

Využití ICP-MS k autentifikaci vín

Bc. Martin Maňák

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav analýzy a chemie potravin

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Maňák**

Osobní číslo: **T12558**

Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Využití ICP-MS k autentifikaci vín**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Charakteristika vína
2. Chemické složení vína
3. Autenticita potravin a vín
4. Analytické metody vhodné pro autentifikaci

II. Praktická část

1. Použité přístroje, zařízení a pomůcky
2. Charakteristika a zpracování vzorků vín
3. Kalibrace ICP-MS
4. Stanovení vybraných prvků metodou ICP-MS

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- [1] A. DOMINÉ, Víno: Víno a zdraví. 1. vydání, 2005, s. 928. Slovart Bratislava
- [2] H. ČÍŽKOVÁ, et. al. Metody a kritéria pro ověřování autenticity potravin a potravinářských surovin, 1. vydání, 2011, s. 127. Key Publishing Ostrava
- [3] V. KRAUS, Z. FOFFOVÁ, B. VURM, Nová encyklopedie českého a moravského vína, 2. díl, 2008, s. 311. Praga Mystica Praha
- [4] V. KRAUS, Réva a víno: tradice a součastnost, 1. vydání, 1999, s. 280. Radix Praha
- [5] R. S. JACKSON. Wine Science: Principles and Applications, 3. vydání, 2008, s. 751. Academic Press
- [6] E. IBANEZ, A. CIFUENTES. New analytical techniques in food science. Critical reviews in food science and nutrition, 2001, vol. 41, issue 6, s. 413-450
- [7] S.M. NELMS. ICP Mass Spectrometry Handbook, 2005, 485 s. Oxford, Blackwell. ISBN 1405109165.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

Ústav analýzy a chemie potravin

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014


Termín odevzdání diplomové práce:

2. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Jiří Miček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Martin Maňák

Obor: Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně ..2.5.2014



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo popsat aspekty týkající se autenticity vína a co nejvíce přiblížit tuto problematiku. Základem pro možnosti autentifikace vín je jeho chemické složení a především prvkové složení dané jeho geografickým původem. K těmto účelům je možné využít celou řadu analytických metod, které jsou v práci popsány.

Za účelem autentifikace vín na základě prvkového složení byla provedena analýza 6 vzorků červených a 6 vzorků bílých vín z šesti světových oblastí - České republiky, jižní Afriky, Chile, jihovýchodní Austrálie, Francie a Španělska. Celkem bylo v uvedených vzorcích stanoveno 37 prvků pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, které byly vyhodnoceny, graficky zpracovány a byly hledány souvislosti některých prvků s jejich geografickým původem.

Klíčová slova: autenticita vín, geografický původ, prvková analýza, ICP-MS

ABSTRACT

The objective of this thesis was to describe aspects involved in wine authenticity and to expound this issue as much as possible.

The basis for wine authentication is wine's chemical composition, and particularly its element composition determined by geographic origin. A wide range of analytical methods, which are described in this thesis, can be used for such purposes.

For wine authentication on the grounds of element composition, an analysis of 6 samples of red wine and 6 samples of white wine from 6 wine regions has been carried out. These regions are Czech Republic, South Africa, Chile, Southeastern Australia, France and Spain. A number of 37 elements have been determined in the mentioned samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. These have been evaluated, graphically processed and links between some elements and their geographic origin have been searched.

Keywords: wine authentication, geographic origin, elemental analysis, ICP-MS

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu doc. Ing. Miroslavu Fišerovi CSc. za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost a čas, který mi věnoval při zpracování této práce.

V neposlední řadě patří poděkování mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali po celou dobu studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 CHARAKTERISTIKA VÍNA	13
1.1 BIOVÍNO A NOVÉ POHLEDY NA KVALITU VÍNA	13
1.2 DNEŠNÍ POJETÍ KVALITY VÍNA	14
1.3 KATEGORIE VÍNA	15
1.4 ČESKÉ A MORAVSKÉ VINAŘSTVÍ.....	16
2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ VÍNA	18
2.1 VODA	18
2.2 DUSÍKATÉ SLOUČENINY.....	19
2.2.1 Aminy	19
2.2.1.1 Biogenní aminy	19
2.2.2 Aminokyseliny	19
2.3 SACHARIDY.....	19
2.3.1 Monosacharidy a disacharidy.....	19
2.3.2 Polysacharidy – pektiny.....	20
2.4 AROMATICKÉ LÁTKY	20
2.4.1 Estery	20
2.4.2 Laktony	21
2.5 MINERÁLNÍ LÁTKY	21
2.5.1 Fosforečnany	21
2.5.2 Chloridy	21
2.5.3 Sírany.....	22
2.5.4 Kyselina křemičitá a křemičitany	22
2.5.5 Bór	22
2.5.6 Hořčík	22
2.5.7 Železo.....	22
2.5.8 Vápník.....	23
2.6 FENOLICKÉ LÁTKY	23
2.6.1 Flavonoidy	24
2.6.1.1 Flavanoly – třísloviny.....	24
2.6.1.2 Antokyany	24
2.6.1.3 Stilbeny	24
2.7 ALKOHOLY	24
2.7.1 Etanol.....	25
2.7.2 Glycerol.....	25
2.7.3 Polyalkoholy	25
2.8 VITAMINY.....	25
2.9 ORGANICKÉ KYSELINY	26
2.9.1 Kyselina jablečná.....	26
2.9.2 Kyselina citronová.....	26
2.9.3 Kyselina askorbová (vitamin C).....	26
2.9.4 Kyselina vinná.....	27

2.9.5	Kyselina mléčná	27
2.9.6	Kyselina octová	27
2.9.7	Kyselina sukcinová.....	27
2.10	IONTY KOVOVÝCH PRVKŮ VE VÍNU.....	27
3	AUTENTICITA POTRAVIN A VÍN	29
3.1	CELNĚ TECHNICKÁ LABORATOŘ A JEJÍ ÚLOHA V OBLASTI KONTROLY POTRAVIN	30
3.1.1	CTL a kontrola potravin.....	30
3.2	AUTENTICITA VÍNA.....	31
4	ANALYTICKÉ METODY VHODNÉ PRO AUTENTIFIKACI.....	33
4.1	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP- MS).....	33
4.1.1	Dávkování vzorku a vznik aerosolu	35
4.1.1.1	Vznik aerosolu.....	35
4.1.1.2	Mlžná komora	35
4.1.2	Plazmový zdroj.....	36
4.1.3	Oblast rozhraní	37
4.1.4	Iontová optika.....	37
4.1.5	Hmotnostní analyzátor.....	37
4.1.6	Detektor iontů.....	38
4.2	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE	38
4.3	ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS)	39
4.3.1	Plamenová atomizace	39
4.3.2	Elektrotermická atomizace.....	40
4.4	ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP-AES).....	40
4.5	ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE (AES)	40
4.6	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE (IR).....	40
4.7	NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR).....	41
4.8	PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE (GC).....	41
II	PRAKTICKÁ ČÁST	42
	CÍL PRÁCE.....	43
5	POUŽITÉ PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ A POMŮCKY	44
5.1	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	44
5.2	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETR S ICP–THERMO SCIENTIFIC ICAP Q ICP-MS	44
5.2.1	Části ICP-MS spektrometru	44
5.3	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	48
5.4	KALIBRAČNÍ ROZTOKY	48
5.4.1	Příprava kalibračních roztoků	49
6	CHARAKTERISTIKA A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ VÍN.....	51
6.1	VZORKY VÍN	51
6.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO ANALÝZU.....	52
7	KALIBRACE ICP-MS.....	54

7.1	KALIBRAČNÍ SETY	54
7.2	OPTIMALIZACE PŘÍSTROJE ICP-MS	61
7.2.1	Automatické ladění	62
7.2.2	Výkonnost přístroje	64
8	STANOVENÍ VYBRANÝCH PRVKŮ METODOU ICP-MS	65
	DISKUZE	74
	ZÁVĚR	76
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	77
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	82
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK	86
	SEZNAM PŘÍLOH	89

ÚVOD

V dnešní uspěchané době je příjemné a milé posedět s rodinnými příslušníky, přáteli a kolegy u skleničky vína. Je známo, že vytváří přátelskou atmosféru, ale může se stát i klíčem k novým známostem a rozvíjením zkušeností s vínem. V dávných dobách bylo víno privilegiem pouze horní vrstvy společnosti, ale tato doba je již za námi. V současnosti je dostupné nepřeberné množství druhů vín a značek. Tento skvělý produkt se od mnoha zemědělských potravin liší velkým počtem variací.

Pokud konzument ví, co popíjí, zvyšuje to jeho požitek. Každé víno má svou historii, počínaje od kraje, ve kterém se vypěstovalo, až po konkrétního vinaře či vinný sklep. Stále častěji se tak stává podnětem k cestování i tzv. cesty za vínem známé jako vinné stezky.

Víno jakožto alkoholický nápoj získaný kvašením moštu z vinné révy se skládá z velkého množství látek - sacharidů, bílkovin, vitamínů biologicky aktivních a minerálních látek, které mu dávají jeho specifickou chuť, vůni a barvu. Z důvodu stále častějšího zjištění a objevování klamavých reklam a falšovaných vín, se rozšiřuje i počet metod k odhalování jeho padělání. Metody jsou založeny na fyzikálních, chemických a biochemických metodách. V České republice na jeho kvalitu dohlíží Státní zemědělská a potravinářská inspekce.

Pro udržení kvality je nutné provádět analýzy potřebné k odhalování padělaných vín. Autenticita neboli původnost se určuje na základě složení a určení kvalitativních znaků výrobku. Mezi nejvýznamnější parametry, které nám umožní zjistit původ je minerální profil, který je v různých částech světa odlišný a určuje ho několik faktorů. Z hlavních faktorů je to půda a klimatické podmínky.

V této diplomové práci jsou uvedeny základní informace o chemickém složení vín a možnostech využití těchto poznatků k určení geografického původu vín, tedy jednoho z atributů určení autenticity vín. V práci bude také uveden přehled základních analytických metod používaných v potravinářství, k analýzám různých typů vzorků. Hlavně se zaměřením na metodu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která se používá ke stanovení stopových a ultra-stopových koncentrací prvků. V praktické části diplomové práce bude cílem provést analýzy reálných vzorků vín metodou ICP-MS a určit tak jejich prvkové složení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA VÍNA

Nová epocha dějin vinařství začala v 60. letech 20. století, když v Napa Valley v Kalifornii došlo ke znovuvzkříšení vinařské produkce, stagnující od dob prohibice. Několik průkopníků, k nimž patřila také rodina Mondavi, zjistilo, že toto údolí se velmi dobře hodí pro špičkové francouzské odrůdy, v první řadě Chardonnay a Cabernet Sauvignon. Brzy se našli následovníci, kteří se už deset až patnáct let od svého úspěšného startu stali pro veličány z Bordeaux obávanou konkurencí. Známa označení původu, které zpočátku používali – ve Spojených státech to bylo nepravé Chablis, v Austrálii Hermitage, Beaujolais a tzv. Champagner-, byla v evropských odběratelských zemích chráněna, zbývala výrobcům v Novém světě pouze možnost pojmenovávat svá vína podle použitých odrůd révy, jestliže chtěli, aby je spotřebitelé vůbec nějak identifikovali.

Také ve vývoji technologie pro pěstování révy a zpracování hroznů patřily země Nového světa brzy k průkopníkům. Austrálie s jejím horkým podnebím zavedla nerezové tanky a kontrolu teploty při fermentaci až v 50. a 60. letech 20. století. Velká část nových vinic byla hned zpočátku založena v rovině, aby bylo možné využívat mechanizaci, měla zavlažovací systémy a umožňovala racionální práci s optimálními náklady.

Evropské vinařské země začaly ve velkém měřítku používat technické a chemické pomocné prostředky (čisté kultury vinných kvasinek, počítačem řízenou kontrolu teploty, různé druhy kvasných nádob, nejmodernější lisy a také vakuovou odparku, reverzní osmózu a keramické desky ke zkrápění zkvašeného vína kyslíkem) [1].

1.1 Biovíno a nové pohledy na kvalitu vína

Proti postupující industrializaci vinařství a stále vzrůstajícímu používání chemie a techniky na vinohradech i ve sklepeních se obracejí ekovinice, které vznikají od roku 1970 a které se snaží pracovat ekologicky a v souladu s přírodou. Motivací jim je nezodpovědné zacházení majitelů tradičních vinic s pesticidy, herbicidy a fungicidy. Ve Francii a Německu biovinice představují solidní podíl na celkovém produktu a ve většině evropských zemí dnes najdeme výrobce, kteří aplikují metody ekologicky zaměřeného vinařství a mohou se tak pochlubit víny výborné kvality.

Všeobecné zlepšení kvality vín bylo nejvýznamnější změnou, kterou Evropa i ostatní svět vína zažily v posledních desetiletích. V Evropě tento vývoj vyšel z Itálie, která začala kompletně přebudovávat své vinařství orientované na masovou produkci. Metanolový

skandál, který otřásl zemí v polovině 80. let, tento trend už nemohl zabrzdit. Novými víny přizpůsobenými mezinárodním chuťovým požadavkům a návratem k tradičním vínům, jako je Chianti nebo Barolo, si Itálie dokázala během necelých deseti let zajistit místo mezi světovou vinařskou elitou.

Taktéž Rakouskou se dostalo na cestu vzhůru přes skandál (pančování glykolem). Ve stejné době i Německo překonalo svou minulost, která byla charakterizována přechodem z extrému do extrému (nejdříve byla vína extrémně sladká, pak suchá a často jen kyselá).

Zatímco průměrná kvalita toho, co se v Evropě nalévalo spotřebitelům, dosáhla dosud nebývalé úrovně, styly a typy vína se stále sbližovaly a navzájem vyrovnávaly. Všude se pěstovaly módní odrůdy Chardonnay a Cabernet Sauvignon, Merlot a Sauvignon blanc, i v takových klimatických oblastech, v nichž se šance těchto odrůd hned od začátku daly odhadnout jako velmi malé. Používání kvasinkových kultur, nerezových tanků, sudů barrique z francouzského dubu a celosvětová výměna zkušeností s pěstováním révy i se zpracováním hroznů, tyto tendence stále posilovaly.

Teprve v posledních letech ztratil tento vývoj směrem ke stále si podobnějším vínům na dynamice.

Především v evropských zemích s ohromnými genetickými zdroji odrůd vinné révy se opět objevuje zvýšený zájem o zvláštní, výrazná a charakteristická vína s vlastností příznačnými pro určitý region, která si zachovala nezaměnitelnou individuální chuť [1].

1.2 Dnešní pojetí kvality vína

Víno je asi nejroznorodější a nejvíce inovovaná potravina, kterou si spotřebitel může koupit již zcela hotovou. Při nákupu láhve se však z etikety nedá vyčíst, zda se vinař snažil využít všechny potenciál své révy z určitého pozemku pomocí co možná nejpřirozenějších metod a přeměnit je v kvalitu vína a zda vytvořil předpoklad pro maximální požitek při jeho konzumaci. Ani tzv. biovíno zde není dostatečnou zárukou předpokládané vysoké kvality vína.

Technologické a chemické vymoženosti ve vinařství mají dnes v zámoří, ale i v Evropě mnohem větší předstih před zákonodárstvím než kdykoliv dříve. Zákonodárce dosud reaguje velmi pomalu, a tak je v současné době v mnoha sklepech na celém světě dovoleno vše podle libosti. Experimentuje se vším, co není vysloveně zakázáno, ale někdy i s tím. Povinnosti deklarovat vše na etiketě ve většině zemí nepodléhá vůbec nic. Spotřebitel je

tedy u vína, více než u mnoha jiných potravin odkázán na to, aby se sám informoval, cvičil své smysly a pokud možno uvědomoval, co pije.

Důležitým aspektem je, aby při požití vína nezpůsobovalo nepříjemné pocity. Jestliže nám i mírně požití vína způsobí žaludeční potíže a bolesti hlavy, znamená to, že se s ním technologicky nebo chemicky nebo i obojím způsobem nesprávně zacházelo. Nápoj, který si zaslouží označení kvalitní víno, musí nejen dobře chutnat, ale také přispět k tomu, abychom se tělem i duší cítili dobře [1].

1.3 Kategorie vína

Největší skupinu představují na trhu vína, která v optimálním případě vykazují technologicky nejnižší přípustnou úroveň, jejich výroba je silně industrializována a do obchodů jsou dodávána za nejnižší ceny. Jedná se většinou o vína lahvovaná u obchodníků a jejich často nejasný původ se schovává za názvy plnými fantazie, ale také za označeními velkých kolektivních viničních tratí. Vína této nejjednodušší kvality, které často přicházejí na trh s velkými náklady na reklamu a obaly, představují dnes odhadem tři čtvrtiny světového trhu.

Druhá velmi rychle narůstající skupina moderních vín se vyrábí s vědomou orientací na chuť fiktivní veřejnosti. Obrací se na náročnějšího konzumenta, který vyhledává značkové zboží, ale je víceméně nucen pohybovat se stále mezi standardizovanými, mezinárodními vzory vkusu, které podléhají rychle se měnící módě. Rozhodně ne nízká cenová úroveň a uznávaná vysoká prestiž těchto vín, je opodstatněná jejich výrobním postupem, který využívá všech technických, fyzikálních a i chemických prostředků, jež jsou momentálně známy. Skutečnou renesanci zažívá u stále informovanější vrstvy spotřebitelů třetí skupina vín, jež může být v nejlepším slova smyslu označena za tradiční. Tato vína jsou plněna do lahví u výrobců, práce ve vinohradech i při výrobě jsou prováděny řemeslnickou pečlivostí a zodpovědností, vína se vyznačují skutečnými představiteli různorodosti a rozmanitosti ve světě vína. Jejich hlavní předností je právě jejich lahodnost a dobré účinky na organismus a za druhé to, že poměr mezi cenou a požitkem je přiměřený a pro potřebitele přijatelný.

Do čtvrté skupiny můžeme shrnout opravdu velká vína, která svou špičkovou kvalitou vůbec nepředstírají. Z podstaty věci vyplývá, že tato skupina není tak velká, abychom ztratili přehled, výroba těchto vín předpokládá maximální míru kompetence, nadšení a odvahy. Vína v této kategorii se vyznačují intenzitou a komplexností aroma a i chuti, jsou vyvážená

bez přemíry tříslovin a ovocné chuti. Jsou výrazem nejen odrůdy révy, nýbrž i půdy a ročníku terroiru. Jejich mnohvrstevné aromatické spektrum je náročné a někdy se k nim dá těžko proniknout. V zásadě mohou taková vína vzniknout ve všech vinařských oblastech světa, tradiční prestižní oblasti a jejich renomovaní výrobci jich v průměru nedodávají víc než leckterá relativně mladá oblast. Cenová úroveň sahá od umírněných cen za vína bez sběratelské hodnoty až po naprosto předražené ceny za lahve, které se na trhu staly předmětem spekulace.

Lze říci, že každý člověk má svými smysly vytvořeny všechny nutné předpoklady nejenom k pití vína, ale i poznání jeho kvality [1].

1.4 České a moravské vinařství

Florální (květinové) vůně a decentně pikantní chuť českých a moravských vín jsou dány krajem jejich zrodu. České vinice se rozkládají od 48°40' severní šířky (jižní Morava) až po 50°30' severní šířky (severní Čechy). Vinohradnické oblasti, lokalizované mezi 31°30' - 35°20' východní délky, se geologicky nacházejí v hercynské, západokarpatské a severopannonské podprovincii. Průměrná roční teplota se pohybuje okolo 9 °C a průměrné roční srážky představují něco přes 500 mm.

K 31. 12. 2000 bylo v české republice registrováno 11687,5 ha vinic v 356 vinohradnických obcích. K 1. 5. 2004 to bylo 19261,5 ha, z toho plocha osázených vinic činila 18710,3 ha, celkový počet vinohradnických obcí byl 377 a pěstitelů 18292. Roční produkce hroznů se pohybuje mezi 55-80 tisíci tun, průměrný výnos v roce 2003 představoval 6,3 t/ha (průměrná cukernatost 19 °NM, průměrná cena 14,80 Kč/kg). Výnos v roce 2004 byl nižší. Na dvou třetinách (67%) viničních ploch se pěstují bílé moštové odrůdy révy vinné, stále populárnější odrůdy modré se pěstují na 32 procentech plochy a zbylé jedno procento připadá na stolní a podnožkové odrůdy. K nejoblíbenějším odrůdám patří Veltlínské zelené (11%), Müller Thurgau (11%), Ryzlink vlašský (8%), Ryzlink rýnský (7%), Rulandské bílé (5%), odrůda Neuburské se pěstuje na 2 % ploch na Moravě, výčet doplňují odrůdy Sauvignon (5%), Chardonnay (4%), Tramín (3%), Muškát moravský (2%) a Sylvánské zelené (1%). Vzácné Rulandské šedé (4%) se pěstuje o něco více než dříve.

Z modrých odrůd jsou nejvíce zastoupeny Svatovařinecké (9%), Frankovka (7%) a Zweigeltrebe (5%). Modrý portugal (4%), Rulandské modré (4%), André (2%), Veltlínské červené rané (2%), Cabernet Sauvignon (1%) a Cabernet Moravia (1%) se sice pěstují méně,

zato jsou čím dál lepší a oblíbenější. Na Moravě se můžeme setkat i s aromatickými bílými víny domácího (Aurelius, Pálava) i zahraničního (Irsai Oliver) rodokmenu.

