Stanovení prvků ICP-MS.....                       | 31 |
| 3.4    | Stanovení prvků ICP-OES.....                      | 32 |
| 3.5    | Stanovení kyseliny kumarové HPLC .....            | 32 |
| 4      | Výsledky a diskuze .....                          | 33 |
| 4.1    | Naměřená data .....                               | 33 |
| 4.2    | Validace naměřených dat.....                      | 33 |
| 4.3    | Autentifikace vín na základě naměřených dat ..... | 38 |
| 4.3.1  | Zpracování do stávajícího modelu.....             | 38 |
| 4.4    | Diskuze .....                                     | 44 |
| 4.4.1  | Bílá vína .....                                   | 45 |
| 4.4.2  | Červená vína.....                                 | 45 |
| 4.4.3  | Shrnutí .....                                     | 46 |
| 5      | Závěr .....                                       | 48 |
| 6      | Zdroje .....                                      | 49 |
| 7      | Seznam použitých zkratk .....                     | 53 |

# 1 ÚVOD

Autenticita vína je aktuální téma od dob prvního obchodování s vínem dodnes. Každá komodita, která je obchodována, je předmětem padělání nebo falšování za účelem zvýšení zisku a je tedy žádoucí, aby prodejce dokázal přesvědčit kupujícího, že produkt, který si kupuje, je tím, který je deklarován na obalu. Tradičním způsobem, kterým se zjišťovala pravost vín před nástupem exaktní vědy, byla odborná degustace. Její použití v dnešní době není ovšem dostačující pro omezené použití a nízký práh rozlišení, a proto jsou neustále vyvíjeny nové metody, které umožní odhalení sofistikovanějších falzifikátů. S tím, jak se zvyšuje kvalita falzifikátu, se musí zvyšovat i kvalita kontrolních mechanismů pro rozpoznání autentického produktu od padělku. Společnost, která garantuje autenticitu produktů, uváděných na trh, potřebuje mít k dispozici nástroje pro rozpoznání padělků.

Velmi důležitým aspektem vína je jeho geografická autenticita, jelikož zatímco stanovení obsahu cukrů, kyselin, alkoholu apod. se postupně stalo rutinní záležitostí, odhalení původu vína bylo velmi obtížné až nemožné, bez dostatečné technické vyspělosti. Přitom je všeobecně známo, že na obchodní hodnotu vína má jeho původ značný vliv.

V oblasti geografické autenticity bylo v posledních letech vyvíjeno množství metod odhalení. Jedna z nejdiskutovanějších je prvková analýza v kombinaci s chemometrií. Vzhledem k tomu, že víno vzniká biochemickými procesy, a obsahuje tedy širokou škálu látek, je pro proveditelnost metody nutné velké množství stanovovaných veličin a následně tedy i práce s větším množstvím dat, při zachování jejich přesnosti a správnosti. Dosažitelnost těchto požadavků je možná jen s využitím moderních analytických technik (jako je hmotnostní spektrometrie a optická emisní spektrometrie) a sofistikovaného statistického zpracování. Bylo prokázáno, že takto nastavené podmínky vedou k vytvoření robustní metody s vysokou přesností a správností determinace původu stanovovaných vín.

Dosud neexistuje jednotící model pro určení původu vína v celosvětovém měřítku, ale pokroky, vytvářející dílčí komparační modely jednotlivých zemí, popř. jejich regionů, potvrzují správnost teze, že zastoupení zejména stopových prvků má souvislost s původem vína.

Tato práce se zabývá srovnáním již existujícího modelu pro moravská vína s nově získanými vzorky moravských a zahraničních vín ze sousedních oblastí v Rakousku a na Slovensku. Teoretická část se zabývá složením vína v průběhu jeho výroby, známými způsoby jeho falšování a možnostmi odhalení. V experimentální části je pak práce s naměřenými daty, srovnání naměřených vzorků se známými daty moravského modelu a vyvození závěrů pro další výzkum v této oblasti.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Charakteristika vína

Víno je velmi komplexní a rozsáhlá matrice, která zahrnuje velké množství organických i anorganických sloučenin, jejichž kombinace utváří jedinečný profil každého vína. Celkem se jedná o více než 2500 různých popsanych látek, jejichž zastoupení se více či méně mění s ohledem na vybranou odrůdu, způsob vinifikace (výroby vína z moštu) a geografické lokace vinohradu. Pro účely této práce je nicméně důležité přinést základní představu o tom, jaké látky se ve víně vyskytují a jak se v průběhu vinifikace mění jejich zastoupení. [3]

Látkové složení vína je důležité pro určení metodiky odhalování vinných falzifikátů.

### 2.2 Složení moštu před kvašením

#### 2.2.1 Voda

Voda je majoritní složkou všech typů vín, její zastoupení v moštu se pohybuje většinou mezi 780-850 g/l a je proto prostředím, ve kterém jsou rozpuštěny/rozptýleny ostatní látky. Její podíl se může snižovat důsledkem odpařování. [1],[3]

#### 2.2.2 Sacharidy

Sacharidy jsou druhou nejvíce zastoupenou skupinou látek v moštu, s průměrnou koncentrací všech sacharidů mezi 120-250 g/l. Nejdůležitější skupinou jsou hexózy, konkrétně D-glukóza, D-fruktóza a D-galaktóza, které jsou nezbytné pro alkoholové kvašení. [2],[3]

Kromě šestiuhlíkatých cukrů se v moštech ještě vyskytují v malých množstvích triózy (dihydroxyaceton a glyceraldehyd), čtyř-, sedmi- a osmiuhlíkaté cukry se v moštech buď nevyskytují, nebo pouze ve stopových množstvích. Pentózy se oproti tomu vyskytují v nezanedbatelných množstvích a mají vliv na chuť jak moštu, tak vína, protože jsou nezkvasitelné, a tedy kvašením procházejí prakticky beze změny. [2],[3]

Průměrný poměr glukóza/fruktóza je u moštu asi 0,95, jelikož mikroorganismy, se kterými hrozny přicházejí do styku, preferují k utilizaci glukózu (glukofilní projev). Proto u nahnílených hroznů bude poměr ještě nižší. Naproti tomu u přezrálých hroznů dochází k tzv. zdýchávání fruktózy a je u nich vyšší zastoupení glukózy. [3]

V moštu je dále obsažena sacharóza (řepný cukr), který je buď enzymem invertázou, nebo kyselostí prostředí štěpena na ekvimolární směs  $\alpha$ -D-glukózy a  $\beta$ -D-fruktózy. Sacharóza proto ve víně již prakticky není zastoupena, a i pokud je mošt přislazen sacharózou pozdě, často se kyselou hydrolýzou rozštěpí a zbyde jí jen malé množství. [3]

#### 2.2.3 Kyseliny

Koncentrace kyselin v moštu se pohybuje mezi 6-15 g/l. Mošt má kyselé pH v rozmezí asi 3-3,8, přičemž se stářím moštu jeho pH roste, vzhledem k rozvíjejícím se kvasným procesům, utilizaci organických kyselin a srážením vinného kamene. [1]

Ze všech kyselin, zastoupených ve vinném moštu, je nejdůležitější kyselina vinná, která se v moštu vyskytuje jako L(+)-vinná a její rozpustnost je obecně velmi dobrá jak ve vodě, tak v alkoholu. Z toho důvodu se čistá kyselina vinná z moštu nesráží, ovšem v přítomnosti draselných iontů se sráží obzvlášť při nižších skladovacích teplotách hydrogenvinan draselný,

tzv. vinný kámen. Podíl kyseliny vinné na celkové aciditě je tím vyšší, čím vyzrálejší hrozny jsou a může dosahovat až 70 % všech titrovatelných kyselin. [3]

Další významnou kyselinou je kyselina jablečná, která je zastoupena u zralých hroznů asi v množství 3-5 g/l, její obsah se během růstu zvyšuje na zhruba čtyřnásobek, ovšem zráním je zdýchávána. U nezralých hroznů a jejich moštů může být výjimečně zastoupena ve vyšším množství než kyselina vinná. [2],[3]

Z dalších organických kyselin je přítomna kyselina citronová v nízkých koncentracích okolo 200 mg/l, ale toto množství je několikanásobně vyšší u botrytických moštů a u moštů pro ledová vína. [3]

V botrytických vínech je dále vysoce zastoupená i kyselina glukonová, produkt oxidace glukózy, která se v takto upravených moštích může vyskytovat i v koncentracích 6 g/l, u ostatních moštů ovšem zpravidla nepřesáhne množství 300 mg/l. [3]

#### **2.2.4 Minerální látky**

Celkový podíl minerálních látek v moštu se liší v závislosti na srážkových a povětrnostních podmínkách, typu půdy, odrůdy a dalších faktorů, nicméně zpravidla se pohybuje mezi 2,5-5 g/l. [1]

Nejvíce zastoupenými kationty jsou draselné, hořečnaté, vápenaté a sodné, z aniontů potom fosforečnany, sírany, chloridy a uhličitany. Organicky navázané minerální látky tvoří mizivý podíl. [1]

Železo a jeho kationty v moštu bývají zastoupeny v malých podílech (1-7 mg/l), ale jeho množství se může výrazně zvýšit podle typu nářadí a skladovacích nádob (např. staré armované betonové nádrže výrazně zvyšují zastoupení železa v moštu, a tedy i víně) a dá se z jeho koncentrace tedy usuzovat na způsob uchovávání. [1]

#### **2.2.5 Dusíkaté sloučeniny**

Mimořádně důležitou skupinou látek pro tvorbu vína z moštu jsou dusíkaté sloučeniny, konkrétně bílkoviny a enzymy, peptidy, aminokyseliny a volný amoniakální dusík. Tyto látky zaujímají v moštu asi 0,2-1,4 g/l, ale jsou důležitou výživou pro kvasinky, enzymovou výbavou pro hydrolýzu polysacharidů a prekuzory některých vedlejších produktů kvašení – zejména aromatických látek. [3]

Z enzymů jsou důležité pro správnou tvorbu vína pektinázy, které štěpí polysacharid pektin, který je jinak koloidně rozptýlen a snižuje filtrovatelnost a pročiřenost moštu. Další důležitý enzym je invertáza, která je zodpovědná za hydrolýzu sacharózy na glukózu a fruktózu, čímž umožňuje kvašení zvýšením koncentrace zkvasitelných monosacharidů. Další skupiny enzymů oxidázy a glukosidázy mají svůj význam pro uvolňování barvy a aroma moštu. [2],[3]

#### **2.2.6 Barviva a aromatické látky**

Důležitou skupinou látek pro správný vinný buket jsou polyfenoly, které tvoří asi 0,1-2,5 g/l, přičemž vyšší koncentrace jsou u červených vín, které se díky intenzivní maceraci extrahují ze slupek, kde se nachází jejich většina. V bílých vínech se při opatrném lisování (narušení semen

vede k jejich uvolnění) nachází v koncentracích do 200 mg/l. Polyfenoly se starají o barvu vína a jeho trpkost, během výroby i na stárnutí moštu.

Rozdělují se do několika skupin podle charakteru reakce na [3]:

- Deriváty kyseliny benzoové a skořicové
- Flavonoly
- Flavan-3-oly
- Proanthokyanidy
- Antokyanidiny

Aroma a vůni vína dále doplňují lehce těkavé alkoholy a estery, které vznikají jednak zráním vína a také posléze kvašením moštu. Hnilobou napadené hrozny ztrácí své aromatické látky již během zrání. [1]

### **2.3 Složení vína po kvašení**

V průběhu kvašení se značně mění hlavně zastoupení sacharidů ve prospěch alkoholu, což je hlavní reakce, provázející tvorbu vína. Mimo to ovšem dochází ke změnám koncentrací mnoha dalších látek v důsledku sekundárního metabolismu kvasinek a souběžných chemických procesů a výsledné složení je následující. [2],[3]

#### **2.3.1 Alkoholy**

Hlavním produktem kvašení je ethanol, který spolu s oxidem uhličitým vzniká ze sacharidů působením kvasinek alkoholového kvašení. Mimo ethanol jsou ovšem vedlejšími produkty vyšší alkoholy, vícesytné alkoholy a hydrolýzou pektinů vznikající methanol. [1],[3],[5] Zastoupení alkoholů popisuje Tab. 1.

Koncentrace methanolu je závislá na maceraci, je získáván hydrolýzou pektinů ze slupek, v bílém víně se zpravidla nenachází ve vyšší koncentraci než 0,1 g/l. Má výraznější chuťové vlastnosti než kvasný ethanol. [1]

Ethanol se ve víně nachází v koncentracích 9-13 % obj., přídavek ethanolu je legislativně povolen jen pro specifické druhy vín (likérové, šumivé, alkoholizované), naopak dealkoholizace příliš silných vín je povolena, pokud víno nebylo doslazováno. [3],[4]

Vyšší alkoholy jsou dohromady ve víně zastoupeny v koncentraci mezi 200-600 mg/l a jsou důležité pro chuťové i vonné vlastnosti vína. Vznikají pravděpodobně Ehrlichovou reakcí aminokyselin (deaminace a následná dekarboxylace), pokud kvasinky nemají v prostředí dostatek dusíku. Doprovází je proto ve víně směs aminokyselin se zbytkovým amoniakem z deaminačních reakcí. [1]

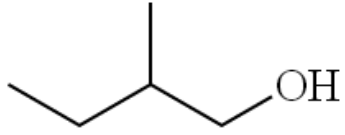
Z vícesytných alkoholů je výrazně zastoupen glycerol v koncentraci 6-10 g/l, což z něj dělá třetí nejzastoupenější látku vína po vodě a ethanolu. Přítomnost biogenního glycerolu dodává vínům jemnější chuť. V českomoravských vínech je zastoupen více v přívlastkových, méně v kabinetních a jakostních vínech. Jeho koncentrace závisí mj. i na stavu hroznů, neboť jak ušlechtilé tak neušlechtilé plísňe využívají glukózu právě na glycerol. [2],[5]

Mannitol je zastoupen ve vyšších koncentracích než 100 mg/l, pokud u vína dochází k výraznějšímu mléčnému kvašení. [1]

Sorbitol je u zdravých vín zastoupen do 100 mg/l, přičemž kvasinky vytvoří maximálně 50 mg/l a zbývajících množství je jedním z faktorů, ukazujících na stupeň napadení hroznů plísněmi. [1]

Dále jsou zastoupeny butan-2,3-diol, propan-2,3-diol a další, převážně vznikající užitím metabolických meziproductů kvasinkami (např. z diacetylů vzniká užitím kvasinkami butan-2,3-diol). [1],[3],[5]

Tab. 1: Průměrné zastoupení vybraných jednosytných alkoholů ve víně [3]

| Alkohol            | Vzorec                                                                             | Průměrná koncentrace [g/l] |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| methanol           | CH <sub>3</sub> OH                                                                 | 0,015-0,3                  |
| ethanol            | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                                                 | 60-150                     |
| n-Propanol         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                                 | 0,03                       |
| isobutanol         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                 | 0,08                       |
| isoamylalkohol     | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 0,4                        |
| 2-methylbutan-1-ol |  | 0,15                       |

### 2.3.2 Sacharidy

Podle počtu uhlíků ve skeletu cukrů můžeme rozdělit jejich zastoupení ve víně:

**Triozy** – ve víně se prakticky nevyskytují, v případě napadení octovým kvašením za přítomnosti vzduchu možný výskyt dihydroxyacetonu

**Tetrozy** – ve víně se nevyskytují

**Pentozy** – nepodléhají kvašení, proto zůstávají ve víně v koncentracích 0,5-1 g/l, ovlivňují chuť vína (zejména arabinóza, ribóza a xylóza)

**Hexozy** – ve víně se vyskytují pouze jako D- izomery glukózy (0,1-0,8 g/l), fruktózy (0,5-1,5 g/l) a galaktózy (do 0,1 g/l). [3]

V suchých vínech se vyskytuje prakticky jen fruktóza, kvůli glukofilnímu projevu kvasinek. Poměr glukóza/fruktóza se běžně pohybuje mezi 0,1-0,5. Poměr těchto cukrů spolu s celkovou optickou otáčivostí roztoku je dobrým ukazatelem toho, kdy bylo víno doslazováno (glukóza a sacharóza v roztoku stáčí rovinu polarizovaného světla doprava, fruktóza naopak doleva). [1]

Koncentrace glukózy se zvyšuje s ležením vína (kyselá hydrolýza heterosidů), fruktóza se během ležení transformuje na mannitol bakteriemi mléčného kvašení, takže poměr cukrů se časem zvyšuje. [3]

**Víceuhlíkaté monosacharidy** – se ve víně prakticky nevyskytují

**Disacharidy, Oligosacharidy, Polysacharidy** – Laktóza se ve víně za běžných podmínek nevyskytuje, a pokud je obsažená, pak pravděpodobně z kaseinových přípravků na čiření vína. Není zkvasitelná.

Maltóza se nachází ve víně ve stopovém množství, vyšší množství je ukazatelem slazení vína pro zlepšení chuťových vlastností.

Sacharóza se ve víně již nevyskytuje, pokud nebylo falšované (a i tehdy pouze v nízkých koncentracích, neboť vlivem kyselého pH se štěpí)

Polysacharidy se ve víně vyskytují v množství 2-4 g/l, jsou zde nežádoucími koloidy, které zhoršují vlastnosti vína. Zejména se jedná o pektiny (obzvláště botrytická vína), kyselina galakturonová (metabolit pektinů) a  $\beta$ -glukan. Glukan je patrný zejména u poškozených vín, je štěpen enzymově  $\beta$ -glukanázou na glukózu. [1]

### 2.3.3 Dusíkaté sloučeniny

Ve víně se vyskytuje asi 0,5-5 g/l dusíkatých látek, hlavně polypeptidů (25-50 %), volných aminokyselin (25-30 %) a bílkovin (5-10 %). Postupně jsou uklizovány na jednodušší částice. V malých množstvích bývá zastoupen i volný amoniak, aminy a amidy (3-10%).

Většina peptidů pochází z třapin a semen hroznů, proto jsou výrazněji zastoupeny u červených vín (množství závisí na maceraci).

Aminokyseliny jsou skupinou látek, ve kterých jsou jednotlivá vína nejvíce odlišná, mezi nejvýznamněji zastoupené patří prolin, arginin a glutamin.

Celkové zastoupení dusíkatých látek vytváří prostředí pro následnou jablečno-mléčnou fermentaci (zjemnění vína transformací kyseliny jablečné na mléčnou). [1]

### 2.3.4 Kyseliny

Víno má pH mezi 3-3,8, rozlišujeme stálou a těkavou aciditu, přičemž těkáva tvoří asi 10 % acidity vína a je dána organickými, převážně aromatickými kyselinami. Stálá acidita v průběhu výroby a ležení vína výrazně klesá. [1]

Ve víně se nachází asi 2-5 g/l kyseliny vinné, 0-5 g/l kyseliny jablečné, která je degradována kvasinkami a do 7 mg/l citronové kyseliny. Z dalších kyselin stojí za zmínku jen kyselina jantarová, které se nachází asi 0,5-1,5 g/l, vzniká jako vedlejší produkt fermentace a inhibuje jablečno-mléčné kvašení. [1]

Pokud je ve víně více než 0,8 g/l těkavých kyselin, vzniká podezření na bakteriální nákazu vína, limitní koncentrace jsou stanoveny na 1,35 g/l u bílého a 1,5 g/l u červeného vína. Zejména se jedná o kyselinu octovou. [1]

### 2.3.5 Minerální látky a vitamíny

Minerálních látek ve víně se vyskytuje asi 1,5-4 g/l, zejména se jedná o fosforečnany, chloridy, sírany a uhličitany z aniontů a draselné, sodné a vápenaté kationty. [1]

Síranů by se nemělo vyskytnout více než 1 g/l (přepočteno na síran draselný), vzniká šířením vína (oxidací siřičitanů).

