

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická

Prvková analýza vína a transport živin a těžkých kovů z půdy do vinné révy
Diplomová práce

2020

Bc. Frederika Mišíková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Frederika Mišíková**
Osobní číslo: **C18439**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**
Téma práce: **Prvková analýza vína a transport živin a těžkých kovů z půdy do vinné révy**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujete literární rešerši zaměřenou na:
 - (i) prvkovou analýzu vzorků vhodných pro sledování transportu živin a těžkých kovů z půdy do vinné révy a jejich přítomnosti ve víně,
 - (ii) vyhodnocení vztahu mezi složením půdy, rostliny a vína,
 - (iii) gadoliniovou anomálii.
2. Navrhněte plán experimentu a analytické postupy vhodné pro účely této studie.
3. Provedte sběr, přípravu k analýze a vlastní analýzu vzorků půd, rostlin a vína. Provedte statistické zpracování získaných výsledků a pro analyzované vzorky vyhodnotte gadoliniovou anomálii.
4. Kriticky zhodnoťte dosažené výsledky.
5. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucí práce.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Patočka, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

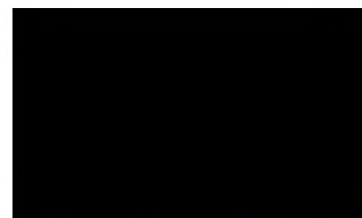
Datum zadání diplomové práce: **5. února 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. června 2020

Bc. Frederika Mišíková

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych ráda poděkovala doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D., vedoucí mé diplomové práce, za odborné vedení při práci, věcné rady, věnovaný čas, podporu a zejména za ochotu spojit naše zájmy v toto zajímavé téma. Také velice děkuji mému konzultantovi Ing. Janovi Patočkovi, Ph.D. za pomoc při měření, zpracovávání dat a za konzultace. Díky patří i paní laborantce Dagmar Kopicové za pomoc v laboratoři a mnoho skvělých rad. Dále bych chtěla poděkovat všem vinařům za poskytnutí vzorků pro experimentální část této práce a také Ing. Haně Jiránkové, Dr. a Ing. Ivetě Brožkové, Ph.D. za pomoc a poskytnutí potřebného vybavení ke zpracování vzorků před analýzou.

Velké díky patří také mým rodičům za možnost studovat, za psychickou i finanční podporu, a hlavně za navedení na cestu milovníka vín. Srdečné poděkování patří i mému přítelovi Ondřejovi Černíkovi za lásku, pochopení, pomoc a bezhraniční podporu v těžkých chvílích studia. Za oporu a povzbuzování děkuji také jeho rodině.

ANOTACE

Literární část diplomové práce se zabývá obsahem živin a těžkých kovů ve vinohradnické půdě, vinné révě a víně a vztahem mezi složením půdy, vinné révy a vína. Dále se věnuje gadoliniové anomálii a rozšíření gadolinia antropogenního původu v půdě a biomase. V experimentální části práce jsou navrženy a popsány analytické postupy pro sběr a přípravu vzorků (půda, listy a bobule vinné révy, víno) a pro prvkovou analýzu 33 vybraných prvků za využití metod ICP-OES a ICP-MS. Výsledky analýz jsou statisticky zpracovány a kriticky hodnoceny zejména nalezené extrémní hodnoty. Sledovány jsou i korelační vztahy mezi vybranými typy vzorků. Pro jednotlivé typy vzorků je vyhodnocena gadoliniová anomálie a porovnána s dostupnou literaturou.

KLÍČOVÁ SLOVA

půda, vinná réva, víno, minerální látky, gadolinium, ICP-OES, ICP-MS

TITLE

Elemental analysis of the wine and transport of nutrients and heavy metals from the soil to grapevine

ANNOTATION

The literary part of the diploma thesis deals with nutrient and heavy metal contents in viticultural soil, grapevine, and wine and with the relationship between soil, grapevine and wine. The gadolinium anomaly and spreading of anthropogenic gadolinium in soil and biomass are explained. In the experimental part of the work, analytical procedures for the collection and preparation of samples (soil, grapevine leaves, and berries, wine) and for the elemental analysis of 33 selected elements using ICP-OES and ICP-MS methods are proposed and described. The results of the analyses are statistically processed and critically evaluated, with emphasis on found extreme values. Correlation relationships between selected types of samples are also monitored. The gadolinium anomaly is evaluated for individual sample types and compared with the available literature.

KEYWORDS

soil, grapevine, wine, mineral substances, gadolinium, ICP-OES, ICP-MS

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ	10
SEZNAM TABULEK	11
SEZNAM ZKRATEK	13
ÚVOD	15
TEORETICKÁ ČÁST	16
1. PŮDA, VINNÁ RÉVA A VÍNO	16
1.1 Vinohradnická půda	16
1.1.1 Živiny v půdě	17
1.1.2 Těžké kovy v půdě	19
1.1.3 Půdní analýzy	20
1.2 Réva vinná (<i>Vitis vinifera</i>)	23
1.2.1 List	25
1.2.2 Bobule	26
1.2.3 Prvková analýza vinné révy	28
1.3 Víno	33
1.3.1 Minerální látky ve víně	33
1.3.2 Prvková analýza vín	36
2 VZTAH MEZI SLOŽENÍM PŮDY, VINNÉ RÉVY A VÍNA	40
2.1 Korelace mezi prvky	40
2.2 Autenticita a identifikace původu vín	42
3. GADOLINIOVÁ ANOMÁLIE	46
3.1 Gadolinium	46
3.1.1 Kontrastní látky na bázi gadolinia	47
3.2 Vstup REE do životního prostředí a vznik gadoliniové anomálie	49
3.2.1 Gd v povrchových a odpadních vodách	51

3.2.2 REE v půdě a biomase	53
3.2.3 Vliv REE na zdraví člověka.....	55
3.3 Metody detekce Gd	56
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	58
4 PRVKOVÁ ANALÝZA A GADOLINIOVÁ ANOMÁLIE	58
4.1 Chemikálie	58
4.2 Použité přístrojové vybavení a software	58
4.2.1 ICP-OES spektrometr Integra 6000	59
4.2.2 oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500.....	61
4.2.3 Mikrovlnné zařízení speedwave XPERT.....	63
4.2.4 Podvarové destilační zařízení distillacid BSB-939-IR	65
4.3 Pomůcky	65
4.4 Příprava roztoků.....	66
4.4.1 2M roztok HNO ₃	66
4.4.2 Kalibrační roztoky	66
4.5 Kontrola kvality analytických výsledků	68
4.6 Vzorky	68
4.6.1 Vzorkování.....	70
4.6.2 Uchování vzorků.....	70
4.7 Úprava vzorků před analýzou	71
4.7.1 Vinohradnická půda	71
4.7.2 Vinná réva (list, bobule)	71
4.7.3 Víno	72
5 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	73
5.1 Optimalizace a validace metod	73
5.1.1 Optimalizace přípravy vzorků před analýzou	73
5.1.2 Ověření spolehlivosti analytických metod.....	74

5.2 Prvková analýza pomocí ICP-OES a ICP-MS.....	78
5.3 Korelace prvků.....	83
5.4 Gadoliniová anomálie.....	85
6 ZÁVĚR.....	88
POUŽITÁ LITERATURA.....	90
ELEKTRONICKÉ PŘÍLOHY.....	103

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 – Keř vinné révy – podzemní a nadzemní orgány	25
Obrázek 2 – Morfologické složení bobule a přítomnost některých látek a chutí v jejich částech.....	26
Obrázek 3 – Charakteristické projevy nedostatku a nadbytku minerálních látek na listech vinné révy	28
Obrázek 4 – Klinicky používané kontrastní látky na bázi Gd.....	48
Obrázek 5 – Gadoliniová anomálie – nárůst normalizované koncentrace Gd naproti normalizovaným koncentracím ostatních REE.....	51
Obrázek 6 – ICP-OES spektrometr Integra 6000	61
Obrázek 7 – oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500.....	62
Obrázek 8 – Mikrovlnné zařízení speedwave EXPERT	64
Obrázek 9 – Schéma systému Multi-Tubes pro nádoby DAC-100S, kde a) vzorek, b) rozkladné činidlo v insertu, c) rozkladné činidlo v PFA nádobě.....	64
Obrázek 10 – Odběr vzorku půdy pomocí zatloukací sondovací tyče (hloubka 0–30 cm) a vzorků vinné révy (list, bobule).....	70
Obrázek 11 – Úprava vzorku listů (1. ručně podrcené, 2. podrcené v třecí misce, 3. proseté)	71
Obrázek 12 – Normalizovaná koncentrace REE pro vzorky půd, listů, bobulí a vína.....	87

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Obvyklé formy iontů makroživin a mikroživin v půdě.....	18
Tabulka 2 – Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou	19
Tabulka 3 – Kritéria hodnocení obsahu přístupného P, K a Mg v půdě pro vinice v ČR.....	22
Tabulka 4 – Návrh pracovních kritérií pro hodnocení obsahu mikroelementů v půdě pro vinice v ČR	23
Tabulka 5 – Procentuální výměra vinic s nízkým, středním a vysokým obsahem mikroelementů (B, Cu, Fe, Mn, Zn) v půdě v ČR za období 2013–2018	23
Tabulka 6 – Obsah vybraných minerálních látek v moštu z bobulí	27
Tabulka 7 – Vztah mezi potřebou a odběrem živin částmi vinné révy v kg/ha	29
Tabulka 8 – Kritéria hodnocení obsahu živin v sušině řapíků listů vinné révy	30
Tabulka 9 – Kritéria hodnocení obsahu živin v sušině čepelí listů vinné révy	30
Tabulka 10 – Prvková analýza různých typů vzorků vinné révy	32
Tabulka 11 – Obvyklé koncentrace nebo limity makro, mikro a stopových prvků ve víně a jejich doporučená denní dávka pro dospělé.....	35
Tabulka 12 – Přehled prvkové analýzy vzorků vín.....	38
Tabulka 13 – Vzájemné korelační vztahy mezi prvky v půdě	41
Tabulka 14 – Studie zaměřené na gadoliniovou anomálii ve vodách	52
Tabulka 15 – Studie zaměřené na přítomnost a chování REE v půdě a biomase	54
Tabulka 16 – Parametry nastavení ICP-OES spektrometru Integra 6000 pro všechny typy vzorků	60
Tabulka 17 – Spektrální čáry, napětí na fotonásobiči, korekce pozadí, instrumentální limity detekce a limity detekce metod vybraných prvků pro ICP-OES analýzu.....	60
Tabulka 18 – Parametry nastavení oaTOF-ICP-MS spektrometru OptiMass 9500 pro všechny typy vzorků	62

Tabulka 19 – Instrumentální limity detekce a limity detekce metod vybraných izotopů prvků pro ICP-MS analýzu	63
Tabulka 20 – Parametry nastavení mikrovlnného zařízení speedwave EXPERT pro mineralizaci vzorků vinné révy (list, bobule) a referenčního materiálu	65
Tabulka 21 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků vinohradnické půdy	67
Tabulka 22 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků vinné révy (list, bobule)	67
Tabulka 23 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků vín	67
Tabulka 24 – Seznam vzorků, jejich původ a popis	69
Tabulka 25 – Analýza certifikovaných referenčních materiálů GBW 10052, GBW 07603 a BCR 679, návratnost, opakovatelnost (RSD) a pravdivost výsledků ICP-OES a ICP-MS analýz	76
Tabulka 26 – Koncentrace prvků naměřené v půdě, listech, bobulích a víně pomocí ICP-OES a ICP-MS	78
Tabulka 27 – Indikační hodnoty (extrakce lučavkou královskou) stanovené Vyhláškou č. 153/2016 Sb. a nalezené obsahy rizikových prvků ve vzorcích půd	81
Tabulka 28 – Obvyklé obsahy nebo limity stanovené OIV a nalezené koncentrace vybraných prvků ve víně, obsah prvků ve sklenici vína (2 dcl) a % doporučené denní dávky prvku ve 2 dcl	82
Tabulka 29 – Korelační koeficienty prvků mezi jednotlivými typy vzorků	84
Tabulka 30 – Hodnoty gadoliniové anomálie pro vzorky půd, listů, bobulí a vína	86

SEZNAM ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AZZP	Agrochemické zkoušení zemědělských půd
CRM	Certifikovaný referenční materiál
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
DDD	Doporučená denní dávka
DTPA	Kyselina pentetová
DWF	Víno vyrobeno v Japonsku převážně ze zahraničních surovin
FAAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
FF	Plamenová fotometrie
Gd _{anom}	Gadoliniová anomálie
Gd _{ant}	Gadolinium antropogenního původu
GdCA	Kontrastní látky na bázi gadolinia
Gd-DTPA	Gadopentetate dimeglumine
IS	Interní standard
CHOP	Chráněné označení původu
CHZO	Chráněné zeměpisné označení
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
ICP-QMS	Kvadrupólová hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu
IR	Infračervené
KM	Kjeldahlova metoda

LOD	Limit detekce
LOQ	Limit stanovitelnosti
MAS	Molekulová absorpční spektrometrie
MC-ICP-MS	Multikolektorová hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
MM	Mikrovlákná mineralizace
MRI	Zobrazování magnetickou rezonancí
NASC	North American Shale Composite
NIRS	Blízká infračervená spektroskopie
oaTOF-ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s průletovým analyzátozem a ortogonální akcelerací iontů
OIV	Mezinárodní organizace pro révu vinnou a víno
PAAS	Post-Archean Australian Shale
PE	Polyetylén
PFA	Perfluoralkoxy
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REE	Prvky vzácných zemin
RSD	Relativní směrodatná odchylka
SD	Směrodatná odchylka
SVOČ	Studentská vědecká a odborná činnost
T	Turbidimetrie
UV	Ultrafialové
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
VIS	Viditelné
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie

ÚVOD

Půdy vhodné pro pěstování vinné révy jsou různého horninového původu. Obsahují makro, mikro i stopové prvky, které jsou kořenovým systémem vstřebávány jako důležité živiny pro růst a vývoj vinné révy. Touto cestou do rostliny vstupují také těžké kovy, jejichž původ je v půdě, imisích i přípravcích používaných ve vinohradu. Transport minerálních látek z půdy přes rostlinu až do vína je ovlivněn i vzájemnými vztahy jednotlivých prvků. Minerální látky se do rostliny dostávají také povrchem listů, kde je aplikována doplňková výživa nebo přípravky pro ochranu vinné révy. Minerální látky ovlivňují kromě fyziologických pochodů v rostlině i výslednou kvalitu vína. Zdrojem těchto látek ve víně je kromě výše uvedené půdy, přípravků pro výživu a ochranu révy v průběhu vegetace i samotný proces výroby vína. Prvková analýza půdy a listů je nejenom vhodným ukazatelem výživového stavu vinné révy, ale i prostředkem pro racionalizaci a zmenšení dopadu hnojení na životní prostředí. Prvková analýza vín je významná jednak pro rutinní sledování limitních obsahů prvků při prodeji vín a pro hodnocení obsahu toxických prvků ohrožujících lidské zdraví, jednak pro identifikaci geografického původu a odhalení falšování vín, které jsou důležité pro autenticitu výrobku.