V roce 2004 byly do Státní odrůdové knihy ČR zapsány nové bílé moštové odrůdy Auxerrois, Hibernál a Vrboska. Nové uznané modré moštové odrůdy jsou Domina, Dornfelder a Laurot. Odrůdy Hibernál a Laurot, odolné proti houbovým chorobám, mohou být přínosem pro ekologické vinohradnictví.

Postupně se vinohradníci zapojují do systému integrované produkce, která šetří přírodní zdroje. V současné době se hospodáří na asi 6000 ha vinic. Vyloženě ekologické vinohradnictví a vinařství, ve světě stále častěji přijímaný a uznávaný způsob hospodaření ve vinici a sklepním hospodářství, se v české republice uplatňuje pozvolna [1].

2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ VÍNA

Při posuzování kvality vína se uplatňují nejprve vjemy zrakové a čichové, ale rozhodující a důležitou bývá jeho chuť. Jednotlivé základní složky chuti, sladká, kyselá, hořká a popřípadě slaná, by měly u kvalitního vína vytvářet určitou chuťovou souhru – harmonii [2].

Z analytického hlediska se víno skládá z 80 % až 90 % vody, organických kyselin, sacharidů. Kromě těchto hlavních složek je ve víně obsažena celá řada sloučenin, které jsou přítomny v malých množstvích důležitých pro kvalitu a vlastnosti jako jsou barva a chuť [3]. Rozdíl, který je asi 15 % se vysvětluje podle druhu vína menším nebo větším obsahem taninu, organických kyselin, minerálních solí a pektinu. Druhou největší složkou je etylalkohol, také jeho obsah klesá podle toho, o jaký druh vína se jedná. Rozhodující je vždy struktura a vyváženost jednotlivých složek, jako jsou kyseliny, zbytkový cukr, alkohol, taniny a barviva. Všechny ostatní složky jsou přítomny jen ve velmi malých množstvích [1].

Specifické složení každého vína záleží na půdě, na které je pěstováno, odrůdě vinné révy, klimatu daného státu nebo regionu, použití vinařských kvasnic, na vinařských postupech a metodách jeho zpracování [3].

2.1 Voda

Z hlediska kontroly jakosti potravin je množství vody jedním z nejsledovanějších kvalitativních znaků. Obsah vody je velmi rozdílný u různých druhů potravin [4]. Voda hraje významnou roli v ustanovení základních charakteristik vína. Je esenciální složkou pro mnoho chemických reakcí spojených s růstem hroznů, fermentací a zrání vína. Pokud je nedostatek vody, je zavlažování velice důležité [5].

Vysoký obsah vody negativně působí na trvanlivost potravin. V potravinách se nachází ve formě volné a vázané.

Volná voda je součástí buněk, kde má funkci rozpouštědla organických a anorganických látek. Při sušení materiálu se lehko odstraňuje. Rychlost odpařování volné vody je dána parciálním tlakem nad čistým rozpouštědlem.

Voda vázaná je v potravině poutaná různými silami, které se odvíjí od druhu vazby.

V potravinářských výrobcích jde nejčastěji o fyzikálně-chemickou vazbu, případně o vazbu chemickou. Odstraňování vázané vody z potravinářského materiálu je zdlouhavější [4].

2.2 Dusíkaté sloučeniny

Obsah těchto látek má význam pro tvorbu buketu, pro čištění vína a jako výživa pro kvasinky v kvasicím moštu. Z dusíkatých látek převládají aminokyseliny [6].

2.2.1 Aminy

Mezi aminy metabolizované kvasinkami patří etylamin, fenyletylamin, metylamin nebo isopentylamin [7].

2.2.1.1 Biogenní aminy

Biogenní aminy jsou organické sloučeniny, které vznikají ve víně v důsledku kvašení, zejména dekarboxylací volných aminokyselin pomocí enzymů. Negativně působící biogenní aminy, zejména histamin, často snižují sensorické vlastnosti vína a jsou spojené s bolestmi hlavy u lidí, kteří jsou citliví na tuto látku [8].

2.2.2 Aminokyseliny

Další užitečnou skupinu látek představují aminokyseliny. Jejich obsah závisí na množství hnojení půdy, klimatických podmínkách a době macerace slupek hroznů vinné révy v moštu. Některé jsou obsaženy v hroznech, jiné jsou produkovány enzymatickou degradací proteinů [9]. Nejvíce je zastoupen prolin, treonin a glutamin. Aminokyseliny hrají velkou roli ve vývoji aromatických látek při tvorbě lahvové zralosti vína [2]. Aminokyseliny mohou být metabolizovány na organické kyseliny, vyšší alkoholy, fenoly, aldehydy a laktony. Řada z nich má trpkou, hořkou nebo sladkou chuť [7].

2.3 Sacharidy

Z přírodních cukrů jsou ve víně obsaženy především hexózy (glukóza a fruktóza). Většina kvasinek zkvašuje přednostně glukózu, zatímco ve vínech s přírodním zbytkovým cukrem převažuje fruktóza, která má dvojnásobnou sladivost než glukóza. Sladce chutnají i nezkvasitelné pentózy (arabinóza a xylóza), které jsou obsaženy ve víně pouze ve velmi malém množství [2].

2.3.1 Monosacharidy a disacharidy

Z monosacharidů jsou ve vínu obsaženy 3-7 uhlíkaté cukry. Mezi cukry, které obsahují 5 uhlíků, patří arabinóza, rhamnóza a xylóza. Sacharóza může tvořit až 10 % obsahu cukrů a

v průběhu fermentace je štěpena na glukózu a fruktózu [7].

2.3.2 Polysacharidy – pektiny

Tyto látky jsou obsaženy v moštu a zpočátku i v mladém víně. Při zrání jsou hydrolyzovány, uvolňuje se metanol a kyselina pektinová, která se vysráží. Další polysacharidy, u nichž proběhl různý stupeň polymerizace (galaktiny, arabany a xylany) jsou ochrannými koloidy a vstupují do procesu čištění vína [2].

2.4 Aromatické látky

Většina příjemných aromatických látek je obsažena ve slupce bobulí a při maceraci se dostávají do vína, kde se díky působení alkoholu stávají zjevnými a chráněnými. Mohou to být látky jednoduché (kyseliny a estery) nebo složitější (terpenoly, které dodávají vínu vůně kořenité a květinové). Laktony víno obohacují o vůně ovocné, paraziny připomínají vůni grilování. Celou řadu aromatických látek produkují kvasinky i bakterie. Zvláštní soubor těchto látek přechází do vína z dřevěných sudů [2]. Aromatické látky jsou určujícím prvkem v kvalitě konečného produktu. Tyto látky patří do různých chemických skupin a jsou získané z různých zdrojů, jako jsou hrozny, kvašení a chemické a enzymatické reakce v průběhu stárnutí vína. Sloučeniny pocházející z fermentace jsou hlavními skupinami těkavých látek přítomných v aromatu vín [10]. Molekuly aromatických látek jsou velmi křehké a nesnášejí vyšší teploty, násilné provzdušňování, mechanické poškozování hroznů, přesíření ani intenzivní sluneční záření po odtržení hroznů [2].

2.4.1 Estery

Jsou kondenzáty jedné kyseliny a alkoholu. Každý ve víně vytváří jiné charakteristické aromatické látky [2].

Tab. 1 Estery [2]

Ester	Vůně
Izoamylacetát	Banán
Etylbutanát	Zelená jablka
Etylcinamát	Jádra třešní
Etyloktanát	Ananas
Terpenové molekuly	Muškrát
Geraniol	Květy růže

2.4.2 Laktony

Tvoří skupinu molekul, která je velmi často zastoupena v různých potravinářských výrobcích. Je známá vůněmi červeného ovoce a exotických plodů [2].

Tab. 2 Laktony [2]

Lakton	Vůně
Gama-metyloktalakton	Jádra kokosu
Gama-dekalakton	Broskve nebo moruše
Gama-jasminlakton	Broskve nebo nektarinky
Sotolon	Vlašský ořech

2.5 Minerální látky

Minerální látky také nazývány jako popeloviny jsou rozpuštěny ve víně ve formě iontových sloučenin, případně jako soli organických kyselin nebo komplexních látek a jejich obsah ve víně kolísá v závislosti na charakteru geologického podloží a klimatických podmínkách, především podle bohatosti srážek. Obsah se zvyšuje minerálním hnojením a způsobem zpracování hroznů. Obsah kolísá mezi 1,8–2,8 g/l. Z aniontů jsou nejvíce zastoupeny sírany a fosforečnany a dále pak anionty chloridové, boritanové a křemičitanové. V červených vínech se vyluhuje větší množství minerálních látek z pevných součástí hroznů při nakvašování [11].

2.5.1 Fosforečnany

Menší množství pochází z fosforečných hnojiv, jinak jsou součástí matečných hornin a dostávají se do přijatelné formy půdotvornými procesy. Fosfáty se dostávají do moštu nejen jako sloučeniny anorganické, ale asi desátý díl fosforu se nachází ve sloučeninách organických (glycerofosfáty, estery fosforu, vazby na látky pektinové). Značnou část sloučenin fosforu využívají kvasinky během fermentace. Po odumření se sloučeniny fosforu vyluhují do vína nazpět, není-li příliš brzy odstraněn kvasniční sediment. V našich vinařských oblastech se nacházejí půdy bohaté na fosfor hlavně na Znojemsku, Bzenecku, ve Velkých Žernosekách a jejich okolí. Fosfáty se nalézají ve vínech v rozmezí 60–1000 mg/l [11].

2.5.2 Chloridy

Pro výživu révy jsou jako nebezpečné sloučeniny považovány chlorid sodný a chlorid hořečnatý. Jejich koncentrace v půdním roztoku nesmí překročit 0,05 %. Téměř neškodný je

chlorid vápenatý. Anionty chlóru se vyskytují ve vínech v menších množstvích 20–400 mg/l a jejich přítomnost se dá prokázat hlavně u vín pocházejících ze zasolených půd. Při hnojení draselnou solí se jejím rozkladem dostává do půdy také chlór ve formě chloridů. Protože je v půdě velmi pohyblivý, vyplavuje se snadno srážkami [11].

2.5.3 Síraný

Réva je odebírá v malém množství z půdy jako zbytky dusíkatých, draselných nebo hořečnatých hnojiv. Největší množství se dostává do vína šířením moštů a vín, zejména pak bílých. Ve vínech je obsah síranů v množství 400–1000 mg/l [11].

2.5.4 Kyselina křemičitá a křemičitany

Zpevňuje povrchová pletiva orgánů vinné révy a ze slupek bobulí se dostává do vína, kde se nachází v biologicky aktivní, asimilovatelné formě. Vína se zvýšeným obsahem křemíku působí sedativně. Dostatečný obsah křemíku v cévních stěnách je ochranou proti ateroskleróze. Zvýšené množství křemíku se nachází na půdách vzniklých rozpadem živců při kaolinickém zvětrávání za teplého klimatu v neogénu. Vyskytuje se ve vínech v množství 30–70 mg/l [11].

2.5.5 Bór

Je velmi důležitým mikroprvkem pro výživu révy. Ve vínech se nachází kyselina boritá v množství 10–120 mg/l, ale většina bóru se vysráží ve sloučeninách spolu s vinným kamelem a tak z vína odchází. Pro révu má značný význam při procesech fotosyntézy a při transportu glycidů. Aktivně se zúčastňuje při opylení i oplodnění květenství. Jeho množství bývá omezené v těžkých, vápenitých půdách a na půdách terasovitých terénních úprav [11].

2.5.6 Hořčík

Jeho nedostatkem trpívá réva na půdách s vysokým obsahem vápna nebo na suchých půdách písčítých. Ve víně bývá jeho obsah konstantní 50–200 g/l. V našich vínech jsou vyšší obsahy hořčíku hlavně v oblasti velkopavlovické, zvláště ve vínech červených [11].

2.5.7 Železo

Jeho vyšší množství se odstraňuje z vína čířením, aby nedocházelo k zákalům. Některá červená vína školená v sudech „barrique“ obsahují železa více (Burgundsko, Bordeaux). U

nás obsahují více železa některé spráše (Brněnsko, Znojensko, Litoměřicko) a hlavně čediče Českého středohoří. Vyskytuje se ve víně v množství 4–10 g/l [11].

2.5.8 Vápník

Réva ho čerpá v úměrném množství na půdách s jeho dobrou zásobeností a těch je většinou v našich vinařských oblastech převaha. Při jeho nadměrném množství v půdě se může vyskytovat u révy žloutenka. Zlepšuje srážlivost krve. Vápník je nezbytný při výživě kostních pletiv a působí sedativně na nervový systém. Nejvíce ho obsahují vína z pavlovských kopců, Strážnice, Blatnice a z Mělníka. Ve víně je obsah vápníku poměrně konstantní a pohybuje se od 100 do 200 mg/l [11]. Část vápníku a draslíku vyprchá, jelikož obě látky se s kyselinou vinnou vysrážejí a tvoří krystaly. Tyto krystaly někdy nacházíme na části zátky, která přichází do styku s vínem [1].

Tab. 3 Obsah minerálních látek (g/l) [1]

Látka	Mošt	Víno
Draslík	1-2,50	0,7-1,50
Vápník	0,04-0,25	0,01-0,20
Hořčík	0,05-0,20	0,05-0,20
Sodík	0,002-0,25	0,002-0,25
Železo	0,002-0,005	0,002-0,02
Fosfor	0,08-0,50	0,03-0,90
Mangan	0-0,05	0-0,05

2.6 Fenolické látky

Tyto látky jsou velmi důležitou součástí ve vínu z několika důvodů. Přispívají k jejich sensorickým vlastnostem, jsou součástí barvy, chuti, trpkosti a to přímo v kombinaci s proteiny, polysacharidy nebo dalšími fenolickými sloučeninami. Mají baktericidní účinky a anti-oxidační vlastnosti. Nacházejí se hlavně ve slupkách hroznů a v semenech. Polyfenolické složení vína závisí na druhu hroznů, umístění vinice, klimatu, typu odrůdy, sklizni a výrobním procesu. Fenolové kyseliny jsou prekurzorem těkavých fenolů, které obsahují vína s různými vůněmi. Jsou odpovědné za reakci způsobující hnědnutí vín, také jsou považovány za základní prvky při uchování a zrání vína [12]. Polyfenoly můžeme považovat za potenciální ukazatele ověřování a hodnocení kvality červeného vína a byly úspěšně využity pro hodnocení pravosti vín [13]. Obsah těchto látek nám poskytuje informace o zeměpis-

ném původu [18].

2.6.1 Flavonoidy

2.6.1.1 Flavanoly – třísloviny

Třísloviny se nacházejí především ve slupce a jádrech, největší koncentrace tříslovin se vyskytuje v červených vínech, kde dotváří specifický buket červených vín [14]. Mezi flavonoly patří zejména katechin a epikatechin. Během stárnutí vína dochází k polymerizaci flavanolů a vznikají třísloviny zvané taniny. Jsou to antioxidanty, které se slučují s bílkoviny i polysacharidy. Tanniny mají zpočátku malé molekuly a chuťově se projevují jako látky svíravé a škrablavé chuti. Za jistých podmínek ve zrajícím červeném víně dále pokračuje polymerizace, kromě toho se začínají spojovat molekuly antokyanů mezi sebou a následně i s molekulami taninů. Velikost molekul se tím zvětšuje a barevné tóny vína se stabilizují [2].

2.6.1.2 Antokyany

Antokyany a barevné pigmenty se nacházejí ve vnější slupce hroznu. Molekula antokyanů obsahuje jednu nebo dvě molekuly glukózy. Během zrání vína, zejména v dřevěných sudích, se postupně molekuly antokyanů hydrolyzují a ztrácejí molekuly glukózy, za vzniku nestálých antokyanidinů. Vlivem těchto reakcí se mění barevný odstín červeného vína a přibývá hnědých tónů [2].

2.6.1.3 Stilbeny

Mezi nejznámější patří resveratrol (nejúčinnější antioxidant, který příznivě působí na produkci HDL cholesterolu a proti ateroskleróze). Jsou to látky, které tvoří vinná réva na ochranu proti biotickým i abiotickým stresům z vnějšího prostředí. [2].

Tab. 4 Obsah polyfenolů (g/l) [1]

Polyfenol	Mošt	Víno
Antokyany	0,004-0,90	0-0,50
Flavony	Stopy	0-0,05
Taniny	0,1-1,50	0,1-5,00

2.7 Alkoholy

Přírodní víno obsahuje asi 10-13 obj. % alkoholu, šumivé víno obvykle 13-14 obj. % alko-

holu, přírodně sladká, dezertní a dezertní kořeněná vína až 16 obj. % alkoholu. Víno, které obsahuje méně alkoholu, je slabé, prázdné a chybí mu potřebný výraz [6].

2.7.1 Etanol

Vzniká spolu s oxidem uhličitým činností kvasinek při rozkladu cukrů. Pro vznik 1% objemového etanolu musí kvasinky prokvasit 16 až 18 g cukru v 1 l moštu [2]. Je důležitý pro zrání vína, stabilitu a sensorické vlastnosti. Při výrobním procesu červeného vína se chová jako rozpouštědlo při extrakci barviv a tříslovin. Ovlivňuje i množství produkovaných aromatických látek ve víně [7].

2.7.2 Glycerol

V přírodě se vyskytuje ve vázané i volné formě. Je přítomen hlavně ve formě triglyceridů ve všech přírodních tucích a olejích. Také je produkován při alkoholovém kvašení [15]. Po etanolu a oxidu uhličitým je nejhojnějším produktem alkoholové fermentace. Na konečnou koncentraci ve víně má vliv několik parametrů, jako zralost hroznů, mikrobiální flóra na bobulích, pH moštu, teplota fermentace, koncentrace oxidu siřičitého, množství a kvalita výživy nebo kmen kvasinek. Glycerol se obvykle v suchých vínech nachází v koncentraci 4-10 g/l [16].

2.7.3 Polyalkoholy

Vytvářejí spolu s aminokyselinami aromatické estery. Jsou obsažené v bobulích (sorbitol) nebo vzniklé činností kvasinek a bakterií (arabitol, manitol) [2].

2.8 Vitaminy

Víno obsahuje vitaminy jen v nepatrném množství. Vitamin C najdeme například v moštu, ale ne ve víně. V této souvislosti je zajímavé, že už nepatrné množství siřičitanu zřejmě účinky některých vitaminů ruší [1].

Tab. 5 Obsah vitaminů (g/l) [1]

Vitamin	Mošt	Víno
Kyselina askorbová (vit. C)	38,0-95,0	0
Tiamin (vit. B ₁)	0,10-0,50	0,04-0,05
Riboflavin (vit B ₂)	0,003-0,08	0,008-0,05
Kyselina pantotenová (vit. B ₅)	0,5-1,00	0,4-1,20
Pyridoxin (vit. B ₆)	0,3-0,50	0,2-0,50

2.9 Organické kyseliny

Složky kyselé chuti vína vznikají jako produkt látkové výměny při růstu révy vinné. V zelených částech révy vzniká v zastíněných listech nejvíce kyseliny jablečné, která je málo pohyblivá. V bobulích hroznů se v období zrání pomalu odbourává respirací při teplotě kolem 20 °C [2].

2.9.1 Kyselina jablečná

Její obsah se snižuje během kvašení činností kvasinek a může se zcela odbourat činností mléčných bakterií v mladých vínech. Díky tomu se zvyšuje hodnota pH. Úplné odbourání je žádoucí u červených vín. Kyselina jablečná dodává vínu chuťový pocit svěžesti. U většiny bílých a růžových vín se šířením vylučuje činnost mléčných bakterií, jinak by obsah veškerých kyselin mohl klesnout pod takovou míru, která je potřebná pro soulad s ostatními látkami. V členských zemích EU je zakázáno přidávat kyselinu jablečnou do vína [2].

2.9.2 Kyselina citronová

Vyskytuje se v moštu pouze v malém množství. Její obsah se zvyšuje v mošttech z hroznů napadených plísní šedou nebo z hroznů sušených na slámě vlivem vyšší koncentrace. Kyselina citronová je málo stabilní a je zkvašována mléčnými bakteriemi v období biologického odbourávání kyselin v mladém víně. K okyselování vína, je povolen přídavek kyseliny citronové, ale hodnota nesmí překročit 1 g/l [2].

2.9.3 Kyselina askorbová (vitamin C)

V mošttech se jí nachází malé množství a zmizí v průběhu školení vína. Na ochranu před oxidací vína je povolen přídavek kyseliny L-askorbové až do výše 150 mg/l spolu se zasařením vína [2].

2.9.4 Kyselina vinná

Patří mezi silné kyseliny a její obsah závisí na pH moštu, zároveň je odolná vůči mikroorganismům. Vytvářejí ji zelené části, poté se převádí do kořenů a později stoupá znovu do zelených orgánů. Její obsah v hroznech je stabilnější a sníží se až při teplotách kolem 30 °C. Obsah se také snižuje zvýšením obsahu alkoholu, snižováním teploty a filtrací mladých vín za vzniků vlnanu draselného a vápenatého. V nedostatečně zasiřených vínech, která jsou uschovávána v teplejším prostředí, mohou mléčné bakterie rozkládat kyselinu vinnou na kyselinu mléčnou a octovou, dochází tak k nechtěnému tzv. zvrhnutí vína. Ke zvýšení obsahu kyseliny vinné ve víně je povolen její přídavek v množství 1 g/l [2].