Poměr draselné/sodné ionty je běžně více než 10, pokud je sodných iontů více, než 60 mg/l, vzniká podezření na částečné odkyselení vína uhličitánem, nebo čiření hydrogensířičitanem, popřípadě chloridem, což nejsou povolené metody.

Vápenaté ionty sráží vínan, na rozdíl od draslíku však ne teplotně, ale náhodně, proto není ve víně žádoucí, běžný výskyt je do 200 mg/l.

Množství vitamínů se liší podle typu vína poměrně výrazně, červená vína jich obsahují obecně víc než bílá, pro kvasinky je nezbytná většina B-řady vitamínů. [1]

## 2.4 Falšování vína

Způsobů, kterými se dá falšovat víno je celá řada, za falšování se dá obecně označit nedodržení předpisů dané země/společenství (Zákon č. 215/2006 Sb. v ČR, Nařízení Rady (ES) č. 178/2002, nařízení Rady (ES) č. 1234/2007 a nařízení Komise (ES) č. 606/2009 v EU). V následující kapitole jsou popsány ty způsoby falšování, se kterými se kontrolní orgány setkávají nejčastěji. Rozčlenění jednotlivých způsobů falšování v ČR do několika kategorií popisuje Tab. 2.

Dle Státní zemědělské a potravinářské inspekce (dále SZPI) jsou nejčastějšími způsoby falšování vína za rok 2015 v ČR následující [7]:

- Přídavek syntetického glycerolu, vody a barviv
- Nadlimitní množství etanolu z přidaného cukru

Ve světovém měřítku se nejčastěji víno falšuje klamným označením původu [8].

Tab. 2: Kategorizace falšování vín [6]

| Kategorie                                                    | Popis                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nastavení vína levnější složkou                              | ředění burčáku a vína vodou                                                                                                                                         |
| Nastavení nebo falšování vína ke zlepšení jejich vlastností  | přídavek glycerolu do vína ke zlepšení chuti, extraktu, přídavek vody, cukru, kyselin a barviv do vína, nedovolená aromatizace vín (přídavek aromatických kompozic) |
| Nedodržení deklarovaného technologického postupu             | výluhy matolin a umělé kompozice u vína, přídavky lihu, nesprávné uvedení stáří vína                                                                                |
| Uvádění jiného než skutečného obsahu složky                  | používání etiket a označování uvádějící spotřebitele v omyl (obrázky, názvy, grafické symboly, objem alkoholu), nesprávné uvedení ročníku                           |
| Nesprávné uvádění geografického původu nebo způsobu produkce | vydávání dovozových vín za moravská, označování obvyklé produkce za bio                                                                                             |
| Záměna odrůdy za jinou dražší                                | nesprávné uvedení odrůdy                                                                                                                                            |
| Zneužití známé značky                                        | používání obalů, etiket, názvů připomínajících známou značku atd.                                                                                                   |

### 2.4.1 Falšování původu

Původ vína hraje velkou roli pro výběr spotřebitelů. V České Republice je obchod s vínem na nepříliš vysoké úrovni, zejména díky nižším objemům vyrobeného vína u jednotlivých vinařů a nízké účasti na mezinárodním vinařském trhu [17], ale světově obecně známé jsou oblasti a země, ze kterých pochází vína dobrá, a to jim přidává na ceně, bez ohledu na skutečnou kvalitu. Naopak v případě oblasti, která je známá nižší kvalitou vín, anebo úplně neznámé oblasti, je tento původ jedním z faktorů, které cenu za víno snižují. Z tohoto důvodu je původ vína cennou komoditou. [16],[17]

V mezinárodním měřítku je běžnou metodou falšování původu vína, a to buď prostou záměnou obsahu lahví s dražšími víny za vína levnější, popřípadě smísení různých druhů vín za účelem vytvoření zdání vína jiného, opět dražšího. [8]

Za účelem potlačení těchto praktik byly i v tuzemsku zavedeny klasifikační systémy pro víno, které popisují, které informace a tvrzení může prodejce deklarovat na obalu. Tyto systémy jsou v ČR dva, více specifické CHOP (Chráněné označení původu) a obecnější CHZO (Chráněné zeměpisné označení).

Pro značení CHOP je nutné, aby 100 % hroznů pocházelo z dané zeměpisné oblasti – Čechy, Morava, Novosedelské slámové víno, Šobes nebo Znojmo. V případě označení podoblasti pak musí hrozny z této podoblasti zastupovat alespoň 85 % použitých hroznů. Stejná hranice zastoupení platí i pro označení vinařské obce, popř. trati.

K označení CHZO je požadavek na použití 85 % hroznů z uvedené zeměpisné oblasti – české, moravské – a v té musí probíhat i výroba vína. Pro „zemské víno“ je nutné, aby hrozny pocházely výlučně z této oblasti. [38]

### 2.4.2 Ředění

Víno je možno zákonným způsobem dealkoholizovat, ovšem pouze využitím předepsaných metod. Tyto metody spočívají v odstranění alkoholu za současného zachování původního obsahu ostatních látek. Často ovšem dochází k tomu, že pro vinaře (nebo překupníka s vínem) je nejlevnější metodou naředění vína vodou, které ovšem výrazně mění jak senzorické vlastnosti, tak zastoupení rozpuštěných látek. [3],[4]

### 2.4.3 Přídavek aromatických látek

U aromaticky slabších a méně kvalitních vín není výjimkou, že k vínu výrobce nebo některý člen distribučního řetězce přidá aromatické látky z extraktů, případně smíchá dvě různá vína pro lepší aroma celku. Legislativa povoluje za dodržení kritérií (špatný ročník, předcházející ohláška) přídavek např. koncentrovaného moštu, nebo přidání malého množství jiného vína (např. barvířka u červených odrůd) [4], kontrolní orgány (SZPI) hlídají dodržování této legislativy a její časté porušování. [3],[7]

### 2.4.4 Nadlimitní doslazování

Zvyšování koncentrace cukrů je ve členských státech EU povoleno výhradně vyčtenými metodami, bez možnosti tyto metody kombinovat a vždy podléhají patřičnému hlášení (v ČR je daným orgánem SZPI) [4]:

- Odstraněním vody

- Vakuovou evaporací
- Reverzní osmózou
- Přídavkem zahuštěného moštu nebo rektifikovaného koncentráту
- Přídavkem sacharózy

Mimo další omezení, plynoucí z charakteru dané metody, platí limity pro maximální koncentraci alkoholu ve výsledném produktu, a vzhledem k tomu, že doslazované víno není povoleno dealkoholizovat, plynou z něj nepřímo i limity pro doslazování.

Celkově nesmí víno, vyrobené v Čechách (resp. podle evropské legislativy v zóně A, kam Čechy spadají), přesáhnout 11,5 % obj., na Moravě (resp. v zóně B) 12 % obj. a porušení těchto vyhlášek je považováno za nadlimitní doslazování. [4]

## **2.5 Metody odhalení**

### **2.5.1 Standardizovaná metodika SZPI**

#### **Vzorkování vína**

Každé víno, které chce vinař zařadit (nutný proces pro vína kategorie „jakostní víno“ a vyšší, stejně jako pro vína syčená CO<sub>2</sub>, tedy „jakostní šumivé víno deklarované oblasti“, „aromatické jakostní šumivé víno deklarované oblasti“, „pěstitelský sekt“, „jakostní perlivé víno“ a „jakostní likérové víno“), musí být navzorkováno dle normy ČSN 56 0216. Každá šarže musí být reprezentována 3 podvzorky – podvzorek A, se kterým je následně prováděn analytický rozbor, podvzorek B, který je určen pro senzorické hodnocení v Komisi SZPI a podvzorek C, který je archivován jako referenční vzorek pro danou šarži.

Vzorkování je zcela v kompetenci vinaře, který ale přebírá veškerou odpovědnost za jeho shodnost s danou šarží. [23],[24]

#### **Analytický rozbor vína**

Podvzorek A musí být výrobcem dán k rozboru akreditované laboratoři, která zjišťuje následující parametry [23],[24]:

- Obsah alkoholu
- Obsah bezcukerného extraktu – tj. rozpuštěné netěkavé látky, zbývající ve víně po oddestilování alkoholu, umenšen o obsah redukujících cukrů
- Obsah titrovatelných kyselin – tj. všech kyselin, kyselých solí a látek, jež je možno zneutralizovat pomocí hydroxidu sodného, přepočtené na kyselinu vinnou
- Obsah těkavých kyselin – tj. všech kyselin, které přechází destilací vína s vodní parou do destilátu, přepočtené na kyselinu octovou
- Obsah volného a celkový obsah oxidu siřičitého
- Redukující cukry
- Invertní cukr (D-glukóza a D-fruktóza)
- Obsah sacharózy
- Hustota
- Celkový cukr (sacharóza + invertní cukr)

## Princip vinařských důvěrníků a inspektorů

Jelikož zkoušky v akreditovaných laboratořích jsou finančně nákladné, nabízí SZPI vinařům možnost nechat si otestovat víno na základní parametry (odrůda, původ, cukernatost) u místních vinařů, kteří jsou k tomu inspekci pověřeni. Tito vinaři jsou tzv. důvěrníky (v Čechách také inspektoři) SZPI pro daný region, zpravidla zhruba o rozloze obce s rozšířenou působností v dané podoblasti. Seznam je každoročně aktualizován a je volně k dispozici na webu. [23]

## 2.6 Analytické metody

Metodika odhalování falšování vína je důležitá jak pro kontrolní orgány (v ČR SZPI), které se případy zabývají v právní rovině, tak pro koncového spotřebitele, který má šanci tímto nabýt jistoty, že jím zakoupený produkt je skutečně tím, za který si zaplatil, a nedošlo k jeho oklamání. Metody se liší od méně přesných, ale dostupnějších po velmi přesné, laboratorní a často poměrně nákladné metody. Odhalení spočívá v nalezení odlišností proti standardnímu vzorku pro deklarovanou vlastnost. [15]

Vzhledem ke komplexnosti složení vína je obtížné charakterizovat víno malým množstvím chemických stanovení. Z toho důvodu existuje množství metod, které byly osvědčeny pro daný účel (např. určení původu hroznů) a s úspěchem se využívá statistických metod, spojujících větší množství zkoumaných parametrů, jako je shluková analýza, umělá neuronová síť apod. [10],[25]

Analýza vína se opírá o množství technik, jejichž volba závisí na účelu stanovení a analyzovaných látkách. V následujících podkapitolách budou rozebrány metody a principy, které byly použity v praktické části práce. Dále je popsáno použití těchto i dalších metod pro stanovení autenticity vín.

### 2.6.1 ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie je velmi významnou analytickou technikou. Je široce aplikovatelná pro vzorky všech skupenství a složitostí matrice a má extrémně nízké nároky na spotřebu vzorku (pro detekci látky je zapotřebí zhruba  $10^{-15}$  molu). Navíc je odezva přístroje lineární až přes 12 řádů měřených hodnot. Díky těmto výhodám a pro své velmi nízké detekční limity (moderní přístroje mají některé detekční limity na úrovni desítek až stovek ppq) je v současné době nejpoužívanější technikou pro analýzu stopových a ultrastopových koncentrací ve vzorcích. Princip techniky spočívá ve třech krocích – udělení náboje neutrálním částicím (ionizace), separaci nabitých částic na základě poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) v elektrickém poli a detekci vyhovujících částic na elektronásobiči. Existuje mnoho rozdílných konfigurací pro jednotlivé kroky dle účelu použití.

### Ionizace

Zatímco u ostatních ionizačních technik je pro volbu důležité skupenství vzorku (pro plynné vzorky je vhodná elektronová nebo chemická ionizace, kapalné vzorky se lépe ionizují elektrosprejem a pevné technikou MALDI, tedy ionizací a desorpcí vzorku z matice laserem), ionizace plazmatem je vhodnou technikou pro kapalné i plynné vzorky se zastoupením rozpuštěné pevné látky až do 25 % a je s výhodou používána u prvkové analýzy, z důvodu velmi silného ionizačního potenciálu (je schopna zrušit vazby v molekulách). Schéma

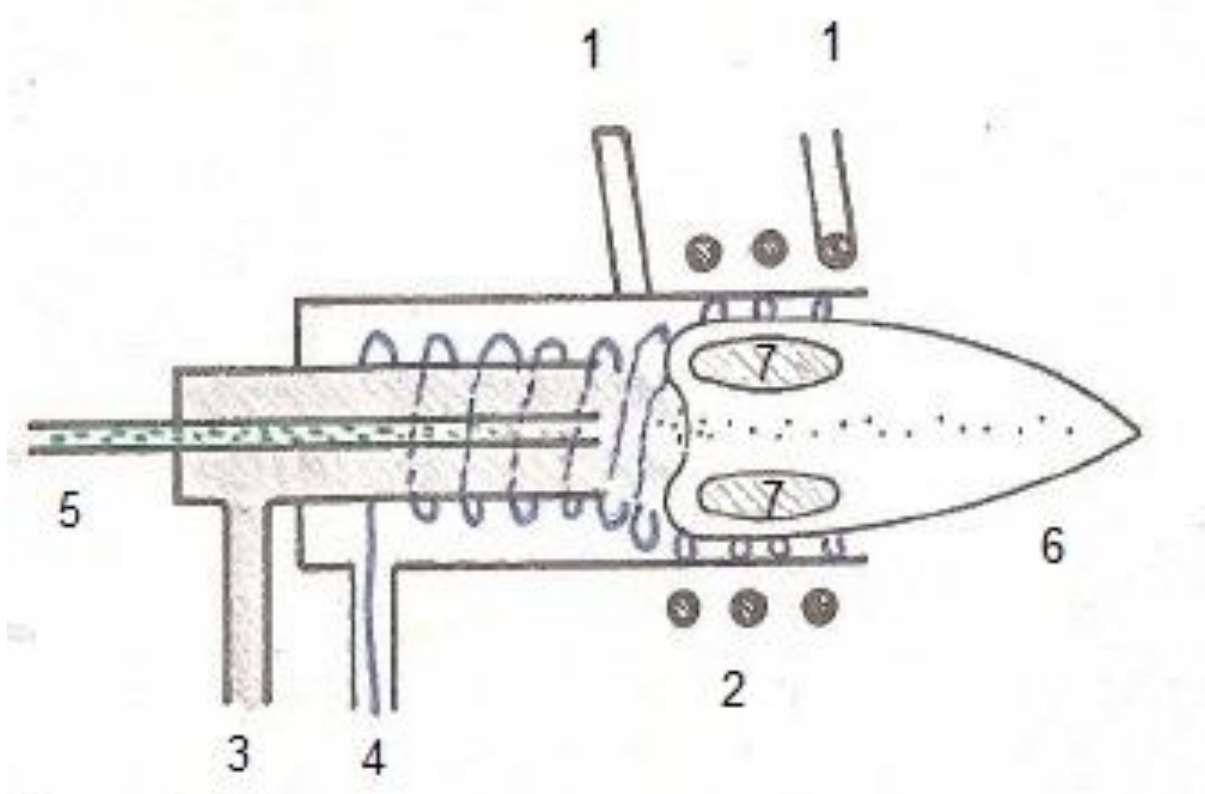
plazmového hořáku popisuje Obr. 1 (1 – vodiče, 2 – indukční cívka, 3 – nosný plyn, 4 – plazmový plyn, 5 – zmlžený vzorek, 6 – plamen ionizovaných částic vzorku, 7 – plazmový prstenec).

## Separace

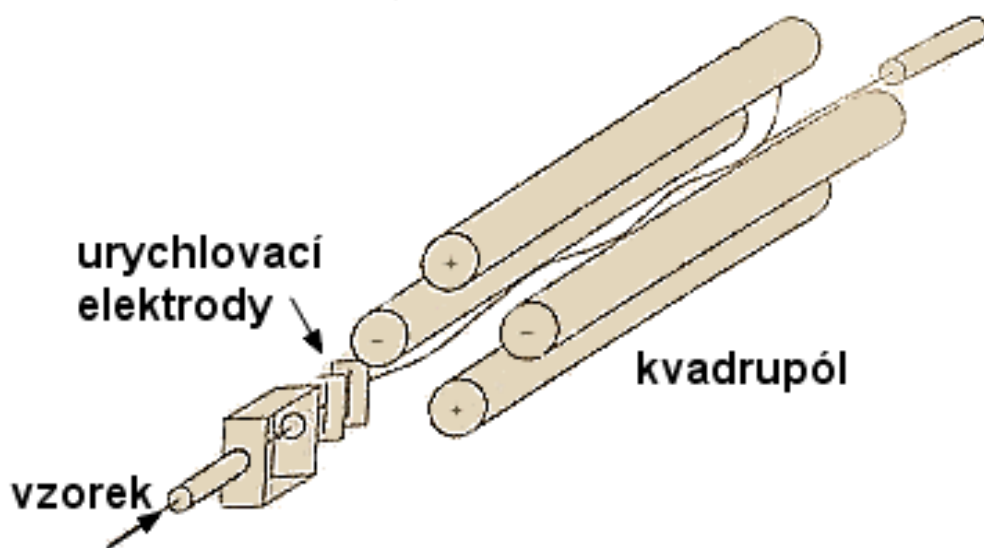
Běžně užívané techniky pro separaci jsou tři, nejjednodušší z nich je separace na základě doby letu částice (TOF), kdy jsou všechny ionizované částice vneseny do jednorozměrného elektromagnetického pole, které jim udělí rozdílnou kinetickou energii dle poměru  $m/z$  a je měřena jejich doba průletu dané dráhy. O něco sofistikovanější metodou je kvadrupól (viz Obr. 2), který je složen ze dvou dvojic elektrod, vytvářejících frekvenčně proměnlivé dvourozměrné pole. Toto pole je kolmé na trajektorii letu částice a frekvence změny pole udrží v letu pouze částice o odpovídajícím  $m/z$ , ostatní jsou vychýleny. Třetí metodou je tzv. iontová past, která vytváří třírozměrné proměnlivé radiální pole, ve kterém se udrží rovněž pouze částice o odpovídajícím  $m/z$ .