Přítomnost prvků vzácných zemin v životním prostředí odráží složení horninového podloží dané lokality. Vzhledem k rostoucímu využití prvků vzácných zemin v nových technologiích a nanotechnologiích jejich spotřeba ročně stoupá přibližně o 6 %, což je spojeno nejenom s těžbou a kontaminací těžebních oblastí, ale i se změnami v přirozeném biogeochemickém cyklu prvků vzácných zemin na celosvětové úrovni. Mezi tyto technologicky kritické prvky patří zejména gadolinium používané například v kontrastních látkách pro magnetickou rezonanci, v zemědělských hnojivech a v různých odvětvích průmyslu. Gadolinium antropogenního původu následně vstupuje do životního prostředí povrchovými vodami nebo půdou, kde se hromadí a zvyšuje tak svoji koncentraci oproti přirozenému obsahu ostatních prvků vzácných zemin. Tento jev je nazýván gadoliniová anomálie a poprvé byl popsán už v 80. letech 20. století. Gadoliniová anomálie je ve vodním prostředí pozorována po celém světě a dokazuje tak zásah lidské činnosti do životního prostředí.

Cílem diplomové práce je prozkoumat možnosti prvkové analýzy vinohradnické půdy, vinné révy (list, bobule) a vína za účelem sledování obsahu důležitých živin a těžkých kovů. Pozornost je věnována i posouzení obsahu vybraných prvků a jejich transportu z půdy do vinné révy a následně do vína. Sledován je také obsah gadolinia antropogenního původu v půdě, vinné révě a vyhodnocena tzv. gadoliniová anomálie.

TEORETICKÁ ČÁST

1. PŮDA, VINNÁ RÉVA A VÍNO

1.1 Vinohradnická půda

Vinná réva je pěstována na půdách rozmanitého geologického původu. Vinařská oblast Čechy geologicky patří k Českému masivu a vinice zde vznikly na černozemích, hnědozemích a na podzolovaných půdách. Vinice ve vinařské oblasti Morava vznikly převážně na geologicky mladých horninách (jílovce, slínovce, jemnozrné pískovce, vápence). Složení vinohradnické půdy, ale i fyzikální a chemické vlastnosti mají značný vliv na životní cyklus vinné révy na určitém místě. Půda také dodává vínu chuťové tóny, které jsou pro danou oblast typické. Příznivé pro pěstování jsou vápenec a vápnité horniny, žula a rula díky jejich propustnosti a záhřevnosti a půdy tvořené hlinitými břidlicemi díky jejich propustnosti a úrodnosti. Nejvhodnějším půdním typem pro pěstování révy je kambizem. Vhodné jsou i rendzina, fluvizem, regozem, hnědozem, luvizem, pseudoglej, černozem a černice (Fic, 2015; Ložek et al., 2017; Simon, 2011; Šimanský, 2011).

Při pěstování vinné révy jsou pro řádný růst a vývoj kořenů stěžejní faktory: hloubka, půdní struktura a obsah vody, soudržnost, chemické vlastnosti a zásoba živin a půdní organizmy. Pokud půda z hlediska těchto faktorů nevyhovuje, lze nedostatečné podmínky modifikovat s využitím vinohradnických postupů jako orba, hnojení a kompostování. Dodržováním těchto podmínek lze pomoci vinné révě vypořádat se s případnými neideálními podmínkami (Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011; Tomasi, 2016).

Pro patřičný vývoj kořenů svislým směrem a rozvětvení do šířky je podstatná hloubka půdy. Většinu nezbytných živin réva absorbuje kořeny z hloubky do půl metru. Z větší hloubky vstřebává už jen nepatrné množství živin potřebných k odpovídajícímu růstu a vývoji kořenů. Z rozlehlejších hloubek jsou absorbovány důležité minerální látky jako Ca, Fe, Mg a Mn, které jsou výživově žádanými složkami vína (Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011).

Půdní struktura zabezpečuje rostlině dostatek fyziologicky dostupného vlhka, provzdušnění a kontinuální příjem živin. Vápenaté a v menší míře i hořečnaté kationy se účastní na utváření můstků mezi organickou hmotou a jílovými minerály půdy, což vede ke zkvalitnění půdní struktury. Pevnější strukturu v podorničí vytvářejí kationy hliníku a železa ve formě organokovových sloučenin a gelů. Póry ve vinohradnické půdě by měly obsahovat 20–25 % vody a 15–20 % vzduchu. Za těchto podmínek je umožněno standardní dýchání kořeny, jsou

přítomny mikroorganismy, probíhá volná difuze kyslíku do půdy a je potlačeno koncentrování CO₂ a dalších nežádoucích plynů. Nedostatek vzduchu v půdě zapříčiňuje asfyxii kořenového systému, která je pro vinnou révu nebezpečná. Soudržnost půdy je důsledkem vnitřních přitažlivých sil půdních částic. Mají na ní vliv podmíněné změny půdní struktury důsledkem zvýšené vlhkosti, ale i průnik kořenového systému. Půda vhodná pro správný vývoj kořenového systému a dosažení kvalitních hroznů je dostatečně drolivá a propustná pro vodu. Tomu odpovídá soudržnost 1–2 MPa (Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011; Tomasi, 2016).

Pro růst révy je důležitá rovnoměrná dostupnost živin z půdních zásob. Případný nedostatek nebo nadbytek živin lze korigovat úpravou půdní reakce (např. hnojením, vápněním nebo sádrováním). Růst, kvetení a produkce úrody hroznů jsou ovlivněny obsahem dusíku v půdě, na který má každá odrůda specifické požadavky. S pH půdy je spjatá dostupnost mikroelementů pro rostlinu. Naprosto nevhodné jsou pro pěstování vinné révy půdy zamokřené a zasolené, půdy s malou vzdušnou kapacitou nebo vysokým obsahem uhličitánů, které mohou způsobit vznik nezlíčitelných nemocí (Krempa et al., 2012; Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011; Vanek, 1996). Saprophyty v půdě (bakterie, řasy, houby, členovci a žížaly) se tvořením hyf a slizů významně účastní na formování struktury a přispívají ke stabilizaci půdy cirkulací živin v půdě. Organická složka zahrnuje navzájem užitečné činné populace organismů, které zneškodňují neúspěšné organizmy. Mikrobiologická aktivita optimální pro vstřebávání minerálů je zabezpečena 2–3 % organického podílu v půdě (Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011; Tomasi, 2016; Vanek, 1996).

1.1.1 Živiny v půdě

Podstatný vliv na růst a rozvoj vinné révy mají minerální látky přítomné v půdě. Do bobulí se přirozeně dostávají především prostřednictvím kořenů a následným transportem rostlinou. Jen malá část je přijímána listovou plochou. Chemické složení půdy závisí na mateční hornině, jejímž zvětráváním se do půdy uvolňují makro, mikro i stopové prvky. Minerální složka je nejvýznamnějším zdrojem prvků v půdě včetně esenciálních jako například Co, Cr, I a Se. Uvolňovány jsou i As, Cd, Hg, Ni a Pb, jejichž vysoká koncentrace v půdě, rostlinách, živočiších a v člověku může působit toxicky. Stopové prvky lze nalézt v prachu, ovzduší a mořském vzduchu. Nárůst koncentrace toxických stopových prvků v půdě i rostlinách byl pozorován v průběhu 20. století jako důsledek těžby, průmyslové činnosti a zemědělské

činností využívající agrochemikálie (Barantal et al., 2015; Fic, 2015; Hronský et al., 2002; Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011).

Výživa révy ovlivňuje úrodu, vývoj cukernatosti, obsah organických kyselin, asimilovaného dusíku, minerálních, aromatických a fenolických látek v bobulích i organoleptické vlastnosti vína. Pro normální vývoj, kvetení a dozrávání bobulí vinné révy jsou důležité makroživiny (C, H, O, N, P, S, Ca, K, Mg, Cl) i mikroživiny (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn). Makroživiny jsou pro révu potřebné v množství větším než 1 000 mg/kg a mikroživiny v množství menším než 1 000 mg/kg. Příjem jednotlivých živin musí být vyrovnaný. Vinná réva potřebuje pro svůj růst a kvalitní úrodu získat z půdy velké množství živin. Při úrodě 10 t/ha hroznů spotřebuje ročně přibližně 50–90 kg dusíku, 8–11 kg fosforu, 60–90 kg draslíku, 50–60 kg vápníku, 8–9 kg hořčíku, 160–170 g boru, 170–200 g manganu a 120–140 g zinku. Živiny jsou z půdy přijímány v iontové podobě (tabulka 1) přes kořenové vlásky s velkou absorpční plochou, což může mít za následek i lokální úbytek živin v okolí kořene. Iontové formy prvků jsou transportovány do kořenů pomalou difuzí. Koncentrace iontů Ca^{2+} , Cl^- , Mg^{2+} , NO_3^- a SO_4^{2-} v půdě bývá dostatečně vysoká. Dobře pohyblivými ionty v půdě jsou NO_3^- , Cl^- a SO_4^{2-} a méně pohyblivými jsou Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , H_2PO_4^- , K^+ , Mg^{2+} a Zn^{2+} , které jsou konkurenčně adsorbovány zejména na půdní částice (Ateş et al., 2016; Barantal et al., 2015; Braun a Vanek, 2003; Fic, 2015; Ložek et al., 2017; Martins et al., 2016; Šimanský, 2011; Tomasi, 2016).

Tabulka 1 – Obvyklé formy iontů makroživin a mikroživin v půdě (Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011)

Makroživiny	Iontové formy	Mikroživiny	Iontové formy
Uhlík	HCO_3^- , CO_3^{2-}	Železo	Fe^{3+} , Fe^{2+}
Vodík	H^+	Mangan	Mn^{4+} , Mn^{2+}
Kyslík	OH^- , NO_3^-	Zinek	Zn^{2+}
Dusík	NH_4^+ , NO_3^-	Měď	Cu^{2+}
Fosfor	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}	Bór	BO_3^{3-} , B(OH)_4^-
Síra	SO_4^{2-}	Molybden	MoO_4^{2-}
Vápník	Ca^{2+}		
Hořčík	Mg^{2+}		
Draslík	K^+		
Chlór	Cl^-		

V přirozeném koloběhu živin ve vinohradu se prvky dostávají do půdy po sběrovými a kořenovými zbytky, závlahovou vodou, atmosférickými srážkami, uvolnění živin z jílových minerálů, mineralizací půdní organické hmoty a dusík také symbiotickou a asymbiotickou fixací. Živiny se doplňují i formou chlévské mrvy, zeleného hnojení nebo průmyslovými a organickými hnojivy. Z aplikovaných hnojiv je konkrétní využitelnost dusíku 80 %, draslíku 60 %, fosforu a hořčíku 40 %. Organická hnojiva jsou nejen zdrojem živin, ale obohacují půdu i o humus, zlepšují fyzikální vlastnosti půdy a udržují drobno-hrudkovitou strukturu (Barantal et al., 2015; Braun a Vanek, 2003; Fic, 2015; Krempa et al., 2012).

1.1.2 Těžké kovy v půdě

Těžké kovy se mohou do značné míry podílet na kontaminaci zemědělských půd. Forma a koncentrace těžkých kovů v půdě je podmíněna přirozeným minerálním složením půdy, intenzitou zvětrávacích procesů, obsahem jílových minerálů, obsahem organických látek, humusu apod. Přirozeně se vyskytují v malých množstvích, avšak antropogenními vlivy se jejich koncentrace v půdách zvyšuje hlavně v povrchové vrstvě nad úroveň pozadí. Ekologický dopad kumulace těžkých kovů v půdě je výrazný. V orniční vrstvě půdy probíhá intenzivní mikrobiální aktivita, která má vliv na regulaci rychlosti koloběhu prvků a zároveň jsou kovy zabudovávány do biomasy a touto cestou se dostávají do potravinového řetězce. Imise jsou pokládány za nejzávažnější zdroj kontaminace, neboť dlouhodobě negativně ovlivňují půdní úrodnost. Indikační hodnoty rizikových prvků, jejichž překročení může znamenat ohrožení zdraví člověka a zvířat, jsou stanoveny v sušině půdy extrakcí lučavkou královskou (v mg/kg) pro As 40, pro Cd 20, pro Pb 400 a pro Hg 20. Limity toxických kovů v zemědělských půdách (tabulka 2) jsou uvedeny ve Vyhlášce č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu (Fic, 2015; Vyhláška č. 153/2016 Sb.).

Tabulka 2 – Preventivní hodnoty obsahu rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou (Vyhláška č. 153/2016 Sb.)