2.9.5 Kyselina mléčná

Malé množství ji vzniká činností kvasinek, vytvářejí ji hlavně mléčné bakterie v procesu biologického odbourávání kyselin. Bakterie mění kyselinu jablečnou na kyselinu mléčnou za vzniku oxidu uhličitého [2].

2.9.6 Kyselina octová

Vzniká v malém množství při kvašení moštu z kyseliny citronové i z pentóz a bakteriální činností při biologickém odbourávání kyselin. Octové bakterie se do moštu dostávají z narušených hroznů nebo ze vzduchu, oxidují alkohol a tím může vznikat vyšší obsah kyseliny octové. Patří mezi těkavé kyseliny a je ukazatelem zdravotního stavu vína. Kyselina octová a další těkavé kyseliny jsou produktem bakteriální činností v nemocném víně. Zákonný limit obsahu těkavých kyselin je podle nařízení Evropské komise 0,92-0,98 g/l [2].

2.9.7 Kyselina sukcinová

Chuť této kyseliny je směsí pocitů kyselosti, slanosti a hořkosti. Kvasinky vytvářejí kyselinu sukcinovou v průběhu kvasného procesu v množství 0,5-1 g/l. Větší množství ji bývá v červených vínech vyrobených metodou karbonické macerace hroznů (například vína z francouzské oblasti Beaujolais). [2].

2.10 Ionty kovových prvků ve vínu

Výroba a prodej vína má v současné době vzrůstající ekonomický význam. S rostoucí poptávkou a současně i s rostoucí konkurencí se kvalita vín neustále zvyšuje. V současné

době je většina špičkových vín kromě různých certifikátů opatřena přehledem těžkých kovů obsažených ve víně. Důležitou součástí jsou i "otisky prstů", analýzy prvků vzácných zemin, izotopů stroncia apod., které bezpečně zaručují původ a lokalizaci na deklarovanou viniční trať.

Ionty kovových prvků ve víně mohou být přírodního původu nebo mohou být do vína vnášeny jako tzv. vnější nečistoty. Příroda dodává kovové ionty do vína především z půdy, na které vinná réva roste. Na základě obsahu vybraných prvků ve víně lze určit, ze které lokality víno pochází, neboť prvkové složení půdy je pro danou lokalitu specifické. Vhodným statistickým zpracováním dat po analýze vína lze získat informace, které nám umožňují sledovat tzv. autenticitu vína a odhalit případné falšování původu vína.

Vnější nečistoty se do vína dostávají z použitých hnojiv, pesticidů a fungicidů, které obsahují Cd, Cu, As, Zn, Pb a jiné kovy, a také z použitých materiálů při výrobě a zpracování vína. Z trubek, sudů a barelů se do vína mohou dostávat Al, Cu, Cr, Cd, Fe, Zn z použitých čisticích činidel, např. z bentonitů nebo z uhličitanů a síranů používaných k úpravě kyselosti vín pak Na, Ca nebo Al. Vnější nečistoty mohou představovat nejen zdravotní riziko pro konzumenty vín (podle některých studií se může vliv těžkých kovů ve víně projevit na zdraví člověka již při pravidelné konzumaci 250 ml denně), ale výrazně mohou ovlivnit i organoleptické vlastnosti vína, převážně vůni, chuť a aroma (Cu, Mn, Fe) [17].

3 AUTENTICITA POTRAVIN A VÍN

Kontrola a analýza potravin je jedním z hlavních úkolů v potravinářském průmyslu. Toto téma se stalo celosvětově aktuálním a v odborných člancích najdeme spoustu informací o tom, zda jsou potraviny správně označeny, vyrobeny a popsány. Tyto informace nám pomáhají k tomu, aby se ke spotřebitelům nedostávaly zavádějící informace o potravinách [18].

U potravin se může jednat o celou řadu různých typů záměn, jako například jiný obsah některých složek, změněné složení potravin nebo uvedení jiné odrůdy nebo druhu potravin, nesprávně deklarovaný geografický původ potravin, jiný způsob její výroby [19].

Specifickým případem falšování potravin a klamání spotřebitele je nedodržování požadavků vycházejících ze směrnice Evropského parlamentu a rady 2000/13 ES týkající se označování zdůrazněných složek a označovaných jako tzv. QUID pravidla (z ang. Quantitative Ingredient Declaration). Uvedená směrnice je implementována v české legislativě prostřednictvím vyhlášky č. 113/2005 Sb., v platném znění a stanovuje, že množství složky v hmotnostních nebo objemových procentech (popř. v g/100 g nebo v ml/100 ml potravin) musí být uvedeno na obalu v blízkosti názvu nebo u příslušné složky (s výjimkou lihovin) v případě, že se název složky nebo skupiny složek použije v názvu potravin, pod nímž se potravina uvádí do oběhu nebo ji spotřebitel obvykle s tímto názvem spojuje, složka nebo skupina složek je v označení zdůrazněna slovně nebo obrazově [19].

Slovo autentický je obecně definováno jako spolehlivé, důvěryhodné a pravé. Potraviny jsou rostlinného nebo živočišného původu. Proto spolehlivá identifikace druhů je klíčovou otázkou autenticity potravin [20]. Je nejprve potřeba definovat co je autentické (původní) nebo neautentické (nepravé) jídlo. Je definováno jako potravina, která nemá povahu nebo jakost požadovanou kupujícím. Může mít mnoho podob:

- úplné nebo částečně vynechání cenné složky
- celá nebo částečná náhrada potravinové složky nenahlášenou alternativou (obvykle levnější)
- utajení poškozené nebo podřadné potravin
- falšování přidáním látek, za účelem zvýšení hmotnosti a velikosti produktu [21].

Pravidla, která jsou zakotvena ve vnitrostátních i mezinárodních normách, dávají za povin-

nost uvádět pravdivé informace na etiketě, bohužel předpisy nejsou dostačující, aby se zabránilo podvodům s potravinami, proto jsou z tohoto důvodu nezbytná opatření ve formě analytických zkoušek a ověřování pravosti potravin [22].

3.1 Celně technická laboratoř a její úloha v oblasti kontroly potravin

CTL je specializované pracoviště celní správy s poměrně dlouhou historií. V květnu roku 1990 bylo rozhodnuto o zřízení celně technických laboratoří. První laboratoř vznikla ještě v témže roce v Praze. V roce 1997 započaly CTL svou cestu do společenství evropských celních laboratoří a dosáhly akreditace řady důležitých zkušebních metod dle normy ČSN EN 45001 (nyní ČSN EN ISO/IEC17025), a v roce 1999 vybudovaly systém řízení kvality dle ČSN EN ISO 9001, s cílem kvalitně uspokojit zvyšující se požadavky celní správy, finančních úřadů a dalších zájemců o provádění zkoušek a dosáhnout uznání výsledků zkoušek i na mezinárodní úrovni.

CTL má svůj význam a postavení v organizační struktuře celní správy ČR. Její činnost se stala nezbytnou podmínkou v celní oblasti tím, že s využitím laboratorního zkoumání a analýz vzorků zboží stanoví povahu, tarifní zařazení, původ a hodnotu zboží pro výtěžnost cel a daní a pro realizaci opatření obchodní politiky a ochrany spotřebitele a při kontrole zemědělských produktů [19].

3.1.1 CTL a kontrola potravin

Kontrolu prováděnou celní správou s využitím CTL zaměřenou na prokázání falšování potravin lze rozdělit na následující typy:

- kontrola, zda deklarované zboží je potravinou – např. lihovina vyrobená z lihu nevhodného pro potravinářské účely
- kontrola správného označení zboží – rum vyrobený z řepného lihu, víno neobsahující glycerol nebo vyrobené z jiného ovoce než vinných hroznů
- kontrola správné technologie výroby – docukření, naředění, dolihování vína nepovoleným způsobem
- kontrola správného sazebního zařazení – zařazení ovocného nápoje s nízkým podílem ovocné složky mezi čistě ovocné šťávy
- kontrola dodržování deklarované receptury – při výrobě sušenek je využita řada vstupních surovin, na které je žádána dotace

- kontrola značkového zboží – záměna drahé značkové whisky za levnou napodobeninu
- kontrola požadované kvality zboží – při vývozu řady potravinových komodit (maso, sušené mléko, máslo) je žádáno o dotaci, která je podmíněna splněním vybraných jakostních parametrů [19]

3.2 Autenticita vína

Víno je snadno zfalšovatelný produkt a tak vznikají stále nové metody a způsoby, které vedou k zabránění této praxi. Proto je autenticita vín jedním z hlavních faktorů při prodeji vín. V České republice se tímto problémem zabývá Státní zemědělská a potravinářská inspekce, pověřená kontrolou pravosti potravin, vycházející ze zákona o vinohradnictví a vinařství [23].

Ověřování si klade za cíl potvrdit a odhalit padělky. Do padělaných vín jsou přidávány různé látky, jako jsou například voda, glycerol, alkohol, barviva, sladidla, aromatické látky apod. [24]. K základnímu hodnocení autenticity vína je nutné pravidelné odebrání vzorků vín. Ty jsou uloženy a zaevidovány v databázi [19].

Legislativa rozděluje země produkující vína z hlediska možnosti doslazování moštu do 3 skupin, podle klimatických podmínek dané země. Země a oblasti, kde je nejteplejší klima patří do zóny C, země a oblasti s méně teplým klimatem jsou zařazeny do zóny B a země a oblasti s nejchladnějším klimatem zařazeny do zóny A. V jednotlivých zónách je dovoleno doslazování v jednotkách procent (od 1,5 % do 3,5 % v závislosti na zóně a ročníku) tzv. celkového alkoholu, kdy v zemích s chladnějším klimatem je dovoleno doslazovat více, než v zemích s teplejším klimatem. ČR je dle evropské legislativy rozdělena do 2 zón, kdy vinařská oblast Čechy patří do zóny A a Moravská vinařská oblast do zóny B. Co se týká geografického původu, tak je kontrolována deklarace na obalu, kdy víno označené původem z ČR musí vykazovat izotopové parametry typické pro ČR a ročník sklizně. Voda se nesmí přidávat do vína ani do částečně zkvašených moštů. [19].

Evropská unie zaujímá vedoucí postavení na světovém trhu vína, kde v globálním měřítku představuje 55 % z vinařské oblasti, 60 % produkce a 70 % vývozu. Vinařství proto tvoří velmi důležitou součást hospodářství EU. Tento trh však čelí rostoucí konkurenci v důsledku rostoucí globalizace z dovozu z nových členských států EU, východoevropských zemí, ale také z USA, Chile, Argentiny, Jižní Afriky a Austrálie [24]. Vína pohybovaná v

rámci EU jsou pečlivě kontrolována, spolu s nimi jsou dováženy dokumenty, které potvrzují pravost dle směrnic EU [18].

Pro zlepšení autenticity řízení, byla v r. 1989 zřízena tzv. vinná databanka, která má na starost koordinaci produkce autentických vzorků v jednotlivých evropských zemích. Je financován z fondů evropské unie. Svým prováděcím předpisem ukládá přesné počty autentických vzorků, které mají na svém území odebrat a zpracovat [19]. Tato instituce byla složena z oficiálních i soukromých laboratoří evropské unie a skupin univerzitních partnerů [24]. Zřízena byla nejprve pro 8 států: Francie, Itálie, Německo, Španělsko, Portugalsko, Řecko, Lucembursko a Velká Británie [19]. V této instituci již bylo analyzováno přes 1800 vzorků [24]. V roce 2000 byla stanovena nová pravidla fungování banky, také byl navýšen počet vzorků z některých zemí a do databanky je zařazeno také Rakousko. Počet zemí se zvýšil ještě dvakrát během rozšiřování EU. V r. 2004 přibyla ČR, Kypr, Maďarsko, Malta, Slovensko, Slovinsko a v roce 2006 Bulharsko a Rumunsko. Česká republika je povinná přispívat do databanky alespoň 20 vzorků autentických vín ročně [19].

4 ANALYTICKÉ METODY VHODNÉ PRO AUTENTIFIKACI

Analýza vína hraje zásadní roli v průmyslu i ve všech oblastech výroby nápojů. Přesné analytické měření jsou povinné ve všech fázích výroby, začínající na vinici, pokračují v průběhu kvašení a zrání, stáčení a při certifikaci. Požadavky na kvalitní vína rostou po celém světě, stejně jako potřeba znát původ a vlastnosti vína [25].

Pro zjišťování autenticity vína jsou používány rychlé, instrumentální a moderní metody [26]. Nejstarší a nejrozšířenější metodou pro určení pravosti vína je senzorická analýza. Nevýhodou je její subjektivita, která může vést k nesprávným závěrům. [27]. Pro zjišťování autenticity vína byla během několika let aplikována celá škála metod [28]. Z těchto metod to jsou například nukleární magnetická rezonance, chromatografické metody HPLC a GC a infračervená spektrometrie. U stanovení minerálních látek v potravinách se využívá metoda AAS, ale v poslední době je nahrazována metodou ICP-MS a ICP-AES [26].

4.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Slouží pro stanovení obsahu stopových množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Výsledky prvkové analýzy pomocí ICP-MS lze použít pro stanovení zeměpisného původu potravin. Tímto způsobem je tato technika používána například pro zeleninu, ořechy, čaje a vína [29].

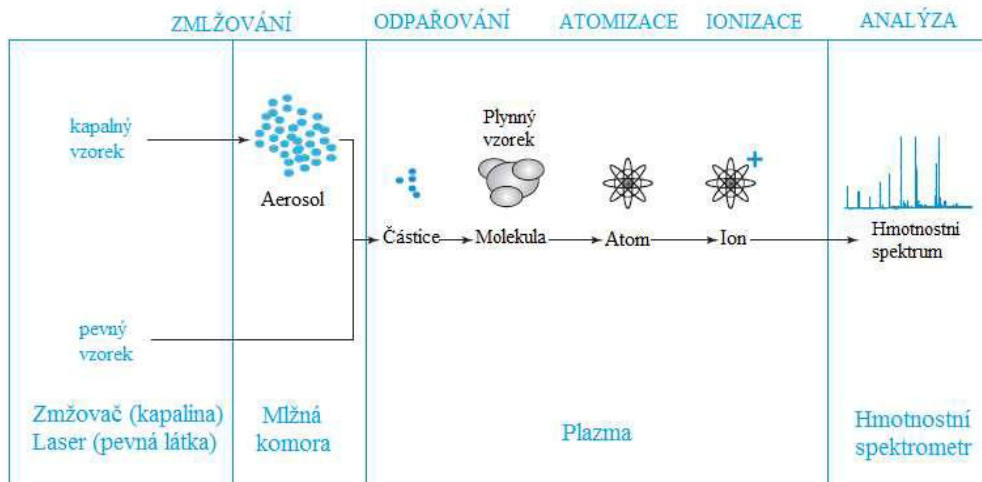
Hlavním důvodem pro použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je schopnost provádět rychlá víceprvková stanovení na stopových hladinách koncentrací jednotlivých prvků s minimálními interferencemi [30].

Pomocí této metody mohou být klasifikovaná vína podle svého zeměpisného původu. Metoda je založena na předpokladu, že půda obsahuje významné množství stopových prvků a kombinace prvků charakterizujících vína z určité oblasti se v jednotlivých regionech liší. ICP-MS se často používá v kombinaci s IRMS, ale také atomovou absorpční a emisní spektrometrií [29].

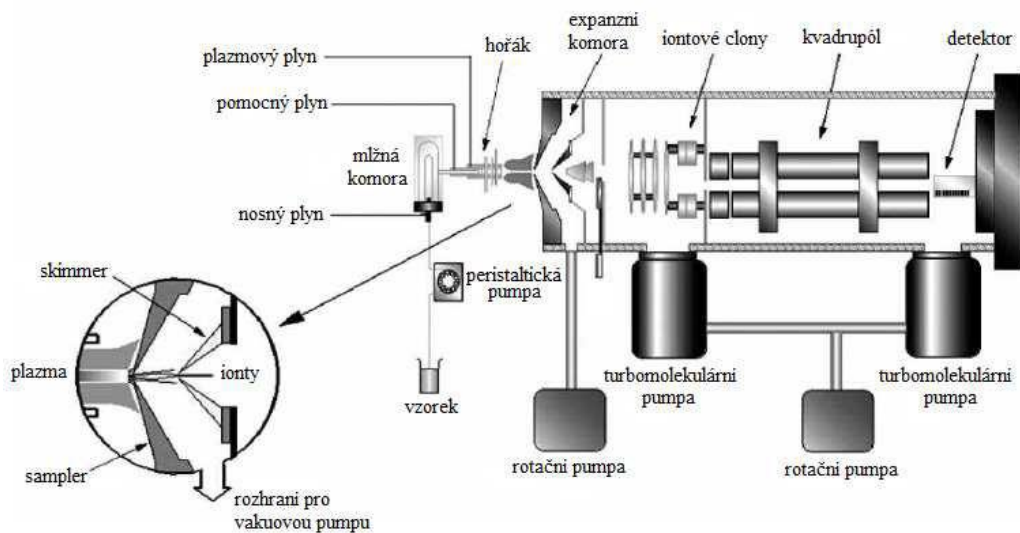
ICP-MS je výkonný nástroj pro kvantitativní stanovení řady kovů i nekovů v nejrůznějších vzorcích. Pomocí ICP-MS se vzorky ionizují v argonovém plazmatu za vysoké teploty a jsou analyzovány na základě jejich hmotností a nábojů. ICP-MS zahrnuje čtyři hlavní procesy - zavedení vzorku a tvorba aerosolu, ionizace pomocí argonového plazmového zdroje, hmotnostní diskriminace a detekce. ICP-MS je výhodná díky multi-elementárním vlastnos-

tem, rychlosti analýzy, nízkým detekčním limitům a možností určení izotopových poměrů [29].

Na trhu existuje celá řada různých provedení ICP-MS. Mezi základní komponenty přístroje patří peristaltické vícekanálové čerpadlo, zamlžovač, mlžná komora, iontový zdroj, expanzní komora, iontová optika, hmotnostní analyzátor, iontový detektor, počítač, chladicí systém a dávkovač [30].



Obr. 1 Princip ICP-MS [32]



Obr. 2 Schéma ICP-MS [31]

4.1.1 Dávkování vzorku a vznik aerosolu

Existuje mnoho způsobu, jak můžeme zavádět kapalným vzorek do ICP-MS, ale všechny v konečném důsledku realizují přeměnu vzorku na jemný aerosol. Mechanismus, kterým se zavádí kapalně vzorky do plazmatu, tvoří dvě různé části – vznik aerosolu pomocí zmlžovače a selekce kapiček prostřednictvím mlžné komory [30]. Vzorek je veden peristaltickým čerpadlem, pomocí něhož dochází k eliminaci transportních interferencí, je potlačen vliv viskozity a povrchového napětí vzorku [31]. Vzhledem k vlastnostem a požadavkům na spektrometr ICP-MS, konstrukci a účinnost je zavedení vzorku klíčovým bodem, který určuje kvalitu analytických výsledků [33].

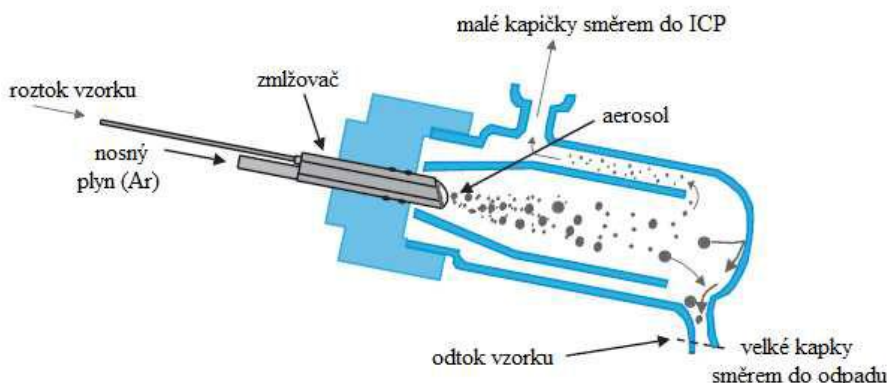
4.1.1.1 Vznik aerosolu

Hlavní funkcí zavedení vzorku je vytvoření jemného aerosolu. Ten se tvoří pomocí zmlžovače a mlžné komory. Vzorek je obvykle čerpán rychlostí 1 ml/min pomocí peristaltické pumpy do zmlžovače. Peristaltická pumpa je malé čerpadlo se spoustou mini válečků, které se otáčejí stejnou rychlostí. Výhodou této pumpy je, že zajišťuje konstantní průtok kapaliny bez ohledu na rozdíl viskozity vzorků. Jakmile vzorek vstoupí do zmlžovače je kapalina zmlžena do jemného aerosolu pneumatickým působením plynu (argonu) za vzniku malých kapiček. Vzniklý aerosol putuje do mlžné komory. Nejpoužívanějším zmlžovačem je pneumatický, využívá mechanickou sílu plynu vytékajícího z trysky větší rychlostí než jakou má kapalina [30]. Zařízení má úzké kapiláry ve středu a upevněné k válcové části, ta je obvykle ze skla. Pneumatické koncentrické zmlžovače mohou být také vyrobeny z polymerních materiálů, jako je například PFA [32].