## Detekce

Detekujícím zařízením je prakticky výhradně elektronásobič, tedy systém několika kovových ploch, ze kterých jsou po nárazu nabitě částice excitovány elektrony, které padají na následující plochu, ze které každý elektron opět excituje další elektrony a tímto způsobem je zesílen signál. Poslední plocha vykazuje poté potenciál, odpovídající intenzitě detekovaných částic. [39],[40]



Obr. 1: Schéma plazmového hořáku



Obr. 2: Schéma zařazení kvadrupólu

### 2.6.2 ICP-OES

Optická emisní spektrometrie je analytickou technikou, využívající emise atomů při přechodu z excitovaného stavu do stavu základního. Při analýze je využíváno skutečnosti, že každý atom emituje při deexcitaci jinou energii díky odlišným energiím jak excitovaného, tak základního stavu. Tyto energie jsou dány uložením elektronů ve valenční sféře, což je charakteristická vlastnost pro každý prvek. Energie je excitována ve formě záření o vlnové délce, která odpovídá danému prvku. Intenzita záření je přímo úměrná množství daného atomu ve vzorku. Typicky kapalný vzorek musí projít pro emisi záření čtyřmi fázemi – vysušení – atomizace – excitace – deexcitace. [40]

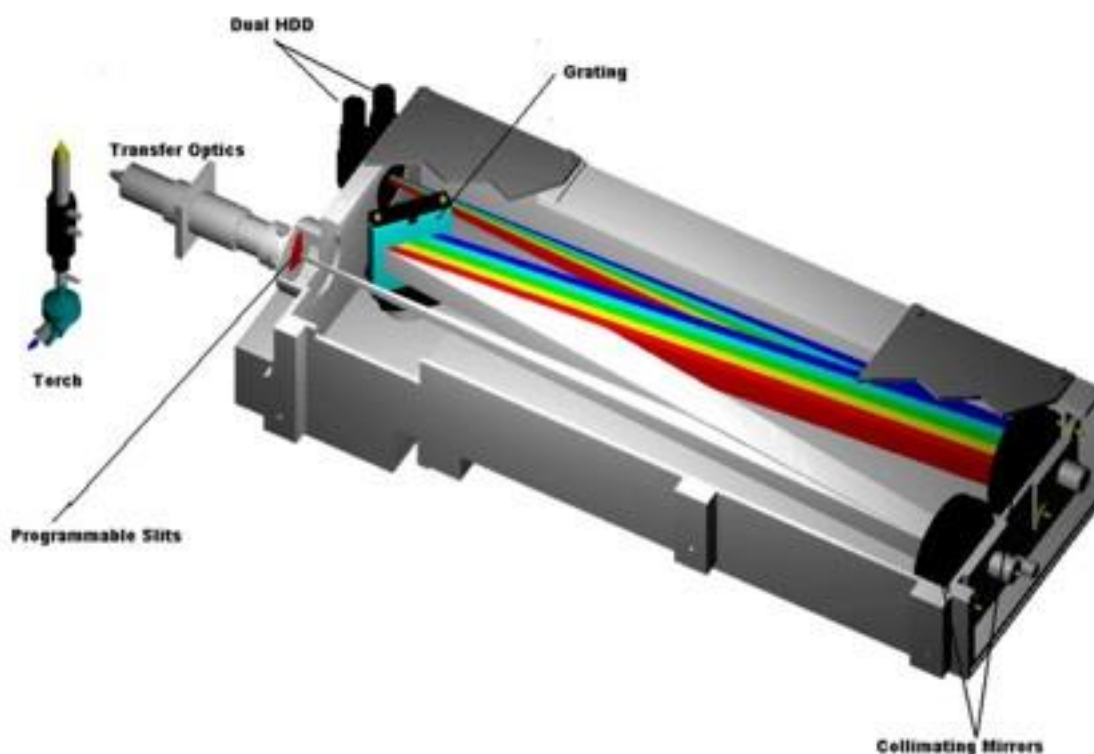
Zařízení, určené pro měření optických emisí sestává ze zdroje excitujícího záření, disperzního prvku a detektoru signálu. Jako zdroj excitace bývá běžně použito následujících instrumentací:

- plamen (nejčastěji směs s acetylenem)
- elektrický zdroj
  - oblouk
  - jiskra
- plazma (vysokofrekvenční výboj)
- laser

Disperzním prvkem je optická soustava, schopná izolovat záření o dané vlnové délce pro kvantifikaci vzorku. Sestávají z kolimátoru (spojná čočka pro usměrnění paprsků), vlastního disperzního předmětu (optická mřížka, výjimečně hranol) a soustavy zrcadel pro nasměrování žádoucích paprsků k detektoru. Běžně používané je uspořádání Czerny-Turner (Obr. 3), ale

existují i systémy, které pomocí konických mřížek dělí paprsky dle vlnových délek a rovnou je směřují na soustavu detektorů (Polychromátor Paschen-Runge, Echelle).[39]

Detekční systémy dnes běžně používané spočívají buď ve fotonásobiči (stejný princip jako elektronásobič) nebo v polovodičové detekci (diody). Moderním trendem je použití tzv. HDD, tedy systému dynamické detekce pomocí změny citlivosti fotonásobiče v závislosti na intenzitě přijímaného signálu. Díky tomuto systému je možno analyzovat velký koncentrační rozsah jedním měřením bez rizika poškození detektoru. [39],[41]



Obr. 3: Optické uspořádání Czerny-Turner v optickém emisním spektrometru [41]

### 2.6.3 HPLC

Vysokotlaká kapalinová chromatografie je velmi populárním systémem dělení látek na základě rozdílné afinity ke stacionární fázi. Její použití je velmi široké z důvodu možnosti využití velkého množství rozdílných kolon. Principem je vhánění vzorku do kolony, která obsahuje látku, ke které má stanovovaná sloučenina pozitivní afinitu (je k ní tažena elektrostatickými, chemickými nebo jinými silami). Průchodem vzorku, unášeného mobilní fází, přes tuto kolonu je stanovovaná sloučenina tlačena na konec, afinitní síla ji ovšem dle intenzity zdržuje až zadržuje v koloně.

Tradiční uspořádání spočívá v rozdílné polaritě fází, kdy mobilní fáze (nosné médium) je málo polární až nepolární (typicky hexan), kdežto stacionární fáze (náplň kolony) je polární látka (silikagel). Díky vysoké variaci mobilních i stacionárních fází je možné i opačné uspořádání, případně uspořádání na jiném principu (kolony se specifickou reakcí stacionární

fáze, ionexové kolony). Výstupem z chromatografu jsou separované látky dle jejich retenčních časů, tedy doby zadržení v koloně. Tyto časy jsou charakteristické pro danou látku a danou kombinaci fází v systému a slouží tedy jako identifikátor látky.

HPLC je metodou pouze separační, je tedy nutné její použití v kombinaci s vhodnou detekční technikou pro měření signálu v reálném čase. Mezi nejvhodnější a nejužívanější techniky patří UV-VIS spektrofotometrie, refraktometrická detekce a elektrochemický detektor, volba detekce ovšem závisí na charakteru stanovované látky. Detekční technika pak měří intenzitu signálu pro daný retenční čas.

#### **2.6.4 Prvková analýza**

Víno je specifický typ nápoje pro prvkovou analýzu, vzhledem k tomu, že do moštu se dostávají minerální látky jak z půdy, tak z vinic a přípravků, kterými jsou vinice ošetřovány, a samozřejmě také ze zpracování vína a jeho následného uskladnění. Část z těchto látek se navíc ztrácí v průběhu kvašení (např. srážením vinného kamene). Většina literárních pramenů se soustřeďuje na poměry mezi některými prvky, např. už zmíněný poměr Na/K, nebo třeba Li/Rb, popřípadě na poměr mezi stabilními izotopy prvků, které nejsou účastny kvasných procesů ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). [15]

#### **Spektrometrie v blízké infračervené oblasti (NIR)**

Metoda infračervené spektrometrie byla s úspěchem použita při třídění španělských vín [10], kdy na základě odlišných koncentrací zejména barevných sloučenin (anthokyany, žluté pigmenty, barevná intenzita a další) dosáhli autoři spolehlivého rozdělení jednotlivých vzorků.

#### **Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)**

Nejúčinnější metodou se osvědčila analýza stopových prvků, což ovšem vyžaduje velmi přesné metody. U nás se toto téma úspěšně aplikovalo na kombinaci několika prvků/poměrů (Al, Ce, Mn, Na, poměry Al/Cr, Fe/Al, Rb/Mo, Sr/Ba) k rozlišení několika českomoravských vinařských oblastí. Pro stanovení stopových koncentrací je zapotřebí dostatečně citlivá metoda, kterou se osvědčila hlavně hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [6],[9].

Kombinace této metody spolu s izotopickými se ukázala být velmi slibnou ve zpřesňování výsledků analýzy původu vín, která spočívá ve stanovení většího množství parametrů (stopové prvky pomocí ICP-MS, poměry izotopů pomocí SNIF-NMR/IRMS a případně stanovení dalších mikrokomponent vína např. chromatograficky). Tyto parametry jsou následně zpracovávány analýzou rozptylu (ANOVA) a následnou kombinací dat matematicko-statistickým modelem, jako je diskriminační analýza, shluková analýza nebo neuronová síť. Díky množství stanovovaných parametrů se tento postup osvědčil jako robustní, přesná a spolehlivá metoda při analýzách rumunských, švýcarských, španělských, anglických a dalších vín a je hojně využívanou metodou, což dokazují i četné publikace, zabývající se touto problematikou na Evropské úrovni [10],[15],[25],[26],[27],[28].

## **Izotopické metody (SNIF-NMR; IRMS)**

Další použitelnou metodou se ukázala být analýza stabilních izotopů pomocí nukleární magnetické rezonance (SNIF-NMR), která se následně dá vyhodnotit formou stanovení poměrů izotopů, nebo podle porovnání spekter několika vzorků. Metoda SNIF-NMR se s výhodou používá pro stanovení poměru izotopů vodíku ( $^2\text{H}/^1\text{H}=\text{D}/\text{H}$ ), v kombinaci s hmotnostní spektrometrií izotopických poměrů (IRMS), která je používána pro stanovení poměru izotopů kyslíku ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) dávají tyto metody slibné výsledky a použitelné spektra pro ověření autenticity vín. Databází těchto spekter disponuje Státní zemědělská a potravinářská inspekce, ale i Celní správa a pomocí porovnání s naměřenými vzorky se dá stanovit zejména autenticita obsahu ethanolu. [6],[26],[27]

Pro odhalení přídavku ethanolu se úspěšně podařilo využít poměrů izotopů uhlíku, vodíku a kyslíku ve vzorku ethanolu z vína, neboť syntetický ethanol má jiné zastoupení izotopů než kvasný produkt moštu. Stejný postup je použitelný i pro odhalení dosycení šumivých vín. [15]

Pro ředění vína vodou se dá s úspěchem použít zjištění poměru izotopů kyslíku v ní. [15],[26]

Pro rámcové stanovení stáří vína je možno použít poměrů mezi izotopy uhlíku, ovšem tento postup je limitován minimálním stářím vína 7 let. [15]

### **2.6.5 Separační metody s analýzou látek**

Pro analýzu například sacharidů jsou s výhodou používány metody, založené na separaci látky samotné a následné analýzy.

#### **HPLC s katexovou kolonou**

Jako poměrně efektivní se ukázala metoda, při níž byla využita separace sacharidů z vín na latexové koloně, tedy koloně s vázanými kationty, které tvoří s cukry komplexy. Tyto kolony se liší svou specifitou, která je dána protistý, vázanými na stacionární fázi. Cukry jsou na ní uvolňovány v pořadí klesající molární hmotnosti a dle retenčního času jsme schopni je odlišit. [11],[12]

#### **HPLC s anexovou kolonou**

V poměrně silně alkalických roztocích je možno využít disociace kyselých skupin na sacharidech a následného dělení jeho aniontů, kdy jsou cukry uvolňovány v opačném pořadí. S výhodou je možno použít gradientové eluce, kdy gradient pH ovlivní separaci monosacharidů a disacharidů, gradient iontové síly naopak ovlivní vyšší oligosacharidy.

Jejich kvantifikace následně probíhá v obou případech prakticky buď refraktometricky, nebo pomocí absorpance vzorku, pro monosacharidy jsou vhodnými vlnovými délkami 210, 228, 254 a 260 nm. Refraktometrická detekce má ovšem výrazně lepší vlastnosti, neboť tato vlastnost cukrů neinterferuje s ostatními látkami. [11],[12]

Na základě přítomnosti sacharózy, popřípadě z poměrů glukóza/fruktóza ve víně se dá následně odhalit doslazování vína, jak již bylo zmíněno výše. [3]

## CE

Kapilární elektroforéza (CE) je další, výhodně používaná metoda ke stanovení sacharidů. Na rozdíl od HPLC je méně nákladná na použité chemikálie, vzorku i vybavení. [13]

Je možno využít nederivatizovaných cukrů, kdy pomocí jejich velmi vysokých  $pK_a$  (11-13), kdy se sacharidy na kapiláře separují právě na jejich základě. Detekce je nejvýhodnější metodou C<sub>4</sub>D (bezkontaktní vodivostní detekce), kdy jsou zóny detekovány jako negativní píky proti vodivosti elektrolytu. Tato metoda je zároveň výrazně přesnější než HPLC i s refraktometrickou detekcí a její aplikace již byla popsána. [13],[14]

### 2.7 Popis dotčených vinařských oblastí

Vzhledem k tomu, že původ vína má velký vliv na jeho složení, byly už v raných dobách evropského vinařství (počátky se odhadují souběžně s působením Římské říše) odlišovány oblasti, ze kterých daná vína pochází. Karel Veliký (8. stol.) položil základ modernímu dělení oblastí tím, že začal odlišovat „hunská“ a „francká“ vína. [17],[18]

Dnes se počet oblastí zvýšil a je dán nařízením Evropské komise, resp. jeho lokální úpravou v podobě zákonů členských států. Tyto vymezení reflektují geografická specifika jednotlivých územních celků a historickou podobu tak, aby vína z dané oblasti měla podobný charakter. [22]

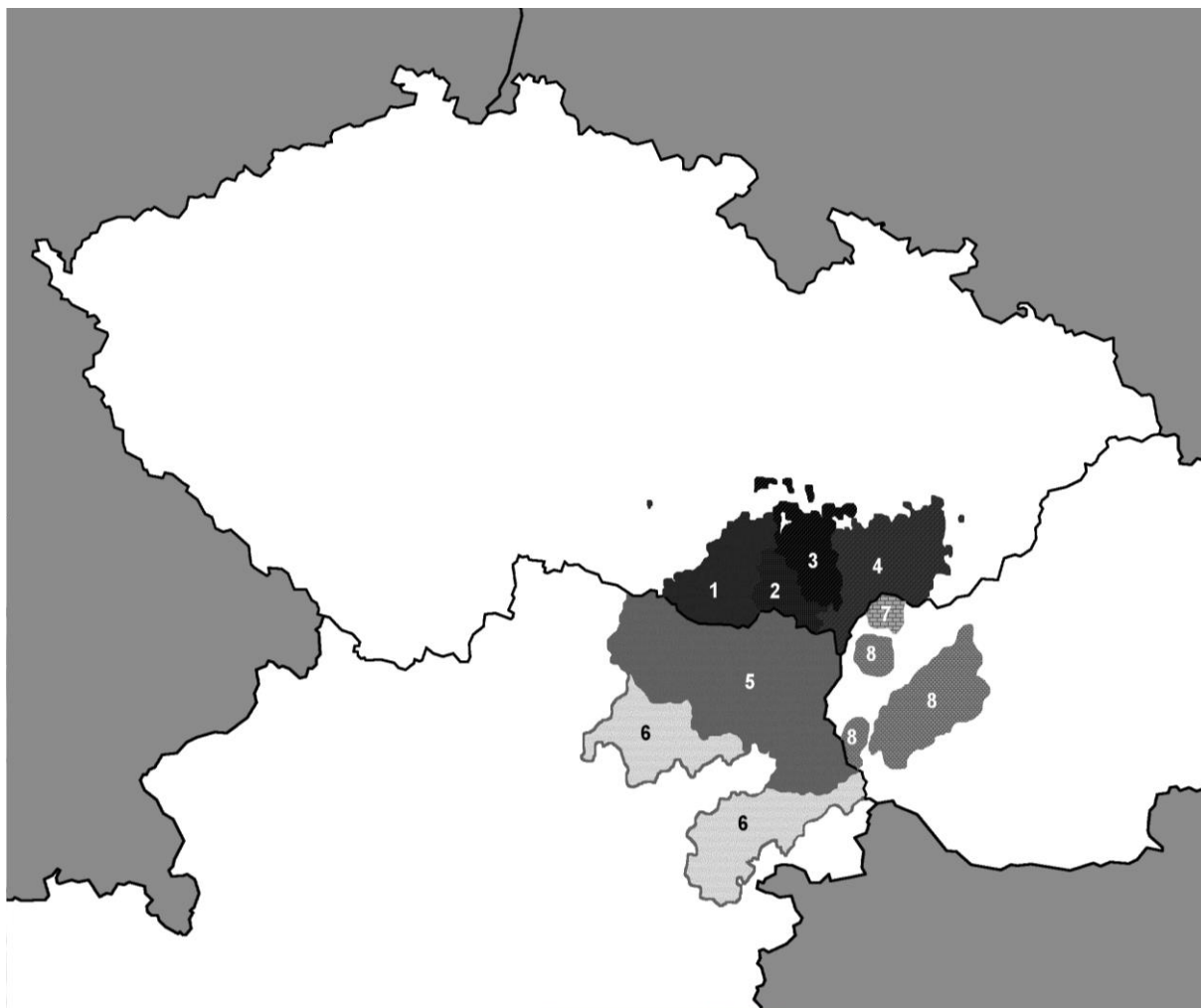
V Evropě obecně platí, že vínu se daří lépe v mírném klimatu, za tradiční hranici pro pěstování révy byla považována 52. rovnoběžka severní šířky, ale už i tato hranice byla díky oteplování se Evropě pokořena. Na růst a zrání vína má vliv několik faktorů, jejichž kombinace dává charakter dané vinařské oblasti. [18]

Je to jednak vliv kontinentální, kdy oblasti více ve vnitrozemí mají vyšší teplotní rozdíly mezi dnem a nocí, což se ukazuje jako prospěšnější pro zrání vína, zejména pro vyvinutí výrazného a vyváženého aroma. Dále je to vliv velkých řek, jako zdroje vláh pro vinohrady a převážně sprašových nánosových půd. Dalším důležitým faktorem je poměr teplota/vlhkost, vyšší teplota urychluje proces zrání, ale v kombinaci s vyšší vzdušnou vlhkostí vede ke zředění moštu a činí révu náchylnější k nemocem. Extrémní teploty či srážky mají destruktivní vliv na fotosyntetický systém rostlin a výrazně zhoršují kvalitu vína. V neposlední řadě je faktorem, ovlivňujícím charakter vína, doba slunečního svitu, která je vyšší v jižní části Evropy, kde se tím pádem vínům daří lépe, a je podstatným faktorem spolu s nízkou a kolísající teplotou, kvůli kterým se vínům na severu nedaří. [18],[20],[21]

Co se půdy týče, vínům se lépe daří na půdách provzdušněných, pórovitých bez přítomnosti spodní vody. Ideální je z tohoto pohledu půda sprašová, kamenitá až štěrková. Naproti tomu nepropustné (např. jílovité) půdy vedou ke špatnému rozvoji kořenů révy, a proto k horší produkci. V hlinitých půdách má díky dobrému přísunu živin víno dobrou plodnost, ale nižší obsah cukru v hroznu. [19]

V praktické části této práce je pracováno se vzorky z ČR, z Moravské oblasti, dále se vzorky ze Slovenska, z Malokarpatské oblasti a z Rakouska, z oblasti Weinland. Tyto oblasti spolu přímo sousedí, jak je znázorněno na Obr. 4 následujícím systémem:

- Vinařská oblast Morava
  1. Podoblast znojemská
  2. Podoblast mikulovská
  3. Podoblast velkopavlovická
  4. Podoblast slovácká
- Weinland (AU)
  5. Weinviertel
  6. Ostatní podoblasti
- Malokarpatská oblast (SK)
  7. Vinohrady Záhoria
  8. Ostatní podoblasti



Obr. 4: Studované vinařské oblasti

## **2.8 České vinohradnictví**

První písemné zmínky o vinařství na českém území pocházejí z 9. stol., z okolí Mělníka při soutoku Labe a Vltavy. Dnes je v Čechách soustředěno minimum produkce vína v ČR a většina (přes 95 %) vinné révy je pěstována na Moravě. [18]

Po privatizaci velkovinařských závodů z minulého režimu a změně zákonů, která přišla se vstupem ČR do EU v roce 2004 se zejména na Moravě začalo dařit malým vinařům, kteří vyrábí vína s vysokým standardem jakosti. Kvůli malému výstavu těchto vinařů pro ně ovšem není možné vína exportovat tak, aby zaujali na světovém trhu, a tak je převážná většina produktů prodána českým spotřebitelům. Nové legislativní úpravy přinesly jednotnější systém značení jakosti vín, po vzoru Německého systému a zavedlo se i označení původu VOC (víno originální certifikace), které je certifikátem, udělovaným samotnými vinaři na základě povolení od Ministerstva zemědělství, pro vína, splňující požadavky jakostního vína, která jsou charakteristická pro danou oblast, podoblast a viniční trať. [18]