Kategorie půd	Preventivní hodnota (mg/kg sušiny)										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
běžné ¹	20	2,0	0,5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
lehké ²	15	1,5	0,4	20	55	45	0,3	45	55	120	105

¹ hlinité, písčito-hlinité, jílovité, jílovitohlinité půdy; ² písčité a štěrkopísčité

Obsah As v půdách se průměrně pohybuje mezi 2–20 mg/kg zeminy. V jílových sedimentech jsou obvyklé jeho vysoké obsahy. Zdrojem je hlavně popílek a odsiřovací produkty z kotelen. Pro detoxikaci půd kontaminovaných As je možné využít FeSO_4 , vápenec nebo vysoké dávky fosforu. Průměrný obsah přirozeně se vyskytujícího Cd v půdách je v rozmezí 0,01–1,1 mg/kg. Jeho běžný obsah mimo kontaminované oblasti v půdách v České republice (ČR) se pohybuje mezi 0,2–1,5 mg/kg. Cd je kumulováno zejména ve vrstvě 0–5 cm a s hloubkou klesá. V přírodě se vyskytuje jako součást minerálů, ale i v organických sloučeninách a jako součást půdního roztoku. Rozpustnost Cd lze eliminovat zvýšením pH nad hodnotu 7,5. Množství Cr v půdách je v rozmezí 5–120 mg/kg. V půdě je přítomný ve dvou oxidačních stupních (III a VI). Snížení toxicity CrO_4^{2-} (změna oxidačního stupně) je možné dosáhnout vápněním, hnojením fosforem a organickými látkami. Průměrný obsah Hg je v půdách 0,02–0,2 mg/kg a je dán především pedogenetickými procesy. Primárním zdrojem kontaminace Hg půd jsou imise, které vznikají spalováním uhlí, nebo používání čistírenských kalů. Negativní vliv Hg lze snížit například zvýšením pH půdy vápněním. Přirozená koncentrace Pb se pohybuje mezi 2–300 mg/kg a běžný obsah mezi 10–20 mg/kg. Největší zastoupení má v kyselých vyvřelých horninách. Nachází se také v krystalových mřížkách nerostů (živec, slída). Olovo je nahromaděno ve vrstvách 50 mm půdy a s hloubkou jeho množství klesá. Snížení jeho rozpustnosti lze dosáhnout zvýšením pH vápněním (Fic, 2015).

1.1.3 Půdní analýzy

Informace o prvkovém složení půdy jsou důležité při racionalizaci výživy vinné révy z důvodu vyhodnocení stavu půdy, jelikož se réva pěstuje na jednom místě několik let, a měly by být prováděny každé 4 roky. Jsou významné při ochraně podzemních vod a životního prostředí a taktéž mohou pomoci předejít i zbytečnému přísunu živin hnojením. Hodnocení nedostatků nebo nadbytku minerálních látek je založeno na znalosti celkového obsahu živin v půdě a listech. Tato informace však není postačující, je důležitá i informace o dostupnosti jednotlivých prvků z půdy (Amorós et al., 2018; Krempa et al., 2012; Šimanský, 2011).

Při půdních analýzách jsou běžně sledovány pH, obsah P a K. Pro pěstování vinné révy je optimální pH 5,5–7,5. Mimo tento rozsah pH může nastat nedostatek nebo naopak přebytek některých prvků. Vysoká hodnota pH omezuje dostupnost Cu, Fe, Mn a Z a zároveň zvyšuje příjem B. Neutralizace kyselého pH zefektivňuje využití Mo. Velice nízké pH půdy může být odpovědné za výživový stres rostliny a následně i za minerální charakter vína. Hodnoty pH menší nežli 5,5 mají za následek mobilizaci $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, který může poškozovat normální růst

révy a snížit příjem fosforu. Při hodnotě pH půdy 4,0 může rostlina přežít i několik let, avšak je omezen její růst a kvetení (Braun a Vanek, 2003; Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011).

Pro stanovení běžných půdních ukazatelů jsou využívány různé analytické metody. Hodnota pH je měřena potenciometricky ve výluhu 0,2 M KCl. Stanovení živin je prováděno ve výluhu postupem dle Mehlich 2 nebo Mehlich 3, stanovení mikroelementů (Zn, Cu, Fe, Mn) ve výluhu DTPA (kyselina pentetová) obvykle atomovou absorpční spektrometrií (AAS). Přístupný P je stanovován spektrofotometricky, K a Ca plamenovou fotometrií, Mg metodou AAS a S nefelometricky po reakci s BaCl₂. Anorganický dusík je vyjadřován jako suma amonného (N-NH₄⁺) a dusičnanového (N-NO₃⁻) dusíku. Stanovení lze provést spektrofotometricky (N-NH₄⁺ po reakci s Nesslerovým činidlem a N-NO₃⁻ pomocí kyseliny fenol-2,4-disulfonové). Optickou emisní spektrometrií s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES) lze najednou stanovit ve výluhu základní živiny i mikroelementy, což značně zjednodušuje celou analýzu (Barantal et al., 2015; Bernáth, 2017; Krempa et al., 2012; Ložek et al., 2017; Smatanová a Sušil, 2019).

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ) pravidelně provádí agrochemické zkoušení zemědělských půd (AZZP) dle zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích, substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech) a vyhlášky č. 275/1998 Sb., o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků. Organizačně a metodicky zajišťuje odběr vzorků půd, realizuje samotné analýzy, vyhodnocuje výsledky a následně je předává pro aplikaci Ministerstvu zemědělství ČR a dalším orgánům státní správy (Smatanová a Sušil, 2019).

Odběry půd za účelem AZZP probíhají každých 6 let a plocha pro odběr 1 průměrného vzorku je u speciálních druhů pozemků (vinice) 2–3 ha. Hloubka odběru vzorků dle druhu pozemku je Vyhláškou č. 153/2016 Sb. stanovena na 0–30 cm a jeden směsný vzorek musí mít hmotnost alespoň 0,5 kg. Analýzy půdních vzorků pro AZZP provádí výhradně akreditovaná Národní referenční laboratoř ÚKZÚZ. Mezi základní chemické analýzy patří stanovení výměnné půdní reakce, stanovení obsahu CO₃²⁻, přístupného P, K, Mg a Ca. Podle hodnoty pH a půdního druhu je počítána nutnost vápnění, dále je počítána aktuální kationtová výměnná kapacita a poměr prvků K:Mg (Smatanová a Sušil, 2019; Vyhláška č. 153/2016 Sb.).

AZZP vinic v období 2013–2018 v ČR bylo provedeno na 6 262 ha z celkové výměry přibližně 18 100 ha v ČR. Odběry byly provedeny v kraji Středočeském, Ústeckém, Jihomoravském a Zlínském. Výsledky byly uvedeny jako vážené průměry za šestileté období. Vinice měly průměrnou hodnotu půdní reakce na úrovni pH 7,3, což bylo v optimálním rozsahu pro pěstování révy. Kyselé půdy byly zastoupeny pouze z 2,89 %. Naproti tomu převažovaly alkalické půdy (76,96 %). Průměrná hodnota obsahu přístupných živin ve vinicích v ČR byla (v mg/kg) pro P 93, pro K 293, pro Mg 358 a pro Ca 9 071 (Bublíková, 2019; Smatanová a Sušil, 2019). Tabulka 3 zobrazuje kritéria hodnocení obsahu přístupného P, K a Mg.

Tabulka 3 – Kritéria hodnocení obsahu přístupného P, K a Mg v půdě pro vinice v ČR (Smatanová a Sušil, 2019)

Obsah	P (mg/kg)	K (mg/kg)			Mg (mg/kg)		
		lehká*	střední*	těžká*	lehká	střední	těžká
N	<55	<100	<125	<180	<80	<105	<170
VH	56–100	101–220	126–250	181–310	81–180	106–225	171–300
D	101–170	221–340	251–400	311–490	191–320	226–365	301–435
V	171–245	341–500	401–560	491–680	321–425	366–480	436–580
VV	>245	>500	>560	>680	>425	>480	>580

N – nízký, VH – vyhovující, D – dobrý, V – vysoký, VV – velmi vysoký; * půdní druh

Vzájemný hmotnostní poměr K:Mg je doplňujícím parametrem pro stanovení jejich dávky. Poměr průměrných hodnot K:Mg byl 1,05, což znamená poměr dobrý (do 1,6) a nelze očekávat problémy s příjmem Mg. Vinice, většinou zakládáné na vápenitých půdách, vykazovaly průměrné hodnoty přístupného Ca výrazně vyšší než půdy orné a trvalé travnaté porosty (Smatanová a Sušil, 2019).

V posledních dvaceti letech je zaznamenán značný pokles přístupné síry v půdě a hnojení sírou začíná být problémem. Průměrná hodnota obsahu síry byla 13,3 mg/kg. Až 47,94 % výměry vinic mělo velmi nízký (<10 mg/kg) a 44,81 % nízký obsah (11–20 mg/kg) přístupné síry. Pouze 5,05 % mělo vyhovující obsah (21–30 mg/kg) a 1,04 % dobrý (31–40 mg/kg) a 1,15 % vysoký (>40 mg/kg). Minimální hodnota obsahu síry byla 3,0 mg/kg a maximální 1 550 mg/kg. Na přítomnost síry má vliv nejen typ a druh půdy, ale také povětrnostní podmínky, obzvláště srážky během roku. Naměřené hodnoty proto odráží aktuální situaci v čase odběru a tato situace se mohla relativně rychle měnit (Smatanová a Sušil, 2019).

Součástí kontroly základních živin AZZP je od roku 2013 ve vybraných vzorcích i hodnocení mikroelementů. Stanovení mikroelementů (B, Cu, Fe, Mn a Zn) bylo provedeno pro hodnocení 2 240 ha vinic z celkově sledované výměry 6 262 ha. Průměrné obsahy byly (v mg/kg) pro bor 1,47, pro měď 15,12, pro železo 132, pro mangan 165 a pro zinek 6,41 (Smatanová a Sušil, 2019). Tabulka 4 znázorňuje návrh pracovních kritérií hodnocení obsahů mikroelementů pro vinice v ČR. V tabulce 5 je popsáno procentuální zastoupení výměr vinic pro nízký, střední a vysoký obsah jednotlivých mikroelementů (B, Cu, Fe, Mn, Zn) v ČR za období 2013–2018.

Tabulka 4 – Návrh pracovních kritérií pro hodnocení obsahu mikroelementů v půdě pro vinice v ČR (Smatanová a Sušil, 2019)

Obsah	B (mg/kg)			Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)
	lehká*	střední*	těžká*				
nízký	<0,55	<0,70	<0,85	<1,6	<60,0	<30,0	<2,2
dobrý	0,56–0,75	0,71–1,00	0,86–1,40	1,61–4,5	60,0–420	30,1–200	2,21–5,0
vysoký	>0,75	>1,00	>1,40	>4,5	>420	>200	>5,0

* půdní druh

Tabulka 5 – Procentuální výměra vinic s nízkým, středním a vysokým obsahem mikroelementů (B, Cu, Fe, Mn, Zn) v půdě v ČR za období 2013–2018 (Smatanová a Sušil, 2019)

Prvek	Hodnocení obsahu prvku (% výměry)		
	nízký	střední	vysoký
Bor	14,12	18,29	67,59
Měď	1,41	13,44	85,16
Železo	13,61	85,55	0,84
Mangan	0,53	69,27	30,20
Zinek	7,87	44,58	47,54

1.2 Réva vinná (*Vitis vinifera*)

Patří mezi velmi staré kulturní plodiny, dnes je jedna z nejvýznamnějších ovocných plodin světa a její plody i výrobky z nich mají ve výživě člověka důležité místo. Plody se využívají zejména pro výrobu vína, ale také k přímé konzumaci, sušení, kandování nebo pro výrobu sirupů, šťáv, kompotů, moštů, olejů a hroznové mouky. Čerstvé hrozny jsou cenným zdrojem cukrů, pektinů, vitamínů A, C, B₁, B₂, B₁₂, minerálních a dalších látek, které mají příznivý

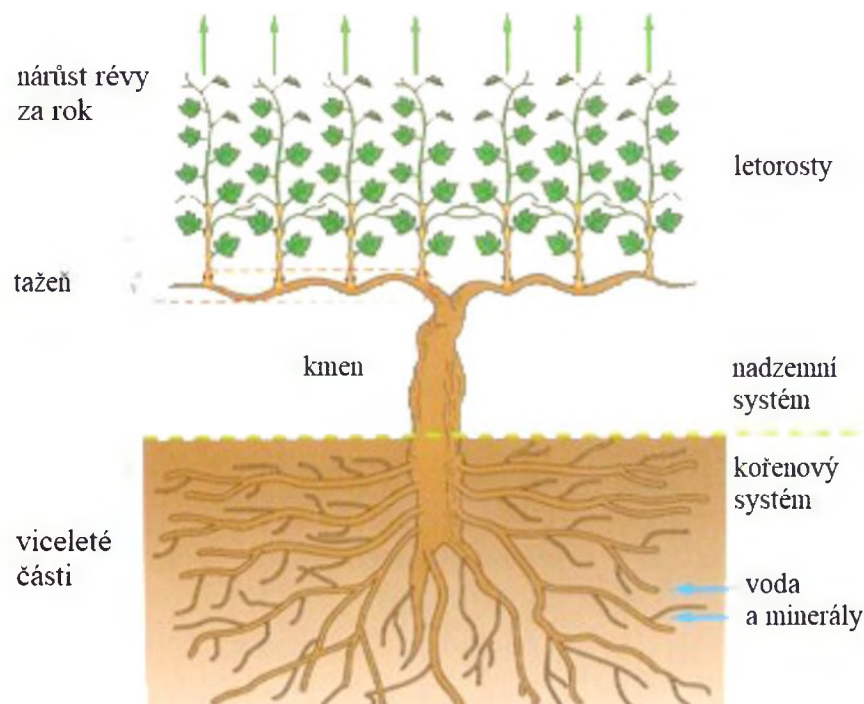
vliv na trávení a podporují chuť do jídla. Vinná réva má i estetickou funkci v zahrádkářství, kde od jara až do podzimu zpříjemňuje oddychové zóny a obytné prostory (Ateş et al., 2016; Bennemann et al., 2016; Braun a Vanek, 2003).

Vinná réva je teplomilná, suchovzdorná, vytrvalá liánovitá dřevina dorůstající do délky až 35 m. Její celé taxonomické zařazení je říše rostliny (*Plantae*), podříše cévnaté rostliny (*Tracheobionta*), nadoddělení semenné (*Spermatophyta*), oddělení krytosemenné (*Magnoliophyta*), třída vyšší dvouděložné (*Rosopsida*), podtřída růžové (*Rosidae*), řád révotvaré (*Vitales*), čeleď révovité (*Vitaceae*), rod réva (*Vitis* L.), podrod *Euvitis*. *Vitis vinifera* se člení na 2 poddruhy, z kterých *Vitis vinifera* subsp. *sativa* je kulturní réva (Bernáth, 2017; Braun a Vanek, 2003; Hronský et al., 2002; Krempa et al., 2012; Ložek et al., 2017).