4.1.1.2 Mlžná komora

Výsledný aerosol se nazývá primární aerosol. Pneumaticky generované primární aerosoly jsou hrubé, mají kapičky o průměru dokonce vyšší než 1000 μm , tedy jsou polydisperzní, mají vysoký stupeň turbulence [33].

Cílem mlžné komory je zabraňovat velkým kapkám dostávat se do aerosolu, která směřuje k plazmatu. Mlžná komora může být dvojího typu – dvojité nebo cyklónová [30].

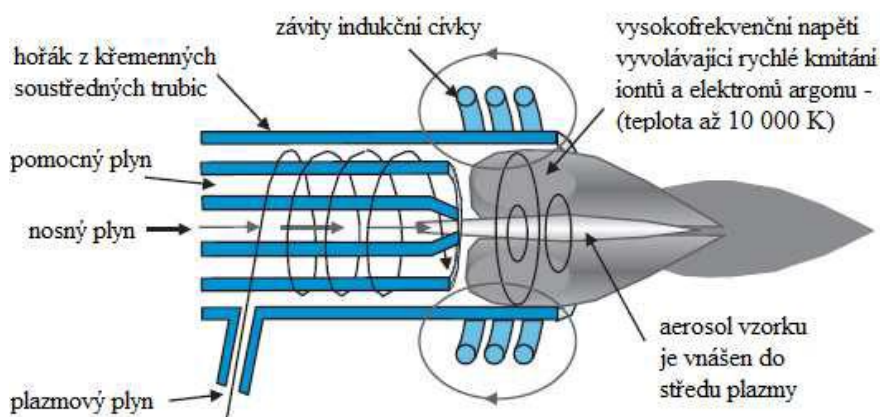


Obr. 3 Mlžná komora[32]

4.1.2 Plazmový zdroj

Základní komponenty plazmového zdroje tvoří radiofrekvenční generátor, indukční cívka a plazmový nosič. Plazmový nosič se skládá ze tří soustředných trubek vyrobených z křemene, připevněný ve vodorovné poloze a umístěn ve středu RF cívky [30].

Argon protéká vnější a střední trubicí křemeného nosiče [30]. Vnější trubicí protéká argon o průtoku 10-20 l/min a chrání stěny trubice. Vnitřní trubicí protéká 0,5-1,5 l/min a chrání špičku injektoru před horkým plazmatem. Středem nosiče prochází korundový nebo křemenný injektor, do něhož je přiváděn aerosol vzorku [31]. Cívka, obvykle vyrobená z mědi obklopuje horní konec nosiče a je spojena společně s RF generátorem s výkonem přibližně 750 - 1500 W. Indukční cívky vytváří vysokofrekvenční elektromagnetické pole, které předává energii do plazmatu [30]. Plazma je definována jako ionizovaný plyn, obsahující dostatečnou koncentraci elektricky nabitých částic, počet kladných a záporných iontů je stejný, soustava je elektricky vodivá a nevykazuje elektrický náboj [31]. Teplota indukčně vázaného plazmatu se pohybuje kolem 6000-10000 K [33].



Obr. 4 Schéma plazmového zdroje [32]

4.1.3 Oblast rozhraní

Rozhraní se skládá ze dvou kovových kuželů s velmi malými otvory, udržovanými ve vakuu. Kužely jsou vyrobeny převážně z niklu. Ionty, které vznikají v plazmě, přecházejí do prvního kužele nazývaného jako vzorkovací kužel (sampler cone) s otvorem 0,8-1,2 mm. Za ním následuje další kužel tzv. sběrný kužel (skimmer cone) s menším a špičatějším otvorem (0,4-0,8). Kužely na něž působí vysoké teploty z plazmy, jsou chlazeny vodou. Ionty procházející sběrným kuželem (skimmerem) směřují dále do iontové optiky a hmotnostního analyzátoru [30]. Hmotnostní spektrometr pracuje nejučelněji při nízkém tlaku, proto je důležité mít vysoké vakuum [31].

4.1.4 Iontová optika

Je umístěna mezi sběrným kuželem a hmotnostním analyzátozem, skládá se z jednoho nebo více elektrostaticky řízených čoček, udržovaných ve vakuu turbomolekulární vývěvou. Aby iontový svazek obešel pohlcovač fotonů, musí se nejprve rozostřit a následně opět zaostřit. Iontová optika zodpovídá za separaci iontů, které se transportují do hmotnostního spektrometru pro analýzu od neutrálních částic a fotonů [30].

4.1.5 Hmotnostní analyzátor

Je umístěn mezi iontovou optikou a detektorem udržovaný ve vakuu. V případě, vzniknout ionty v iontové optice s optimální kinetickou energií, jsou separovány na základě jejich hmotnostních poměrů a náboje [30]. Existují tři druhy hmotnostních analyzátorů - kvadrupólový, dvojitě zaostřování sektorovým polem (SF-MS), a průletový (TOF-MS) [31].

Nejpoužívanějším typem je kvadrupólový analyzátor, který odděluje ionty na základě jejich hmotnostně-nábojových poměrů. Skládá se ze dvou párů paralelních válcových tyčí, uspořádaných do čtverce [31]. Ty jsou vyrobeny z nerezavějící oceli a potaženy keramickým povlakem chránící proti korozi. Kvadrupóly používané v ICP-MS jsou přibližně 15-20 cm dlouhé, mají 1 cm v průměru a pracují při frekvenci 2-3 MHz [30].

Kvadrupólový analyzátor funguje na principu stejnosměrného a střídavého napětí U a V. Kladný pól stejnosměrného napětí je přiveden na jeden pár a záporný na druhý pár. Napětí přiváděné na tyče odráží ionty od rovné dráhy a ty během průchodu analyzátozem oscilují mezi tyčemi. Na detektor dopadají ionty, které prošly kvadrupólem. Ty ionty, které neprojdou kvadrupólem, jsou na některé z tyčí vybity a odstraněny pomocí vakuových pump [30].

4.1.6 Detektor iontů

V detektoru jsou převedeny ionty na elektrické impulzy. Velikost elektrických impulzů odpovídá koncentraci analyzovaných iontů přítomných ve vzorku [30].

4.2 Hmotnostní spektrometrie

Je to analytická metoda používaná pro určení hmotnosti částic – molekul, fragmentů a atomů a z toho vyplývající možnost stanovení elementárního složení vzorku nebo struktury jednotlivých molekul, případně pro objasnění chemické struktury složitých molekul, jako jsou peptidy a jiné chemické sloučeniny [34]. Metoda je založená na oddělování ionizovaných molekul (ionty v plynné fázi) v závislosti na jejich hmotnostech. Je vyhledávanou metodou v analýze potravin díky své relativně nízké ceně. Je používá pro sledování stability složek, pro identifikaci nových látek, přítomnost nečistot a rozkladných produktů. Používá se současně v kombinaci s plynovou chromatografií, LC, CZE, HPLC a CE [35].

Postup analýzy pomocí hmotnostní spektrometrie:

1. Vzorek je umístěn do přístroje a odpařen.
2. Složky vzorku jsou ionizovány jedním z mnoha způsobů (například dopadem elektronového paprsku), což má za následek vytvoření nabitých částic – iontů.
3. Ionty jsou odděleny v analyzátoru v elektromagnetickém poli.
4. Ionty jsou detekovány s možností kvantitativního vyhodnocení.

5. Výsledky jsou dále zpracovány do číselné a grafické podoby [34].

Hmotnostní spektrometry se skládají ze tří modulů:

- prvním modulem je zdroj iontů, jímž lze převést molekuly plynu na ionty
- druhým modulem je hmotnostní analyzátor, který třídí ionty podle jejich hmotnosti v proměnlivém elektromagnetickém poli
- třetím modulem je detektor, který měří hodnotu četnosti dopadajících částic, a tak poskytuje data pro výpočet koncentrace každého iontu v reálném čase

Metoda má jak kvalitativní a kvantitativní využití. Mezi hlavní použití této analýzy patří identifikace neznámých látek, určování izotopového složení prvků v molekule a stanovení struktury sloučeniny tím, že měří jednotlivé fragmenty molekul [34].

4.3 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Metoda slouží ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku [36]. Stanovení jednotlivých prvků v potravinách je nesmírně důležité, protože mohou mít zásadní význam pro lidský organismus (Na, Ca, Fe, Mg) nebo mohou působit jako toxická látka (Cd, Hg, Ti). Tyto odlišné vlastnosti v mnoha případech závisí na koncentraci, při které se sloučeniny nacházejí. Používá se zejména k analýze těžkých kovů [35].

4.3.1 Plamenová atomizace

Jako palivo se pro tuto metodu používá acetylen, oxidovadlem je podle požadavku vzduch nebo oxid dusný. Pro oba typy se používá předem promíchaná směs plynů, která proudí k ústí hořáku. Hořáky se používají štěrbinové, kdy délka štěrbiny je úměrná hodnotě absorbance.

K měření se používají dva typy hořáků a to 50 a 100 mm dlouhé. Abychom mohli vzorek lépe atomizovat, musíme ho proměnit na jemný aerosol, který se spolu s palivem a oxidovadlem kontinuálně zavádí do plamene. K tomu se nejčastěji používá pneumatický zamlžovač [37].

4.3.2 Elektrotermická atomizace

Je prováděna pomocí elektrotermického atomizátoru ve tvaru trubičky s dávkovacím otvorem uprostřed. Je zasazen do grafitových kónusů a upevněn do masivních kovových držáků. Tyto atomizátory jsou vyhřívány na teplotu potřebnou k atomizaci analytu elektrickým proudem. Kromě ohřevu na vysoké teploty je nutné atomizátor také chladit. Atomizátor musí pracovat v inertní atmosféře [37].

4.4 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)

Analytická metoda, která slouží k detekci a stanovení stopových kovů. Je to typ emisní spektrometrie, která používá indukčně vázané plazma. Mezi příklady použití ICP-AES patří stanovení kovů ve víně. ICP-AES je často používán pro analýzu stopových prvků v půdě [38].

Metoda ICP-AES poskytuje vyšší reprodukovatelnost a kvantitativní rozsah než konvenční metody, což umožňuje současné stanovení kovů a nekovů. Analýzy tohoto typu jsou však podstatně dražší a všechny vzorky musí být v rozpuštěné formě [38].

4.5 Atomová emisní spektrometrie (AES)

Metoda chemické analýzy, která využívá intenzitu vyzařovaného světla z plamene, jiskry nebo oblouku o určité vlnové délce pro stanovení množství prvku ve vzorku [39].

4.6 Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie je analytická metoda určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem [40]. Technika využívající se k ověření a zařazení potravinářských výrobků, stanovení kontaminujících látek v potravinách [35]. V této metodě jsou využívány k analytickým účelům 3 oblasti:

- blízká infračervená oblast
- střední infračervená oblast
- vzdálená infračervená oblast

Principem je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, dochází tak ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly [40].

4.7 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Metoda je založena na absorpci radiofrekvenčního záření jádry atomů s nenulovou rotací v magnetickém poli. Absorpce je ovlivněna okolními atomy a účinek se používá k získání informací o struktuře zkoumané látky. Mezi jádra s nenulovou rotací patří také izotopy vodíku a uhlíku [35].

Jednou z hlavních aplikací NMR s vysokým rozlišením je Site-Specific přírodní izotopová frakcionace NMR, která se používá k analýze potravin, jelikož umožňuje pozitivní identifikaci izotopových poměrů uhlíku $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, které určují chemismus fotosyntézy cukrů. Typickým příkladem je stanovení vodíku nacházejícího se v etanolu z různých alkoholických vzorků. Proto je tato technika používána ke zjištění původu a ročníku vín, stáří brandy a lihovin. Tato metoda vyžaduje pracnou přípravu vzorků [35].

4.8 Plynová chromatografie (GC)

Separční metoda používaná v analýze potravin. Aplikace GC se používá ke zjištění tuků, těkavých sloučenin (alkoholy, ketony, estery, aldehydy), aditiva, pesticidy a sloučeniny odpovědné za vůni a chuť. Mezi její hlavní výhody patří jednoduché a rychlé provedení analýzy, účinná separace látek a malé množství vzorku potřebné k analýze. Existuje mnoho variant, v praxi jsou nejvíce rozšířené plynové chromatografy s kapilárními kolonami. Pro autentifikaci lze využít metodu GC případně v kombinaci s hmotnostním detektorem GC-MS k identifikaci a kvantifikaci aromatických látek, případně k identifikaci markerových sloučenin pocházejících z přísad nedovolených látek [35].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo stanovení prvkového složení vybraných vzorků vín pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem za účelem využití těchto výsledků k autentifikaci vín. Celkem bylo zkoumáno dvanáct vzorků vín z šesti světových oblastí. Z každé z šesti oblastí bylo vybráno vždy jedno červené a jedno bílé víno.

V této diplomové práci byly analyzovány vzorky vín ICP-MS metodou, která je v dnešní době velmi efektivním nástrojem k analýze stopových prvků. Nedílnou součástí práce byla příprava a kalibrace přístroje a dále pak optimalizace přístroje pro analýzu. Následně byly na přístroji ICP-MS změřeny vzorky a výsledné koncentrace porovnány. V poslední části byly zpracovány a formulovány závěry na základě grafického vyjádření.

5 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ A POMŮCKY

5.1 Použité přístroje a pomůcky

- hmotnostní spektrometr s ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS
- odměrné baňky, pipety, špičky, kádinky



Obr. 5 Hmotnostní spektrometr ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

5.2 Hmotnostní spektrometr s ICP–Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS je vybaven patentovanou technologií QCell (Collision cell technology - CCT), která umožňuje provést analýzu za použití helia, jako kolizního plynu. Tento plyn indukují reakční mechanismus rozpadu molekulárních asociátů a tak technologie QCell představuje snížení možných interferencí u všech typů vzorků, snižuje dobu analýzy a umožňuje získávání správných výsledků. ICP-MS zařízení je připojeno k počítači USB kabelem a ovládání je řízeno softwarem Qtegra [41].

5.2.1 Části ICP-MS spektrometru

Peristaltická pumpa je tvořena 4 kanály s miniválečky s nízkým pulzováním vzorku. Pumpa přivádí vzorek do zmlžovače a odvádí přebytečný odpad do odpadní nádoby, Rozprašo-

vač je tvořen skleněnou konstrukcí nebo PFA materiálem (fluor-uhličité pryskyřice). Zmlžovací komora je tvořena křemenným nebo již zmiňovaným PFA materiálem a úkolem komory je filtrovat větší aerosolové kapičky pro zlepšení stability v plazmě. K chlazení jsou použity tzv. Peltierovy články o teplotě min. – 10 °C pro optimální stabilitu během analýzy vodných a organických typů vzorků. Cyklonická zamlžovací komora je umístěna v těsné blízkosti plazmové hlavice. Plazmová hlavice je jednoduše demontovatelná a je tvořena 3 křemennými trubicemi pro snadnější údržbu [41].

Plasma vytváří radiofrekvenční generátor po iniciačním výboji v argonovém prostředí. Vysoká odolnost plazmatu umožňuje také vysokou plazmatickou stabilitu i pro vysoce těkavá organická rozpouštědla. Výkon je řízen počítačem od 500 do 1600 W. Indukční cívka potažená stříbrným povlakem s mědí a chlazená vodou pro její delší životnost a spolehlivý zážeh plazmatu [41].

Přístroj je vybaven vnitřní integrovanou kamerou, kde je možno sledovat na počítači nástřik vzorku do plazmatu. Chladicí, pomocné kapaliny a zmlžovače plynů jsou řízeny regulátory hmotnostního průtoku.

Vstup do přístroje z přední části umožňuje pravidelnou údržbu nebo popřípadě výměnu jednotlivých kuželů. Vlastní rozhraní iCAP Q se skládá z dvojice pevných niklových kuželů, chlazených vodou, která snižuje teplotu, zamezuje usazování vzorku a prodlužuje dobu mezi čištěními. Příslušné detekční limity jsou uvedeny v tabulce č. 6 [41].

Tab. 6 Parametry Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS (1. část)

Specifikace			
	iCAP Qa	iCAP Qc	iCAP Qs
STD režim			
Citlivost (kcps/ppb)			
${}^7\text{Li}^{\text{b}}$	40	50	80
${}^{59}\text{Co}^{\text{b}}$	60	100	200
${}^{115}\text{In}^{\text{b}}$	150	220	400
${}^{238}\text{U}^{\text{b}}$	200	300	500
Detekční limity (ppt)^a			
${}^9\text{Be}$	<0.5	< 0.5	< 0.5
${}^{115}\text{In}$	<0.1	< 0.1	< 0.1
${}^{209}\text{Bi}$	<0.1	< 0.1	< 0.1
Oxidy (%)			
CeO/Ce ^b	<2	<2	<2
Dvojnabité částice (%)			
Ba ⁺⁺ /Ba ^{+b}	<3	<3	<3
Pozadí (cps)			
m/z 4.5 ^b	<1	<1	<1
Stabilita (% RSD)			
Krátkodobá ^b	<2 (10 min)	<2 (10 min)	<2 (10 min)
Dlouhodobá	<3 (2 h)	<3 (2 h)	<3 (2 h)
Izotopový poměr			
${}^{107}\text{Ag}/{}^{109}\text{Ag}$	<0.1	< 0.1	< 0.1

Tab. 6 Parametry Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS (2. část)

Specifikace			
	iCAP Qa	iCAP Qc	iCAP Qs
He Cell režim			
Citlivost (kcps/ppb)			
Co ^b		30	50
Pozadí (cps)			
m/z 4.5 ^b		<0.5	<0.5

1

¹ Poznámka: a - klasické hodnoty závislé na čistotě chemikálií
b - prokázané hodnoty na zařízení

5.3 Použité chemikálie

- standardní roztok prvků dodaný společností Thermo Scientific, 3-35 $\mu\text{g/l}$ v 2 % HNO_3
- standardní roztok prvků TUNE B dodaný společností Thermo Scientific, 1,0 $\mu\text{g/l}$ v 2 % HNO_3 a 0,5 % HCL
- kyselina dusičná HNO_3
- deionizovaná voda (k přípravě všech roztoků)

Tab. 7 Standardní roztok 25 prvků

Prvky (3-35 $\mu\text{g/l}$ v 2 % HNO_3)	Koncentrace $\mu\text{g/l}$
Be	35 +/- 1.75
Zn	20 +/- 1.00
Cu, Ni	15 +/- 0.75
Al, Ga, Mg	10 +/- 0.50
Co, Li, Sc	8 +/- 0.40
Ag, Mn	6 +/- 0.30
Sr	5 +/- 0.25
Ba, TI	4 +/- 0.20
Bi, Ce, Cs, Ho, In, Rh, Ta, Tb, U, Y	3 +/- 0.15

5.4 Kalibrační roztoky

Pro stanovení obsahu prvků se provedla kalibrace pomocí kalibračních roztoků, připravených vhodným řaděním základních standardních roztoků.

K přípravě kalibračních a standardních roztoků byly použity standardní roztoky jednotlivých prvků: Be, Zn, Cu, Ni, Al, Ga, Mg, Co, Li, Sc, Ag, Mn, Sr, Ba, TI, Bi, Ce, Cs, Ho, In, Rh, Ta, Tb, U, Y, As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, K, Na, Pb, Se, Sn, Ti.

Přehled kalibračních standardních roztoků a příslušných koncentrací uvádí tabulka č. 7, 8 a 9.

Tab. 8 Standardní kalibrační roztoky ($\mu\text{g/l}$)

Standard	STD25	STD25/2
Be	35	17.5
Zn	20	10
Cu, Ni	15	12.5
Al, Ga, Mg	10	5
Co, Li, Sc	8	4
Ag, Mn	6	3
Sr	5	2.5
Ba, Tl	4	2
Bi, Ce, Cs, Ho, In, Rh, Ta, Tb, U, Y	3	1.5

Tab. 9 Standardní kalibrační roztoky ($\mu\text{g/l}$)

Standard	STD5	STD10
As	0,5	1,0
Ca	0,5	1,0
Cd	0,5	1,0
Cr	0,5	1,0
Fe	0,5	1,0
Hg	0,5	1,0
K	0,5	1,0
Na	0,5	1,0
Pb	0,5	1,0
Se	0,5	1,0
Sn	0,5	1,0
Ti	0,5	1,0

5.4.1 Příprava kalibračních roztoků

STD25 – kalibrační roztok dodaný společností Thermo Scientific.

STD25/2 – do 25 ml odměrné baňky bylo odpipetováno ze standardního roztoku, od společnosti Thermo Scientific 10 ml vzorku a doplněno 10 ml deionizované vody.

STD5 – do 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 20 ml deionizované vody, 1 ml HNO_3 , 5 $\mu\text{g/l}$ všech standardních roztoků prvků As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, K, Na, Pb, Se, Sn, Ti a baňka byla doplněna po rysku deionizovanou vodou.

STD10 - 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 20 ml deionizované vody, 1 ml HNO_3 , 10 $\mu\text{g/l}$ všech standardních roztoků prvků As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, K, Na, Pb, Se, Sn, Ti a baňka byla doplněna po rysku neionizovanou vodou.

6 CHARAKTERISTIKA A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ VÍN

6.1 Vzorky vín

Pro analýzu byly vybrány a zakoupeny vzorky 12 druhů červených a bílých vín z 6 světových oblastí: Česká republika, Francie, Španělsko, Austrálie, jižní Afrika a Chile.