### **Moravská oblast**

Moravská oblast je geograficky charakteristická kontinentálním podnebím, tedy vyšším teplotním rozdílem mezi dnem a nocí, údolí řek a předsunutá pohoří či pahorkatiny chrání oblast před větrem a přispívají ke zmírnění klimatu. Zimy bývají v porovnání s okolními regiony i díky tomu nejteplejší. Půda je zejména slínovitá, písčité až štěrková s vápenitými usazeninami. To jí dodává výbornou propustnost a pórovitost, nutnou pro kořenové systémy révy vinné. [18]

#### **2.8.1 Znojemská podoblast**

Znojemská podoblast se nachází na západě Moravské oblasti, řeka Dyje na jihu vyznačuje hranici s Rakouskem, s podoblastí Weinviertel. Na východě sousedí s dalšími dvěma podoblastmi – Mikulovskou, a Velkopavlovickou, přičemž malý výběžek se táhne až na jihozápad Brna. Celková osazená plocha podoblasti je 3 153 ha, Centrem regionu je město Znojmo s bohatou vinařskou tradicí, domov prvního českého certifikačního systému VOC Znojmo. [29],[30]

Z geografického hlediska je charakterizována dešťovým stínem Českomoravské vrchoviny, půda je tvořena převážně z prahorních útvarů, které zejména na severu regionu přechází v kamenité zeminy. Jižní hraniční oblast kolem řeky Dyje je význačná půdami sprašovými, nebo písčovo-štěrkovými. [29]

#### **2.8.2 Mikulovská podoblast**

Tato podoblast se nachází ve středu Moravské oblasti, jižně od Brna v pásu od Pohořelic po Lednicko-Valtický region, o celkové osazené ploše 4 737 ha, zahrnuje 2350 pěstitelů vína. Je obklopena na západní straně Znojemskou, na severovýchodě Velkopavlovickou a na východě Slováckou podoblastí, z jižní strany ji omezuje hranice s Rakouskem. Centrem regionu je město Mikulov, které je domovem certifikačního sdružení VOC Mikulov. Podoblast zahrnuje i CHKO Pálava, ve které je druhé certifikační sdružení této oblasti, VOC Pálava s centrem v Perné. [29],[31],[32]

Geograficky významný je vápencový masiv Pavlovských vrchů, který je lemován v širším okolí vápenitými jíly, písky a rozlehlými sprašovými oblastmi, které jsou na jihu doplněny o pískovo-štěrkovou půdu. [29]

### **2.8.3 Velkopavlovická podoblast**

Velkopavlovický region vznikl historickým spojením bývalé Velkopavlovické a Brněnské podoblasti, obklopuje tedy Brno převážně z jižní a východní strany, a pokračuje jihovýchodním směrem až k obci s nejvyšší rozlohou vinic v ČR, Velkém Bílovicím. Na západě hraničí se Znojemskou, na jihozápadě s Mikulovskou a na východě se Slováckou podoblastí. Celková osazená půda má výměru 4 741 ha, což z ní dělá v tomto ohledu největší vinařskou podoblast v ČR a region má navíc nejdelší vinohradnickou tradici. Většina vinic se nachází v její jižní části, v okolí obcí Velké Bílovice, Velké Pavlovice, Čejkovice a Kobylí, kde je rozsáhlé templářské sídlo se sklepením z vrcholného středověku. V Němčičkách má sídlo poslední české sdružení s právem originální certifikace, VOC Modré Hory, které je specifické myšlenkou sdružovat pouze vína z modrých odrůd. [29],[33]

Geografie oblasti je velmi rozmanitá, v centrální části od Hustopečí až po Vrbice a Velké Bílovice jsou půdy z vápencových jílu, slínů, pískovců až slepenců, díky čemuž se zde nachází místa s vysokým obsahem hořčíku a jiných minerálů.

V severozápadní části, u Hrušovan a Žabčic je podloží převážně písčité, zatímco na jihovýchod od Židlochovic a podél dálnice D2 přes Velké Němčice, kde je vysoká koncentrace vinic, jsou půdy sprašové a terén je mírně zvrásněný, což pomáhá správnému situování vinic. Tato oblast je specifická i teplými podzimními féný, které pomáhají zrání hroznů. Směrem na východ k okolí Klobouků je terén vlnitější a dostává se do vyšších poloh, proto není tak hustě osazen jako velmi výhodná centrální část. [29]

### **2.8.4 Slovácká podoblast**

Slovácko, nejrozlehlejší podoblast, rozkládající se na jihovýchodě Moravy, je charakterizováno různorodostí přírodních podmínek. Okolo řeky Moravy je kontinentální klima stabilizováno a v létě tok vyrovnává jinak velmi horké mikroklima, dané nízkou nadmořskou výškou a lehkou půdou. Velmi teplé klima Slovácké podoblasti podtrhuje i nejteplejší místo v ČR, Strážnice na Hodonínsku, která je zároveň tradičním centrem vinařství této podoblasti. Jižní část Slovácka byla podle staré klasifikace samostatnou podoblastí, nazvanou Podluží, právě díky charakteristicky teplému mikroklimatu. Severně od tohoto regionu, v okolí vinařských center Mutěnice a Polešovice, je terén více zvrásněný, kopcovitý a výše položený, dále na sever přecházející až v Buchlovské vrchy. [29]

Na východě podoblasti je významným geografickým prvkem počínající podhůří Bílých Karpat, charakteristické těžkými jílovitými půdami, které přechází směrem k horám v kamenité. [29]

## **2.9 Slovenské vinohradnictví**

V Malých Karpatech jsou první písemné záznamy o pěstování vinné révy už ze 6. stol., od pozdního středověku byla Bratislava (tehdejší Prešpurk) známá jako významný trh s vínem. Privatizace velkopodniků ve vinařském odvětví je na Slovensku ještě pomalejší než v Čechách, dodnes část trhu ovládají velké státní firmy. Malí vinaři jsou na vzestupu v posledních letech,

ovšem velký exportní potenciál je dodnes málo využíván a většinu vývozu vín tvoří obchod s Českou Republikou. Teprve v roce 2009 byl na Slovensku přijat nový vinařský zákon, který byl inspirován Německem a Francií, a který zavádí 3 kvalitativní kategorie vín s tím, že nejvyšší kvalita jsou certifikována označením DSC (podobný princip jako české označení VOC, rovněž převzatý z Francie a Německa). [17],[18]

Slovensko je rozděleno do pěti vinařských oblastí (Malokarpatská, Nitrianská, Južnoslovenská, Stredoslovenská a Východoslovenská vinohradnícka oblasť), přičemž malá část Východoslovenské oblasti nedávno získala právo při dodržení maďarských norem jakosti používat zeměpisné označení „Tokaj“, jinak určené výhradně pro maďarská vína. Slovenské oblasti dohromady zabírají asi 15 000 ha osazené půdy, převážnou většinu produkce tvoří bílá vína, kterých je asi 80 % výroby. Moderním trendem Slovenského vinařství je šlechtění nových odrůd s raným vyzríváním hroznů s vyšším obsahem cukrů a aromat. [17],[18]

Jižní část Slovenska, která je ovlivněna teplejším podnebím Panonské pánve a úrodnějšími půdami je hlavním centrem vinařství, kterému se zde i díky dostatečné závlaze z Dunaje daří velice dobře na cca 500 km dlouhém příhraničním úseku u Rakouských a Maďarských hranic, zatímco v Malých Karpatech na východ od Bratislavy je půda kamenitá a výrazně méně úrodná, proto jsou vinařské oblasti rozmístěny převážně v níže položených oblastech kolem Nitry a při hranicích s Rakouskem a ČR. [17],[18],[35]

### **2.9.1 Vinohrady Záhoria**

Tato podoblast, ležící na severovýchodě Slovenska při hranicích s Českem je ohraničena řekou Moravou a severozápadním okrajem Malých Karpat. Její nejvýznamnější část je skalický vinohradnický rajón, oblast při hranici s ČR u města Skalica. Klimatické podmínky jsou zde drsnější než na jihu Slovenska, region je odstíněn Malými Karpatami od Panonské pánve a proto je zde chladnější klima. Z půdních typů převažují na jihozápadě fluvialní sedimenty řek Morava a Myjava, tedy hrubozrnný materiál spolu s písčitou půdou, Skalica a její vinohrady jsou ovšem v tzv. flyšovém pásmu, charakterizovaném jílovitými břidlicemi a pískovci v kamenité půdě. [35]

### **2.10 Rakouské vinohradnictví**

Rakouské vinařství je považováno za jedno z nejpokrokovějších v Evropě. Rakousko disponuje jedněmi z nejstarších vinic, jejichž historie je prokázána do období říše římské, ale spekuluje se i o možnosti, že víno vyráběli již Keltové. V 19. stol. byla v Klosterneuburgu založena jedna z prvních vinařských škol na světě a od počátku 20. stol. byly uvedeny nové moderní odrůdy, vyšlechtěné vinaři z této školy – Zweigelt, Blauburger, Goldburger a další. Věhlas Rakouskému vinařství přinesl i inovátor Lenz Moser, jenž mj. přišel na moderní způsob vedení vinné révy, který se od té doby používá dodnes po celém světě, tzv. „vedení vysoké révy“. [18]

Po druhé světové válce bylo v Rakousku uzákoněno první dělení na oblasti, které bylo platné až do r. 1985. V tomto roce rakouské vinařství zasáhla aféra pančovaného vína, kdy skupina pachatelů dodávala na trh pozdní sběry s přidavkem syntetického diethylenglykolu, tedy jedovatého rozpouštědla, které výrazně zjemňovalo chuť kyselého vína, a dokonce se dalo s úspěchem použít v kombinaci s cukrem, vodou a kyselinami i jako částečná náhrada vína. Důsledkem toho byl v roce 1985 v Rakousku schválen nejprísrnější vinařský zákon té doby v

Evropě, který mj. přerozdělil vinařské oblasti a zavedl přísné podmínky kontroly vín [18],[36]. V roce 2013 byl zaveden v zemi systém DAC, který po francouzském vzoru spojuje u vín „Terroir“, tedy místo, ze kterého víno pochází, s germánským systémem klasifikace vín dle odrůd [34]. Tento systém nahrazuje ekvivalenty označení „jakostní“ a „přívlastkové“ a funguje jako označení vín, která jsou typická pro danou oblast. [17],[18],[34]

Rakousko jako významný světový hráč na trhu s vínem má zákonem stanoveny čtyři vinařské regiony (v užším slova smyslu, tedy územní celek, který spojuje několik vinařských oblastí), geograficky shodné se spolkovými zeměmi – Niederösterreich (Dolní Rakousy), Burgenland, Steiermark (Štýrsko) a Wien (Víděň). Tyto regiony jsou dále děleny na 16 vinařských oblastí viz Tab. 3. [17],[37]

Geograficky je země velmi členitá díky vlivu Alp na jihozápadě země, a Panonské pánve, táhnoucí se po východní straně státu od Moravy po Maďarsko. Velké vodní plochy, Dunaj a Neusiedler See (Neziderské jezero), tlumí extrémy jinak veskrze kontinentálního podnebí. Podloží je velmi rozmanité od úrodných hlinitých půd na východě, přes jílovité půdy a sprašové okolí Dunaje a Dyje až po písčité, břidlicovité až rulovité podloží v podhůří Alp a na pahorkatinách. Okolo 70 % tuzemských vinic je vysazeno na nánosovém sprašovém podloží a jiných erozí vzniklých útvarech, zbylé vinice se nachází na pevných břidlicovo-rulovitých horninách. [17],[18],[37]

### **Niederösterreich**

Jedná se o nejstarší a nejrozlehlejší z rakouských vinařských regionů s širokou rozmanitostí přírodních podmínek. Na severu region hraničí s Českem u Dyje, na východě se Slovenskem u Moravy a krátkého úseku Dunaje a na jihu s regionem Burgenland. Obepíná se okolo Vídně, která je samostatný samosprávný region a na západě je ohraničen Alpami a zalesněným krajem Waldviertel, kde se již víno nepěstuje. Dominantou regionu je oblast Weinviertel, která je větší než kterýkoliv jiný rakouský region i zbytek Niederösterreichu nejen rozlohou, ale i osazenou plochou. [17]

Nejchladnější jsou oblasti nejdál od Panonského území, a naopak blíže k předhůří Alp, tedy Wachau, Kremstal a Kamptal na západě Weinviertelu, nejteplejší jsou naopak jihovýchodní oblasti Carnuntrum a Thermensregion, kde je teplé nížinné klima chráněno ze západu i východu vysokými horskými masivy. [18]

Tab. 3: Vinařské oblasti Rakouska a jejich osazené plochy [17]

| Niederösterreich (Dolní Rakousy) |                  | Burgenland                  |                  |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|
| Oblast                           | Vin. plocha [ha] | Oblast                      | Vin. plocha [ha] |
| Wachau                           | 1 326            | Neusiedlersee               | 6 983            |
| Kremstal                         | 2 291            | Neusiedlersee-Hügelland     | 3 366            |
| Kamptal                          | 3 717            | Mittelburgenland            | 2 171            |
| Wagram                           | 2 145            | Südburgenland               | 461              |
| Traisental                       | 685              | <b>Steiermark (Štýrsko)</b> |                  |
| Carnuntrum                       | 693              | Oblast                      | Vin. plocha [ha] |
| Weinviertel                      | 14 105           | Weststeiermark              | 384              |
| Thermensregion                   | 2 052            | Südsteiermark               | 1 768            |
| <b>Wien (Vídň)</b>               |                  | Süd-Oststeiermark           | 1 304            |
| Oblast                           | Vin. plocha [ha] |                             | Vin. plocha [ha] |
| Wien                             | 403              | Mimo pěstitelské oblasti    | 68               |

### 2.10.1 Weinviertel

Tato oblast samotná zaobírá přes 30 % celkové rakouské produkce, ovšem převážně vín nižší jakosti. Díky tomu, a i díky glykolové aféře, která nejvíc postihla právě Weinviertel má oblast horší pověst, což se místní vinaři snaží vyvážit vyšší snahou o kvalitní, certifikovanou produkci. Oblast je průkopníkem označení DAC, kdy její certifikací, Weinviertel DAC, disponují vinaři na téměř polovině území (6200 ha viniční plochy) a vyrábí pod touto značkou Veltlínské zelené ve dvou jakostních kategoriích, nižší „DAC“ a výběrové „DAC Reserve“. [37]

Oblast je rozčleněna na tři podoblasti, na základě zeměpisných a klimatických podmínek. Toto rozdělení ovšem nemá správní podobu, tak jako je tomu v ČR, a má tedy převážně informativní charakter pro popis této velmi rozlehlé oblasti. Západní podoblast okolo vinařského centra, města Retz, je charakteristická svým suchým mikroklimatem, vhodným pro jinak nepříliš rozšířené modré odrůdy, které přechází přes tzv. Pulkautal, údolí východně od města Pulkau až po okolí Mailbergu a žulovou oblast u města Röschitz, což už jsou oblasti s dominantní produkcí bílého vína. Tato část sousedí se Znojemskou podoblastí přes řeku Dyje. [18],[37]

Severovýchodní podoblast s centrem ve městě Poysdorf má ve své severní části v okolí obcí Falkenstein a Staats vápencové podloží, společné s Mikulovskou podoblastí. Příhodné geografické podmínky pro révu zde doplňuje údolí Dyje, která je tu také hraniční řekou. [37]

Jižní podoblast, která pokračuje dále na jihovýchod směrem k obci Mannersdorf an der March a jih až k Vídni, je ovlivněna teplejším podnebím z Panonské pánve, stabilizovaném řekou Moravou (německy March). Okolí Vídne je pak ovlivněno mírně zvrásněným terénem. [37]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Účelem této práce byla pilotní studie porovnání dat v již existujícím klasifikačním modelu moravských vín s naměřenými daty vzorků zahraničních vín, jejichž oblast původu hraničí s moravskými podoblastmi, pro určení přesnosti predikce tohoto modelu a jeho potenciální rozvoj. Dalším cílem bylo zjistit, nakolik je již vytvořený klasifikační model moravských vín [42] opakovatelný na jiné přístrojové technice a pro vzorky novějších ročníků moravských vín.

Byly stanovovány stopové, ultrastopové a majoritní prvky, vybrané na základě předchozí práce dr. Pořízky, technikou ICP-MS. Pro ověření správnosti naměřených dat byly vybrané prvky měřeny paralelně metodou ICP-OES a rovněž z důvodu validace měřených hodnot byla do měřených vzorků zařazena i modelová vína s certifikovaným obsahem některých stanovovaných látek. Pro doplnění modelu byla stanovována i organická sloučenina (kyselina kumarová) pomocí HPLC. Měření byla prováděna na přístrojové technice Fakulty chemické VUT v Brně, kromě techniky ICP-MS, která byla prováděna na Biofyzikálním ústavu AV ČR.

#### 3.1 Laboratorní vybavení

##### Pomůcky

Běžné laboratorní sklo Simax (Kavalier, ČR), plastové vialky, septa (Chromservis, ČR), automatické pipety, špičky (Finnpipette, Finsko)

##### Chemikálie

Ultračistá voda z laboratorní jednotky ELGA, kalibrační standardy prvků (Analytika, ČR), kyselina kumarová standard pro HPLC (Sigma-Aldrich, Německo), methanol (Sigma-Aldrich, Německo), kyselina mravenčí, čistota HPLC (Sigma-Aldrich, Německo)

##### Přístroje

ICP-MS Agilent 7900 (Agilent, USA), ICP-OES Horiba Jobin Yvon, typ Ultima 2 (Horiba, Japonsko), HPLC Agilent infinity 1260 (Agilent, USA), analytické váhy GR-120 EC (Helago, ČR), laboratorní čisticí jednotka ELGA, chladnička (Electrolux, ČR)

#### 3.2 Analyzované vzorky

Pro analýzu byly použity vzorky červených a bílých vín různých ročníků, odrůd a výrobců pro dosažení výsledků, nezávislých na těchto parametrech. Seznam vzorků bílých vín popisuje Tab. 4, seznam vzorků červených vín pak Tab. 5. Vína byla zakoupena u výrobců v originálních láhvích, před zahájením analýzy byla skladována v chladných a temných prostorách a otevřena až při analýze. V průběhu analýzy byla skladována uzavřená v chladných a temných prostorách.

Tab. 4: Seznam stanovovaných bílých vín

| Vzorek | Odrůda                    | Ročník | Stát | Vinařský region  | Vinařská obec – trať  |
|--------|---------------------------|--------|------|------------------|-----------------------|
| 1      | Rulandské šedé            | 2012   | CZ   | Mikulovská p.    | Valtice – Jižní svahy |
| 2      | Devín                     | 2015   | SK   | Malokarpatská o. | Skalica – Vysoké pole |
| 3      | Chardonnay                | 2015   | SK   | Malokarpatská o. | Skalica               |
| 4      | Veltlínské zelené         | 2016   | AU   | Weinviertel DAC  | Pulkau – Wehrleiten   |
| 5      | Veltlínské zelené         | 2016   | AU   | Weinviertel      | Pulkau                |
| 106    | modelové bílé víno        |        |      |                  |                       |
| 196    | modelové bílé šumivé víno |        |      |                  |                       |

Tab. 5: Seznam stanovovaných červených vín

| Vzorek | Odrůda                | Ročník | Stát | Vinařský region    | Vinařská obec – trať         |
|--------|-----------------------|--------|------|--------------------|------------------------------|
| 6      | Frankovka             | 2015   | SK   | Malokarpatská o.   | Skalica                      |
| 7      | André                 | 2012   | CZ   | Velkopavlovická p. | Velké Pavlovice – Nadzahrady |
| 8      | Zweigeltrebe          | 2015   | AU   | Weinviertel        | Pulkau                       |
| 9      | Svatovavřínecké       | 2012   | CZ   | Znojenská p.       | Strachotice – Dívčí vrch     |
| 10     | Frankovka             | 2013   | SK   | Malokarpatská o.   | Skalica – Vysoké pole        |
| 11     | Zweigeltrebe          | 2009   | SK   | Malokarpatská o.   | Skalica                      |
| 12     | Rulandské modré       | 2014   | CZ   | Slovácká p.        | Milotice – Šidleny           |
| 13     | Svatovavřínecké       | 2012   | CZ   | Velkopavlovická p. | Žabčice – Staré vinohrady    |
| 14     | Zweigeltrebe          | 2014   | AU   | Weinviertel        | X                            |
| 15     | Dornfelder            | 2013   | CZ   | Mikulovská p.      | Valtice – Hintertály         |
| 16     | Modrý Portugal        | 2012   | CZ   | Mikulovská p.      | Novosedly                    |
| 086    | modelové červené víno |        |      |                    |                              |

### 3.2.1 Příprava vzorků a kalibračních roztoků

Pro měření vín technikami s indukčně vázaným plazmatem bylo nutné minimalizovat rušivý vliv ethanolu ze základní matrice vína, který zhaší plazma. Za tímto účelem bylo zvoleno ředění 1:1 ultračistou vodou pro měření stopových koncentrací na ICP-MS i ICP-OES. Pro měření majoritních prvků metodou ICP-OES bylo zvoleno ředění 1:24 (25x) vodou. Měření na HPLC probíhalo s nástřikem neředěných vzorků, pouze přefiltrovaných přes filtr o velikosti pórů 0,45 µm.