Rostlina révy má nadzemní a podzemní orgány (obrázek 1). Podzemními orgány jsou kořenový kmen, zhrubnutá část nadzemního odřezku a kořeny, které rostlinu stabilizují v půdě a přivádějí vodu a živiny. Kořenový kmen se obvykle vyskytuje v hloubce 30–35 cm, v případě suchých, či písčinych půd zasahuje do hloubky až 60 cm. V rozmezí hloubek 1,5–8 m lze nalézt hlavní kořeny, které zde mohou přežít i v časech silných mrazů. Vedlejší kořeny jsou přítomny v hloubce 15–45 cm a tvoří kořenové vlásky vstřebávající živiny. Kořen obsahuje 40–60 % vody a v porovnání s letorosty obsahuje více N a P ale méně K. Povrchové kořeny jsou nežádoucí, neboť jsou schopny nahradit kořeny hlavní a vedlejší v jejich funkci a způsobit zakrsnutí až odumření rostliny. Kořeny vinné révy bývají v polních podmínkách kolonizovány arbuskulárními mykorhizními houbami. Tyto houby jsou důležité pro správný růst a rozvoj rostliny díky vzájemně příznivému vztahu tzv. mykorhize, ve které réva využívá houbu výrobou organických látek při fotosyntéze a houba zas dodává minerální látky, jako jsou Cu, Fe, N, P a Zn z půdy do rostliny. Symbiotické spojení kořenů vinné révy s těmito houbami je prospěšné pro schopnost vstřebávat více živin a vody a ve výsledku i pro delší život rostliny (Bernáth, 2017; Lisek et al., 2016; Šimanský, 2011; Vanek, 1995; Záruba, 2001).

Kořenový krček propojuje podzemní s nadzemní částí rostliny, jež sestává ze dřeva starého, dvojletého, jednoletého a nejmladší části, letorostů nesoucích očka, listy, úponky, soukvětí (střapce) a zálistky. Letorost je komplexním útvarem všech zelených nadzemních orgánů. Prostřednictvím stonku prostupují z kořenů minerální látky a do letorostu se také ukládají. V období června je rostlina ve fázi kvetení. Počasí předešlého roku v létě a výživa má přímý

vliv na kvalitu základů květů. Střápec je vytvářen 200–400 květy, ze kterých je oplodněn pouze určitý podíl. Odkvetení trvá za suchého teplého a slunečního počasí 4–5 dní. V případě deštivého počasí se odkvetení prodlužuje (Bernáth, 2017; Krempa et al., 2012; Vanek, 1995; Záruba, 2001).



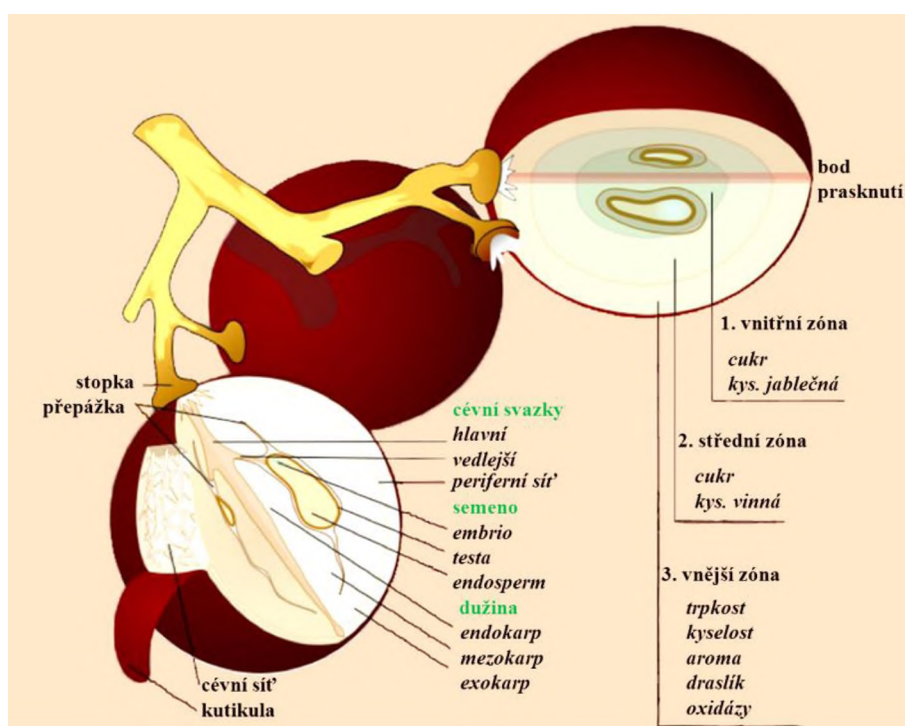
Obrázek 1 – Keř vinné révy – podzemní a nadzemní orgány (<https://www.zahrada.cz/forum/revva-vinna/kdo-poradi-co-s-tim-342811/?kotva=bezpeckova-stolni-odruda-rusbol-342947>)

1.2.1 List

Listy vyrůstají střídavě protistojně na bocích uzlů a jejich tvar, velikost, okraj a zbarvení je pro každou odrůdu specifické. List se skládá z pochvy, řapíku a čepele. Čepel listu je po kořenech druhou nejdůležitější vyživovací částí révového keře. Probíhá v ní dýchání, transpirace a fotosyntetická asimilace produkující cukry. Na podzim se rozkladem chlorofylu zbarvení čepele mění na žluté při bílých odrůdách a na červené při modrých odrůdách. Žilnatina v čepeli je tvořena hlavní žilkou a propojuje se s vedlejšími žilkami při řapíku. Žilky vedou ze stonku do čepele minerální látky a opačným směrem asimiláty. Řapík upevňuje list na stonku a zabezpečuje polohu listové čepele optimální pro nejlepší využití světla. Před opadem listů na podzim se mezi pochvou a letorostem vytvoří korková vrstva, přeruší se cévní svazky a list opadne (Bernáth, 2017; Braun a Vanek, 1988; Hronský et al., 2002; Vanek, 1995; Záruba, 2001).

1.2.2 Bobule

Hrozen révy je složen ze stopky, třapiny a bobule. Bobule se liší pro jednotlivé odrůdy vinné révy (moštové a stolní) velikostí, tvarem i tvarem šrápce, barvou a zejména chutí. Bobule je tvořena pletivou oplodí (perikarp) obklopujícími semena, které se dělí na slupku (exokarp), dužinu (mezokarp) a endokarp (Barantal et al., 2015; Czako a Závrecký, 2013; Záruba, 2001). Obrázek 2 zobrazuje morfologické složení bobule vinné révy a přítomnost některých látek a chutí v jejich částech.



Obrázek 2 – Morfologické složení bobule a přítomnost některých látek a chutí v jejich částech (http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=1269&typ=html)

Slupka představuje 15–25 % bobule a je pokrytá tenkou vrstvou vosku (až 1,5 % slupky) zabezpečující ochranu proti nadměrnému dýchání a mikroorganismům. Obsahuje cukry, kyseliny, třísloviny, barviva, dusíkaté, aromatické a minerální látky a slouží jako ochrana dužiny. U moštových odrůd využívaných na výrobu vína je 70–80 % bobule šťavnatá dužina, která obsahuje cukry, glukózu a fruktózu (10–30 i více %), organické kyseliny (kyselina vinná a jablečná), enzymy, vitamíny, dusíkaté, pektinové, slizovité a minerální látky. Bílé hrozny obsahují zelená barviva (chlorofyl) a žlutá barviva (flavonoidy a xantofyl). Modré hrozny obsahují červená barviva (antokyany) pouze ve slupce a dužina je bezbarvá. Výjimkou jsou moštové odrůdy barvíčky (Teinturière), které obsahují barvivo nejen ve slupce ale

i v dužině. Semena plodu (2–6 % bobule) přítomné v dužině mohou obsahovat až 52 % tříslovin a 10–20 % olejů. Jejich počet může být různý, a to žádný nebo i více jak 3 semena. Jsou zdrojem sacharidů, bílkovin, celulózy, lecitinu i fenolových a minerálních látek. Třápina je součástí bobule (3–5 %) a obsahuje až 40 % tříslovin. Součástí bobule je i stopka (3–5 %), která může být zdřevnatělá nebo naopak nevyzrálá a zelená, což má nežádoucí dopad na kvalitu vína (Barantal et al., 2015; Bernáth, 2017; Braun a Vanek, 2003; Czako a Závrecký, 2013; Farkaš, 1983; Fic, 2015; Záruba, 2001).

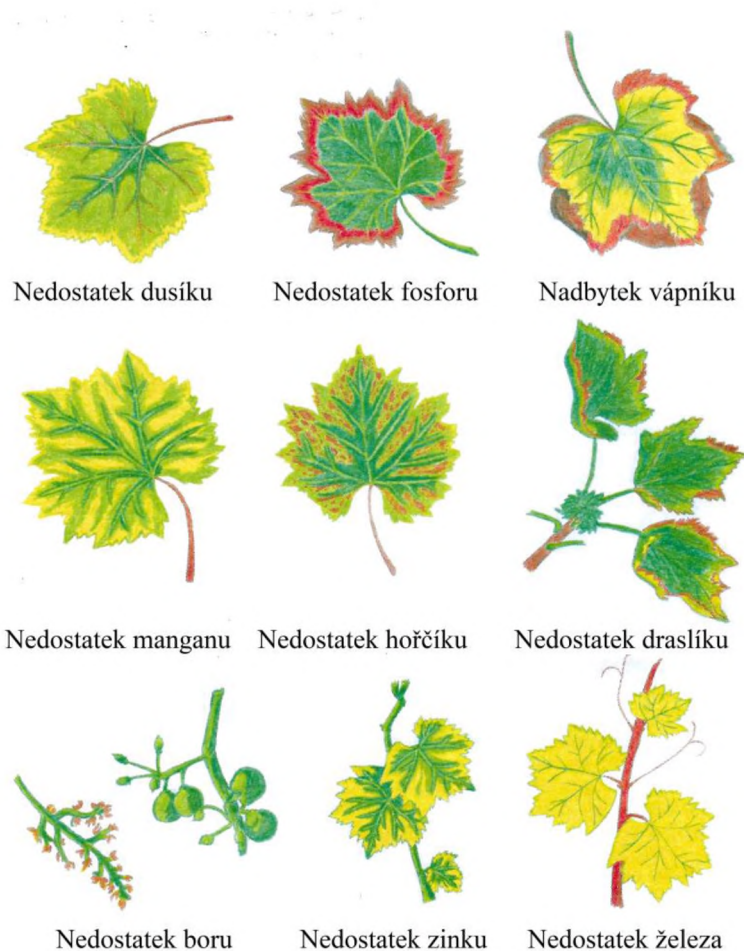
Minerální látky v bobuli pocházející z půdy spolupůsobí při biochemických a fyzikálně-chemických procesech v období růstu a zrání hroznů. Sehrávají důležitou roli ve vývoji plodu, odolnosti vůči nemocím a zejména v chemickém složení vína, na které má výživa přímý vliv. Dužina bobule je bohatá zejména na Ca, K, Mg, Na a Zn. Obsahuje 20–25 % celkového obsahu N v bobuli. Hlavní místo pro ukládání B je slupka a dužina. V semenech jsou zastoupeny zejména Ca, Mn, P, S a Zn. Obsah vybraných minerálních látek v moštu je uveden v tabulce 6. Mezi minerální látky přítomné ve stopovém množství s obsahem pod 1 mg/l přítomné v moštu patří Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Sr, V a další. Zvýšení obsahu minerálních látek, hlavně K, nastává v průběhu zrání bobulí. Vlhké ročníky mají významně pozitivní vliv na zvýšení množství minerálních látek v hroznech. Naopak v suchých ročnicích je přívod rozpustných minerálních látek z půdy do hroznů nižší (Barantal et al., 2015; Cozzolino et al., 2011; Czako a Závrecký, 2013; Farkaš, 1980; Fic, 2015; Jackson, 2008; Martins et al., 2016).

Tabulka 6 – Obsah vybraných minerálních látek v moštu z bobulí (Barantal et al., 2015)

Prvek	Obsah v moštu (g/l)		
	Nízký	Střední	Vysoký
K	1	2	3
P	0,2	0,35	0,5
S	0,03	0,2	0,35
Mg	0,1	0,2	0,25
Ca	0,04	0,14	0,25
B	Stopové množství	0,03	0,07
Mn	Stopové množství	0,03	0,05
Fe	Stopové množství	0,02	0,03
Cu	Stopové množství	0,002	0,003
Zn	Stopové množství	0,002	0,005

1.2.3 Prvková analýza vinné révy

Pro určení optimální doplňkové výživy, ale i pro zjištění aktuálního výživového stavu révy je vhodná analýza listů a vizuální kontrola celé rostliny přímo ve vinohradu. Rostlina sama může jasně vypovídat o nouzi nebo nadbytku jednotlivých minerálních látek. Změny mohou být ve zbarvení nebo morfologii (Barantal et al., 2015; Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011). Obrázek 3 znázorňuje typické projevy nedostatku nebo nadbytku minerálních látek na listech vinné révy.



Obrázek 3 – Charakteristické projevy nedostatku a nadbytku minerálních látek na listech vinné révy (Ložek et al., 2017)

Při viditelném nedostatku živin může být pozdě na efektivní řešení stavu výživy rostliny. Účinnější je analýza listů, na jejichž základě je možné zavést doplňkovou mimokořenovou výživu révy kapalnými hnojivy v podobě postřiku na listy. Hnojením na listy lze poměrně rychle odstranit nedostatek zejména mikroelementů, jejichž potřeba je malá, nebo také N,

který se listovými pletivy dostává do rostliny relativně rychle. Hnojiva na listy mohou být jednosložková nebo vícesložková obsahující více živin (makro i mikro) v harmonickém poměru (Amorós et al., 2018; Bernáth, 2017; Krempa et al., 2012; Ložek et al., 2017). Spotřebu a uložení vybraných živin v jednotlivých částech vinné révy (list, dřevo, bobule) shrnuje tabulka 7.