Z Chilských vín byl vybrán Cabernet Sauvignon a Sauvignon Blanc z Chilské oblasti Valle Centra, která se vyznačuje půdou s nízkým obsahem draslíku a naopak vysokou slaností, způsobenou zavlažováním vinic z řeky Maipo. Mezi vína jižní Afriky byl vybrán Cabernet Sauvignon a Chardonnay z oblasti Stellenbosch a Western Cape, tyto oblasti mají typické středomořské klima s horkými a suchými léty a chladnými a vlhkými zimami. V půdě jsou obsaženy jíly, hlinité písky a zvětralé žuly.

Do Španělských vzorků vín byl zařazen Shiraz (modrá odrůda révy vinné bohatá na tanniny) a Blanco (odrůdy Chardonnay, Sauvignon Blanc a Macabeo (bílá odrůda hroznů používaná k výrobě mírně kyselých mladých vín)). Obě vína pocházejí ze Španělské oblasti Utiel-Requena, nacházející se v oblasti Valencie. Půda v této oblasti je tmavě zbarvená s obsahem vápna.

Mezi Australská vína bylo zařazeno Chardonnay a Shiraz, pocházející z vinařství ESTD Hardys z oblasti jihovýchodní Austrálie, vyznačující se černohnědými podklady pokryty písčitém jílem. Typickou oblastí pro trh s vínem tvoří francouzská vína. Z červených vín z oblasti Entre-Deux-Mers bylo vybráno víno Bordeaux [bordo] nazvané podle města na jihozápadě Francie. Oblast Entre-Deux-Mers se nachází mezi dvěma řekami Dordogne a Garonne, půda se vyznačuje obsahem kompaktních písků, naplavenin, jílovitým a vápencovým podložím.

Z posledních vzorků byla vína z České republiky, z oblasti Morava a podoblasti Mikulovsko. Z bílých vín byl vybrán Valtický Sylván a z červených vín Rulandské modré. Mikulovská vinařská podoblast je charakterizována vápenatými jíly, písky a mohutnými sprašovitými návějemi. Seznam všech vzorků zahrnuje tabulka č. 10 a fotografie jednotlivých vzorků jsou umístěny v příloze 1.

Tab. 10 Vzorky vín použitých k analýze

	Značka	Odrůda	Země	Oblast	Ročník	Obsah alk. v %
W1	Undurraga	Cabernet Sauvignon	Chile	ValleCentral	2010	13,5
W2	Undurraga	SauvignonBlanc	Chile	ValleCentral	2013	13
W3	Welmoed	Cabernet Sauvignon	Jižní Afrika	Stellenbosch	2012	13,5
W4	Welmoed	Chardonnay	Jižní Afrika	Western Cape	2011	13,5
W5	Hoya de Cadenas	Shiraz	Španělsko	UtielRequena	2011	12,5
W6	Hoya de Cadenas	Blanco	Španělsko	UtielRequena	2013	12,5
W7	ESTD Hardys	Shiraz	Austrálie	jihovýchodní Austrálie	2012	14
W8	ESTD Hardys	Chardonnay	Austrálie	jihovýchodní Austrálie	2013	12
W9	Marquis Louis De Camponac	Bordeaux	Francie	Entre-Deux-Mers	2011	12,5
W10	Marquis Louis De Camponac	Chardonnay	Francie	-	2012	12,5
W11	Chateau Valtice	Rulandské modré	Česká republika	Morava; podoblast Mikulovská	-	12
W12	Chateau Valtice	Valtický Sylván	Česká republika	Morava; podoblast Mikulovská	-	12,5

6.2 Příprava vzorků pro analýzu

Do 12 připravených 100 ml baněk byl z jednotlivých vzorků odpipetován 1 ml vzorku, dále byl přidán 1 ml HNO₃ a celý objem doplněn po rysku deionizovanou vodou. Použité

baňky byly vyčištěny a omyty deionizovanou vodou. Tato voda je zbavena všech organických nečistot, mikroorganismů i iontů, které by mohly zkreslovat výsledky analýzy.

7 KALIBRACE ICP-MS

7.1 Kalibrační sety

Při vlastní kalibraci přístroje byly sestaveny kalibrační sety. Pro první kalibrační set tzv. Blank byla použita deionizovaná voda. Následoval kalibrační set STD25, STD25/2, STD5 a STD10 s příslušnými koncentracemi, které jsou uvedené v tabulce č. 7, 8 a 9. Každý set byl proměřen celkem čtyřikrát. Průběh kalibračních křivek je uveden v příloze 2. V následujících tabulkách č. 12-15 jsou uvedeny naměřené hodnoty kalibračních roztoků.

V programu Qtegra byl prvním krokem výběr prvků určených k analýze Be, Zn, Cu, Ni, Al, Ga, Mg, Co, Li, Sc, Ag, Mn, Sr, Ba, Tl, Bi, Ce, Cs, Ho, In, Rh, Ta, Tb, U, Y, As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, K, Na, Pb, Se, Sn, Ti.

Následně byl sestaven tzv. Sample list, kde byly nadefinovány kalibrační roztoky s příslušnými koncentracemi a následovala kontrolní analýza standardních roztoků o známé koncentraci a naladění přístroje na optimální podmínky.

Měření probíhalo ve dvou módech v celém rozsahu hmotností. V prvním módu software přístroje počítá koncentrace z uložené závislosti kalibrace detektoru na hmotnost v celém rozsahu měřených hmotností. V druhém módu jsou výsledky vypočítány přesně z kalibračních závislostí sestavených z připravených externích standardů.

Tab. 11 Sample list

Vzorek	Modul	Počet opakování (celý rozsah hmotností)	Počet opakování (po kalibraci)
Blank	CCT	1	3
STD5	CCT	1	3
STD10	CCT	1	3
STD25/2	CCT	1	3
STD25	CCT	1	3
W1	CCT	1	3
W2	CCT	1	3
W3	CCT	1	3
W4	CCT	1	3
W5	CCT	1	3
W6	CCT	1	3
W7	CCT	1	3
W8	CCT	1	3
W9	CCT	1	3
W10	CCT	1	3
W11	CCT	1	3
W12	CCT	1	3

Tab. 12 Kalibrace na standard STD5

Prvek	Průměrná koncentrace [ppb]	Koncentrace relativní směrodatné odchylky [%]	Vložená koncentrace standardu [ppb]
²³ Na (CCT)	< D.L.	24.5	0.500
³⁹ K (CCT)	0.650	3.5	0.500
⁴⁴ Ca (CCT)	0.602	2.0	0.500
⁴⁸ Ti (CCT)	0.546	3.4	0.500
⁵² Cr (CCT)	0.540	0.9	0.500
⁵⁷ Fe (CCT)	0.414	2.2	0.500
⁷⁵ As (CCT)	4.247	3.8	0.500
⁷⁷ Se (CCT)	0.299	2.2	0.500
⁸² Se (CCT)	0.296	4.1	0.500
¹¹¹ Cd (CCT)	0.509	4.8	0.500
¹¹⁸ Sn (CCT)	0.543	5.1	0.500
²⁰² Hg (CCT)	0.518	2.8	0.500
²⁰⁸ Pb (CCT)	0.465	1.2	0.500

2

²Poznámka: D. L. – detekční limit

Tab. 13 Kalibrace na standard STD10

Prvek	Průměrná koncentrace [ppb]	Koncentrace relativní směrodatné odchylky [%]	Vložená koncentrace standardu [ppb]
²³ Na (CCT)	1.000	3.2	1.000
³⁹ K (CCT)	0.925	4.3	1.000
⁴⁴ Ca (CCT)	0.949	1.3	1.000
⁴⁸ Ti (CCT)	0.977	2.7	1.000
⁵² Cr (CCT)	0.980	1.9	1.000
⁵⁷ Fe (CCT)	1.043	2.6	1.000
⁷⁵ As (CCT)	1.000	1.5	1.000
⁷⁷ Se (CCT)	1.100	4.8	1.000
⁸² Se (CCT)	1.102	0.8	1.000
¹¹¹ Cd (CCT)	0.995	3.3	1.000
¹¹⁸ Sn (CCT)	0.979	1.7	1.000
²⁰² Hg (CCT)	0.991	1.1	1.000
²⁰⁸ Pb (CCT)	1.017	2.0	1.000

Tab. 14 Kalibrace na standard STD25/2 (1. část)

Prvek	Průměrná koncentrace [ppb]	Koncentrace relativní směrodatné odchylky [%]	Vložená koncentrace standardu [ppb]
7Li (CCT)	4.017	1.6	4.000
9Be (CCT)	17.42	2.6	17.50
24Mg (CCT)	801.4	1.7	5.000
27Al (CCT)	18.59	2.7	5.000
45Sc (CCT)	4.855	0.3	4.000
55Mn (CCT)	3.957	0.9	3.000
59Co (CCT)	3.753	1.1	4.000
60Ni (CCT)	12.19	4.0	12.50
63Cu (CCT)	185.0	1.0	12.50
66Zn (CCT)	1 967	1.9	10.00
71Ga (CCT)	4.892	0.7	5.000
88Sr (CCT)	5.575	5.6	2.500
89Y (CCT)	1.460	1.6	1.500
103Rh (CCT)	1.460	2.9	1.500

Tab. 14 Kalibrace na standard STD25/2 (2. část)

Prvek	Průměrná koncentrace [ppb]	Koncentrace relativní směrodatné odchylky [%]	Vložená koncentrace standardu [ppb]
107Ag (CCT)	1.643	4.4	3.000
115In (CCT)	1.503	4.3	1.500
133Cs (CCT)	1.444	1.3	1.500
137Ba (CCT)	2.050	2.7	2.000
140Ce (CCT)	1.451	1.8	1.500
159Tb (CCT)	0.520	1.8	1.500
165Ho (CCT)	0.496	1.7	1.500
181Ta (CCT)	1.403	67.0	1.500
205Tl (CCT)	0.873	0.5	2.000
209Bi (CCT)	1.484	3.3	1.500
238U (STD)	1.408	10.4	1.500

Tab. 15 Kalibrace na standard STD25 (1. část)

Prvek	Průměrná koncentrace [ppb]	Koncentrace relativní směrodatné odchylky [%]	Vložená koncentrace standardu [ppb]
7Li (CCT)	7.992	1.6	8.000
9Be (CCT)	35.04	1.0	35.00
24Mg (CCT)	10.00	2.0	10.00
27Al (CCT)	10.00	1.6	10.00
45Sc (CCT)	7.573	0.8	8.000
55Mn (CCT)	5.522	2.6	6.000
59Co (CCT)	8.123	3.1	8.000
60Ni (CCT)	25.15	2.4	25.00
63Cu (CCT)	25.00	1.3	25.00
66Zn (CCT)	20.00	2.2	20.00
71Ga (CCT)	10.05	1.4	10.00
88Sr (CCT)	5.000	1.2	5.000
89Y (CCT)	3.020	0.9	3.000
103Rh (CCT)	3.020	2.6	3.000

Tab. 15 Kalibrace na standard STD25 (2. část)

Prvek	Průměrná koncentrace [ppb]	Koncentrace relativní směrodatné odchylky [%]	Vložená koncentrace standardu [ppb]
107Ag (CCT)	6.000	2.7	6.000
115In (CCT)	2.999	1.6	3.000
133Cs (CCT)	3.028	4.7	3.000
137Ba (CCT)	3.975	3.3	4.000
140Ce (CCT)	3.024	2.2	3.000
159Tb (CCT)	3.000	5.0	3.000
165Ho (CCT)	3.000	5.2	3.000
181Ta (CCT)	3.049	63.8	3.000
205Tl (CCT)	4.000	47.2	4.000
209Bi (CCT)	3.008	3.1	3.000
238U (STD)	3.046	1.9	3.000

7.2 Optimalizace přístroje ICP-MS

Pro dosažení vhodných podmínek měření, které má za úkol poskytnout nejnižší meze detekce a minimalizaci interferencí pro analýzu prvků je nutná optimalizace přístroje. Tuto provedeme podle automatického průvodce. V prvním kroku pomocí programu pro automatické ladění (Autotune) provedeme nalezení a nastavení optimálních parametrů a následně pomocí programu na určení výkonu systému tzv. Performance Test a ověříme výkonnostní

parametry přístroje. Tyto dva programy zajišťují správné fungování přístroje. Jako modulové nastavení byl použit modul CCT (Collision cell technology), který rozbíjí argonové polyatomické interferující asociáty použitím kolizních plynů, v tomto případě helia.

7.2.1 Automatické ladění

Podle provedeného automatického ladění byl výsledek úspěšný. Po kontrole bylo možné začít s vlastní analýzou vzorků. Grafické znázornění automatického ladění je uvedeno v příloze 3.

Tab. 16 Intenzita změn

Prvek	Původní intenzita [cps]	Intenzita po optimalizaci [cps]
115In	802.0	391900
140Ce	126.0	376400
140Ce.16O	38.00	7312
7Li	1152	9144
59Co	8903	156300
59Co	74.00	481400
140Ce.16O/140Ce	0.302	0.019

Tab. 17 Nastavení optimálních parametrů

Ovládání	Původní hodnota	Naladěná hodnota
Průtok plynu v zmlžovači [l/min]	1.015	1.015
Horizontální poloha nosiče [mm]	- 1.350	- 0.890
Vertikální poloha nosiče [mm]	- 0.350	- 0.590
Napětí na extrakční čočce 2 [V]	-157.0	-154.0
Napětí CCT zaostřovací čočky [V]	- 0.480	- 0.480

Tab. 18 Výsledné naladění ICP-MS (1. část)

Parametr	Hodnota
CCT vstup čočky	-110.0 [mm]
Úhlová odchylka	-387.8 [°]
Odchylka vstupu čočky	-35.00 [°]
Teplota sprejové komory	2.700 [°C]
Rychlost peristaltické pumpy	40.00 [rpm]
Průtok chladicího plynu	14.00 [l/min]
Hloubka dávkování	5.000 [mm]
Výkon plazmatu	1550 [W]
Pomocný tok	0.800 [l/min]
Průtok vzorku zmlžovače	1.020 [l/min]
Horizontální poloha nosiče	- 0.890 [mm]
Vertikální poloha nosiče	- 0.590 [mm]
Napětí na extrakční čočce 2	- 154.0 [V]
Napětí CCT zaostřovací čočky	- 0.480 [V]
CCT sklon	- 2.000
Napětí na koncové CCT čočce	- 160.0
Napětí na zaostřovací čočce	16.70 [V]
Napětí čočky D1	-198.4 [V]
Napětí čočky D2	-80.00 [V]
Napětí vstupní čočky kvadrupólu	- 22.40 [V]
Napětí pólové odchylky	- 1.000 [V]
Virtual CCT Mass to Dac Factor	130.0

Tab. 18 Výsledné naladění ICP-MS (2. část)

Parametr	Hodnota
Virtual CCT Mass to Dac Offset	- 100.0
Virtual CCT Massparameter b	0.650
Virtual CCT Mass Maximum Dac Limit Set	4095

7.2.2 Výkonnost přístroje

Před vlastním měřením bylo provedeno vyladění přístroje k němuž byl použit ladící roztok TUNE B. V roztoku jsou obsaženy prvky (In, Ce, Li, Co, U, Ba, Bi, Cr) o koncentraci 1,0 µg/l v 2 % HNO₃ a 0,5 % HCL.

Poté byl proveden tzv. performance test, kterým byla ověřena funkčnost zařízení.

Tab. 19 Výkonnost přístroje

Prvek	Střední hmotnost	Šířka píku	Chyby	Šířka píku		Výsledek
				Min.	Max.	
59Co	58.94	0.686	0.010	0.650	0.850	Prošel
115In	114.9	0.701	0.001	0.650	0.850	Prošel
238U	238.1	0.694	0.018	0.650	0.850	Prošel

8 STANOVENÍ VYBRANÝCH PRVKŮ METODOU ICP-MS

Po provedení kalibrace a nastavení parametrů přístroje bylo podrobena analýze celkem 12 vzorků vín z šesti světových oblastí. Metodou ICP-MS bylo u každého vzorku, který byl proměřen třikrát, stanoveno celkem 37 prvků a ze všech měření byla vypočtena průměrná hodnota. Získané koncentrace jednotlivých prvků jsou uvedeny v následujících tabulkách č. 20 a 21.

Tab. 20 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (1. část)

Prvek	Vzorek					
	W1	W2	W3	W4	W5	W6
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
7Li	18.50	17.80	15.10	19.10	36.20	41.10
9Be	10.70	1.200	0.600	0.700	0.800	2.000
23Na	67.10	273.9	329.2	418.9	127.6	304.9
24Mg	216800	162700	276000	248400	224900	207800
27Al	1145	1589	3146	1686	2128	1125
39K	5565	3986	5100	4584	6557	3492
44Ca	3504	1980	2293	1721	1949	1700
45Sc	349.5	352.8	347.6	347.4	355.4	358.6
48Ti	3.100	1.600	2.000	1.400	1.700	1.500
52Cr	0.200	0.400	0.300	0.100	0.200	0.200
55Mn	3437	3645	4618	3875	4216	976.4
57Fe	82.90	167.6	156.7	65.60	124.7	118.8
59Co	7.300	5.800	4.400	6.100	5.800	7.900
60Ni	45.30	58.50	128.4	38.70	62.10	45.90
63Cu	373.7	450.1	3333	11310	946.2	296.0

Tab. 20 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (2. část)

Prvek	Vzorek					
	W1	W2	W3	W4	W5	W6
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
66Zn	30220	6333	41400	31870	40380	1013
71Ga	7.900	4.700	5.200	4.200	4.400	4.200
75As	0.100	<D.L	0.100	<D.L	<D.L	0.300
82Se	0.100	<D.L	0.100	<D.L	<D.L	<D.L
88Sr	1277	1347	3106	1929	3536	3073
89Y	2.200	0.800	2.100	1.400	1.600	1.900
103Rh	1.200	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
107Ag	7.000	3.800	17.80	2.300	3.100	2.200
111Cd	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L
115In	1.700	0.800	0.700	0.700	0.700	0.600
118Sn	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
133Cs	25.80	11.30	11.10	5.600	4.900	4.100
137Ba	39.20	31.20	101.9	42.20	72.50	16.80
140Ce	2.000	0.400	6.500	2.100	2.700	2.000
159Tb	0.400	0.100	0.100	<D.L	<D.L	<D.L
165Ho	0.400	0.100	0.100	<D.L	<D.L	<D.L
181Ta	0.500	0.300	0.300	0.400	0.300	0.100

2

²Poznámka: D. L. – detekční limit

Tab. 20 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (3. část)

Prvek	Vzorek					
	W1	W2	W3	W4	W5	W6
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
202Hg	0.100	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L
205Tl	0.700	0.300	0.400	0.300	0.200	0.200
208Pb	0.100	0.100	0.300	0.800	0.200	0.100
209Bi	2.700	0.800	0.500	1.300	0.500	0.600
238U	0.500	0.400	1.300	0.500	2.100	1.800

2

²Poznámka: D. L. – detekční limit

Tab. 21 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (1. část)

Prvek	Vzorek					
	W7	W8	W9	W10	W11	W12
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
7Li	34.00	24.80	17.60	15.00	13.20	18.20
9Be	0.800	0.700	0.500	1.600	0.400	4.000
23Na	715.0	347.2	497.7	326.2	115.5	115.5
24Mg	338300	196400	212900	166600	233400	217800
27Al	1726	2616	2587	2784	1115	1935
39K	5656	3907	6194	4172	5863	4993
44Ca	1522	1632	1991	2590	3324	1428
45Sc	368.4	360.6	385.1	374.5	392.3	401.9
48Ti	2.200	1.300	1.700	2.300	2.900	1.300
52Cr	0.200	0.100	0.200	0.200	0.300	0.300
55Mn	6484	3828	5018	1020	966.6	848.3
57Fe	250.9	75.60	140.5	166.9	134.8	119.5
59Co	7.600	6.800	5.400	5.500	6.400	4.900
60Ni	38.70	36.40	74.60	61.90	75.50	58.40
63Cu	599.3	1384	2286	2168	950.3	676.8
66Zn	1638	6459	28320	44250	42920	1488
71Ga	5.600	5.800	4.700	4.700	4.600	5.600

Tab. 21 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (2. část)

Prvek	Vzorek					
	W7	W8	W9	W10	W11	W12
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
75As	<D.L	<D.L	2.000	0.100	0.100	<D.L
82Se	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	0.100	<D.L
88Sr	9609	4819	721.6	629.0	713.7	502.7
89Y	1.900	2.700	0.800	1.700	1.400	1.800
103Rh	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
107Ag	1.700	2.500	4.000	29.00	2.100	2.800
111Cd	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L
115In	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700
118Sn	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
133Cs	2.000	1.300	3.800	5.500	7.400	5.200
137Ba	57.60	34.00	59.40	43.80	23.00	22.40
140Ce	1.800	2.500	0.700	1.500	1.800	1.300
159Tb	0.100	0.100	<D.L	<D.L	0.100	<D.L
165Ho	0.100	0.100	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L
181Ta	0.400	0.500	0.200	0.300	0.100	0.400
202Hg	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L
205Tl	0.100	0.100	0.100	0.200	0.200	0.200