Kalibrační roztoky pro ICP-MS a ICP-OES byly připravovány metodou standardního přidavku do stejné matrice, která byla stanovována, tedy do 2x (resp. 25x) ředěného vína. Tento postup byl zvolen opět pro minimalizaci vlivu matrice na výsledek měření. Pro měření na HPLC byly kalibrační roztoky připravovány přímým rozpuštěním standardu v methanolu, bez vinné matrice. Koncentrační rozsah byl volen dle předpokladu rozsahu koncentrací ve vzorcích viz .

Tab. 6.

Tab. 6: Koncentrační rozsah kalibračních roztoků

| ICP-MS                                                                            |                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Prvky                                                                             | Koncentrační rozsah [ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ] |
| Ca, Na, K, Mg                                                                     | 10 000–100 000                                            |
| Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Bi | 1–1000                                                    |
| La, Ce, Pr, Nd                                                                    | 1–5                                                       |
| Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu                                     | 0,2–1                                                     |
| ICP-OES                                                                           |                                                           |
| Prvky                                                                             | Koncentrační rozsah [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]   |
| Al                                                                                | 0–1                                                       |
| K                                                                                 | 0–100                                                     |
| HPLC                                                                              |                                                           |
| Látka                                                                             | Koncentrační rozsah [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]   |
| kyselina kumarová                                                                 | 1–50                                                      |

### 3.3 Stanovení prvků ICP-MS

Pro vlastní stanovení byly vzorky naředěny v poměru 1:1 do odměrného skla. Kalibrační roztoky byly připraveny do odměrného skla odpipetováním vína do poloviny objemu, přidavkem odpovídajícího množství standardních roztoků prvků o koncentraci  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  a doplněním ultračistou vodou. Po dobu mimo analýzu byly vzorky uchovávány v chladničce.

Konfiguraci přístroje popisuje Tab. 7. Jako interní standard byly zvoleny 200ppb standardy In, Sc a U. Pro proplach zařízení byla jako vhodné médium zvolena ultračistá voda.

Tab. 7: Konfigurace techniky ICP-MS

| Parametr              | Hodnota | Jednotka | Parametr      | Hodnota | Jednotka |
|-----------------------|---------|----------|---------------|---------|----------|
| (Lenses)              |         |          | (Q-Pole)      |         |          |
| Extract 1             | 0       | V        | Mass Gain     | 126     |          |
| Extract 2             | -200    | V        | Mass Offset   | 126     |          |
| Omega Bias            | -105    | V        | Axis Gain     | 1       |          |
| Omega Lens            | 5,6     | V        | Axis Offset   | 0       |          |
| Cell Entrance         | -40     | V        | QP Bias       | -13     | V        |
| Cell Exit             | -60     | V        |               |         |          |
| Deflect               | 1,4     | V        | (Torch Axis)  |         |          |
| Plate Bias            | -55     | V        | Torch H       | -0,1    | mm       |
|                       |         |          | Torch V       | 0       | mm       |
| (Cell)                |         |          |               |         |          |
| He Flow Rate          | 5,3     | mL/min   | (EM)          |         |          |
| OctP Bias             | -18     | V        | Discriminator | 3,7     | mV       |
| OctP RF               | 200     | V        | Analog HV     | 2187    | mV       |
| Energy Discrimination | 5       | mV       | Pulse HV      | 1015    | mV       |

### 3.4 Stanovení prvků ICP-OES

Pro stanovení hliníku ve vzorcích vín byly vzorky naředěny v poměru 1:1 deionizovanou vodou do odměrného skla a kalibrační standardy metodou standardního přídatku do odměrného skla tak jako u hmotnostní spektrometrie.

Pro stanovení draslíku byly vzorky naředěny 1:24 deionizovanou vodou do odměrného skla a kalibrační roztoky metodou standardního přídatku do 1:24 ředěného vína.

Po dobu mimo analýzu byly obě sady vzorků uchovávány v chladničce.

Přístroj byl nakonfigurován následujícím způsobem:

#### Stanovení draslíku

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| Výkon plazmového hořáku: | 1300 W    |
| Otáčky pumpy:            | 18 ot/min |
| Plazmový plyn:           | 14 l/min  |
| Pomocný plyn:            | 0,8 l/min |
| Auxiliární plyn:         | 0,2 l/min |

Pro stanovení hliníku bylo nastavení stejné, pouze průtok pomocného plynu byl upraven na 0,2 l/min.

### 3.5 Stanovení kyseliny kumarové HPLC

Pro tuto analýzu byly připraveny kalibrační roztoky rozpuštěním alikvotního množství krystalické kyseliny kumarové v methanolu na pracovní roztok o koncentraci 1 g/L a jeho následným zředěním. Kalibrační roztoky i vzorky byly ihned nadávkovány do vialek, zajištěny septem a analyzovány.

Analýza probíhala na přístroji Agilent 1260 infinity s detekcí na diodovém poli (DAD) při reverzní fázi, mobilní fází byla 2,5% kyselina mravenčí s gradientovou elucí, jako stacionární fáze sloužila kolona Sulepco Ascentis C18 2,7  $\mu$ m, 10 cm x 4,6 mm. Retenční čas kyseliny kumarové byl stanoven na 12,70 min.

## **4 VÝSLEDKY A DISKUZE**

### **4.1 Naměřená data**

Popisovanými postupy získaná naměřená data byla vyhodnocena z důvodu specifity kalibrací ze surových dat (cps pro ICP-MS, intenzita odezvy pro ICP-OES, retenční časy a odpovídající plochy píků pro HPLC) a výsledné hodnoty jsou spolu s vypočtenými poměry hodnot, nutnými pro další zpracování, uvedeny v Tab. 9. Tato tabulka obsahuje stručný soubor všech naměřených veličin a jejich výsledných hodnot ze všech tří použitých metod. Celkem se jedná o 51 proměnných. Tyto data byla určena k dalšímu statistickému zpracování a jsou dále zpracovávána a diskutována v následujících kapitolách.

Z důvodu technických komplikací nebyly měřeny veškeré organické sloučeniny, žádoucí pro zapracování do stávajícího modelu.

### **4.2 Validace naměřených dat**

Měřicí techniky s iontově vázaným plazmatem jsou extrémně náchylné na vnější podmínky měření, stabilitu plazmatu, vliv matrice a další faktory. Z toho důvodu byly prováděny kontrolní srovnání v průběhu měření.

#### **ICP-MS**

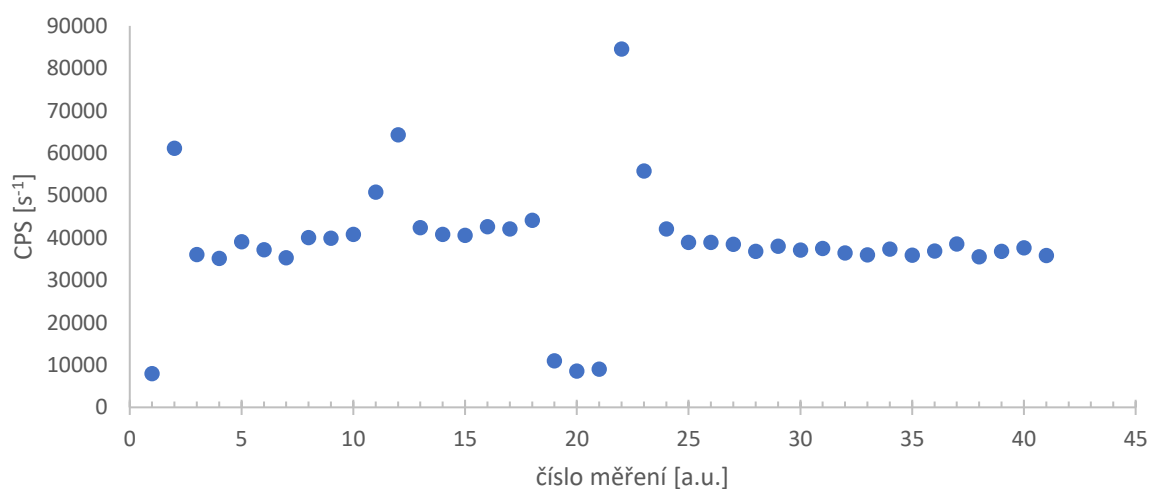
Díky využití interních standardů bylo možno sledovat průběh chování plazmatu v závislosti na čase analýzy. Jak je patrné na Obr. 5, Obr. 6 a Obr. 7, jediné výrazné výkyvy byly naměřeny směrem k nižším hodnotám pro měření 1, 19, 20 a 21, což bylo měření deionizované vody, zařazené pro výplach přístroje. Výkyvy směrem k vyšším hodnotám jsou poté patrné při měření 2 a 22, což bylo měření blanku, zařazené pro proplach přístroje vinnou maticí. Další výkyvy už jsou spíše ojedinělé.

#### **ICP-MS + ICP-OES**

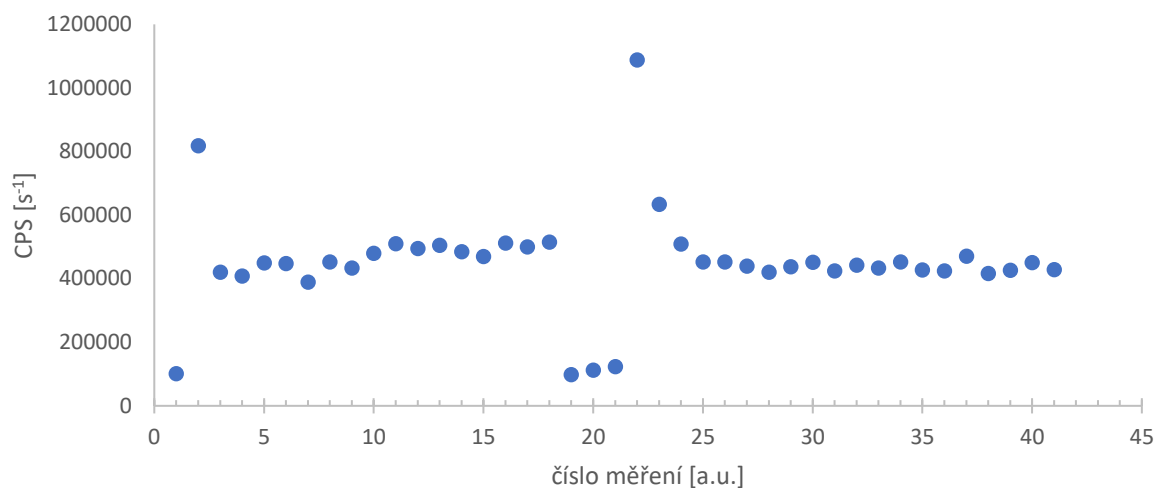
Dalším validačním nástrojem bylo zařazení modelových vín s certifikovaným množstvím vybraných látek. Porovnání naměřených hodnot s těmi certifikovanými, vč. hodnot recovery, udává Tab. 8. Na základě tohoto shrnutí byly vybrány hodnoty koncentrací, vhodné pro použití ve výpočetních modelech. Pro draslík byly vybrány koncentrace, dosažené měřením na optickém emisním spektrometru a pro vápník izotop  $^{43}\text{Ca}$ , měřený na hmotnostním spektrometru.

Tab. 8: Srovnání hodnot, naměřených hmotnostní spektrometrií, s výjimkou K (OES), s referenčními daty modelových vín (měř - naměřené hodnoty, ref - referenční hodnota, rec - hodnota recovery).

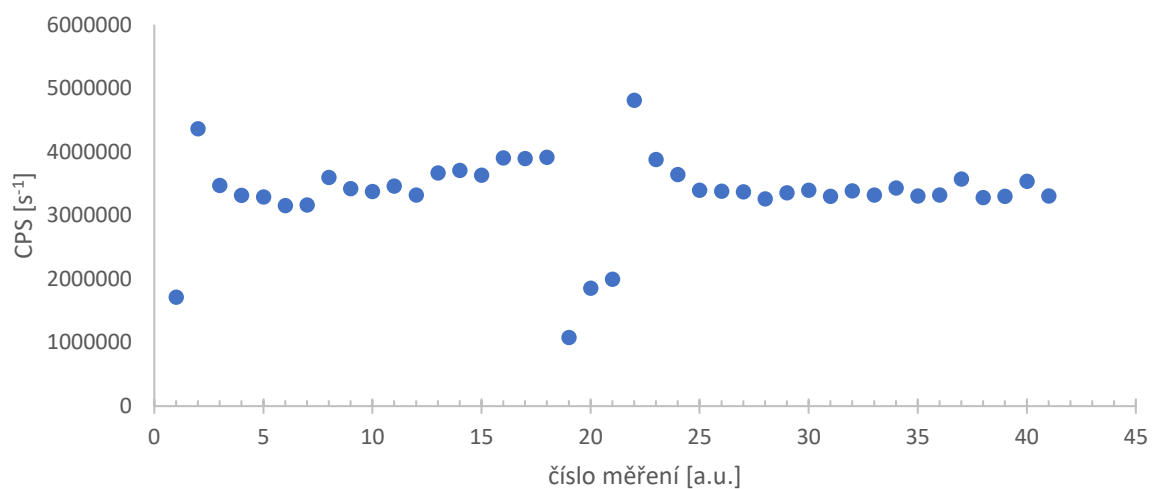
| Vzorky |     | Na    | Mg    | K (MS)  | K (OES) | <sup>43</sup> Ca | <sup>44</sup> Ca | Mn      | Fe      | Cu     | Zn      | Pb   |
|--------|-----|-------|-------|---------|---------|------------------|------------------|---------|---------|--------|---------|------|
| 086    | měř | 14,22 | 83,00 | 677,51  | 983,77  | 74,11            | 59,32            | 843,97  | 2731,04 | 69,16  | 584,28  | 8,96 |
|        | ref | 14,00 | 84,00 | 1003,00 | 1003,00 | 69,00            | 69,00            | 0,76    | 2,70    | 0,08   | 0,70    | 0,01 |
|        | rec | 1,02  | 0,99  | 0,68    | 0,98    | 1,07             | 0,86             | 1,11    | 1,01    | 0,86   | 0,83    | 0,69 |
| 106    | měř | 10,93 | 48,69 | 242,17  | 387,80  | 73,16            | 55,01            | 318,54  | 1336,46 | 410,86 | 179,29  | 5,72 |
|        | ref | 10,00 | X     | 520,00  | 520,00  | 70,00            | 70,00            | X       | 1,57    | 0,44   | X       | X    |
|        | rec | 1,09  | X     | 0,47    | 0,75    | 1,05             | 0,79             | X       | 0,85    | 0,93   | X       | X    |
| 196    | měř | 30,65 | 73,15 | 466,65  | 642,79  | 104,71           | 86,15            | 1756,15 | 1037,14 | 30,58  | 1036,01 | 8,00 |
|        | ref | 31,00 | 75,00 | 761,00  | 761,00  | 97,00            | 97,00            | 1,50    | 0,90    | 0,04   | 0,90    | 0,01 |
|        | rec | 0,99  | 0,98  | 0,61    | 0,84    | 1,08             | 0,89             | 1,17    | 1,15    | 0,76   | 1,15    | 0,62 |



Obr. 5: Grafické znázornění průběhu odezvy na interní standard (Sc)



Obr. 6: Grafické znázornění průběhu odezvy na interní standard (In)



Obr. 7: Grafické znázornění průběhu odezvy na interní standard (U)