Tabulka 7 – Vztah mezi potřebou a odběrem živin částmi vinné révy v kg/ha (Krempa et al., 2012)

Živiny	Roční potřeba	V listech a dřevě	V bobulích	Odběr bobulemi při vrácení výlisků
N	50–70	20–30	25–35	5–10
K ₂ O	50–90	15–30	30–60	12–24
P ₂ O ₅	11–23	2–8	8–13	3–5
MgO	14–20	8–15	4–5	3
CaO	50–70	45–60	5–10	5

Při analýzách listů jsou obvykle sledovány koncentrace Ca, K, Mg, N, P a S (jako % sušiny listů), poměry obsahů prvků N:K, K:Mg a koncentrace B, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn (mg/kg v sušině listů). Jeden vzorek k analýze listů by měl obsahovat asi 100 listů. Odebírají se listy, které stojí naproti spodním květům nebo střapcům. Analýza listů se provádí dvakrát ročně v průběhu vegetace ve fázi kvetení a měknutí plodů. Před samotným stanovením je nutné rostlinný materiál mineralizovat např. na mokré cestě s využitím koncentrované HNO₃ a HClO₄ v poměru 2:1. Analytické metody pro stanovení sledovaných parametrů v listech, výhoncích, řapících, třapínách i bobulích vinné révy jsou různé. Lze využít Kjeldahlovu metodu pro stanovení N, spektrofotometrické stanovení P, plamenovou fotometrii pro stanovení K a Ca, AAS pro Mg a nefelometrii pro celkovou S. Obsah mikroelementů (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) je možné stanovit v mineralizátu metodou AAS. Pro seriózní zhodnocení výživového stavu révy jsou potřebné výsledky analýz listů z více let. Na listovou diagnostiku má v průběhu roku vliv mnoho faktorů, mezi které patří fenofáze révy, průběh klimatických podmínek ročníku i samotná odrůda (Barantal et al., 2015; Bernáth, 2017; Horák et al., 2015; Krempa et al., 2012; Ložek et al., 2017; Šimanský, 2011; Vanek, 1996).

Výživový stav rostliny se hodnotí zvlášť při kvetení a dozrávání bobulí a očekává se rozdíl ve výsledcích pro různé fenofáze z důvodu rozdílného aktuálního stavu zásobení živinami. Kritéria pro vyhodnocování obsahu jednotlivých živin v listech révy jsou odlišeny zvlášť pro

čepelí a zvláště pro řapíky listů (tabulky 8 a 9). Odlišení částí listu umožňuje spolehlivější vyhodnocení výživového stavu révy než analýza celého listu. Množství živin v čepelích reprezentuje pevnou vazbu prvků do struktur listu, aktivní metabolismus a eventuální zásoby. Naopak ukazatelem pohybu živin uvnitř révy je množství v řapíku. Nicméně ani toto odlišení neposkytuje jasnou informaci, jestli jde o transport přijatých živin z kořenů do listů nebo o translokaci metabolitů z listů do rostoucích částí a hroznů (Horák et al., 2015; Ložek et al., 2017).

Tabulka 8 – Kritéria hodnocení obsahu živin v sušině řapíků listů vinné révy (Horák et al., 2015)

Prvek	velmi nízký	nízký	optimální	vysoký	velmi vysoký
N (%)	<1,3	1,3–2,25	2,25–2,75	2,75–3,5	>3,5
K (%)	<0,8	0,8–1,2	1,2–1,4	1,4–3,0	>3,0
N:K		1,0–1,9	1,9–2,4		2,4–5,5
Mg (%)	<0,1	0,1–0,25	0,25–0,5	0,5–1,0	>1,0
K:Mg		>7,0	3,5–7,0		<3,5
P (%)	<0,1	0,1–0,19	0,19–0,24	0,24–0,8	>0,8
Ca (%)	<1,5	1,5–2,5	2,5–3,5	3,5–5,0	>5,0
B (mg/kg)	<25		25–40	>40	
Cu (mg/kg)	<6		6–20	>20	
Fe (mg/kg)	<60		60–300	>300	
Mn (mg/kg)	<30		30–300	>300	
Mo (mg/kg)	<0,15		0,15–0,30	>0,30	
Zn (mg/kg)	<25		25–60	>60	

Tabulka 9 – Kritéria hodnocení obsahu živin v sušině čepelí listů vinné révy (Horák et al., 2015)

Prvek	silný nedostatek	nedostatek	optimum	nadbytek	silný nadbytek
N (%)	<1,3	1,3–2,25	2,25–2,75	2,75–3,5	>3,5
v době kvetení			2–3		
v době dozrávání			1–1,7		
K (%)	<0,8	0,8–1,2	1,2–1,4	1,4–3,0	>3,0
N:K		2,4–5,5	1,9–2,4		1,0–1,9
Mg (%)	<0,1	0,1–0,25	0,25–0,5	0,5–1,0	>1,0
K:Mg		>7,0	3,5–7,0		<3,5
P (%)	<0,1	0,1–0,19	0,19–0,24	0,24–0,8	>0,8
Ca (%)	<1,5	1,5–2,5	2,5–3,5	3,5–5,0	>5,0
B (mg/kg)	<15	15–25	25–60	60–200	>200
Zn (mg/kg)	<15	15–25	25–40	40–300	>300

Schopnost rostlin absorbovat živiny lze hodnotit indexem bioakumulace, který vyjadřuje poměr mezi koncentrací daného prvku v rostlině a koncentrací stejného prvku v půdě. Lze jej vyhodnotit pro různé části rostliny (kořen, list, plod) pro objasnění chování prvků v systému půda-rostlina a posouzení vlivu půdy na složení rostlinných produktů, často ve vztahu ke kontaminantům životního prostředí (Pepi et al., 2016).

Pro analýzu částí vinné révy (kořeny, listy, bobule) je možné využít celou řadu metod prvkové analýzy, např. hmotnostní spektrometrii s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS), ICP-OES, AAS, plamenovou fotometrii, molekulovou absorpční spektrometrii (MAS), turbidimetrii atd. Příprava vzorků má za cíl obvykle převedení do roztoku (mikrovlnná mineralizace, extrakce), čemuž předchází sušení, mletí a homogenizace. Jsou-li vzorky analyzovány nedestruktivními metodami, např. rentgenovou fluorescenční spektrometrií (XRF) nebo blízkou infračervenou spektroskopií (NIRS) pak krok mineralizace odpadá (Amorós et al., 2018; Bennemann et al., 2016; Cozzolino et al., 2011; Pepi et al., 2016; Pepi et al., 2018; Pii et al., 2017; Sabir, 2016; Yami et al., 2016). Tabulka 10 shrnuje metody použité v literatuře pro prvkové analýzy rozličných typů vzorků vinné révy za různými účely.

Tabulka 10 – Prvková analýza různých typů vzorků vinné révy

Autoři	Cíl práce	Typ vzorku (původ)	Předúprava vzorku	Metoda	Stanovované prvky
Amorós et al., 2018	příjem Fe ve viničních půdách a vztahy s jinými prvky (Ca, Mn, Zn)	listy (Španělsko)	sušení, tření	XRF	Ca, Fe, Mn, Zn
Ateş et al., 2016	vliv různých metod zpracování půdy na minerální látky v rozinkách při ekologickém pěstování hroznů	rozinky (Turecko)	sušení, mineralizace suchou cestou, extrakce	ICP-OES	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn
Bennemann et al., 2016	analýza minerálů, antokyanů a fenolových sloučenin v hroznové mouce	mouka ze zbytků bobulí po fermentaci (Brazílie)	sušení, mletí	AAS, FF, KM, MAS, T	Ca, K, Mg, N, P, S
Cozzolino et al., 2011	kvantitativní analýza minerálů a elektrické vodivosti homogenátů červených hroznů metodou NIRS	červené hrozny (Austrálie)	homogenizace	ICP-OES, NIRS	Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, S
Pepi et al., 2016	distribuce REE v půdě a bobulích <i>Vitis vinifera</i>	hrozny (Itálie)	odstředění, mineralizace (HNO ₃ , H ₂ O ₂), IS	ICP-MS	REE
Pepi et al., 2018	chemické prvky jako „otisk prstu“ zeměpisného původu <i>Vitis vinifera</i> L.	listy (Itálie)	mytí, sušení, mletí, MM (HNO ₃ , H ₂ O ₂), odpaření	ICP-MS, XRF	Al, B, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Ti, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr
Pii et al., 2017	přirázování zeměpisného původu pomocí chemometrických metod	hrozny (Itálie)	homogenizace, mineralizace	ICP-MS	34 prvků (makro, mikro, REE)
Sabir, 2016	vegetativní a reprodukční růstové reakce vinné révy, kultivar Italia	listová čepel	sušení, mletí	ICP-OES	B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn
Yami et al., 2016	hodnocení vybraných živin a toxických kovů v ovoci, půdách a zavlažovacích vodách v Etiopii	bílé hrozny (Etiopie)	mineralizace (HNO ₃ , HClO ₄)	FAAS	Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Zn

AAS – atomová absorpční spektrometrie, FAAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie, FF – plamenová fotometrie, ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu, ICP-OES – optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, IS – interní standard, KM – Kjeldahlova metoda, MAS – molekulová absorpční spektrometrie, MM – mikrovlnná mineralizace, NIRS – blízká infračervená spektroskopie, REE – prvky vzácných zemin, T – turbidimetrie, XRF – rentgenová fluorescenční spektrometrie

1.3 Víno

Víno je jeden z nejstarších a nejkonzumovanějších nápojů obsahující mnoho různých látek prospěšných pro lidské zdraví. Z pohledu výživových hodnot patří mezi pochutiny. Vyrábí se úplnou nebo částečnou alkoholovou fermentací čerstvého hroznového rmutu nebo moštu. Víno je složitá kapalná směs obsahující stovky látek. Již v roce 1975 bylo ve víně separováno a identifikováno 235 složek a tento počet neustále stoupá. Z chemického pohledu je víno kyselý roztok obsahující u běžných vín 80–92 % vody a 8–9 % alkoholu. Dále obsahuje sacharidy (D-glukózu a D-fruktózu), organické karboxylové kyseliny (kyselina octová, vinná, jablečná atd.), dusíkaté, fenolové a minerální látky, vitamíny (skupiny B, C), třísloviny, aromatické a buketní látky. Ve víně jsou přítomny i oxidy uhličitý a siřičitý, které vznikají v procesu fermentace a jsou do vína i přidávány pro konzervaci (SO₂) nebo perlení (CO₂) (Braun a Vanek, 2003; Czako a Závrecký, 2013; Farkaš, 1983; Fic, 2015; Michlovský, 2014).

1.3.1 Minerální látky ve víně

Minerální látky mají vliv nejen na fyziologii révy, ale také na kvalitu bobulí, moštu a vína. Celková koncentrace minerálních látek se pohybuje v moštu mezi 3–5 g/l a ve víně 1,5–4 g/l. Obsah není stálý a je podmíněn podložím půdy, půdou samotnou, polohou a klimatickými podmínkami (teplota, vlhkost, sluneční záření). Přispívá i forma a množství aplikovaných organických a minerálních hnojiv, insekticidů a fungicidů při ošetřování rostliny. Zdrojem mohou být i environmentální emise. Na množství minerálních látek ve víně má určitý vliv i odrůda vinné révy, avšak podstatně menší než půdní složení. Období sucha a nedostatku srážek má za důsledek snížený obsah minerálních látek, který je potřeba navýšit použitím minerálních hnojiv a následně upravit postup zpracování bobulí. V červených vínech se naproti bílým vyskytuje větší obsah minerálních látek z důvodu vyluhování pevných částí bobulí při fermentaci. Složení vína značně určuje jeho stabilitu, organoleptické a výživové vlastnosti (Czako a Závrecký, 2013; Farkaš, 1980; Fic, 2015; Kment et al., 2005; Kraus, 1999; Ložek et al., 2017; Michlovský, 2014; Mlček et al., 2018; Noble et al., 1976; Shimizu et al., 2018; Šperková a Suchánek, 2005).

Nejčastěji se ve víně vyskytují anionty SO₄²⁻ a PO₄³⁻, dále Cl⁻, BO₃³⁻ a CO₃²⁻ a dále celá řada kationtů. Zdrojem As, Cd, Cu, Pb, Zn a jiných těžkých kovů je půda a chemikálie používané ve vinohradnictví. Průměrný obsah Pb ve vínech je 60 µg/l, což není považováno za kontaminaci. V minulosti byl zvýšený obsah Pb spojován s pěstováním révy v blízkosti silnic, aplikací pesticidů a mnoholetým skladováním vína v olovnatých křišťálových dekantérech. Pb

není jen problémem současnosti, kdy je jím víno kontaminováno ze životního prostředí, ale bylo problémem i v minulosti. Například v době římské říše byl octan olovnatý používán k „doslazování“ vín. Hlavním zdrojem kontaminace těžkými kovy bývá zařízení vyrobené z jiných materiálů než nerezové oceli. Ze sudů, barelů a trubek zařízení se mohou uvolnit Al, Cd, Cr, Cu, Fe a Zn. Vysoké hladiny elementární S mohou být důsledkem aplikace fungicidů. Al, Ca a Na se dostávají do vína nejenom z půdy, ale i z činidel k čištění a regulaci kyselosti. Obsah Ca a K ve víně se časem snižuje, jelikož dochází ke srážení těchto prvků s kyselinou vinnou. Krystaly lze nalézt například na zátce v místě kontaktu s vínem. Zvýšený obsah Cl a Na může pocházet z použitých iontoměničových kolon. Nečistoty mohou znamenat jednak malé, avšak nezanedbatelné riziko pro zdraví člověka, jednak změnu v organoleptických vlastnostech vína. Škodlivý účinek na barvu, aroma a chuť mají zejména Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn a Zn. Prvky Ca, K, Li, Mg, Na a Si dodávající vínu charakteristickou chuť z hlediska harmonie, plnosti a dochuti. Je prokázáno, že denní konzumace vína významně přispívá k výživovému příjmu prvků Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni nebo Zn, které jsou pro člověka nezbytné. Avšak nadměrný příjem některých uvedených prvků nebo jiných potenciálně toxických prvků (As, Cd, Pb) může být pro lidské zdraví škodlivý (Almeida, 2010; Cozzolino et al., 2008; Diviš, 2011; Farkaš, 1980; Fic, 2015; Jackson, 2008; Kment et al., 2005; Stafílov a Karadjova, 2009).