2

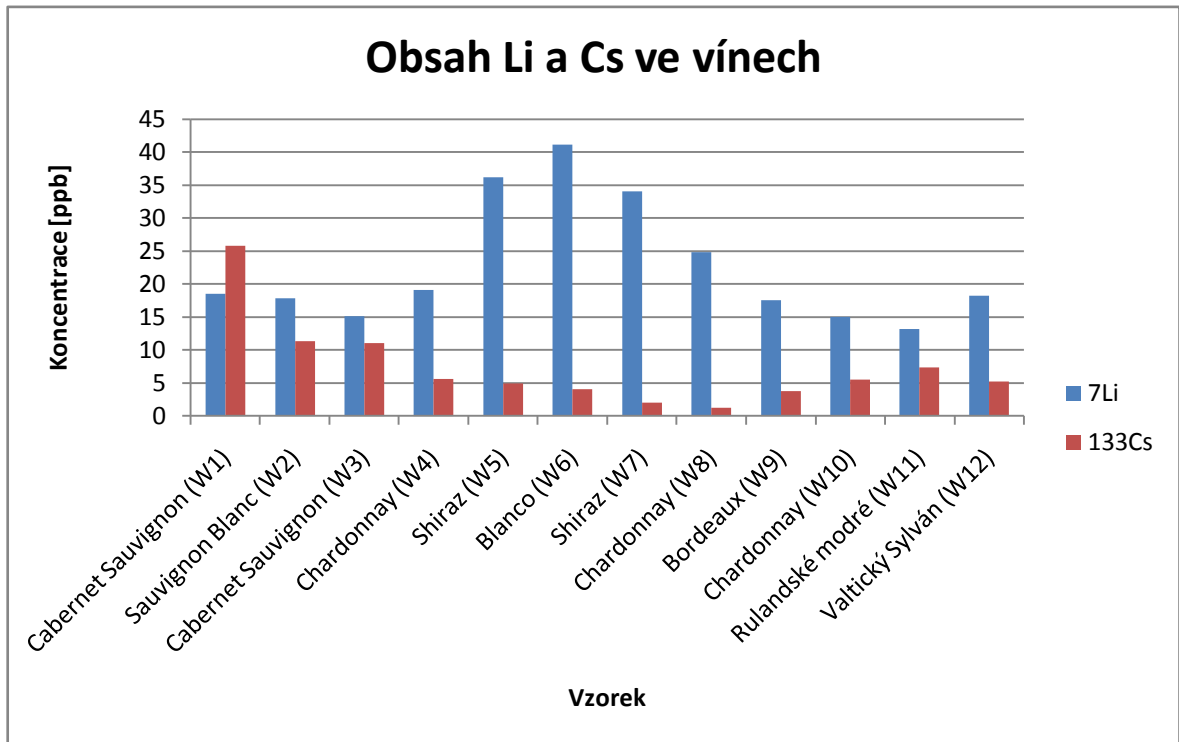
²Poznámka: D. L. – detekční limit

Tab. 21 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (3. část)

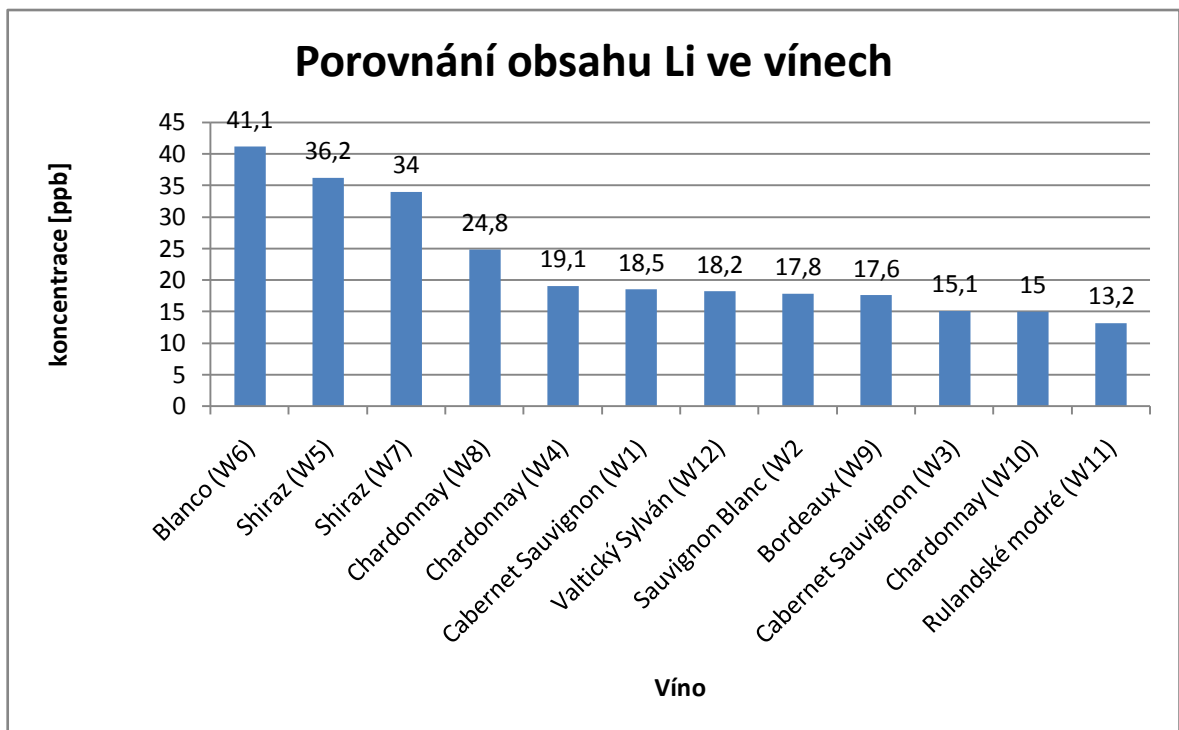
Prvek	Vzorek					
	W7	W8	W9	W10	W11	W12
	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]	[ppb]
208Pb	<D.L	0.200	0.200	0.100	0.100	0.100
209Bi	1.900	1.200	0.700	1.800	0.300	0.400
238U	0.500	1.000	0.500	23.40	0.900	1.000

2

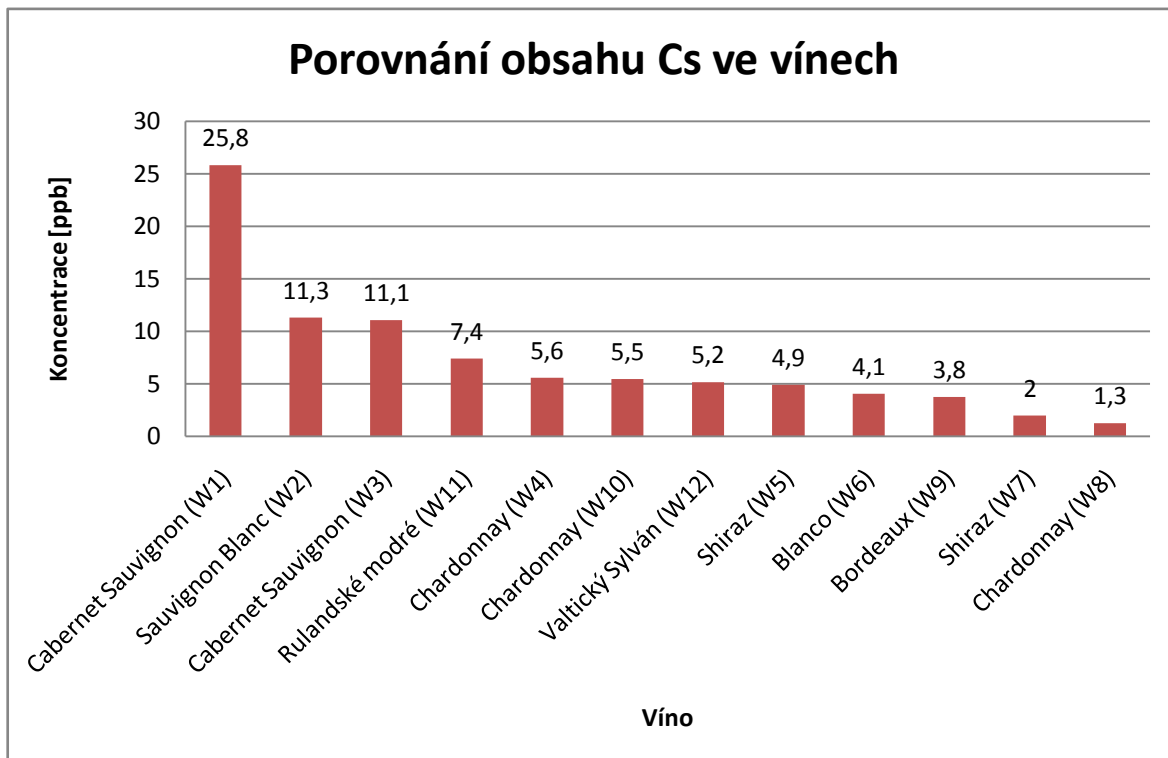
²Poznámka: D. L. – detekční limit



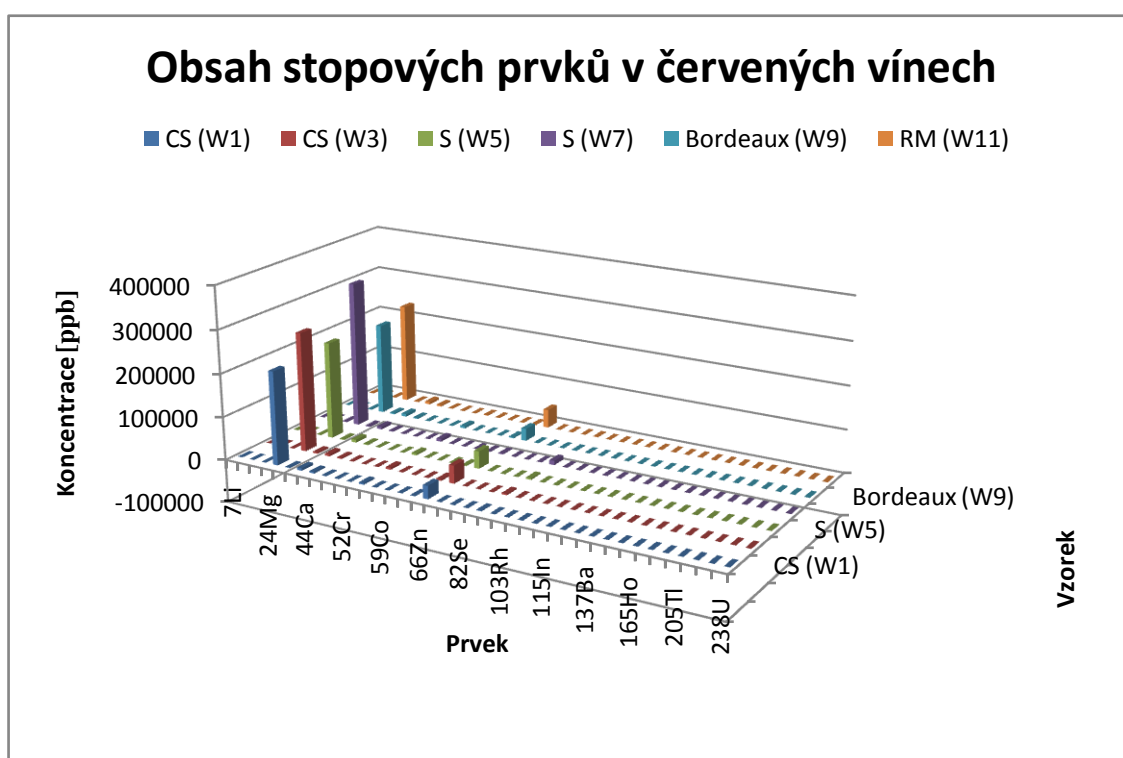
Graf 1 Obsah Li a Cs ve vínech



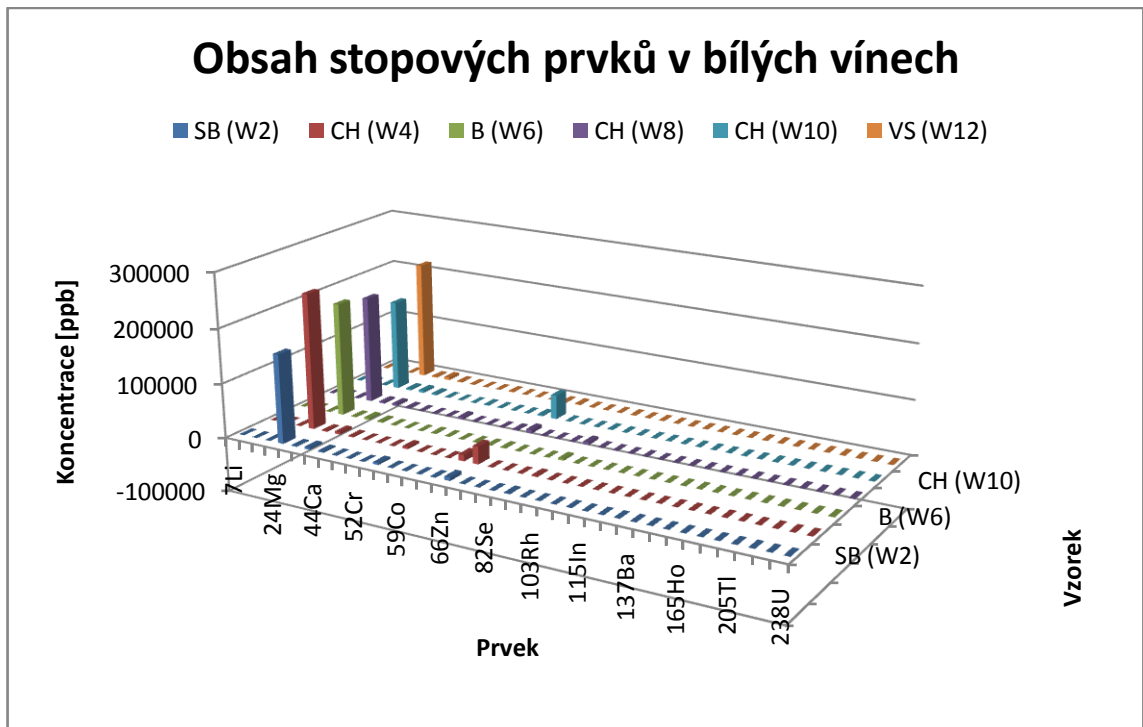
Graf 2 Obsah Li ve vínech



Graf 3 Obsah Cs ve vínech



Graf 4 Obsah prvků v červených vínech



Graf 5 Obsah prvků v bílých vínech

DISKUZE

Analýzou vorků vína bylo u každého vzorku stanoveno 37 vybraných prvků. Před vlastním stanovením prvků, bylo potřeba správně nastavit přístroj ICP-MS pomocí programu automatického ladění, kterým byly správně nastaveny parametry pro jednotlivé moduly měření. Pro získání výsledků, bylo potřeba provést kalibraci pomocí kalibračních roztoků. Pro všechna stanovení byl použit modul CCT (Collision cell technology), který využívá jako kolizní plyn helium. CCT snižuje možné interference u všech typů vzorků.

Analýze bylo podrobena 12 vzorků vín a získané koncentrace jednotlivých prvků jsou uvedeny v tabulkách č. 20 a 21.

Pro statistické zpracování byl použit program Microsoft Excel. Různá variabilita vyšších obsahů stopových prvků, zejména hořčíku, draslíku, zinku a vápníku v analyzovaných vzorcích vín, je jedním z kritérií pro ověřování autenticity.

Pro účely diplomové práce byly vybrány stopové prvky Li a Cs, jejichž různá množství a variabilita v jednotlivých vzorcích červených i bílých vín může charakterizovat jejich původ [42]. Největší koncentrace lithia byla naměřena ve vzorku bílého vína Blanco z vinařské oblasti Utiel Requena – Španělsko a naopak nejmenší koncentrace tohoto prvku v červeném víně Rulandské modré z vinařské podoblasti Mikulovské. Z měření se dá usuzovat, že v půdě Mikulovské podoblasti se nachází malá množství tohoto prvku.

Nejvyšší koncentrace stopového prvku cesia byla naměřena v červeném vínu Cabernet Sauvignon z Chilské oblasti Valle Central a oproti tomu nejnižší koncentrace cesia obsahuje vzorek bílého vína Chardonnay z jiho-východní Austrálie.

Rozdělením vzorků na bílá a červená vína bylo porovnáním zjištěno menší množství stopových prvků zinku u bílých vín než u červených. Obsah zinku podle Mezinárodní organizace pro révu a víno činí 5 mg/l. Vyšší obsah zinku se do vína mohl dostat z použitých hnojiv, pesticidů nebo fungicidů, které se používají k ošetřování vinné révy nebo se může také vyskytovat v trubkách a sudech z použitých čisticích prostředků [17].

V červeném vínu Shiraz z oblasti jiho-východní Austrálie byla zjištěna přibližně o polovinu větší koncentrace manganu než u bílého vína Chardonnay ze stejné oblasti. Obsah manganu není dle platné legislativy definován, z dostupné literatury je zpravidla jeho obsah 0-0,05 g/l. Malé množství tohoto prvku je obsaženo v bobulích a může ovlivnit organoleptic-

ké vlastnosti vína [17], [1]. Naměřená koncentrace byla u bílých vín v rozmezí 848.3 – 3875 ppb.

Zajímavostí je obsah mědi, který byl naměřen v bílém vínu Chardonnay pocházející z jižní Afriky, oblasti Western Cape, která je bohatá na jílovité půdy a to může dokazovat autenticitu daného vzorku vína, jelikož měď je poměrně vzácným prvkem, nacházejícím se v zemské kůře. Koncentrace mědi se může také dostat do vína z postřiku a nejvyšší přípustná koncentrace podle OIV činí 1.0 mg/l [43].

ZÁVĚR

Záměrem předkládané diplomové práce bylo popsat využití ICP-MS a stanovit vybrané prvkové složení ve vzorcích vín. Důvodem pro stanovení jednotlivých prvků jako jednoho z aspektů určování autenticity vína, je stále se vyskytující problém falšování potravin a nápojů. Proto se dnes analýzy zaměřují na autenticitu potravin a objasnění jejich původu. Výrobci při jejich výrobě používají nesprávné technologické postupy, aby dosáhli co nejnižších nákladů, ale v konečném důsledku uvedli na trh s tím, že byla použita deklarovaná složka nebo technologie. Tyto nápoje, ale i velké množství potravin jsou na první pohled k nerozeznání od pravých, a proto rok od roku přibývá stále více kontrol a analýz, aby se zamezilo klamání spotřebitele. V teoretické části diplomové práce bylo popsáno chemické složení vína, jeho autenticita a byl představen přehled základních analytických metod používaných k analýzám vzorků. Podrobněji byla popsána metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, na kterou se celá práce vztahuje a se kterou bylo pracováno v praktické části.

Po zpracování teoretické části a popsání základních principů ICP-MS byly připraveny vzorky jednotlivých vín vhodným naředěním spolu s kalibračními roztoky. Pro správnou optimalizaci přístroje byl proveden automatický Autotune test a Performance test, které připravily přístroj pro správné fungování a vlastní analýzu vzorků.

Celkem bylo analyzováno 12 vzorků vín, z toho šest červených a šest bílých. U všech bylo stanoveno 37 stopových prvků (Be, Zn, Cu, Ni, Al, Ga, Mg, Co, Li, Sc, Ag, Mn, Sr, Ba, Tl, Bi, Ce, Cs, Ho, In, Rh, Ta, Tb, U, Y, As, Ca, Cd, Cr, Fe, Hg, K, Na, Pb, Se, Sn, Ti) s příslušnými koncentracemi. Tyto koncentrace byly v programu Excel zpracovány a následně bylo provedeno grafické zpracování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DOMINÉ, A. *Vino: Víno a zdraví*. 1. vydání. Bratislava: Slovart 2005. 928 s. ISBN 80-7209-347-9.
- [2] KRAUS, V., FOFFOVÁ, Z., VURM, B. *Nová encyklopedie českého a moravského vína. 2. díl: Složení vína*. 1. vydání. Praha: Praga Mystica 2008. 312 s. ISBN 978-808676709-3.
- [3] RODRIGUES, SM, OTERO, M., ALVES, AA, COIMBRA, J., COIMBRA, MA, PEREIRA, E., DUARTE, AC. Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2011, **24** (4-5): s. 548 – 562.
- [4] PRÍBELA, A., DAVÍDEK, J., VELÍŠEK, J. *Analýza potravin přírodní látky*. 2007, 131 s. Dostupné z: <http://utb.cepac.cz/>.
- [5] JACKSON, RS. *Wine Science: Principles and Applications*. 3th Edition. London, UK: Academic Press / Elsevier 2008. 751 s. ISBN 0123736463, ISBN 978-0-12-373646-8.
- [6] ANGEROVÁ, J., ŠŮRA, J. *ABC o nápojích*. 1. vydání. Praha: Merkur 1986. 246 s. ISBN 51-505-86.
- [7] ALAMO, M., BERNAL, JL, NOZAL, MJ, GÓMEZ-CORDOVÉC, C. Red wine aging in oak barrels: evolution of the monosaccharides content. *Food Chemistry*. 2000, **71** (2): s. 189 - 193.
- [8] RUPASINGHE, HP VASANTHA, CLEGG, S. Total antioxidant capacity, total phenolic content, mineral elements, and histamine concentrations in wines of different fruit sources. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2007, **20** (2): s. 133 - 137.
- [9] SOUFLEROS, EH, BOULOUMPASI, E., TSARCHOPOULOS, C., BILIADERIS, CG. Primary amino acid profiles of Greek white wines and their use in classification according to variety, origin and vintage. *Food Chemistry*. 2003, **80** (2): s. 261 - 273.