Tab. 9: Naměřené hodnoty koncentrací

| vz. | Li [µg/l] | Be [µg/l] | Na [mg/l] | Mg [mg/l] | Al [mg/l] | K [mg/l]  | Ca [mg/l] | V [µg/l]  | Cr [µg/l] | Mn [µg/l] | Fe [µg/l] | Co [µg/l] | Ni [µg/l] |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | 14,00     | 4,25      | 23,97     | 78,61     | 2,21      | 525,36    | 91,44     | 3,84      | 16,49     | 926,69    | 2772,61   | 4,27      | 31,07     |
| 2   | 11,67     | 5,97      | 23,81     | 88,19     | 2,12      | 468,62    | 95,89     | 4,69      | 6,57      | 902,88    | 823,33    | 4,10      | 23,36     |
| 3   | 11,09     | 8,23      | 19,78     | 91,69     | 1,95      | 439,05    | 78,09     | 3,15      | 6,98      | 817,64    | 672,68    | 1,77      | 13,54     |
| 4   | 5,25      | 4,25      | 27,36     | 88,76     | 1,92      | 410,35    | 94,95     | 31,13     | 10,96     | 1095,90   | 971,79    | 3,21      | 12,73     |
| 5   | 4,67      | 5,18      | 15,19     | 76,17     | 2,05      | 561,85    | 95,56     | 32,47     | 13,31     | 829,30    | 867,50    | 3,12      | 16,10     |
| 6   | 9,34      | 0,13      | 4,72      | 108,33    | 1,11      | 766,15    | 93,78     | 0,98      | 6,23      | 1114,94   | 2241,53   | 0,99      | 31,68     |
| 7   | 44,92     | 0,13      | 10,81     | 117,90    | 1,29      | 686,01    | 104,04    | 28,99     | 15,38     | 1217,71   | 4225,89   | 3,66      | 34,25     |
| 8   | 24,50     | 0,13      | 5,42      | 107,15    | 1,02      | 573,86    | 60,33     | 27,18     | 11,47     | 1158,91   | 2161,99   | 2,03      | 41,15     |
| 9   | 16,34     | 0,13      | 88,92     | 119,68    | 1,00      | 839,40    | 94,42     | 1,26      | 22,07     | 986,23    | 2905,36   | 3,58      | 18,57     |
| 10  | 7,00      | 0,40      | 8,78      | 94,56     | 0,94      | 608,38    | 81,76     | 2,19      | 7,51      | 1345,63   | 1265,83   | 2,16      | 16,68     |
| 11  | 11,09     | 0,27      | 10,61     | 100,07    | 1,02      | 513,46    | 81,61     | 1,92      | 15,25     | 2204,47   | 2160,79   | 1,14      | 15,90     |
| 12  | 8,17      | 0,27      | 12,21     | 104,94    | 1,07      | 534,68    | 130,81    | 1,72      | 10,79     | 1716,56   | 1889,33   | 1,93      | 15,68     |
| 13  | 16,92     | 0,27      | 11,90     | 88,49     | 1,21      | 684,81    | 79,07     | 0,81      | 11,65     | 1040,29   | 6539,85   | 2,80      | 26,14     |
| 14  | 13,42     | 0,40      | 12,92     | 108,11    | 1,37      | 696,87    | 82,85     | 34,98     | 13,56     | 1319,66   | 2269,32   | 2,33      | 20,45     |
| 15  | 7,00      | 0,13      | 9,80      | 79,86     | 1,40      | 545,56    | 66,69     | 23,01     | 9,74      | 753,93    | 1508,29   | 2,03      | 16,69     |
| 16  | 18,67     | 1,19      | 13,01     | 96,21     | 1,17      | 663,25    | 80,86     | 3,25      | 7,25      | 853,29    | 2265,55   | 2,51      | 29,22     |
| vz. | Nd [µg/l] | Sm [µg/l] | Eu [µg/l] | Gd [µg/l] | Tb [µg/l] | Dy [µg/l] | Ho [µg/l] | Er [µg/l] | Tm [µg/l] | Yb [µg/l] | Lu [µg/l] | Pb [µg/l] | Bi [µg/l] |
| 1   | 0,17      | 0,04      | 0,02      | 0,06      | 0,02      | 0,08      | 0,03      | 0,10      | 0,02      | 0,19      | 0,05      | 13,42     | 1,96      |
| 2   | 1,61      | 0,34      | 0,07      | 0,45      | 0,08      | 0,57      | 0,14      | 0,45      | 0,08      | 0,61      | 0,11      | 16,53     | 1,62      |
| 3   | 0,06      | 0,02      | 0,00      | 0,01      | 0,00      | 0,02      | 0,01      | 0,04      | 0,01      | 0,12      | 0,03      | 17,06     | 0,77      |
| 4   | 0,34      | 0,09      | 0,02      | 0,08      | 0,01      | 0,10      | 0,03      | 0,12      | 0,03      | 0,26      | 0,05      | 13,80     | 0,76      |
| 5   | 0,72      | 0,15      | 0,04      | 0,13      | 0,02      | 0,13      | 0,03      | 0,11      | 0,02      | 0,21      | 0,04      | 11,53     | 0,74      |
| 6   | 0,13      | 0,03      | 0,02      | 0,06      | 0,01      | 0,07      | 0,01      | 0,04      | 0,01      | 0,03      | 0,01      | 5,83      | 0,39      |
| 7   | 0,29      | 0,07      | 0,03      | 0,09      | 0,02      | 0,10      | 0,02      | 0,07      | 0,02      | 0,09      | 0,02      | 11,93     | 0,30      |
| 8   | 0,82      | 0,18      | 0,06      | 0,17      | 0,03      | 0,13      | 0,03      | 0,07      | 0,01      | 0,06      | 0,01      | 9,25      | 0,28      |
| 9   | 0,09      | 0,02      | 0,01      | 0,02      | 0,00      | 0,02      | 0,00      | 0,01      | 0,00      | 0,01      | 0,00      | 7,71      | 0,27      |
| 10  | 0,86      | 0,20      | 0,06      | 0,17      | 0,03      | 0,15      | 0,03      | 0,07      | 0,01      | 0,06      | 0,01      | 7,30      | 0,23      |
| 11  | 0,07      | 0,01      | 0,01      | 0,01      | 0,00      | 0,01      | 0,00      | 0,01      | 0,00      | 0,01      | 0,00      | 20,45     | 0,25      |
| 12  | 0,88      | 0,18      | 0,06      | 0,15      | 0,02      | 0,13      | 0,03      | 0,06      | 0,01      | 0,06      | 0,01      | 5,80      | 0,27      |
| 13  | 0,11      | 0,03      | 0,01      | 0,03      | 0,00      | 0,03      | 0,01      | 0,03      | 0,01      | 0,05      | 0,01      | 9,95      | 0,16      |
| 14  | 0,64      | 0,12      | 0,04      | 0,14      | 0,02      | 0,15      | 0,03      | 0,09      | 0,01      | 0,10      | 0,02      | 7,69      | 0,18      |
| 15  | 0,59      | 0,13      | 0,04      | 0,14      | 0,02      | 0,11      | 0,02      | 0,06      | 0,01      | 0,06      | 0,01      | 6,53      | 0,13      |
| 16  | 0,21      | 0,05      | 0,02      | 0,06      | 0,01      | 0,07      | 0,02      | 0,06      | 0,01      | 0,07      | 0,01      | 9,50      | 0,16      |

Tab.7: Pokračování naměřených hodnot koncentrací a vypočtených poměrů pro model

| vz. | Cu [µg/l]          | Zn [µg/l] | As [µg/l] | Rb [µg/l] | Sr [µg/l] | Mo [µg/l] | Cd [µg/l] | Sn [µg/l] | Sb [µg/l] | Ba [µg/l] | La [µg/l] | Ce [µg/l] | Pr [µg/l] |
|-----|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | 11,32              | 403,86    | 3,60      | 1821,64   | 352,04    | 2,70      | 0,27      | 1,28      | 1,20      | 80,89     | 0,08      | 0,23      | 0,07      |
| 2   | 19,42              | 398,44    | 2,41      | 1443,55   | 319,88    | 1,55      | 0,27      | 1,92      | 0,77      | 118,88    | 1,35      | 4,28      | 0,37      |
| 3   | 97,84              | 410,10    | 2,08      | 2411,83   | 461,46    | 1,94      | 0,18      | 1,85      | 0,78      | 52,22     | 0,08      | 0,27      | 0,05      |
| 4   | 543,88             | 1811,12   | 3,27      | 706,12    | 437,32    | 3,47      | 0,26      | 0,63      | 0,69      | 71,50     | 0,29      | 0,64      | 0,09      |
| 5   | 31,38              | 657,67    | 3,13      | 580,09    | 287,54    | 3,89      | 0,27      | 1,32      | 0,70      | 64,59     | 0,70      | 1,41      | 0,19      |
| 6   | 41,77              | 308,58    | 0,78      | 2860,57   | 612,13    | 4,43      | 0,15      | 1,70      | 0,49      | 80,24     | 0,14      | 0,23      | 0,04      |
| 7   | 46,60              | 1014,11   | 2,55      | 2069,64   | 973,04    | 6,30      | 0,18      | 2,08      | 0,67      | 79,81     | 0,26      | 0,55      | 0,08      |
| 8   | 22,47              | 1400,40   | 1,62      | 1478,20   | 446,12    | 3,00      | 0,30      | 0,84      | 0,46      | 117,50    | 0,99      | 1,79      | 0,22      |
| 9   | 35,73              | 517,60    | 1,39      | 3183,63   | 796,97    | 1,54      | 0,11      | 2,12      | 0,57      | 74,71     | 0,10      | 0,22      | 0,03      |
| 10  | 42,48              | 394,00    | 0,58      | 1837,69   | 1083,13   | 1,36      | 0,22      | 9,16      | 0,59      | 75,01     | 0,83      | 1,66      | 0,22      |
| 11  | 24,21              | 304,52    | 0,74      | 1016,16   | 785,82    | 2,29      | 0,24      | 3,45      | 0,78      | 98,11     | 0,07      | 0,13      | 0,02      |
| 12  | 15,64              | 477,53    | 0,92      | 1539,27   | 700,12    | 1,47      | 0,23      | 1,08      | 0,77      | 88,39     | 0,85      | 1,59      | 0,22      |
| 13  | 14,61              | 495,70    | 1,21      | 2011,43   | 477,66    | 1,45      | 0,19      | 0,61      | 0,73      | 105,91    | 0,08      | 0,21      | 0,03      |
| 14  | 60,95              | 1124,30   | 3,49      | 1856,26   | 496,31    | 2,48      | 0,19      | 0,95      | 0,77      | 64,24     | 0,67      | 1,53      | 0,15      |
| 15  | 68,75              | 497,20    | 1,85      | 2282,36   | 443,45    | 5,07      | 0,22      | 0,99      | 1,68      | 61,06     | 0,59      | 1,20      | 0,15      |
| 16  | 23,03              | 531,45    | 1,91      | 1871,86   | 653,17    | 1,63      | 0,21      | 1,04      | 0,76      | 72,49     | 0,14      | 0,35      | 0,05      |
| vz. | k. kumarová [mg/l] | Mg/Ca     | Sr/Mg     | Na/Fe     | Na/Al     | Na/Li     | Mn/Fe     | Fe/Ni     | Eu/Dy     | Eu/Er     | Fe/Al     | Fe/Co     |           |
| 1   | 2,08               | 0,86      | 0,00      | 8,64      | 10,83     | 1711,71   | 0,33      | 89,23     | 0,22      | 0,18      | 1,25      | 648,90    |           |
| 2   | 3,90               | 0,92      | 0,00      | 28,91     | 11,21     | 2040,15   | 1,10      | 35,24     | 0,12      | 0,15      | 0,39      | 200,80    |           |
| 3   | 1,75               | 1,17      | 0,01      | 29,41     | 10,15     | 1784,82   | 1,22      | 49,68     | 0,17      | 0,10      | 0,34      | 379,03    |           |
| 4   | 0,54               | 0,93      | 0,00      | 28,15     | 14,25     | 5210,57   | 1,13      | 76,34     | 0,22      | 0,18      | 0,51      | 302,71    |           |
| 5   | 1,22               | 0,80      | 0,00      | 17,51     | 7,42      | 3255,31   | 0,96      | 53,87     | 0,33      | 0,38      | 0,42      | 277,72    |           |
| 6   | 4,71               | 1,16      | 0,01      | 2,11      | 4,27      | 505,93    | 0,50      | 70,76     | 0,27      | 0,46      | 2,03      | 2262,24   |           |
| 7   | 7,69               | 1,13      | 0,01      | 2,56      | 8,39      | 240,53    | 0,29      | 123,40    | 0,24      | 0,33      | 3,28      | 1154,35   |           |
| 8   | 2,12               | 1,78      | 0,00      | 2,51      | 5,30      | 221,30    | 0,54      | 52,54     | 0,44      | 0,79      | 2,11      | 1066,46   |           |
| 9   | 7,86               | 1,27      | 0,01      | 30,61     | 88,66     | 5443,34   | 0,34      | 156,44    | 0,35      | 0,48      | 2,90      | 812,62    |           |
| 10  | 8,19               | 1,16      | 0,01      | 6,93      | 9,34      | 1253,52   | 1,06      | 75,89     | 0,43      | 0,94      | 1,35      | 585,41    |           |
| 11  | 2,48               | 1,23      | 0,01      | 4,91      | 10,44     | 956,92    | 1,02      | 135,88    | 0,64      | 0,38      | 2,13      | 1889,00   |           |
| 12  | 3,59               | 0,80      | 0,01      | 6,46      | 11,44     | 1494,73   | 0,91      | 120,50    | 0,44      | 0,94      | 1,77      | 979,32    |           |
| 13  | 8,41               | 1,12      | 0,01      | 1,82      | 9,81      | 703,44    | 0,16      | 250,17    | 0,28      | 0,27      | 5,39      | 2336,90   |           |
| 14  | 1,67               | 1,30      | 0,00      | 5,69      | 9,43      | 962,88    | 0,58      | 110,98    | 0,31      | 0,47      | 1,66      | 973,12    |           |
| 15  | 7,10               | 1,20      | 0,01      | 6,50      | 7,01      | 1399,50   | 0,50      | 90,38     | 0,37      | 0,68      | 1,08      | 743,20    |           |
| 16  | 5,78               | 1,19      | 0,01      | 5,74      | 11,10     | 696,94    | 0,38      | 77,53     | 0,28      | 0,37      | 1,93      | 903,11    |           |

### 4.3 Autentifikace vín na základě naměřených dat

V této kapitole je uvedena statistická analýza získaných dat. K tomuto vyhodnocení byla využita data z autentifikačního modelu moravských vín z práce dr. Pořízky [42] za účelem obohacení modelu a pilotní komparace zahraničních vín.

Ke statistickému zpracování bylo využito diskriminační analýzy (DA), z naměřených hodnot prvkové analýzy byly využity pro porovnání se stávajícím modelem ty, které byly předchozí prací vyhodnoceny jako statisticky významné. Polyfenolické látky, zahrnuté ve stávajícím modelu, které nebyly z technických důvodů měřeny v rámci praktické části (kvercetin, katechin, kyselina kávová), byly vyřazeny a data byla modelována bez nich. Tyto látky byly dodávány do předchozího modelu pro jeho zpřesnění, a proto jejich vyřazením nevzniká ztráta ohrožující jeho funkčnost.

V rámci vyhodnocení dat bylo pracováno s několika variantami vyhodnocení nově naměřeného souboru. Tyto varianty rozebírají následující podkapitoly.

#### 4.3.1 Zpracování do stávajícího modelu

Již vytvořený model využívá omezeného počtu proměnných poté, co byla data podrobena analýze rozptylu (ANOVA) na základě tehdejších dat. Z toho vyplývá, že model byl vytvořen a optimalizován pro rozlišení moravských podoblastí a predikční schopnost v rámci moravských podoblastí a nebyla zjišťována jeho aplikace na zahraniční vína.

Souhrnně data z této práce a z již vytvořeného modelu zahrnují 45 bílých vín (z toho 5 nových vzorků a 40 v původním modelu) a 38 červených vín (z toho 11 nových a 27 původních). Z těchto vzorků je 9 vín zahraničních (z toho 5 slovenských a 4 rakouská). Původ vín dle deklarace výrobce je vyznačen na Obr. 8. Do této mapy byla zahrnuta vína, jejichž původ byl deklarován alespoň do úrovně vinařské obce nebo zahraničního ekvivalentu.



Obr. 8: Mapa vín, stanovovaných v rámci této práce a zahrnutých v původním modelu

V rámci komparace se stávajícím modelem byla nejprve zkoumána predikční schopnost na nově naměřená data v této práci pro vzorky z moravské oblasti. Za tímto účelem byla separátně zkoumána vína červená a bílá.

### Moravská bílá vína

Byla provedena kanonická diskriminační analýza stávající sady dat s přidáním vzorku moravského bílého vína z naměřených hodnot. Klasifikačním diskriminátorem byla vinařská podoblast původu vína. Tato analýza využívá vstupní data takovým způsobem, aby byla zajištěna maximální shoda v rámci zadaných skupin (podoblastí) a naopak maximální rozdílnost mezi skupinami navzájem pomocí tzv. Wilsonovy lambdy, která popisuje právě signifikanci jednotlivých vstupních parametrů pro maximální rozdělení skupin. Výsledek je možno popsat několika způsoby. V Tab. 10 jsou zahrnuty tři vygenerované pomocné funkce F1 – F3, vytvořené ze vstupních parametrů a jejich korelační faktory s danými parametry. Dále je zahrnuta Wilsonova lambda, pro kterou platí, že čím nižší je její hodnota pro daný parametr, tím vyšší relevanci pro rozdělení skupin má.

Tab. 10: Diskriminační funkce pro model moravských bílých vín

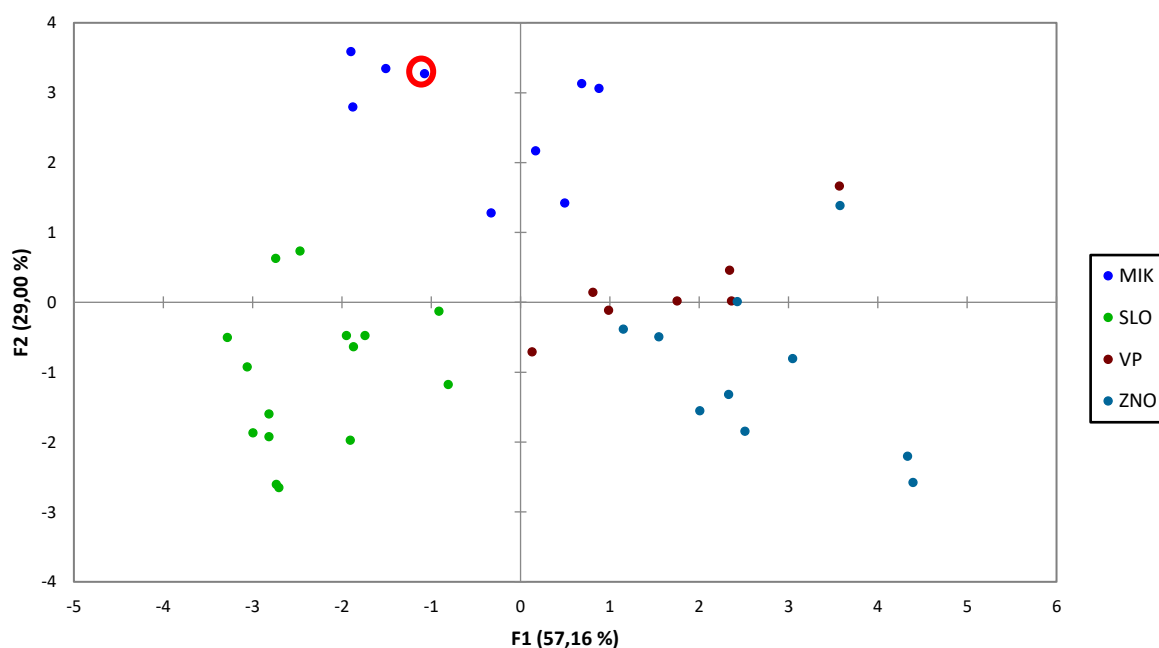
|               | F1     | F2     | F3     | W. Lambda |
|---------------|--------|--------|--------|-----------|
| Li            | 0,017  | 0,339  | 0,621  | 0,711     |
| Be            | 0,829  | -0,161 | -0,268 | 0,374     |
| Sb            | 0,569  | 0,219  | 0,064  | 0,695     |
| Pb            | 0,733  | 0,246  | 0,178  | 0,495     |
| Bi            | 0,462  | 0,173  | -0,183 | 0,784     |
| V             | -0,267 | 0,260  | -0,200 | 0,871     |
| Mg            | 0,356  | 0,049  | 0,583  | 0,710     |
| Sr            | 0,367  | 0,428  | -0,138 | 0,748     |
| Na            | 0,537  | -0,262 | -0,242 | 0,681     |
| Sr/Mg         | 0,255  | 0,498  | -0,114 | 0,763     |
| Mg/Ca         | 0,579  | 0,305  | 0,387  | 0,576     |
| Gd            | -0,142 | 0,376  | -0,299 | 0,835     |
| Mo            | -0,039 | 0,534  | -0,289 | 0,752     |
| Kys. kumarová | 0,295  | -0,238 | -0,434 | 0,787     |

Každá z pomocných funkcí F1 – F3 nese v rámci modelu význam, který je popisován veličinou Eigenvalue, která je přímo úměrná schopnosti funkce rozdělit vzorky úspěšně do skupin (diskriminaci). Hodnoty těchto veličin popisuje Tab. 11. Grafické zpracování prvních dvou diskriminačních funkcí (třetí není zahrnuta pro přehlednost grafu a nízký význam) pro jednotlivé vzorky ukazuje Obr. 9, kde zakroužkovaný bod je vzorkem z nového měření.

Na základě tohoto modelu byla úspěšnost rozdělení známých vzorků 95,12 %, což popisuje Tab. 12.

Tab. 11: Souhrn popisných funkcí, moravská bílá vína

|                            | F1     | F2     | F3      |
|----------------------------|--------|--------|---------|
| Eigenvalue                 | 4,812  | 2,442  | 1,165   |
| Diskriminace (%)           | 57,159 | 29,004 | 13,837  |
| Kumulativní diskriminace % | 57,159 | 86,163 | 100,000 |



Obr. 9: Rozptylový graf, moravská bílá vína

Tab. 12: Klasifikační matice moravských bílých vín

|        | MIK | SLO | VP | ZNO | Celkem | Úspěšnost zařazení % |
|--------|-----|-----|----|-----|--------|----------------------|
| MIK    | 8   | 0   | 1  | 0   | 9      | 88,89                |
| SLO    | 0   | 15  | 0  | 0   | 15     | 100,00               |
| VP     | 0   | 0   | 7  | 0   | 7      | 100,00               |
| ZNO    | 0   | 0   | 1  | 9   | 10     | 90,00                |
| Celkem | 8   | 15  | 9  | 9   | 41     | 95,12                |

### Bílá vína se zahraničními

Zahraniční bílá vína byla zahrnuta do zmiňovaného modelu, kvůli nízkému počtu vzorků a z toho vyplývající omezené možnosti statistického zpracování samostatně (obecně méně, než tři vzorky na skupinu je nedostatečné množství pro vytvoření samostatného modelu DA, s rostoucím počtem vzorků je pak analýza spolehlivější).