Stopové prvky (např. Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Sr, Ti a V) jsou ve víně zastoupeny v malém množství. Pokud se vyskytují ve větší míře, jde o umělý přídavek nebo důsledek havárie. Přítomny jsou i další prvky jako například Ag, Hg, a Se. Ve víně lze nalézt i mnoho dalších prvků s koncentrací menší nežli 1 µg/l (Farkaš, 1980; Michlovský, 2014). Tabulka 11 shrnuje obvyklé koncentrace nebo limity makro, mikro a stopových prvků přítomných ve víně a jejich doporučenou denní dávku (DDD) pro dospělé.

Výsledný obsah minerálních látek ve víně je možné značně ovlivnit procesem výroby od počátečního zpracování hroznů a nastavení délky macerace slupek. Minerální látky jsou v průběhu kvašení absorbovány kvasinkami a následně vysráženy při fermentaci nebo při číření vína a tím se jejich obsah podstatně sníží naproti obsahu v moštu. Čířením se odstraňují látky způsobující nežádoucí příchutě a látky toxické jako například Cd a Pb. Množství minerálních látek je možné naopak zvyšovat některými technologickými procesy, jako jsou odkyselování moštu a přidávání bentonitu. Zdrojem nečistot mohou být například i čířidla a filtrační média. V průběhu fermentace moštu a školení vína se může měnit koncentrace některých prvků, jako např. Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn (Farkaš, 1980; Fic,

2015; Jackson, 2008; Kment et al., 2005; Nicolini et al., 2004; Suhaj a Koreňovská; 2005; Stafilov a Karadjova, 2009; Šperková a Suchánek, 2005).

Tabulka 11 – Obvyklé koncentrace nebo limity makro, mikro a stopových prvků ve víně a jejich doporučená denní dávka pro dospělé (Fic, 2015; Mandžuková, 2017; Michlovský, 2014; Mlček et al., 2018; *International Code of Oenological Practices*, 2020, *Referenční hodnoty pro příjem živin*, 2011)

Prvek	c (mg/l)	DDD (mg/den)	Prvek	c (mg/l)	DDD (mg/den)
Al	1–5	<2*	Li	0,05	3–5
As	<0,2	0,012–0,025*	Mg	50–200	375
B	1–120	0,0005–0,01	Mn	0–50	2
Ba	0,05–0,35	–	Mo	0,001–0,01	0,05
Br	0,1–0,7	–	Na	2–250	550
Ca	10–200	800	Ni	0,0001–0,001	–
Cd	<0,01	–	P	20–1600	700
Cl	20–400	800	Pb	<0,15	<0,25*
Co	0,001–0,02	–	Rb	0,5–5	–
Cr	0,001–0,01	0,15–0,2	S	400–1000	500–1000
Cu	<1	1–3	Si	5–70	30
F	3,5	3,1–3,8	Sn	0,01–0,05	–
Fe	0,3–10	14	Sr	0,2–3	–
I	0,01–0,02	0,150	Ti	0,05–0,5	–
K	100–2500	2000	Zn	<5	10

DDD – doporučená denní dávka, * – maximální denní dávka

Používání bentonitu na odstraňování bílkovin z vína má za následek změnu obsahu mnoha minerálních prvků. Podle Nicolini et al. (2004) čiření bentonitem snižuje hladinu Cu, K, Rb, Zn a u ostatních prvků bylo pozorováno zvýšení, což potvrzuje možnost technologického znečištění bentonitem a sekundární kontaminace, která může výrazně převýšit přirozenou hladinu mnoha prvků ve víně. Změny průměrných obsahů byly pozorovány u prvků Al, Ba, Be, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni a Pb. Zvýšení koncentrace použitím bentonitu zhruba o jeden řád bylo významné pro Ce, Gd, La, Nd, Pr a Y a zvýšení zhruba 4 až 6krát pro Be, Tl a U (Nicolini et al., 2004). Catarino et al., (2008) také prokázali, že vína ošetřená bentonity vykazovala odlišné koncentrace všech studovaných prvků ve srovnání s kontrolou. Přidání bentonitu do vína mělo za následek vyšší koncentrace prvků Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Sb, Sc, Sn, Sr, Tl, U, V, W, Y a Zr. Naproti tomu koncentrace prvků B, Cu, K, Rb a Zn se významně snížila. Bentonit, jako aditivní látka

používaná v technologii vína, je faktorem, který může způsobit velké změny v minerálním složení vína a může být jedním z hlavních zdrojů kontaminace (Catarino et al., 2008).

1.3.2 Prvková analýza vín

Prvková analýza vína je důležitá pro vinařský průmysl i spotřebitele. Cílem sledování obsahu prvků je například dodržení legislativně předepsaných limitů při exportu vín či hodnocení potenciálního zdravotního rizika pocházející z přítomných toxických kovů. Analýzy prvků Al, Cu, Fe a Zn mohou také indikovat pravděpodobné změny v organoleptických vlastnostech vína. Mezinárodní organizace pro vinnou révu a víno nastavuje maximální přípustné limity pro koncentraci stopových prvků ve víně, avšak ve všech zemích jsou platné i vnitrostátní právní předpisy (Dalipi et al., 2016; Kment et al., 2005; Grindlay et al., 2011; Stafilov a Karadjova, 2009).

Pro prvkovou analýzu vín je možné použít rozmanité metody spektrální i elektrochemické či tandemové techniky pro speciální analýzu. Obsah minerálních látek ve víně se stanovuje jako popeloviny. Jednou z nejrozšířenějších metod prvkové analýzy je AAS využívaná až pro 60 prvků. Je specifická, jednoduchá s poměrně nízkými pořizovacími náklady. Atomy prvků pocházející ze vzorku absorbují záření emitované výbojkou s dutou katodou vyrobenou ze stanovovaného prvku. Koncentrace prvku je ve vztahu k absorpci záření dle Lambert-Beerova zákona. Podle použití atomizační techniky se detekční limity pohybují od desetin $\mu\text{g/l}$ do desetin mg/l . Pro řadu prvků lze využít i plamenovou emisní spektrometrii s velmi jednoduchým instrumentálním uspořádáním a detekčními limity v setinách až desetinách $\mu\text{g/kg}$ (Fic, 2015; Grindlay et al., 2011; Kment et al., 2005).

ICP-OES je velmi často využívána pro multielementární analýzu. Je založena na měření záření emitovaného ionty nebo atomy, jejichž valenční elektrony jsou excitovány po dodání energie vzorku v indukčně vázaném plazmatu. Umožňuje analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky. Detekční limity se pohybují podle konstrukce přístroje a podle energetické bariéry při excitaci od desetin $\mu\text{g/l}$ do g/l . ICP-OES je poměrně robustní vůči matici vzorků. Z tohoto důvodu by neměla mít vliv relativně složitá organická matrice vína na měření a měla by být možná přímá analýza vzorků bez předchozí úpravy nebo s relativně jednoduchou přípravou (Dalipi et al., 2016; Fic, 2015; Kment et al., 2005; Nicolini et al., 2004; Thiel a Danzer, 1997).

Pro účely multielementární analýzy vín je vhodná i metoda ICP-MS. Principem MS je dělení iontů dle poměru hmotnosti a náboje při průchodu magnetickým polem. Výhody ICP-MS jsou

krátký čas samotné analýzy, nízké detekční limity řádově v setinách až tisícinách $\mu\text{g/l}$, vysoká přesnost a citlivost. Umožňuje také stanovení jednotlivých izotopů prvků a jejich vzájemných poměrů (Almeida et al., 2003; Dalipi et al., 2016; Fic, 2015; Grindlay et al., 2011; Kment et al., 2005; Thiel et al., 2004, Šperková a Suchánek, 2005).

Pro prvkovou analýzu vín lze využít i MAS, která je založena na absorpci záření molekulami komplexů vybraných prvků v ultrafialové (UV), viditelné (VIS) nebo infračervené (IR) oblasti. Nejpoužívanější pro tuto aplikaci je UV/VIS v rozsahu 300–700 nm, ve které absorbuje řada barevných komplexů prvků s organickými činidly (např. Fe s o-fenantrolinem a Cu s kupferonem). Citlivost metody může být zvýšená extrakcí barevných komplexů do menšího množství organické fáze (Fic, 2015).

Další možností je použití metod rentgenfluorescenční analýzy založených na sledování záření emitovaného subvalenčními elektrony. Výhodou je použití nedestruktivních technik, které nevyžadují kalibrační standardy. Oproti výše zmíněným technikám jsou méně citlivé a mají horší detekční limity. Další omezení plyne z nemožnosti analyzovat lehké prvky (Dalipi et al., 2016; Kment et al., 2005). Pro účely prvkové analýzy vín mohou být použity také např. NIRS, průtoková coulometrie, iontová chromatografie, anodická rozpouštěcí voltametrie, instrumentální neutronová aktivační analýza nebo protony indukovaná rentgenová fluorescenční spektrometrie (Cozzolino et al., 2011; Dalipi et al., 2016; Fic, 2015; Grindlay et al., 2011; Škařupa, 2012). Tabulka 12 shrnuje metody použité v literatuře pro prvkové analýzy vzorků vín za různými účely.

Tabulka 12 – Přehled prvkové analýzy vzorků vín

Autoři	Cíl práce	Typ vzorku vín (původ)
Almeida et al., 2001	stanovení poměru izotopů Sr ve víně jako „otisku prstu“ regionu	komerčně dostupná (Portugalsko, Francie)
Almeida et al., 2003	korelace mezi multielementárním složením vín a složením půdy	červená (Portugalsko)
Catarino et al., 2008	vliv bentonitu na základní složení vína	ošetřena bentonitem (Portugalsko)
Cozzolino et al., 2008	vhodnost NIRS pro prvkovou analýzu vína	bílá a červená (Austrálie)
Dalipi et al., 2016	analytický výkon stolní XRF pro multielementární analýzu vína	bílá a červená (Itálie)
Díaz et al., 2013	charakterizace vybraných organických a minerálních složek vín kvevri	kvevri (Evropa)
González et al., 2009	elementární „otisk prstu“ vín z CHOP Valencie	červená (Španělsko)
Kment et al., 2005	diferenciace českých vín pomocí multielementárního složení (porovnání s půdou)	bílá a červená (ČR)
Mercurio et al., 2014	geo-pedologický „otisk prstu“ jako indikátor pro detekci původu vín	červená – laboratorní výroba vína (Itálie)
Mlček et al., 2018	porovnání minerálních látek v českých liturgických a běžných vínech	mešní, košer a běžná (ČR)

Předúprava vzorku	Metoda	Stanovované prvky
UV záření (H ₂ O ₂), ionex	ICP-QMS	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
UV záření	ICP-MS	Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sr, Tb, Ti, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr
třepání, dekantace, centrifugace	AAS, ICP-MS	Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr
rozklad (HNO ₃ , HCl)	NIRS, ICP-MS	B, Ca, K, Mg, Mn, Na, S
IS, příprava vrstvy vzorku, sušení	XRF, ICP-OES	Ag, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Tl, Zn
MM (HNO ₃)	ICP-OES, AAS	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn
MM (HNO ₃)	ICP-OES	Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, V, Y, Yb, Zn
MM (HNO ₃ , H ₂ O ₂)	AAS, ICP-MS	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sr, Tl, U, V, Zn
MM (HNO ₃ , H ₂ O ₂)	MC-ICP-MS, ICP-QMS	Al, B, Ba, Ce, Co, Er, Fe, Ga, Gd, La, Li, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sm, Sr
ředění	ICP-MS	B, Ca, Cd, Fe, K, Mg, P, Pb, S

Autoři	Cíl práce	Typ vzorku vín (původ)	Předúprava vzorku	Metoda	Stanovované prvky
Nicolini et al., 2004	změny v obsahu mikro a stopových prvků ve víně v důsledku školení vína	bílá (Itálie)	ošetření bentonitem, třepání, centrifugace	ICP-MS, ICP-OES	Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb, Zn
Shimizu et al., 2018	kontrola pravosti japonského vína	japonské, dovážené a DWF (Japonsko, ostatní)	přímý rozklad (HNO ₃)	ICP-MS, ICP-OES	B, Ba, Ca, Co, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Si, Sr
Šperková a Suchánek, 2005	vícerozměrná klasifikace vín z různých českých regionů	bílá a červená (ČR)	odpařeno do sucha	ICP-MS, ICP-OES	Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn
Thiel a Danzer, 1997	přímá analýza minerálních složek ve víně metodou ICP-OES	bílá (Německo)	rozklad (H ₂ O ₂)	ICP-OES	Al, B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, Sr, V, Zn
Thiel et al., 2004	stanovení stopových prvků ve vínech a klasifikace podle původu	komerčně dostupná (Německo)	ředění	ICP-MS, ICP-OES	As, Be, Cd, Co, Cs, Ga, Li, Mo, Nb, Ni, Rb, Sb, Te, Ti, Tl, U, W, Y, Zr, REE

AAS – atomová absorpční spektrometrie, ČR – Česká republika, DWF – víno vyrobeno v Japonsku převážně ze zahraničních surovin, CHOP – chráněné označení původu, ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, ICP-QMS – kvadrupólová hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, ICP-OES – optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, IS – interní standard, MC-ICP-MS – multikolektorová hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, MM – mikrovlnná mineralizace, NIRS – blízká infračervená spektroskopie, REE – prvky vzácných zemin, UV – ultrafialové, XRF – rentgenová fluorescenční spektrometrie

2 VZTAH MEZI SLOŽENÍM PŮDY, VINNÉ RÉVY A VÍNA

Už staletí si vinaři uvědomují souvislost mezi složením půdy, odrůdou a výsledným charakterem vína. V Evropě byl zaveden koncept „terroir“ poukazující na typické vlastnosti vína, jako chuť a charakter, za které vděčí víno geografické poloze a specifikům výroby vína v daných oblastech. Termín „terroir“ byl poprvé použit pro francouzská vína a vyjadřuje soubor interakcí mezi půdou, klimatem, ekogeopedologickými faktory konkrétního místa, odrůdou, způsobem pěstování révy, typickými postupy a znalostmi vinařů, které se odráží v definovaném složení, charakteru a originalitě vína. Producenti vín ve „starém světě“ zahrnují do termínu „terroir“ veškeré aspekty životního prostředí, geologii, reliéf a způsob pěstování vinné révy ovlivňující produkci plodů a vlastnosti vína. Rozdílný pohled na pojem „terroir“ mají výrobci vín z „nového světa“. Pro některé je bezvýznamný a dávají větší důležitost jednotlivým odrůdám, schopnosti hroznů dozrávat a vinohradů překonávat nežádoucí zimní podmínky a ekonomické životaschopnosti (Barantal et al., 2015; Ložek et al., 2017; Mercurio et al., 2014; Simon, 2011; Šimanský, 2011).