- [10] SIEBERT, TE, SMYTH, HE, CAPONE, DL, NEUWÖHNER, C., PARDON, KH, SKOUROUMOUNIS, GE, HERDERICH, MJ, SEFTON, MA, POLLNITZ, AP. Stable isotope dilution analysis of wine fermentation products by HS-SPME-GC-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005, 381 (4): s. 937 - 947.
- [11] KRAUS, V. *Réva a víno: tradice a současnost*. 1. vydání. Praha: Radix 1999. 280 s. ISBN 80-860-3123-3.
- [12] RODRÍGUEZ-DELGADO, MA, GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, G., CONDE-GONZÁLEZ, JE, PÉREZ-TRUJILLO, JP. Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines. *Food Chemistry*. 2002, 78 (4): s. 523 - 532.
- [13] MAZEROLLES, G., PREYS, S., BOUCHUT, C., MEUDEC, E., FULCRAND, H., SOUQUET, JM, CHEYNIER, V. Combination of several mass spectrometry ionization modes: A multiblock analysis for a rapid characterization of the red wine polyphenolic composition. *Analytica Chimica Acta*. 2010, 678 (2): s. 195 – 202.
- [14] FRANCIS, FJ. *Encyclopedia of food science and technology*. 2nd Edition. New York, USA: Wiley 2000. 2816 s. ISBN 978-1-59124-460-8.
- [15] CALDERONE, G., NAULET, N., GUILLOU, C., RENIERO, F. Characterization of European Wine Glycerol: Stable Carbon Isotope Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004, 52 (19), s. 5902 – 5906.
- [16] BAROŇ, M. Mýtus jménem glycerol. *Vinařský obzor: Odborný časopis pro vinohradnictví, sklepní hospodářství a obchod vínem*. 2010, 103 (12): s. 610-611.
- [17] DIVIŠ, P. Co nám mohou kovy říci o víně. *Chempoint. Vědci pro průmysl a praxi* [online]. Mar 02, 2011 [cit. 2014-03-09].
- [18] ARVANITTOYANNIS, IS, KATSOTA, MN, PSARRA, EP, SOUFEROS, EH. Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends in Food Science & Technology*. 1999, 10 (10): s. 321 - 336.

- [19] ČÍŽKOVÁ, H. et al. *Metody a kriteria pro ověřování autenticity potravin a potravinářských surovin*. 1. vydání. Ostrava: Key Publishing 2011. 127 s. ISBN 978-807-4181-245.
- [20] LÜTHY, J. Detection strategies for food authenticity and genetically modified foods. *Food Control*. 1999, **10** (6): s. 359 - 361.
- [21] HARGIN, KD. Authenticity issues in meat and meat products. *Meat Science*. 1996, **43** (supplement 1): s. 277 - 289.
- [22] BALLIN, NZ. Authentication of meat and meat products. *Meat Science*. 2010, **86** (3): s. 577 - 587.
- [23] ANONYM: Kontrolní činnost SZPI. *Státní zemědělská a potravinářská inspekce* [online]. Dec 01, 2011 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1002118&docType=ART&nid=11314&chnum=1>.
- [24] SCHLESIER, K., FAUHL-HASSEK, C., FORINA, M., COTEA, V., KOCSI, E., SCHOULA, R., JAARSVELD, F., WITTKOWSKI, R. Characterisation and determination of the geographical origin of wines. Part I: overview. *European Food Research and Technology*. 2009, **230** (1): s. 1 - 13. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/co-nam-mohou-kovy-rici-o-vine>.
- [25] KRUZLICOVA, Dasa, Željka FIKET a Goran KNIEWALD. Classification of Croatian wine varieties using multivariate analysis of data obtained by high resolution ICP-MS analysis. *Food Research International* [online]. 2013, č. 1, s. 621-626. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0963996913004195>
- [26] LIU, L., D. COZZOLINO, W. U. CYNKAR, M. GISHEN a C. B. COLBY. Geographic Classification of Spanish and Australian Tempranillo Red Wines by Visible and Near-Infrared Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, roč. 54, č. 18, s. 6754-6759. ISSN 0021-8561. DOI: 10.1021/jf061528b. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf061528b>

- [27] STAFILOV, Trajče a Irina KARADJOVA. Atomic absorption spectrometry in wine analysis: A review. *Macedonian journal of chemistry and chemical engineering*. 2009, vol. 28, no. 1, s. 17-31. ISSN 1857-5552.
- [28] SUN, Da-Wen. *Modern techniques for food authentication*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2008, 612 s. ISBN 978-012-3740-854.
- [29] LUYKX, Dion M.A.M. a Saskia M. VAN RUTH. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. *Food Chemistry* [online]. 2008, vol. 107, issue 2, s. 897-911 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814607009533>
- [30] THOMAS, Robert. *Practical guide to ICP-MS*. M. Dekker, c2004, 324 p. Practical spectroscopy, v. 33. ISBN 08-247-5319-4.
- [31] Food Safety Applications in Mass Spectrometry: A Primer. *Agilent Technologies* [online]. 2005, 5989-1270EN
- [32] ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Primer. *Agilent Technologies*. 2005, 5989-3526EN.
- [33] NELMS, Simon M. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*. 1st pub. Oxford: Blackwell, c2005, xv, 485 s. ISBN 1-4051-0916-5.
- [34] Mass spektrometry. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Apr. 14, 2012 [cit. 2012-03-09]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Mass_spectrometry.
- [35] IBANEZ, E., CIFUENTES, A. New analytical techniques in food science. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2001, 41 (6): s. 413 - 450.
- [36] Atomic absorption spectroscopy. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. May 08, 2012 [cit. 2012-03-26]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_absorption_spectroscopy
- [37] KŘÍŽENECKÁ, S. Základy analytické chemie. *Univerzita Jana Evangelisty Purkyně Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí* [online]. 2007 [cit. 2014-03-08]. Dostupné z: <http://www.sos-veseli.cz/download/zach.pdf>.
- [38] Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Feb 02, 2012 [cit. 2014-03-08]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy.

- [39] Atomic emission spectroscopy. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Jan 26, 2012 [cit. 2014-03-08].
Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_emission_spectroscopy.
- [40] Infrared spectroscopy. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Mar 03, 2012 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z:
http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy.
- [41] Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS: Dramatically Different ICP-MS. *Thermo Scientific*. 2012.
- [42] COETZEE, Paul P., Francois E. STEFFENS, Riette J. EISELEN, Ockert P. AUGUSTYN, Lieve BALCAEN a Frank VANHAECKE. Multi-element Analysis of South African Wines by ICP–MS and Their Classification According to Geographical Origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2005, vol. 53, issue 13 [cit. 2014-04-29]. DOI: 10.1021/jf048268n.
- [43] Maximum acceptable limits of various elements contained in wine. *International Methods of Analysis of Wines and Musts* [online]. 2014, č. 2 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z:
<http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin#limites>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

tzv.	takzvaně
°	stupeň
'	minuta
mm	milimetr
ha	hektar
t	tuna
°NM	stupeň normalizovaného moštoměru
Kč	koruna česká
kg	kilogram
%	procento
g	gram
l	litr
mg	miligram
HDL	vysokodenzitní lipoprotein
obj. %	objemová procenta
pH	potenciál vodíku
°C	stupeň celsia
EU	Evropská unie
ml	mililitr
ES	Evropské společenství
Sb.	sbírka
č.	číslo
113/2005 Sb.	Vyhláška o způsobu označování potravin a tabákových výrobků
popř.	popřípadě
CTL	Celně technická laboratoř

2000/13 ES	směrnice Evropského parlamentu a Rady o sblížení právních předpisů členských států týkajících se označování potravin
ČSN EN 45001	Česká státní norma evropského nařízení 45001
ISO/IEC17025	Zkušební a kalibrační laboratoře
ISO 9001	Stanovuje požadavky na systém řízení kvality
ČR	Česká republika
USA	Spojené státy americké
r.	rok
HPLC	Vysoko-účinná kapalinová chromatografie
GC	Plynová chromatografie
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostním detektorem
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IRMS	Hmotnostní spektrometrie s izotopovými poměry
LC	Kapalinová chromatografie
PFA	fluor-uhličité pryskyřice – polymerní materiál
μm	mikrometr
K	stupeň Kelvina
min.	minuta
Pa	pascal – jednotka tlaku
U	elektrické napětí
V	jednotka elektrického napětí
CZE	Kapilární zónová elektroforéza
CE	Kapilární elektroforéza
AES	Atomová emisní spektrometrie

IR	Infračervená spektroskopie
NMR	Nukleární magnetická rezonance
CRM	Certifikovaný referenční materiál
Qcell (CCT)	Collision cell technology - technologie kolizních cel
USB	univerzální sériová sběrnice, způsob připojení k počítači
ppb	1 miliardtina z celku
W	jednotka výkonu
kcps	jednotka tisíců impulsů za sekundu
ppt	1 biliontina z celku
RSD	relativní směrodatná odchylka
cps	impulsy za sekundu
m/z	hmotnost/náboj
μg	mikrogram
HNO ₃	kyselina dusičná
STD	standard
W1-12	vzorky vín
TUNE B	ladící roztok
Min.	minimálně
Max.	maximálně
SF-MS	dvojitě zaostřování sektorovým polem
TOF-MS	průletový analyzátor v hmotnostní spektrometrii
rpm	počet otáček za minutu
HCL	kyselina chlorovodíková
D. L.	detekční limit

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Princip ICP-MS [32].....	34
Obr. 2 Schéma ICP-MS [31].....	34
Obr. 3 Mlžná komora [32].....	36
Obr. 4 Schéma plamenového zdroje [32].....	37
Obr. 5 Hmotnostní spektrometr ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.....	44

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Estery [2].....	20
Tab. 2 Laktony [2].....	21
Tab. 3 Obsah minerálních látek (g/l) [1].....	23
Tab. 4 Obsah polyfenolů (g/l) [1].....	24
Tab. 5 Obsah vitaminů (g/l) [1].....	26
Tab. 6 Parametry Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS (1. část).....	46
Tab. 6 Parametry Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS (2. část).....	47
Tab. 7 Standardní roztok 25 prvků.....	48
Tab. 8 Standardní kalibrační roztoky (μg/l)	49
Tab. 9 Standardní kalibrační roztoky (μg/l)	49
Tab. 10 Vzorky vín použitých k analýze.....	52
Tab. 11 Sample list.....	55
Tab. 12 Kalibrace na standard STD5.....	56
Tab. 13 Kalibrace na standard STD10.....	57
Tab. 14 Kalibrace na standard STD25/2 (1. část).....	58
Tab. 14 Kalibrace na standard STD25/2 (2. část).....	59
Tab. 15 Kalibrace na standard STD25 (1. část).....	60
Tab. 15 Kalibrace na standard STD25 (2. část).....	61
Tab. 16 Intenzita změn.....	62
Tab. 17 Nastavení optimálních parametrů.....	62
Tab. 18 Výsledné naladění ICP-MS (1. část).....	63
Tab. 18 Výsledné naladění ICP-MS (2. část).....	64
Tab. 19 Výkonnost přístroje.....	64
Tab. 20 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (1. část).....	65
Tab. 20 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (2. část).....	66

Tab. 20 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (3. část).....	67
Tab. 21 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (1. část).....	68
Tab. 21 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (2. část).....	69
Tab. 21 Obsah prvků naměřených v minerálních vodách metodou ICP-MS (3. část).....	70

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Obsah Li a Cs ve vínech	71
Graf 2 Obsah Li ve vínech	71
Graf 3 Obsah Cs ve vínech.....	72
Graf 4 Obsah prvků v červených vínech.....	72
Graf 5 Obsah prvků v bílých vínech.....	73

SEZNAM PŘÍLOH

- PŘÍLOHA P I** Fotografie vzorků vín použitých k analýze
PŘÍLOHA P II Kalibrační křivky
PŘÍLOHA P III Grafy automatického ladění. (Autotune)

PŘÍLOHA P I: FOTOGRAFIE VZORKŮ VÍN POUŽITÝCH K ANALÝZE

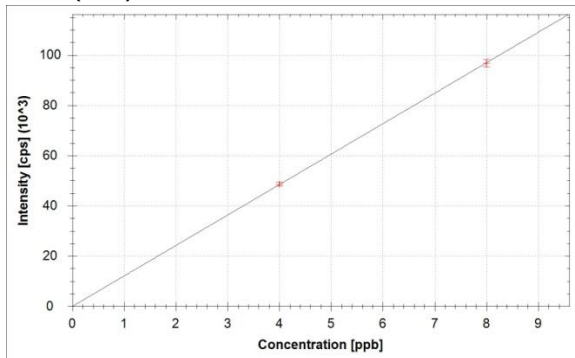




PŘÍLOHA P II: KALIBRAČNÍ KŘIVKY



7Li (CCT)



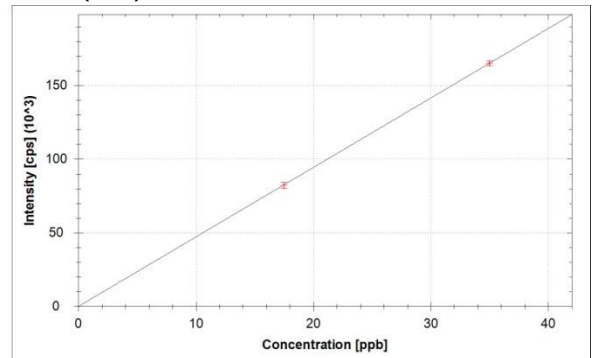
$$f(x) = 12118.2450 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

9Be (CCT)



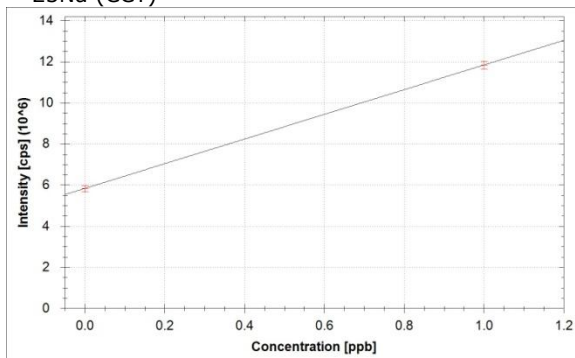
$$f(x) = 4715.2257 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

23Na (CCT)



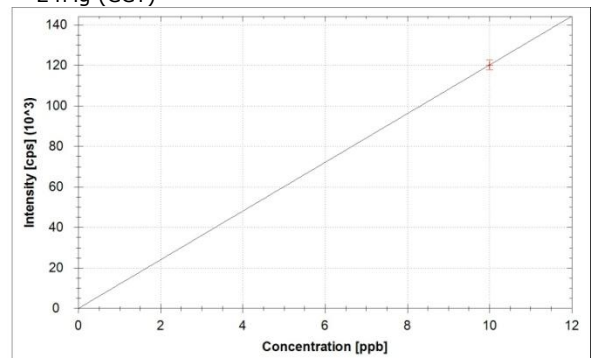
$$f(x) = 6002483.6443 * x + 5836230.5250$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.972 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0755 \text{ ppb}$$

24Mg (CCT)



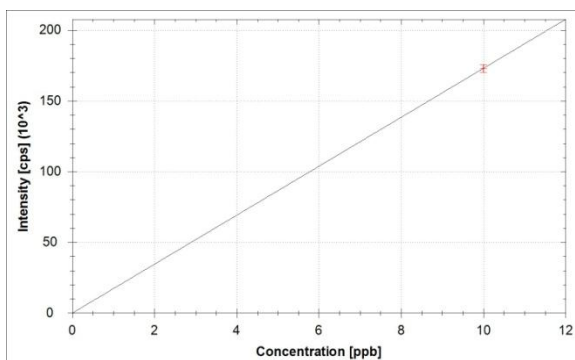
$$f(x) = 12015.0698 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

27Al (CCT)



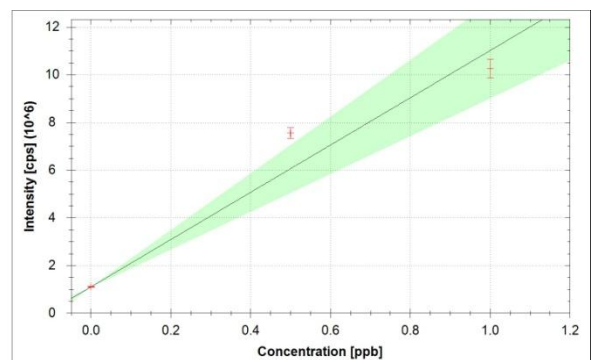
$$f(x) = 17301.6331 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

39K (CCT)

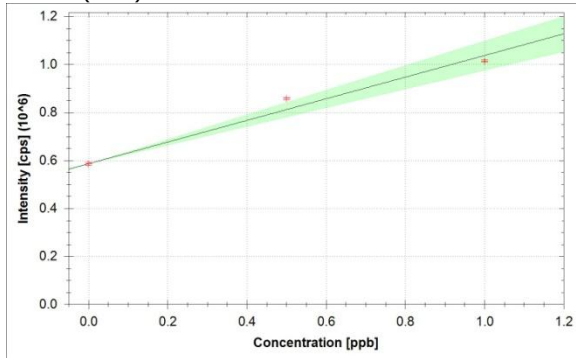


$$f(x) = 9910677.8907 * x + 1099575.8783$$

$$R^2 = 0.9375$$

$$\text{BEC} = 0.111 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0042 \text{ ppb}$$

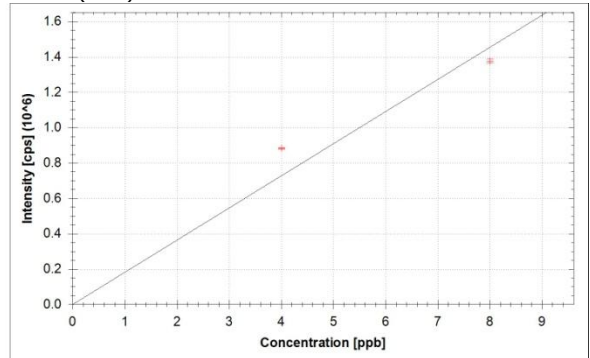
44Ca (CCT)


$$f(x) = 451056.5493 * x + 586254.6478$$

$$R^2 = 0.9719$$

$$\text{BEC} = 1.300 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0388 \text{ ppb}$$

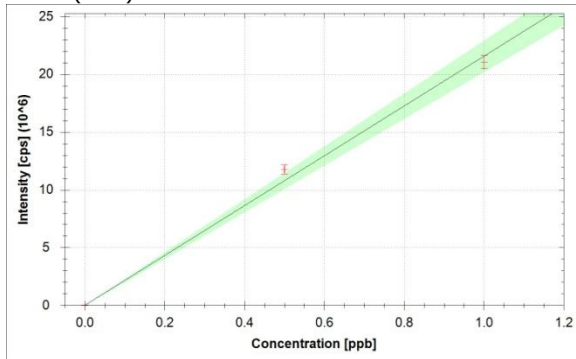
45Sc (CCT)


$$f(x) = 181766.0655 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

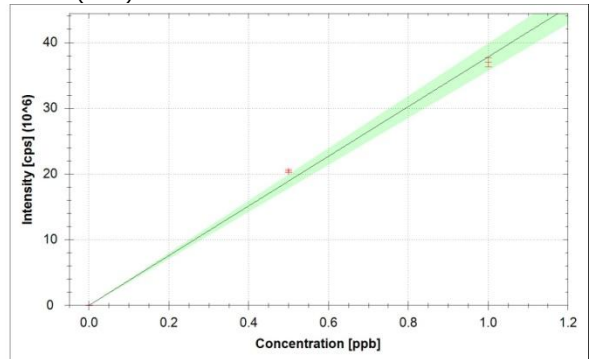
48Ti (CCT)


$$f(x) = 21551027.8031 * x + 7120.1132$$

$$R^2 = 0.9944$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0006 \text{ ppb}$$

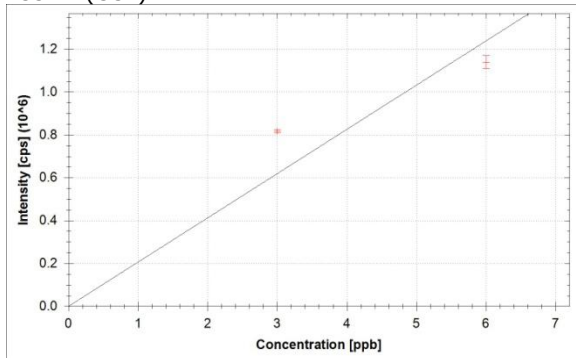
52Cr (CCT)


$$f(x) = 37771434.4298 * x + 12229.8572$$

$$R^2 = 0.9958$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0002 \text{ ppb}$$