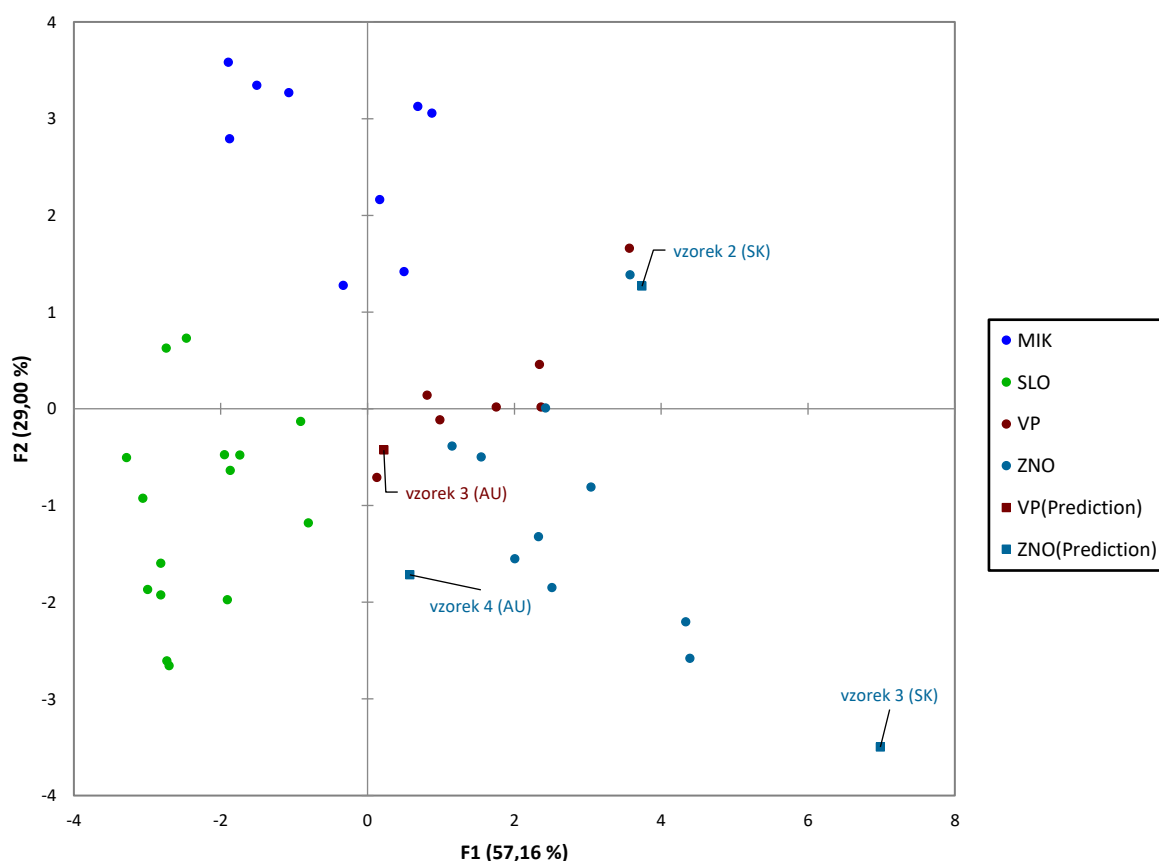
Analýza byla provedena se zahrnutím výše zmíněných dat moravských vín a byla vyhodnocena predikční schopnost modelu pro zahraniční vzorky. Predikce pomocí modelu diskriminační

analýzy využívá přepočtu na pomocné funkce, na základě jejichž hodnot je následně vyhodnocena příslušnost k některé ze skupin v modelu.

Predikční schopnost tohoto modelu na rakouská vína ukazuje Tab. 13, která popisuje pravděpodobnost zařazení vzorku do jednotlivých skupin  $Pr(\text{skupina})$  a hodnoty jednotlivých diskriminačních funkcí, grafické znázornění prvních dvou funkcí je pak na Obr. 10 i s vyznačenými vzorky slovenských a rakouských vín, označenými dle Tab. 4.

Tab. 13: Predikce modelu bílých vín

| Vzorek | Predikce | Pr(MIK) | Pr(SLO) | Pr(VP) | Pr(ZNO) | F1     | F2      | F3      |
|--------|----------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|
| 2 (SK) | ZNO      | 0,0002  | 0,0000  | 0,0000 | 0,9998  | 3,7391 | 1,2673  | -3,8582 |
| 3 (SK) | ZNO      | 0,0000  | 0,0000  | 0,0054 | 0,9946  | 6,9856 | -3,4981 | 1,7571  |
| 4 (AU) | VP       | 0,0340  | 0,4162  | 0,4237 | 0,1260  | 0,2220 | -0,4286 | 0,4094  |
| 5 (AU) | ZNO      | 0,0003  | 0,0794  | 0,0012 | 0,9191  | 0,5765 | -1,7174 | -1,5184 |



Obr. 10: Rozptylový graf klasifikačních funkcí bílých vín

### Moravská červená vína

Byla provedena kanonická diskriminační analýza vzorků moravských vín, do které byly zahrnuty jak vzorky z nového měření, tak vzorky z validovaného modelu. Pro tyto vzorky byly vybrány stejné parametry, které byly použity pro tvorbu modelu moravských vín a bylo tak

provedeno rozšíření modelu o nově naměřené vzorky. Diskriminační funkce F1 – F3, jejich korelace se zadávanými parametry a hodnotu Wilsonovy lambdy popisuje Tab. 14, popisnou funkci Eigenvalue a jí odpovídající diskriminaci poté Tab. 15.

Tab. 14: Diskriminační funkce pro model moravských červených vín

|               | F1     | F2     | F3     | W. Lambda |
|---------------|--------|--------|--------|-----------|
| Kys. kumarová | -0,530 | 0,076  | 0,089  | 0,728     |
| Pr            | -0,506 | 0,125  | -0,286 | 0,717     |
| Mo            | -0,287 | -0,511 | 0,243  | 0,731     |
| Mn            | 0,392  | 0,288  | 0,109  | 0,797     |
| Fe            | 0,309  | 0,232  | -0,144 | 0,867     |
| Na            | 0,971  | 0,150  | 0,011  | 0,094     |
| Na/Fe         | 0,921  | 0,078  | 0,076  | 0,192     |
| Na/Al         | 0,905  | 0,144  | 0,007  | 0,212     |
| Fe/Al         | 0,209  | 0,176  | -0,398 | 0,879     |
| Na/Li         | 0,952  | 0,100  | -0,030 | 0,136     |
| Fe/Ni         | 0,133  | 0,025  | -0,512 | 0,884     |
| Eu/Er         | 0,579  | 0,124  | 0,045  | 0,673     |
| Mn/Fe         | -0,178 | 0,266  | 0,411  | 0,861     |
| Eu/Dy         | 0,604  | 0,120  | 0,024  | 0,646     |
| Fe/Co         | 0,090  | 0,054  | -0,108 | 0,986     |

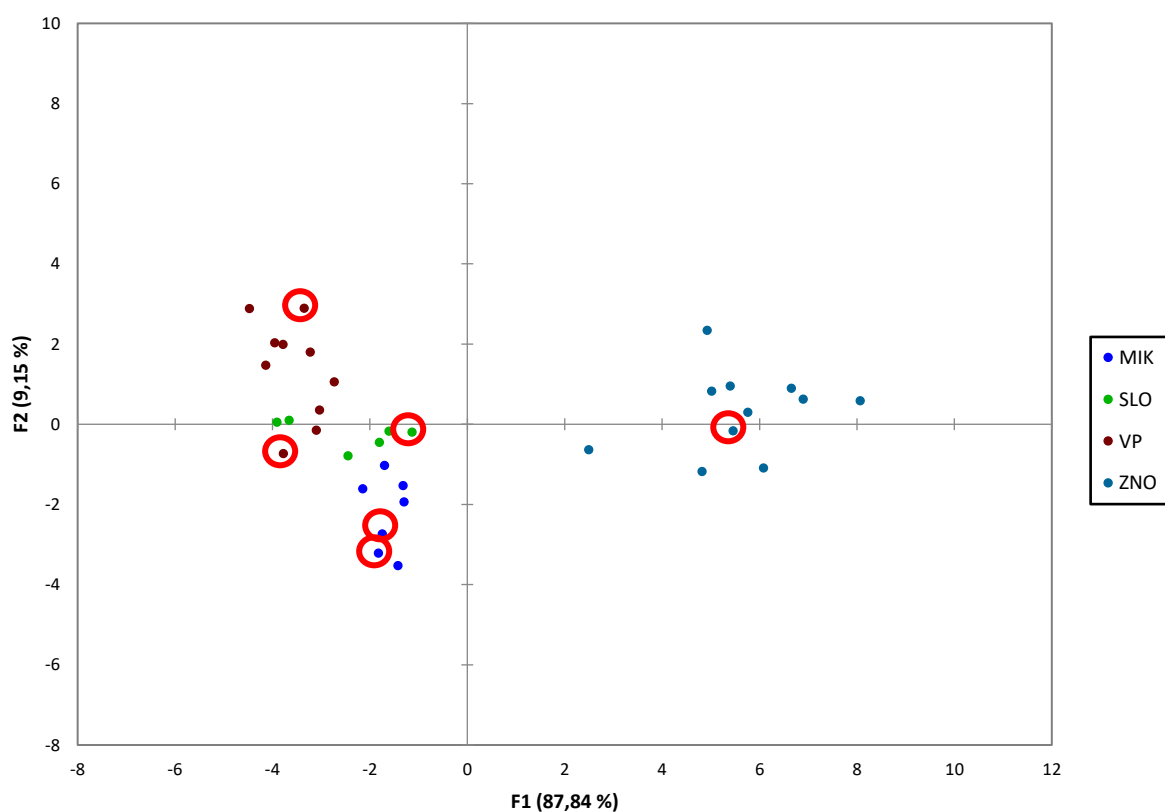
Tab. 15: Souhrn popisných funkcí, moravská červená vína

|                            | F1     | F2     | F3      |
|----------------------------|--------|--------|---------|
| Eigenvalue                 | 17,508 | 1,823  | 0,602   |
| Diskriminace (%)           | 87,836 | 9,145  | 3,019   |
| Kumulativní diskriminace % | 87,836 | 96,981 | 100,000 |

Dle uvedených dat byl následně vytvořen diskriminační graf prvních dvou funkcí, který je znázorněn na Obr. 11 s tím, že nově naměřená data jsou zakroužkována. V tomto modelu je úspěšnost zařazení známých vzorků 91,18 %, což ukazuje diskriminační matice, uvedená v Tab. 16.

Tab. 16: Diskriminační matice, moravská červená vína

|        | MIK | SLO | VP | ZNO | Celkem | Úspěšnost zařazení % |
|--------|-----|-----|----|-----|--------|----------------------|
| MIK    | 6   | 1   | 0  | 0   | 7      | 85,71                |
| SLO    | 0   | 4   | 2  | 0   | 6      | 66,67                |
| VP     | 0   | 0   | 10 | 0   | 10     | 100,00               |
| ZNO    | 0   | 0   | 0  | 11  | 11     | 100,00               |
| Celkem | 6   | 5   | 12 | 11  | 34     | 91,18                |



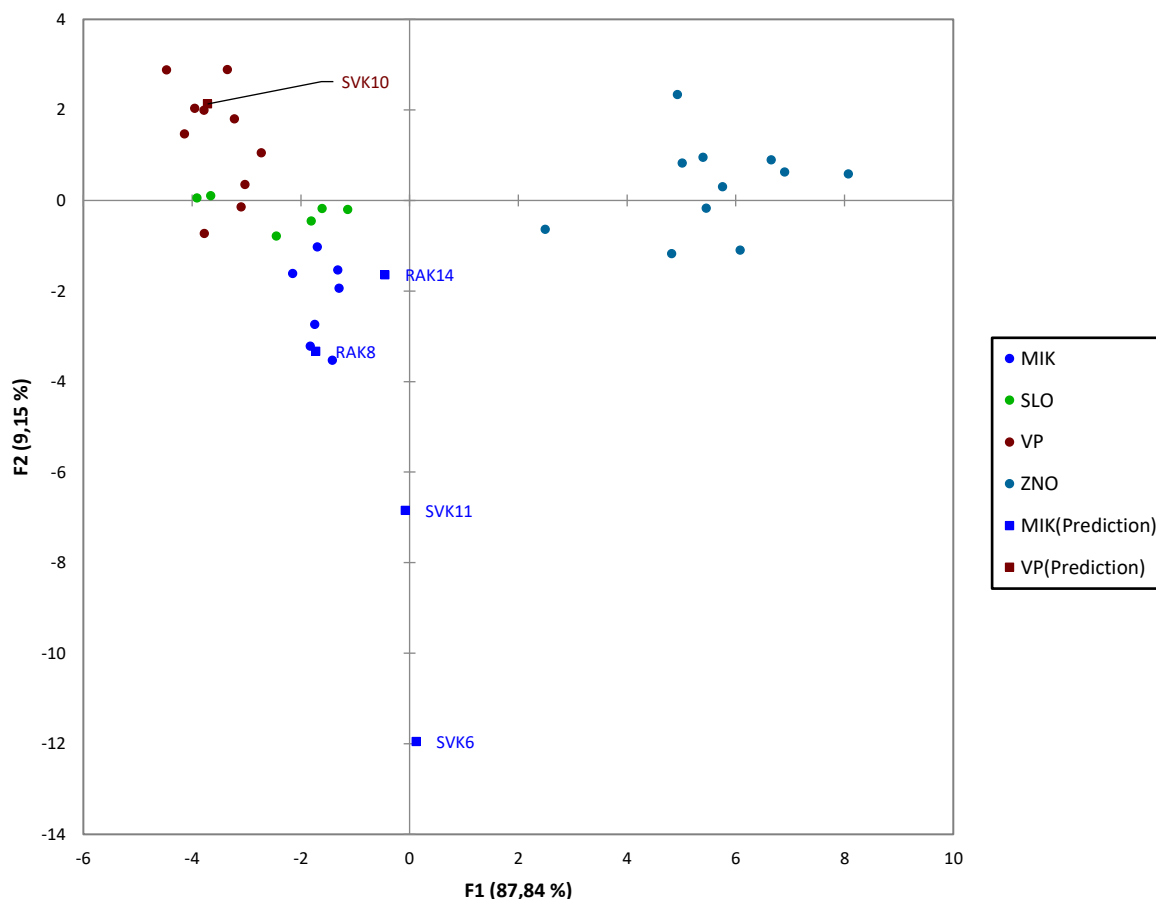
Obr. 11: Rozptylový graf, moravská červená vína

### Červená vína se zahraničními

Pro zahraniční vína byl využit predikční potenciál modelu červených moravských vín. Zahraniční vzorky byly dle diskriminační analýzy zařazeny do nejpravděpodobnějších moravských podoblastí a výsledky jsou ilustrovány na hodnotách diskriminačních funkcí (viz TAB). Grafické vyjádření prvních dvou funkcí je předmětem Obr. 12, přičemž zahraniční vzorky jsou označeny v souladu s Tab. 5.

Tabulka 17: Predikce modelu červených vín

| Vzorek  | Predikce | Pr(MIK) | Pr(SLO) | Pr(VP) | Pr(ZNO) | F1      | F2       | F3      |
|---------|----------|---------|---------|--------|---------|---------|----------|---------|
| 8 (AU)  | MIK      | 0,9947  | 0,0053  | 0,0000 | 0,0000  | -1,7288 | -3,3342  | -0,1374 |
| 14 (AU) | MIK      | 0,5464  | 0,4534  | 0,0002 | 0,0000  | -0,4567 | -1,6406  | -1,4461 |
| 6 (SK)  | MIK      | 1,0000  | 0,0000  | 0,0000 | 0,0000  | 0,1230  | -11,9494 | 3,8573  |
| 10 (SK) | VP       | 0,0000  | 0,0067  | 0,9933 | 0,0000  | -3,7144 | 2,1313   | 0,0727  |
| 11 (SK) | MIK      | 1,0000  | 0,0000  | 0,0000 | 0,0000  | -0,0807 | -6,8442  | 0,9533  |



Obr. 12: Rozptylový graf modelu červených vín s predikcí zahraničních vzorků

#### 4.4 Diskuze

Pro správné vyhodnocení dat je třeba zahrnout do úvahy povahu nově naměřených dat a modifikace modelu. Oproti měření pro původní model byla data, získaná hmotnostní spektrometrií v této práci, získána na odlišném přístroji s jinou konfigurací. Vzhledem k absenci zpřesňujících dat některých polyfenolických látek byly původní modely pro červená i bílá vína ochuzeny, což je nejvíce patrné na nižších hodnotách správnosti zařazení známých vzorků. Zatímco v původním modelu pro bílá vína byla správnost zařazení 100 %, model, použitý v této práci, disponuje správností zařazení 95,12 %. Pozice nově zařazeného vzorku do modelu (viz Obr. 9) naznačuje, že toto snížení přesnosti není způsobeno novým bodem modelu, nýbrž absencí parametrů analýzy. Obdobně v případě modelu červených vín došlo ke snížení přesnosti z původních 96,43 % na 91,18 %. V tomto modelu, jak je patrné na Obr. 11, došlo k výraznému splynutí Mikulovské, Slovácké a Velkopavlovické podoblasti.

Důležitým faktorem je pozice nově naměřených vzorků moravských vín. Z obou rozptylových grafů, kde jsou moravská vína vyznačena, je patrné, že téměř všechny nově naměřené vzorky byly zařazeny bezpečně do shluků, odpovídajících dané podoblasti. Všechny nově naměřené vzorky pak byly modelem vyhodnoceny jako náležící dané skupině, což potvrzuje robustnost původního modelu.

#### 4.4.1 Bílá vína

Z rozptylového grafu modelu bílých vín s predikcí zahraničních vzorků (Obr. 10) je patrné, že ač je model určen pro diskriminaci moravských podoblastí, je schopen uspokojivě vydělit slovenská a rakouská vína na okraje jednotlivých seskupení.

Predikovaná podoblast zcela nepotvrdila možnou hypotézu, že zahraniční vzorky budou zařazeny v blízkosti geograficky nejbližší známé skupiny (pro slovenská vína je jí Slovácká podoblast, pro rakouská Znojemská podoblast). Tento fakt může být způsoben značnou geografickou blízkostí všech skupin navzájem (nejvzdálenější dva body původu stanovovaných vín jsou vzdáleny 120 km, ostatní se pak nachází ve 35 km širokém pásu mezi nimi), ale i problematickou skladbou vzorků Slovácké podoblasti, kde převážná většina pochází z její východní části a nemusí tedy plně reflektovat charakteristiku celé podoblasti.