Pěstitelé, kteří chtějí v dnešní době uspět, se musí zaměřit nejenom na vysokou kvalitu vína ale také na zachování jeho charakteru, osobitosti a originality dané lokálními podmínkami. Vinařské regiony, produkující vína s chráněným označením původu (CHOP) nebo chráněným zeměpisným označením (CHZO), vyrábí jedinečná vína s tradicí a velice kvalitními a jednoznačně definovanými vlastnostmi. Vytvoření optimálního „terroir“ je proces na dlouhou dobu. Nové výsadby vinic by měly být zakládány pouze z vybraných odrůd a na důkladně připravené půdě, na které byly vykonány půdoznalecké průzkumy a proběhlo posouzení vhodnosti jednotlivých parcel (Grindlay et al., 2011; Ložek et al., 2017).

2.1 Korelace mezi prvky

Z hlediska výživy, hnojení a správného vývoje vinné révy je důležité znát vztah mezi jednotlivými živinami přítomnými v půdě, které následně přecházejí přes rostlinu do vína. Může docházet k nabožení prvku i jeho relativními úbytky vůči půdě. Příznaky nedostatku nebo přebytku některých prvků, viditelné už ve vinohradu na listech révy, nemusí mít příčinu ve skutečném deficitu výživy rostliny. Prvek může být v půdě blokován jiným prvkem, a tedy pro révu nedostupný (Barantal et al., 2015). Tabulka 13 charakterizuje některé vzájemné pozitivní i negativní korelace mezi prvky v půdě.

Tabulka 13 – Vzájemné korelační vztahy mezi prvky v půdě (Barantal et al., 2015)

Vysoký obsah:	Snižuje přístupnost:
Dusík	Měď
Fosfor	Zinek, Železo
Draslík	Hořčík
Hořčík	Draslík, Vápník
Vápník	Hořčík, Draslík, Bór, Železo, Mangan
Vysoký obsah:	Zvyšuje přístupnost:
Měď	Železo
Dusík	Hořčík
Draslík	Mangan, Železo
Fosfor	Hořčík
Hořčík	Fosfor

Yami et al. (2016) sledovali vztah mezi obsahem živin (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn) a toxických kovů (Cd, Pb) a rovněž korelace mezi obsahem prvků v půdě nebo zavlažovací vodě a obsahem v plodu. Silně pozitivní korelace byly nalezeny pro Na s Ca a Mn, pro K s Mg, pro Fe a Zn, pro Fe s Mn, pro Mg a Mn a pro Cu s Mn. Slabší korelace byly zjištěny pro Na s Cu, pro Ca s Mn, pro Mg s Fe a Zn, pro Fe s Cu a Zn a pro Cu se Zn. Příčinou těchto korelací může být podobnost chemických vlastností. Silná negativní korelace byla určena pro Na s K a Mg, pro K s Ca, pro Ca s Mg a Zn, což se může projevit při zvýšeném příjmu jednoho prvku jako snížení vstřebávání druhého. Negativní korelace mezi prvky Na, K a Ca může mít za následek při jejich vyšším obsahu v půdě nebo ve vodě jejich menší obsah v plodech. Pozitivní korelace mezi půdou a plodem byla nalezena pro Fe, ale naopak negativní mezi vodou a plodem. V případě Cu byly tyto korelace obráceny. Zn měl minimální pozitivní korelaci mezi půdou a plodem, avšak mezi vodou a plodem silně negativní. Studie prokázala zřejmou spojitost mezi koncentracemi prvků v půdě nebo vodě a jejich koncentrací v rostlině (Yami et al., 2016).

Kment et al. (2005) se zabývali souvislostí mezi chemickým složením vín a půdních extraktů z 6 vinařských obcí ČR (Praha, Karlštejn, Mělník, Roudnice nad Labem, Žernoseky, Most) pomocí statistických vícerozměrných analýz. Studovány byly prvky Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sr, Tl, U, V a Zn za využití metod AAS a ICP-MS. Statisticky významnou závislost mezi koncentrací v půdním výluhu a ve víně vykazoval pouze Mg. Litofilní prvky Ba, Cs, Mg, Mn a Sr byly vzájemně korelovány. Některé litofilní biogenní prvky vykazovaly s těžkými kovy negativní korelace

(K s Pb, Mg a Mn s V). Mezi Cu a As ve víně byla nalezena silně pozitivní korelace naznačující původ obou prvků v anorganických pesticidech. Přítomnost Cd, Pb a V byla připsána antropogennímu znečištění. Pozorován byl také možný vliv pH vína na obsah K a Mg. Prokázáno bylo, že kombinace chemické analýzy a statistického vyhodnocení pro vzorky půd a vín je vhodným nástrojem pro rozlišení původu prvků ve víně (Kment et al., 2005).

2.2 Autenticita a identifikace původu vín

Poptávka spotřebitelů po kvalitních potravinách s přesně danou identitou se v dnešní době stále zvyšuje, neboť se domnívají, že identifikace odrůdy a specifický geografický původ vín a jiných zemědělských produktů je zárukou jejich kvality. Sledování autenticity je důležité i z důvodu lehké falšovatelnosti vína. Geografický původ a jeho rozpoznání jsou významné pro certifikaci pravosti vína. Příslušné státní orgány stanovují přísné směrnice pro zajištění kontrol autenticity, které obsahují chemické analýzy, oficiální sensorické analýzy i prověřování registru vinařů. Evropská unie kontroluje pohyb vína Nařízením Komise (EHS) č. 986/89 ze dne 10. dubna 1989 o průvodních dokladech pro přepravu vinařských produktů a příslušných záznamech, které mají být vedeny. Většina moderně falšovaných vín není zdraví nebezpečných, ale je možné, že falšování zapříčiní újmu na renomé výrobce i celé vinařské oblasti a projeví se také na prodeji. Při identifikaci a klasifikaci zeměpisného původu vín jsou výsledky chemické analýzy zpracovány vícerozměrnými statistickými metodami. Korelace mezi chemickým složením vyrobeného vína a vinohradnickou půdou se odráží ve vícerozměrných prvkových profilech vín. Při analýzách je důležité brát zřetel na zemědělské zásahy do půdy, podmínky životního prostředí a techniku výroby vína (Fic, 2015; González et al., 2009; Grindlay et al., 2011; Jackson, 2008; Nařízení Komise (EHS) č. 986/89; Pii et al., 2017; Stafilov a Karadjova, 2009; Sun, 2008; Šperková a Suchánek, 2005).

Dlouhou dobu byla jediná metoda pro zjišťování geografického původu vín sensorická analýza prováděná zkušenými degustátory. I přes značný pokrok má metoda vysokou míru nejistoty a pro identifikaci původu vína není vhodná. Z tohoto důvodu jsou dnes využívány instrumentální metody. Jsou schopny zaznamenat a následně stanovit i velmi nízké až stopové množství vybraných látek, které mohou být využity jako identifikátory pro charakteristický původ vína nazýván také „otisk prstu“. V současné době je mnoho technik poskytujících možnost skupinové klasifikace látek, které vedou k určení autenticity vína. Data jsou následně zpracována vícerozměrnými statistickými metodami. (González et al., 2009;

Jackson, 2008; Liu et al., 2006; Suhaj a Koreňovská, 2005; Sun, 2008; Šperková a Suchánek, 2005).

Určení zeměpisného původu vín je založeno na výsledcích stanovení aminokyselin (arginin, tyrozin, valin), těkavých látek (1-hexanol, cyklohexanon), minerálních látek a stabilních izotopů. Nejcennější informace pro určení původu vín však nabízí stanovení profilu minerálních látek. Může za to zejména vysoká stabilita prvků a fakt, že složení půdy je promítnuto do chemického složení vinné révy. Avšak vlivem rozdílné technologie výroby, úprav a skladování vína může minerální profil vína vykazovat významné změny. Důležité jsou i informace o používání hnojiv a přípravků k ošetřování vinné révy s podílem kovové složky. Některé tyto faktory mohou ohrožovat aplikovatelnost multielementární analýzy vín jakožto „otisku prstu“ vína. Předmětem zájmu jsou proto prvky, které jsou jen málo ovlivněny technologií výroby. Patří sem především kovy alkalických zemin, prvky vzácných zemin (REE) a z alkalických kovů Li a Rb. Nesmírný potenciál mají pro zjištění autenticity kombinované analýzy s využitím stanovení izotopů (např. Sr) a stopových prvků, a to nejen pro určení původu ale i ročníku vína. K identifikaci se využívají metody ICP-MS, ICP-OES a AAS umožňující analýzu prvků, jejich izotopů či specií (Almeida et al., 2003; Fic, 2015; González et al., 2009; Grindlay et al., 2011; Liu et al., 2006; Mercurio et al., 2014; Pii et al., 2017; Sun, 2008; Šperková a Suchánek, 2005).

Cílem studie Šperkové a Suchánka (2005) bylo vyvinutí klasifikačního schématu, které by rozpoznalo pravost vín z Čech. Byly zjištěny možnosti využití ICP-OES a ICP-MS pro určení oblasti původu vín. Detekován byl obsah 27 prvků (Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn). Vzorky pocházely ze 4 nejdůležitějších českých vinařských oblastí (Žernosecká, Mostecká, Roudnická a Mělnická). Analýza hlavních komponent odhalila výskyt seskupení mezi analyzovanými vzorky podle jejich původu. Studie ukázala, že mnoho měřených parametrů nezávisí na roce výroby a že analýza stopových prvků je vhodná pro určení regionálního původu českých vín. Nejvhodnější pro identifikaci původu vzorků byly Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Mo, Rb, Sr, V a poměry prvků Sr/Ba, Sr/Ca a Sr/Mg. S využitím těchto parametrů bylo dosaženo 97,4% správné klasifikace pro bílá vína a 100% správné klasifikace pro červená vína (Šperková a Suchánek, 2005).

Pepi et al. (2018) prokázali analýzou celkem 45 prvků v půdě a v listech vinné révy, že dané prvky je možné pokládat za vhodné ukazatele zeměpisného původu. Geochemickou korelaci

vykazovaly hlavně Mg, Sm, V a Zr, dále Cd, Mn a Ti. Zejména Mg a V mohou být pojítkem mezi geolitologickými vlastnostmi půdy ve vinohradu a chemickým složením listů. Výsledky studie prokázaly vhodné použití vybraných prvků včetně REE jako geochemických markerů pro určení geografického původu. Studie dále prokázala kumulaci prvků Cd, Cu, Pb a Zn v nadzemní části rostliny. V listech a kořenovém systému se shromažďovaly Pb a Ni mnohem více nežli v bobulích. Přemísťování Cr z kořenů do nadzemní části bylo nepatrné (Pepi et al., 2018).

Shimizu et al. (2018) zkoumali využití prvkového složení vína dostupného na japonském trhu, a to vína japonského původu, vína dovážená (Evropa, Amerika, Oceánie, Jižní Afrika) a vína vyrobená v Japonsku převážně ze zahraničních surovin (DWF) pro kontrolu pravosti japonského vína. Stanoveno bylo 18 prvků (B, Ba, Ca, Co, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Si, Sr) pomocí ICP-MS a ICP-OES. Výsledky prokázaly vyšší koncentraci K a nižší koncentraci B, Co, Li, Na, Pb, S, Si a Sr u japonských vín ve srovnání s ostatními dvěma skupinami vín. DWF vykazovalo vyšší koncentrace Ca, Li, Mo, Na a Si, zatímco koncentrace Ba, Ga, K, Mg, Mn a Rb byly nižší ve srovnání s dalšími 2 skupinami. V případě dovážených vín byly koncentrace Ba, Ga, Mn a Rb podobné jako v japonských vínech a zároveň koncentrace B, Co, Pb, S a Sr byly podobné koncentracím v DWF. Byly využity modely lineární diskriminační analýzy pro identifikaci 3 skupin původu vín založených na koncentracích 18 prvků s klasifikačním skóre 91,1 % a se skóre pro predikci 87,9 %. Model pro rozlišení vín ze 4 japonských oblastí využívající těchto 18 prvků měl klasifikační skóre 93,1 % a skóre pro predikci 76,4 %. Celkově bylo dokázáno, že na základě analýzy vybraných 18 minerálů je možné rozlišit japonská vína od ostatních skupin vín i klasifikovat 4 hlavní japonské vinařské oblasti (Shimizu et al., 2018).

Izotopové poměry prvků jsou stejné jak v plodech révy, tak ve víně, kam se dostaly prostřednictvím rostliny z půdy a srážek. Z tohoto důvodu jsou izotopové poměry vynikající ukazatel geografického původu vín, neboť se mohou lišit u rozdílných odrůd, v závislosti na regionu, roku a zavlažování. Díky vlivu klimatických, enzymatických a biologických faktorů lze pozorovat výrazné rozdíly mezi jednotlivými izotopy i v případě velice podobných vín vyrobených v rozdílných oblastech. Sledováním stabilních izotopů je možné odhalit i neoprávněné přidání jiného druhu vína nebo hroznové šťávy do analyzovaného vzorku. Mezi typicky stanovované poměry izotopů patří D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a také izotopy Pb a Sr. Stanovovány jsou pro tyto účely i poměry prvků Li/Rb, Na/K a Ca/Sr (Almeida et al., 2001; Braschi et al., 2018; Fic, 2015; Jackson, 2008; Šperková a Suchánek, 2005).

Autentifikace vín dle obsahu Pb, které patří mezi kontaminanty vína, je speciálním případem. Přírodní Pb má 4 stabilní izotopy a to ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb , ze kterých pouze ^{204}Pb není radioaktivní. Podíly izotopů olova mají souvislost se vznikem hornin a rudných ložisek a odpovídají geologickému věku. Jejich informační přínos k identifikaci původu vína je důležitý. Pro zjištění původu vín lze využít i fakt, že v Americe a Austrálii se nepoužíval olovnatý benzín a vína neobsahují jeho zvýšené množství (Almeida, 2010; Fic, 2015).