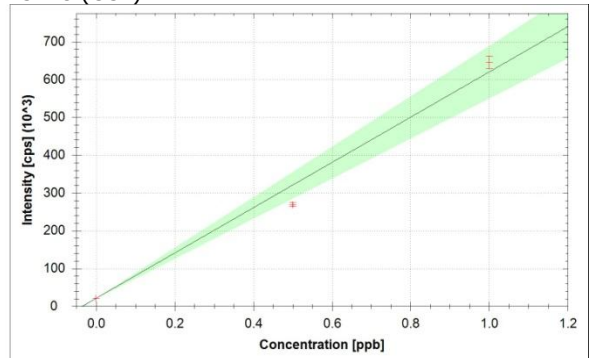
55Mn (CCT)


$$f(x) = 206331.4935 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

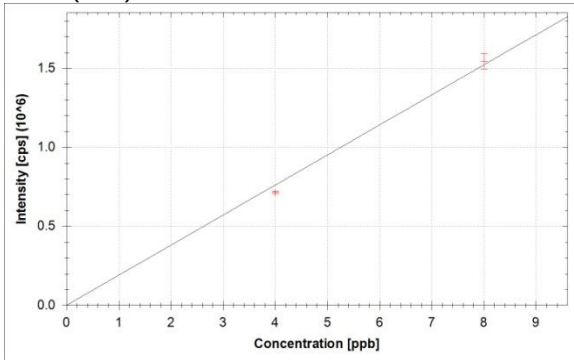
57Fe (CCT)


$$f(x) = 598996.5476 * x + 21158.0481$$

$$R^2 = 0.9831$$

$$\text{BEC} = 0.035 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0014 \text{ ppb}$$

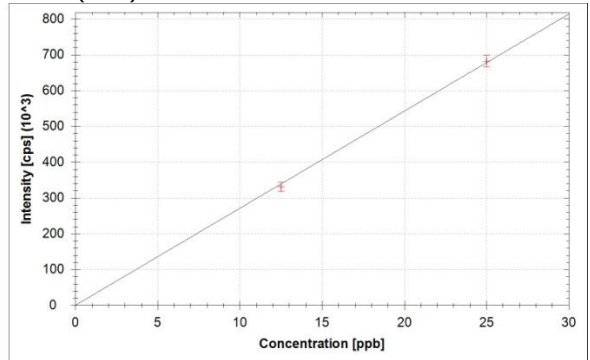
59Co (CCT)


$$f(x) = 190135.7682 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

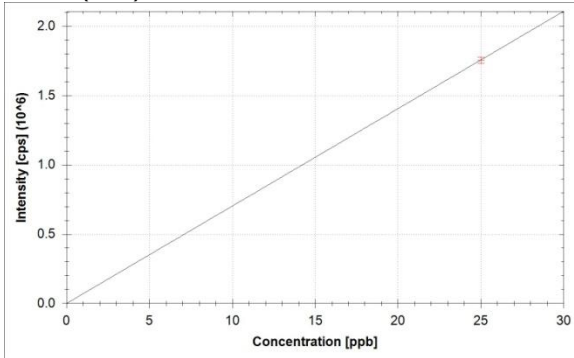
60Ni (CCT)


$$f(x) = 27120.4398 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

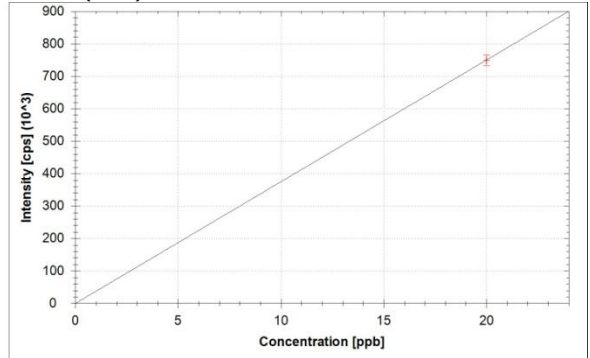
63Cu (CCT)


$$f(x) = 70227.7488 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

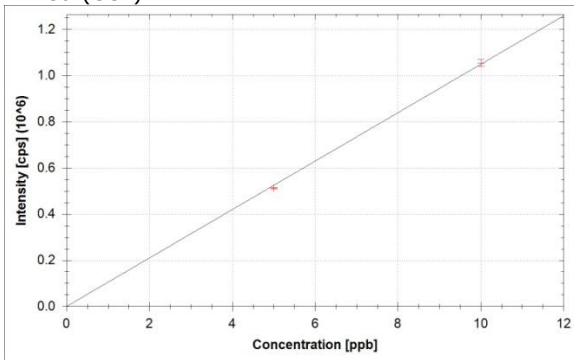
66Zn (CCT)


$$f(x) = 37501.6592 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

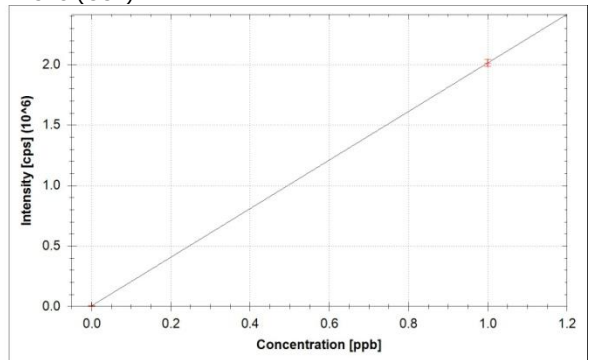
71Ga (CCT)


$$f(x) = 104883.9165 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

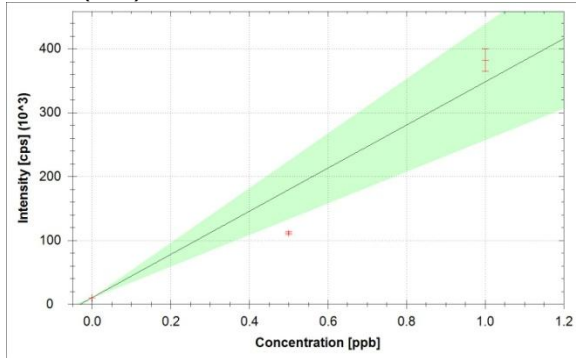
75As (CCT)


$$f(x) = 200796.3451 * x + 4444.4639$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.002 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0024 \text{ ppb}$$

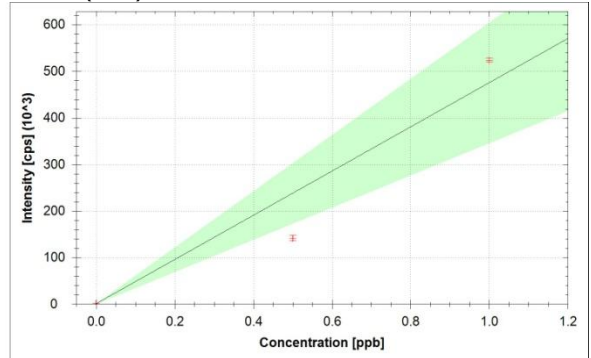
77Se (CCT)


$$f(x) = 338024.8034 * x + 10217.5915$$

$$R^2 = 0.9222$$

$$\text{BEC} = 0.030 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0013 \text{ ppb}$$

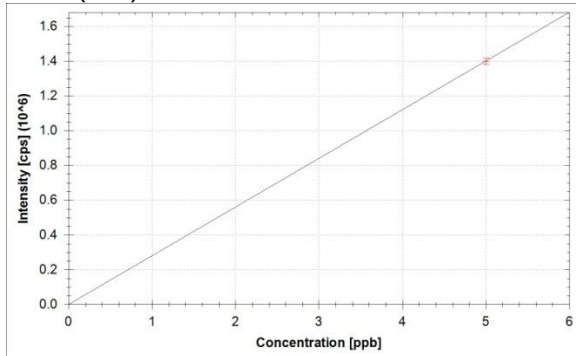
82Se (CCT)


$$f(x) = 474578.6608 * x + 1210.0635$$

$$R^2 = 0.9203$$

$$\text{BEC} = 0.003 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0008 \text{ ppb}$$

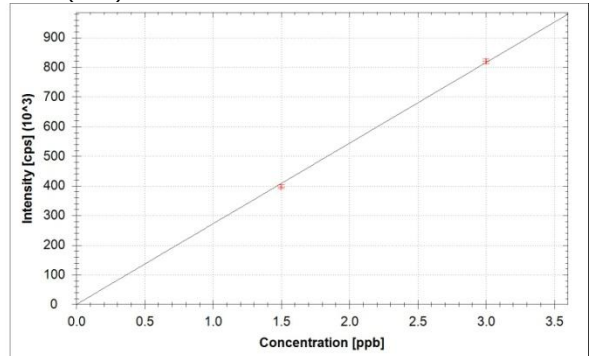
88Sr (CCT)


$$f(x) = 280167.7224 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

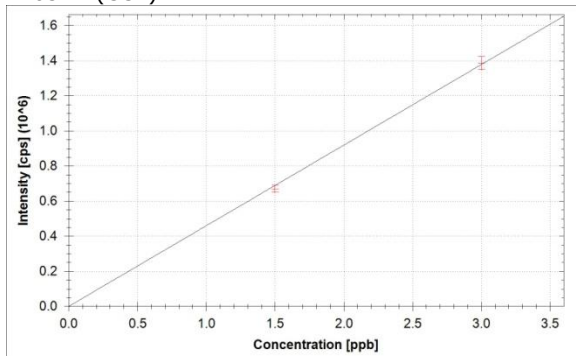
89Y (CCT)


$$f(x) = 271877.2264 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

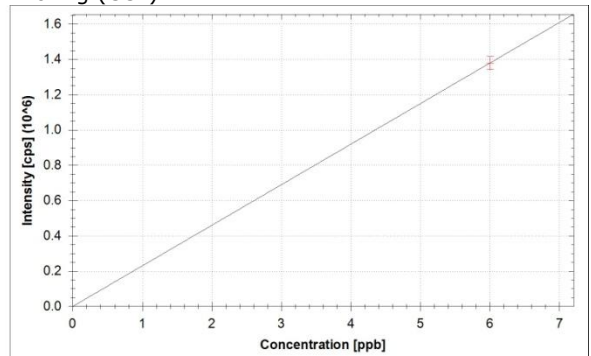
103Rh (CCT)


$$f(x) = 459102.6659 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

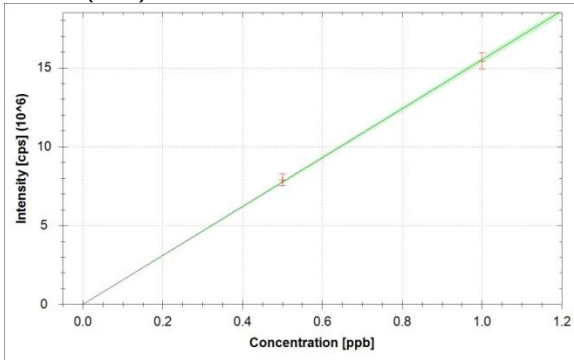
107Ag (CCT)


$$f(x) = 229857.5591 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

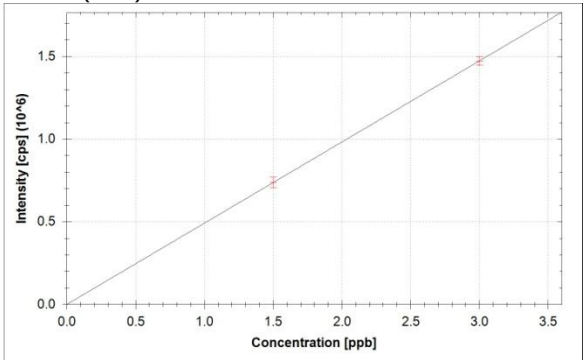
¹¹¹Cd (CCT)


$$f(x) = 15490048.8939 * x + 2753.8146$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0003 \text{ ppb}$$

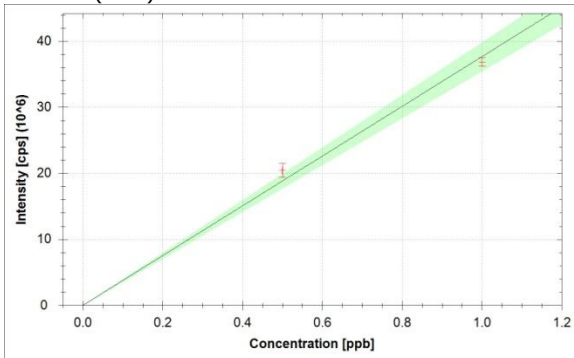
¹¹⁵In (CCT)


$$f(x) = 490705.7804 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

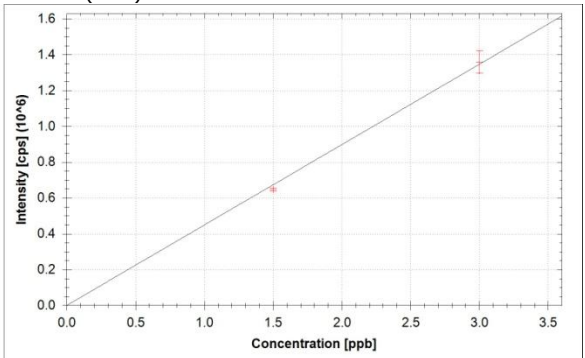
¹¹⁸Sn (CCT)


$$f(x) = 37632278.7959 * x + 8094.1022$$

$$R^2 = 0.9952$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0003 \text{ ppb}$$

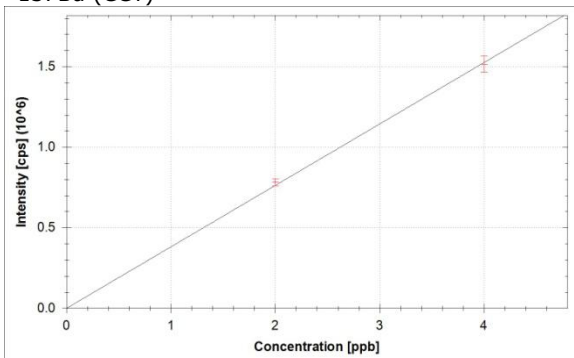
¹³³Cs (CCT)


$$f(x) = 448841.1496 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

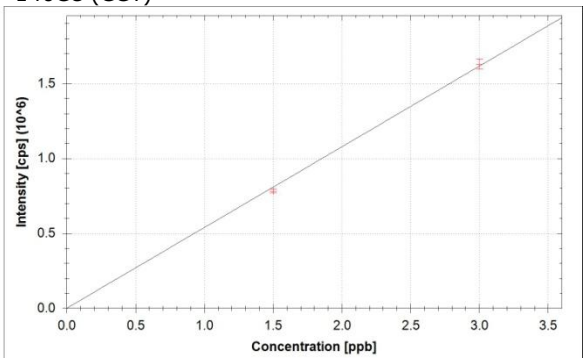
¹³⁷Ba (CCT)


$$f(x) = 381144.9623 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

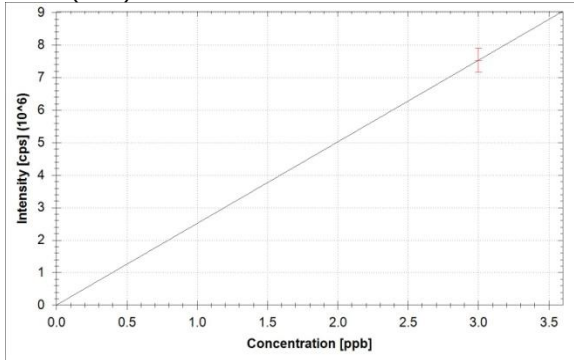
¹⁴⁰Ce (CCT)


$$f(x) = 538724.7600 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

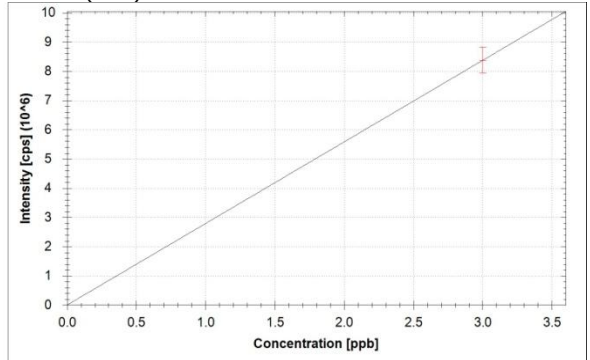
159Tb (CCT)


$$f(x) = 2509657.1597 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

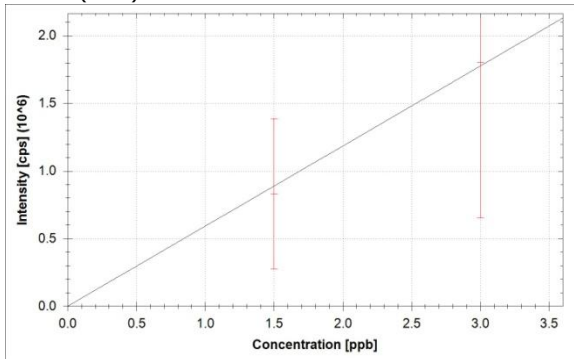
165Ho (CCT)


$$f(x) = 2791987.7107 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

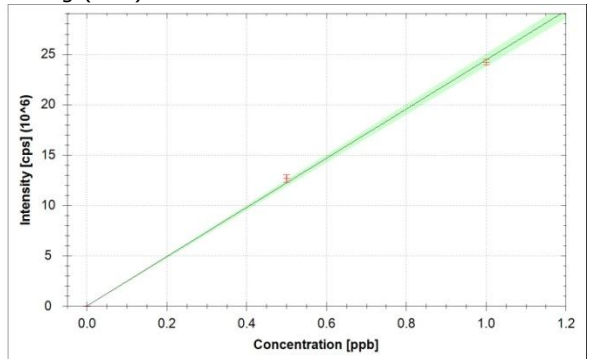
181Ta (CCT)


$$f(x) = 591879.6654 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

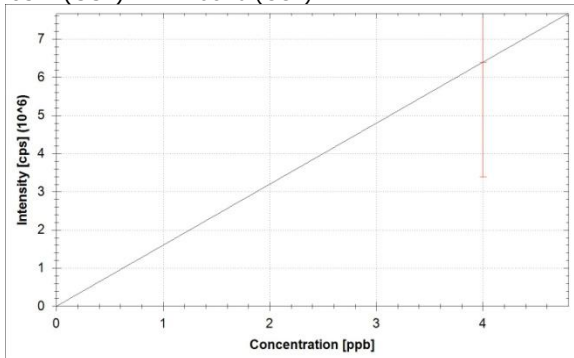
202Hg (CCT)


$$f(x) = 24397139.3942 * x + 34638.4462$$

$$R^2 = 0.9991$$

$$\text{BEC} = 0.001 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0003 \text{ ppb}$$

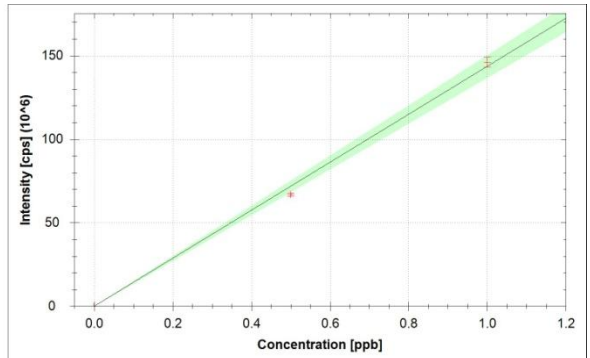
205Tl (CCT)


$$f(x) = 1598786.6592 * x$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

208Pb (CCT)


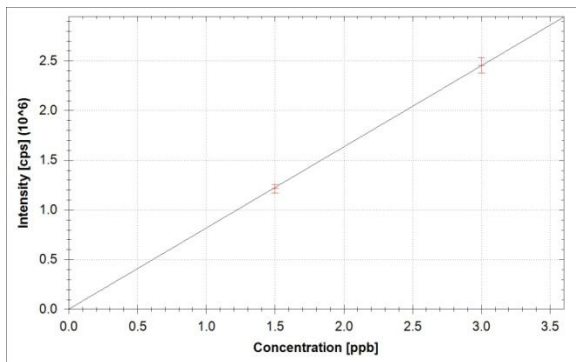
$$f(x) = 143671632.0442 * x + 17263.9901$$

$$R^2 = 0.9971$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

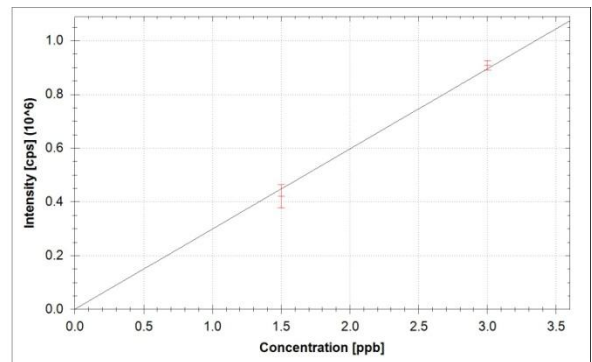
$$\text{LoD} = 0.0003 \text{ ppb}$$

209Bi (CCT)



$f(x) = 816579.6904 * x$
 $R^2 = 1.0000$
BEC = 0.000 ppb
LoD = N/A

238U (STD)



$f(x) = 298205.3348 * x$
 $R^2 = 1.0000$
BEC = 0.000 ppb
LoD = N/A

PŘÍLOHA P III: GRAFY AUTOMATICKÉHO LADĚNÍ (AUTOTUNE)