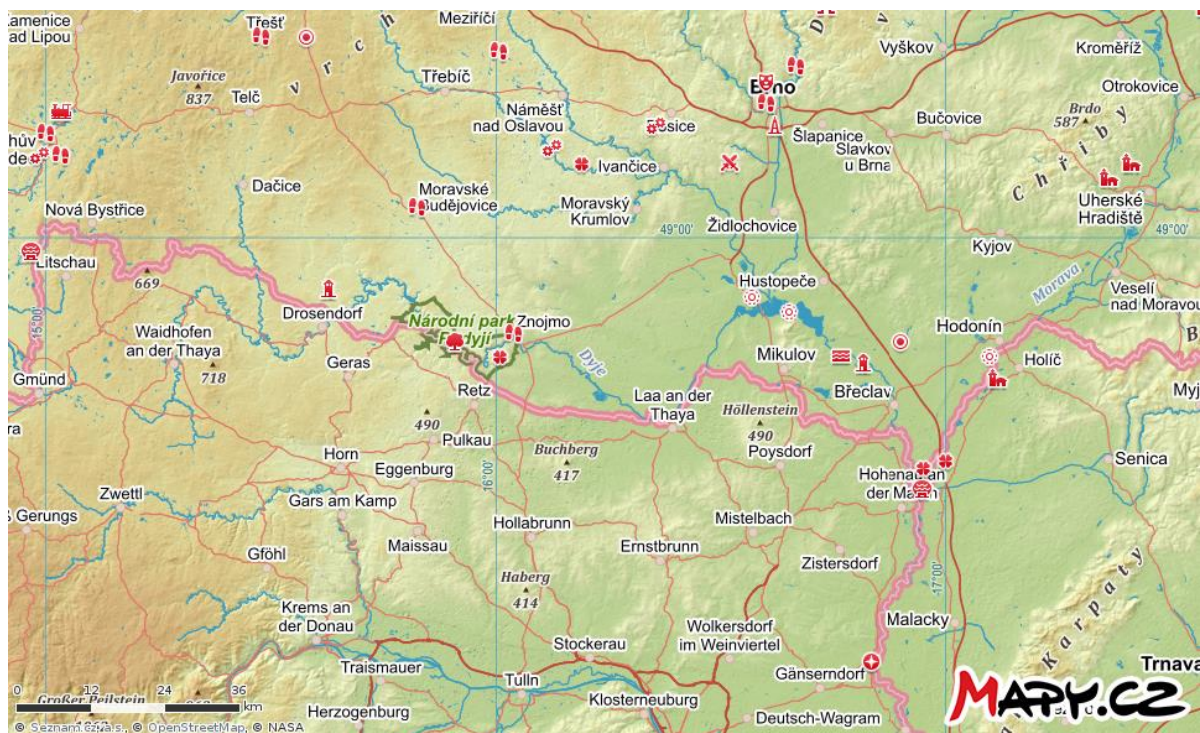
V rámci oddělení zahraničních vzorků model úspěšně seskupil rakouská vína do vlastní části grafu. Slovenský vzorek č. 3 byl z modelu zcela vyčleněn, což může být dáno problematickou deklarací původu (ta byla na láhvi formulována do úrovně vinohradnického rajónu, což není přesný ekvivalent české vinařské obce), oproti tomu vzorek č. 2, jehož deklarace je až do úrovně vinařské trati, byl zařazen do blízkosti moravských vzorků, což poukazuje na jejich očekávatelnou vzájemnou podobnost.

#### 4.4.2 Červená vína

Z grafu diskriminačních funkcí červených vín s predikcí zahraničních vzorků (Obr. 12) je viditelné, že i v tomto případě došlo k relativně úspěšné separaci vín zahraničních od moravských. Až na vzorek č. 10 slovenského vína je model schopen odlišit tato vína od moravských, a dokonce je seskupit dle státu, odkud pochází.

Predikce rakouských vín do Mikulovské podoblasti může být způsobena faktem, že v rakouském Pulkau, odkud jak červená, tak bílá vína pochází, se nachází geografický zlom dvou útvarů (viz Obr. 13), východní nížiny, táhnoucí se až k Mikulovu, a mírně vyvýšeného terénu, který je společným faktorem s regionem Znojemska. Je tedy pravděpodobné, že tato červená vína pocházela z východní části Pulkau, a proto měla na základě geografické podobnosti více parametrů společných s regionem Mikulovska.

Slovenská vína (s výjimkou vzorku č. 10) tvoří vlastní skupinu na úplném okraji modelu. To může být opět způsobeno problematickou skladbou vzorků ze Slovácké podoblasti, která je navíc u červených vín umocněna nízkým počtem vzorků, z nichž je model postaven (6, včetně 1 nově zavedeného). Vzorek č. 10 je v modelu odlehlý od slovenských vín až do velkopavlovického shluku, ač je ze slovenských vzorků nejpřesněji deklarovaný jeho původ. Je možné, že tato skutečnost je způsobena výraznou geografickou podobností celého regionu, i díky již zmíněné geografické blízkosti (nejbližší vzorek z Velkopavlovické oblasti je vzdálený necelých 10 km).

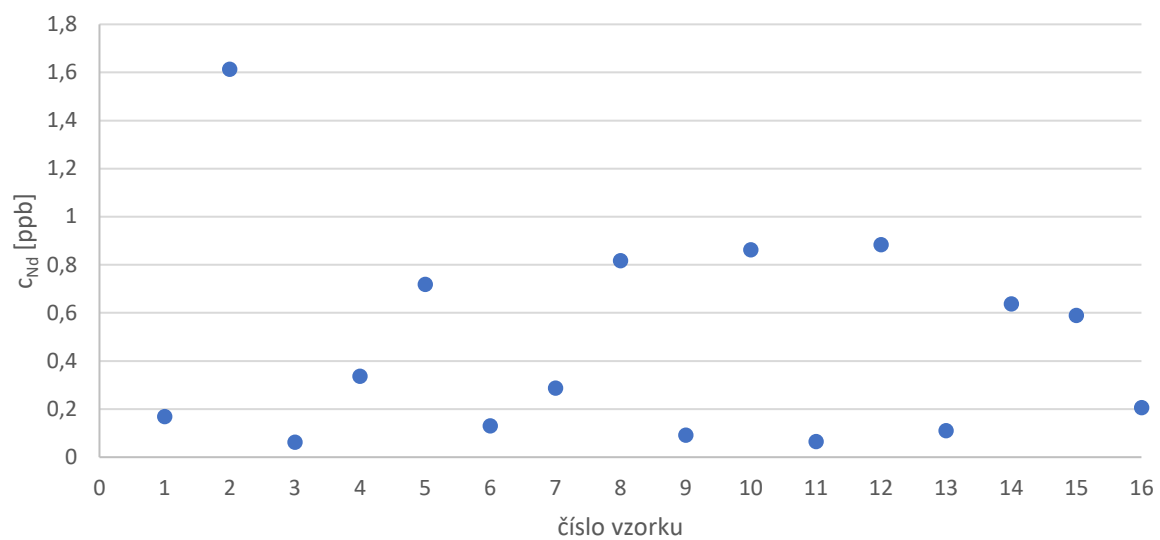


Obr. 13: Geografická mapa, znázorňující charakteristiku polohy Pulkau

#### 4.4.3 Shrnutí

Z vyhodnocených dat je patrná konzistence moravských vín, měřených v této práci, s původním modelem. Vzhledem k nízkému počtu zahraničních vzorků je otázka interpretace naměřených dat spíše spekulativní, je ovšem zřetelné, že i modely moravských vín jsou schopny zachytit rozdíly jak mezi zahraničními a moravskými víny, tak mezi slovenskými a rakouskými.

Pro statisticky významnou diskriminaci moravských, sousedních rakouských a slovenských vín je zapotřebí hlubšího zkoumání a více vzorků, z nichž je zapotřebí vytřídit parametry, významné pro tento účel. Ukázalo se ovšem, že tato diskriminace je proveditelná, je jen otázkou další optimalizace modelu. Pro ilustraci je možné si všimnout parametrů, které nejsou součástí nynějších modelů, např. koncentrace neodymu, která vykazuje značnou signifikanci v rozlišení moravských vín od zahraničních (viz Obr. 14), kdy měřené vzorky zahraničních vín z Rakouska i Slovenska vykazují výrazně vyšší koncentrace než moravská vína.



*Obr. 14: Závislost koncentrace neodymu na vzorku vína*

## 5 ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce se zabývá problematikou autenticity vín se zvláštním přihlédnutím k otázce geografické autenticity. Byl rozšiřován autentifikační model pro vzorky moravských vín a následně byla prováděna pilotní studie diskriminace vín ze sousedních oblastí v Rakousku a na Slovensku pomocí tohoto modelu.

Bylo pracováno se vzorky komerčně dostupných vín různých odrůd, ročníků výroby a výrobců pro dosažení maximální nezávislosti na těchto parametrech. Výsledky byly rozděleny do dvou separátních modelů pro bílá a červená vína.

Celkově byly vyhodnocovány následující problematiky: otázka reprodukovatelnosti stávajícího modelu na odlišné přístrojové technice, diskriminační schopnosti modelu na vína z bezprostředně okolních oblastí vůči moravským vínům a diskriminační schopnosti modelu na zahraniční vzorky navzájem (rozlišení slovenských a rakouských vín).

V otázce reprodukovatelnosti bylo dosaženo výsledků, které ukazují na velmi dobrou aplikaci modelu na odlišné přístrojové technice. Bylo zjištěno, že nově naměřené vzorky moravských vín jsou bez problémů zařaditelné do modelu jak červených, tak bílých vín a měření jednotlivých parametrů dokonce i reflektuje trendy, nastíněné v původním modelu, jako je výrazně vyšší koncentrace sodíku ve vzorcích červených vín ze Znojenské podoblasti v porovnání s ostatními podoblastmi.

Problematika diskriminační schopnosti modelu pro porovnání moravských a zahraničních vín byla adresována s nejednoznačným výsledkem. V rámci malého množství vzorků zahraničních vín byly zjištěny výrazné rozptyly výsledků, které byly diskutovány a měly by být předmětem dalšího výzkumu.

Diskriminační schopnost modelu pro porovnání zahraničních vín navzájem dle země původu byla nastíněna, ovšem pro nízký počet vzorků a nevhodné optimalizaci modelu pro tuto problematiku není možné dojít ke statisticky významnému závěru.

Bylo zjištěno, že potenciál této problematiky přesahuje možnosti této práce a je žádoucí, aby byla adresována v dalším výzkumu. Byly nastíněny možnosti prohloubení znalosti této problematiky pro další využití. Tato práce může v následujícím výzkumu sloužit jako pilotní studie s tezemi, jež by měly být adresovány.

## 6 ZDROJE

- [1] STEIDL, Robert. *Sklepní hospodářství*. V českém jazyce vyd. 1. Valtice: Národní salon vín, 2002, 307 s. ISBN 80-903-2010-4.
- [2] FIC, Vlastimil. *Víno: analýza, technologie, gastronomie*. Český Těšín: 2 THETA, 2015. ISBN 978-80-86380-77-3.
- [3] MICHLOVSKÝ, Miloš. *Lexikon chemického složení vína: příručka praktického vinaře*. Rakvice: Vinselekt Michlovský, 2014. ISBN 978-80-905319-2-5.
- [4] Nařízení Komise (ES) č. 606/2009 ze dne 10.7.2009
- [5] BELITZ, Hans-Dieter, Werner GROSCHE a Peter SCHIEBERLE. *Food chemistry*. 4th, rev. and extended ed. Berlin: Springer, c2009. ISBN 978-3-540-69933-0.
- [6] ČÍŽKOVÁ, Helena. Chemické listy: Trendy v autenticitě potravin a v přístupech k detekci falšování. Ostrava: Česká společnost chemická, 2012, č. 106. ISSN 1213-7103. Dostupné z: [www.chemickelisty.cz/docs/full/2012\\_10\\_903-910.pdf](http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2012_10_903-910.pdf) S. 903-905
- [7] Prezentace SZPI v Poslanecké sněmovně. Potraviny na pranýři [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.szpi.gov.cz/clanek/prezentace-szpi-v-poslanecke-snemovne-parlamentu-cr-falsovani-potravin-aktualni-problem.aspx>
- [8] LERNER, K. Lee a Brenda Wilmoth LERNER. *World of forensic science*. Detroit: Thomson/Gale, 2006, 2812 s. ISBN 14144029612.
- [9] ŠKAŘUPA, Přemysl. *Možnosti určení původu vína z prvkového složení*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [10] TZOUROS, N. E. a I. S. ARVANITOYANNIS. Agricultural Produces: Synopsis of Employed Quality Control Methods for the Authentication of Foods and Application of Chemometrics for the Classification of Foods According to Their Variety or Geographical Origin. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2001, **41**(4), 287-319. DOI: 10.1080/20014091091823. ISSN 1040-8398. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/20014091091823>
- [11] ČOPIKOVÁ, Jana. *Chemie a analytika sacharidů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1997. ISBN 80-708-0306-1.
- [12] HORÁKOVÁ, Hana. *Analýza hlavních sacharidů vína*. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [13] SOGA, T. Determination of carbohydrates in food samples by capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Food Chemistry*. **69**(3), 339-344. DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00044-3. ISSN 03088146. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814600000443>
- [14] VOCHYÁNKOVÁ, Blanka. *Elektroforetické separace sacharidů v krátké kapiláře*. Praha, 2012. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [15] FIC, Vlastimil. *Sborník aplikačních postupů: víno - analýza, technologie výroby, gastronomie*. Český Těšín: 2 Theta, 2014. ISBN 978-80-86380-71-1.
- [16] KOLEČKO, Jiří. *Doušek vína: malý průvodce velkým vinařským světem*. Praha: Fortuna Libri, c2014. ISBN 978-80-7321-832-4.
- [17] JOHNSON, Hugh a Jancis ROBINSON. *Světový atlas vína*. Praha: Slovart, 2015. ISBN 978-80-7391-978-8.

- [18] DOMINÉ, André, Eckhard SUPP, David SCHWARZWÄLDER, et al. *Víno*. Třetí, upravené vydání. Praha: Slovart, 2015. ISBN 978-80-7391-701-2.
- [19] KUTTELVAŠER, Zdeněk. *Abeceda vína*. Vyd. 2. Praha: Radix, 2003, 279 s. ISBN 80-860-3143-8.
- [20] MARSHALL, Wes. *Co by měl vědět správný milovník vín*. Vyd. 1. Praha: Ikar, 2012, 384 s. ISBN 978-80-249-1852-5
- [21] CALLEC, Christian. *Velká encyklopedie vína*. 2. rozš. vyd. Čestlice: Rebo Productions, 2003. ISBN 80-723-4311-4.
- [22] Nařízení Komise (ES) č. 555/2008 ze dne 27. června 2008, kterým se stanoví prováděcí pravidla k nařízení Rady (ES) č. 479/2008 o společné organizaci trhu s vínem, pokud jde o programy podpory, obchod se třetími zeměmi, produkční potenciál a kontroly v odvětví vína
- [23] Státní zemědělská a potravinářská inspekce | Víno: Ověřování hroznů. *Státní zemědělská a potravinářská inspekce* [online]. Brno: SZPI, 2016 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.szpi.gov.cz/clanek/vino.aspx?q=Y2hudW09Nw%3d%3d>
- [24] ČSN 56 0216 (560216) A Metody zkoušení révových vín, tokajských vín a vín sladových = Methods of test for wine made from grape-juice, Tokay wine and malt wine. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, 1964.
- [25] ALMELA, Luis, Sebastián JAVALOY, José A. FERNÁNDEZ-LÓPEZ a José M. LÓPEZ-ROCA. Varietal Classification of Young Red Wines in Terms of Chemical and Colour Parameters. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1996, **70**(2), 173-180. ISSN 1097-0010.
- [26] GREMAUD, Gérard, Sylvie QUAILE, Umberto PIANTINI, Elmar PFAMMATTER a Claude CORVI. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *European Food Research and Technology*. 2004-6-1, **219**(1), 97-104. DOI: 10.1007/s00217-004-0919-0. ISSN 1438-2377. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00217-004-0919-0>
- [27] Izotopové metody | Celní správa ČR. *Celní správa ČR* [online]. Praha: Generální ředitelství cel, 2009 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <https://www.celnisprava.cz/cz/o-nas/celni-technicke-laboratore/Stranky/izotopove-metody.aspx>
- [28] GEANA, Irina, Andreea IORDACHE, Roxana IONETE, Adrian MARINESCU, Aurora RANCA a Monica CULEA. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry*. 2013, **138**(2-3), 1125-1134. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.11.104. ISSN 03088146. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814612018481>
- [29] *Vína z Moravy a vína z Čech: Vinařská oblast Morava* [online]. Brno: Vinařský fond České republiky, 2015 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <https://www.wineofczechrepublic.cz/nase-vina/vinarske-regiony/vinarska-oblast-morava>
- [30] VOC - vína originální certifikace Znojmo [online]. Dobšice: VOC Znojmo, 2017 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.vocznojmo.cz/>
- [31] *VOC Pálava* [online]. Perná: VOC Pálava o.s., 2017 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.voc-palava.cz/>

- [32] *VOC Mikulov | Vína originální certifikace* [online]. Mikulov: VOC Mikulov, o.s., 2015 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.vocmikulov.cz/>
- [33] *VOC Modré hory* [online]. Němčičky: VOC Modré hory, 2013 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.vocmodrehory.cz>
- [34] PAVLOUŠEK, Pavel a Pavla BUREŠOVÁ. *Vše, co byste měli vědět o víně: --a nemáte se koho zeptat*. Praha: Grada, 2015. ISBN 978-80-247-4351-6.
- [35] MIŠÍK, Milan. Slovenské vinohrady z hľadiska geológie. *Geo vestník: príloha časopisu Mineralia Slovaca*. Bratislava: Geocomplex, 1996, 28(6). ISSN 0369-2086. Dostupné také z: <http://www.geology.sk/new/sk/node/1200>
- [36] SCANDAL OVER POISONED WINE EMBITTERS VILLAGE IN AUSTRIA - NYTimes.com. *The New York Times - Breaking News, World News & Multimedia* [online]. New York, USA: The New York Times, 1985 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.nytimes.com/1985/08/02/world/scandal-over-poisoned-wine-embitters-village-in-austria.html>
- [37] *Österreich Wein: Kostbare Kultur* [online]. Wien, Rakousko: Österreich Wein Marketing, 2017 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://www.oesterreichwein.at/>
- [38] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 1308/2013 ze dne 17. prosince 2013, kterým se stanoví společná organizace trhů se zemědělskými produkty a zrušují nařízení Rady (EHS) č. 922/72, (EHS) č. 234/79, (ES) č. 1037/2001 a (ES) č. 1234/2007
- [39] ČÁSLAVSKÝ, Josef, *Analytická chemie II (přednáška)*, Brno, Fakulta chemická VUT, 2016
- [40] GÜNZLER, Helmut a Alex WILLIAMS. *Handbook of analytical techniques*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 978-352-7618-323.
- [41] *ICP Optické emisní spektrometry* [online]. Brno: LABTECH, s.r.o., 2013 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: <http://www.labtech.eu/vysoce-vykonny-icp-spektrometr-ultima-2.html>
- [42] POŘÍZKA, Jaromír. *Využití analytických technik a chemometrie k autentifikaci vín*. Brno, 2015. Dizertační práce. Fakulta chemická VUT v Brně. Vedoucí práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ANOVA – analýza rozptylu

AU – Rakousko

CE – kapilární elektroforéza

cps – „counts per second“ odezva za sekundu

CZ – Česká republika

DA – diskriminační analýza

DAC – „Districtus Austriae Controllatus“

DAD – detekce na diodovém poli

DSC – „Districtus Slovakia Controllatus“

HDD – dynamická detekce v optické emisní spektrometrii

HPLC – vysokotlaká kapalinová chromatografie

CHOP – chráněná oblast původu

CHZO – chráněné zeměpisné označení

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

IRMS – hmotnostní spektrometrie izotopických poměrů

m/z – poměr hmotnosti a náboje

MIK – Mikulovská podoblast

NIR – spektrofotometrie v oblasti blízké k infračervené

SK – Slovensko

SLO – Slovácká podoblast

SNIF-NMR – analýza stabilních izotopů pomocí nukleární magnetické rezonance

SZPI – Státní zemědělská a potravinářská inspekce

TOF – analýza doby letu částice v hmotnostní spektrometrii

UV-VIS – spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti

VOC – Vína originální certifikace

VP – Velkopavlovická podoblast

ZNO – Znojemská podoblast