V současnosti se pro zjištění autentičnosti vína stále častěji používá izotopický poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Přirozeně se vyskytující Sr má 4 izotopy ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr a ^{88}Sr , z kterých je ^{87}Sr jediný radioaktivní a jeho množství v horninách se časem zvyšuje díky radioaktivnímu rozpadu izotopu ^{87}Rb . Právě ^{87}Sr souvisí s geografickým věkem, a tedy i geografickým původem. Poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se jeví jako vhodný parametr specifikující typický „terroir“ vína. Není podřízen biologickému životu vinné révy, nemění se v procesu kvašení a zrání v bobulích ani ve víně, a proto patří mezi vynikající geochemické ukazatele původu vína (Almeida et al., 2001; Braschi et al., 2018; Fic, 2015; Mercurio et al., 2014; Suhaj a Koreňovská, 2005).

3. GADOLINIOVÁ ANOMÁLIE

3.1 Gadolinium

Patří do skupiny lanthanoidů a zároveň mezi REE. Jeho atomové číslo je 64 a relativní atomová hmotnost 157,25. V periodické tabulce prvků má své místo v 6. periodě, ve skupině III.B. Elektronová konfigurace vnější vrstvy elektronového obalu je $4f^7 5d^1 6s^2$. Na základě elektronové konfigurace patří Gd mezi těžké lanthanoidy a podle atomové hmotnosti, iontových poloměrů a podobností v chování patří mezi střední REE. Má hustotu $7,90 \text{ g/cm}^3$, teplotu tání $1\,313 \text{ °C}$ ($1\,586 \text{ K}$) a teplotu varu $3\,266 \text{ °C}$ ($3\,539 \text{ K}$). Celkem má 7 přírodních izotopů, ze kterých je 6 stabilních (^{154}Gd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd , ^{160}Gd), a jeden radioizotop (^{152}Gd) s velmi dlouhým poločasem přeměny. Gd vykazuje feromagnetické vlastnosti při pokojové teplotě (Bellin a Molen, 2008; González et al., 2015; Gräfe et al., 2011; Greenwood a Earnshaw, 1993; Laing, 2009; Reimann a Caritat, 1998; Saatz et al., 2015; Zare-Dorabei et al., 2009).

V zemské kůře je Gd zastoupeno $6,1 \text{ mg/kg}$ a v mořské vodě je jeho koncentrace $0,7 \text{ ng/l}$. V přírodě ho lze naleznout pouze ve formě sloučenin ve směsných minerálech spolu s ostatními REE, jako například v monazitu-(Sm), bastnezitu a gadolinitu. Tyto minerály se vyskytují v Americe, Rusku, Turecku, Skandinávii, Austrálii, Indii, Malajsii, Rakousku, Nigerii, Číně a Maďarsku. Gd se získává z rud loužením ve směsi kyselin (H_2SO_4 a HCl) a následnými chemickými postupy, kdy se nakonec (obvykle redukcí Ca) z Gd_2O_3 získá čistý kov. Využití pak nachází při výrobě gadolinito-yttritých granátů pro mikrovlnné přístroje a luminofórů pro barevné televizní obrazovky. Gd se využívá také na výrobu kompaktních disků, počítačových pamětí a spolu s dalšími oxidy lanthanoidů při přípravě optických skel, skleněných vláken, krakovacích katalyzátorů (výroba benzínu), kontrastních látek, leštících sloučenin, v železářském a ocelářském průmyslu i v jaderném výzkumu jako neutronové absorbéry. Gd a další REE se do životního prostředí dostávají i rozsáhlým používáním fosfátových hnojiv čínského původu (González et al., 2015; Greenwood a Earnshaw, 1993; Reimann a Caritat, 1998; Ruíz-Herrera et al., 2012; Saatz et al., 2015; Wei et al., 2013; Zamani et al., 2007; Zare-Dorabei et al., 2009).

Nejčastější oxidační stav pro lanthanoidy je +3. Gadolinitý ion (Gd^{3+}) vykazuje silné paramagnetické vlastnosti. Volný Gd^{3+} je vysoce toxický. Ukazuje se, že Gd^{3+} má velmi podobné chování jako Ca^{2+} v důsledku podobnosti iontových poloměrů (Gd^{3+} $107,8 \text{ pm}$, Ca^{2+} 114 pm) a bylo prokázáno, že lanthanoidy u zvířat podporují kalcifikaci. Volný Gd^{3+} je

anorganický blokátor a inhibuje fyziologické procesy, které závisí na přísunu Ca^{2+} a také zpomaluje aktivitu některých enzymů. Lanthanoidy tvoří v krvi a tkáních nerozpustné hydroxidy, fosfáty a uhličitany. Soli lanthanoidů jsou rychle distribuovány do ledvin, jater, retikuloendoteliálního systému, pomalu transportovány a ukládány v kostech a tkáních jater a svalů. Mezinárodní komise pro radiační ochranu uvádí biologický poločas Gd 10 dnů v ledvinách a 3 500 dní v játrech a anorganických složkách kostí. Chelatace vhodnými ligandy značně snižuje jeho akutní toxicitu v důsledku zabránění absorpce volného Gd^{3+} v buňkách (Bellin a Molen, 2008; Gräfe et al., 2011; Greenwood a Earnshaw, 1993; Kümmerer a Helmers, 2000; Ortega et al., 2002; Reimann a Caritat, 1998; Sherry et al., 2009).

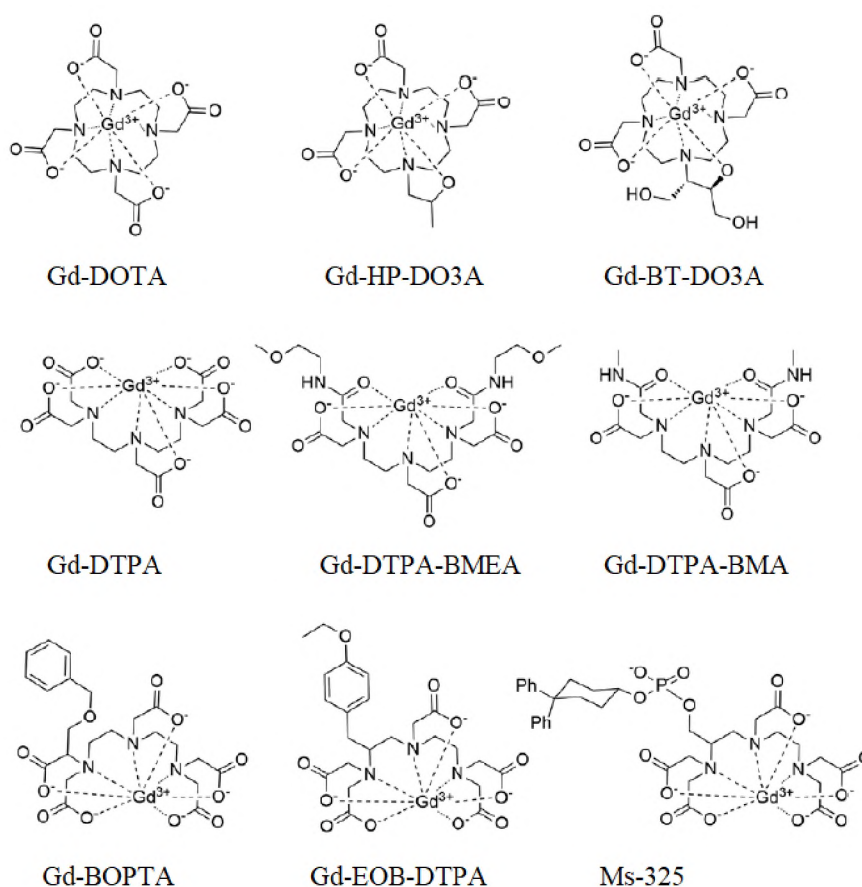
3.1.1 Kontrastní látky na bázi gadolinia

Zobrazování magnetickou rezonancí (MRI) je účinná a neinvazivní lékařská technika opírající se o prostorově rozlišené měření relaxačních rychlostí protonových spinů v tkáních. MRI slouží pro detekci a charakterizaci nádorů a pro poskytování informací o funkci tkání. Ke zvýšení kontrastního rozdílu mezi normálními a abnormálními tkáněmi se používají kontrastní látky pro MRI. V roce 1981 proběhla první klinická studie využívající kontrastní látky na bázi gadolinia (GdCA) v MRI, od roku 1988 jsou tyto látky běžně používány při zobrazování trávicího traktu nebo kraniální a spinální MRI. GdCA jsou vhodné pro MRI díky vysokému spinovému stavu, pomalé relaxaci a paramagnetickým vlastnostem Gd^{3+} a faktu, že zkracuje relaxační doby T1 ve tkáních. Důležitá je bezpečnost použití GdCA, zejména jejich stabilita (Kümmerer a Helmers, 2000; Xiao et al., 2016).

GdCA pro MRI v klinické diagnostice a biomedicínském výzkumu jsou stabilní komplexy s různými organickými ligandy. Stabilizace Gd^{3+} v komplexu je nutná kvůli jeho vysoké toxicitě v hydratované formě. Komplexy gadolinia jsou v extracelulárním prostoru distribuovány a snadno filtrovány ledvinami, což má za následek biologický poločas přibližně 1,5–2 hodiny u pacientů s normální funkcí ledvin. Avšak u pacientů se sníženou funkcí ledvin může dojít k nežádoucím účinkům. GdCA nepatří mezi inertní léčiva. Mohou způsobit závažné a život ohrožující stavy, mezi které patří nežádoucí účinky akutní nerenální (např. anafylaktická reakce), akutní renální (např. nefropatie vyvolaná kontrastem) či zpožděné (např. nefrogenní systémová fibróza) a problémy v místě vpichu injekce (např. lokální nekróza). Dlouhodobé toxické účinky GdCA u zdravých jedinců bez poškození ledvin nejsou zatím známy (Bellin a Molen, 2008; Bendakovská et al., 2016; Geppert et al., 2001; Gräfe

et al., 2011; Kümmerer a Helmers, 2000; Ortega et al., 2002; Sherry et al., 2009; Yazyev a Helm, 2007; Xiao et al., 2016).

GdCA jsou rozděleny do 3 skupin: extracelulární, intravaskulární a orgánově specifické. Dle navázaných ligandů jsou rozlišovány 2 strukturně odlišné kategorie GdCA, a to makrocyclické a lineární. Relativně nízká stabilita lineárních GdCA je u farmaceutických roztoků řešena přítomností volného chelátu, který váže Gd^{3+} uvolňované z komplexu po dobu jejich skladování. Cyklické cheláty jsou velmi stabilní, uvolnění Gd^{3+} je málo pravděpodobné a není nutný přídavek chelátu. Uvolnění Gd^{3+} z komplexu je možné prostřednictvím transmetalace s jinými ionty v těle. Typické sloučeniny používané pro MRI v klinické praxi jsou gadodiamid, kyselina gadopentetová a další viz obrázek 4 (Bellin a Molen, 2008; Bendakovská et al., 2016; Gräfe et al., 2011; Kümmerer a Helmers, 2000; Menahem et al., 2016; Ortega et al., 2002; Xiao et al., 2016).



Obrázek 4 – Klinicky používané kontrastní látky na bázi Gd (Xiao et al., 2016)

Gd-BOPTA – gadobenate dimeglumine, Gd-BT-DO3A – gadobutrol, Gd-DOTA – gadoteric acid, Gd-DTPA – gadopentetate dimeglumine, Gd-DTPA-BMA – gadodiamide injection, Gd-DTPA-BMEA – gadoversetamide, Gd-EOB-DTPA – gadoxetic acid disodium, Gd-HP-DO3A – gadoteridol, MS-325 – gadofosveset trisodium

GdCA se aplikují orálně nebo intravenózně. Doporučená dávka nesespecifického chelátu Gd pro většinu klinických indikací je 0,1 mmol/kg tělesné hmotnosti a v případě Gd-DTPA (gadopentetate dimeglumine) lze aplikovat až 0,3 mmol/kg tělesné hmotnosti bez zdravotních rizik. Doporučená rychlost vpichování je 2–3 ml/s. Kontrastní látky jsou vzhledem k vysoké stabilitě v lidském těle vylučovány nemetabolizované zejména močí do nemocničních odpadních vod během několika hodin po aplikaci (Bellin a Molen, 2008; Bendakovská et al., 2016; Kümmerer a Helmers, 2000; Xiao et al., 2016).

3.2 Vstup REE do životního prostředí a vznik gadoliniové anomálie

REE se běžně vyskytují v nízkých koncentracích ve všech složkách životního prostředí. Příchod nových technologií a nanotechnologií vede k rostoucímu používání kovů, a to včetně REE, jejichž spotřeba roste ročně přibližně o 6 %. Jsou nezbytné pro přechod na nízkouhlíkové hospodářství (elektrické automobily, fotovoltaické panely, větrné turbíny atd.) a v nových technologických odvětvích (baterie, počítače, smartphony, permanentní magnety atd.). Staly se tak nepostradatelnými pro novou ekologickou digitální společnost, avšak v poslední době jsou považovány za technologicky kritické prvky. Rostoucí využívání pokročilých technologií je spojené s těžbou REE, což může vést k zásadním změnám v jejich přirozené distribuci na celosvětové úrovni. Kromě toho rozsáhlé a rychlé zvýšení těžby zdrojů REE vede k podstatnému zvýšení úrovně kontaminace půdy a vody kolem těžebních oblastí. REE uvolňované antropogenními aktivitami jsou většinou v biologicky dostupné a rozpuštěnější formě nežli přirozeně se vyskytující REE (González et al., 2015; Lerat-Hardy et al., 2019; Li et al., 2013; Pang et al., 2001; Ruíz-Herrera et al., 2012; Saatz et al., 2015; Wei et al., 2013).

Vývoj recyklačních metod pro REE je předmětem výzkumu a momentálně neexistují účinné průmyslové technologie aplikovatelné v širším měřítku. Odpad REE se hromadí a znečišťuje životní prostředí. Několik studií prokázalo, že koncentrace REE v poslední době rostou v různých složkách životního prostředí (např. půdy, sedimenty, odpadní a povrchové vody), vstupují do živých organismů (např. řasy a mlži) a mohou se dostat do potravinového řetězce (Lerat-Hardy et al., 2019; Li et al., 2013; Saatz et al., 2015).

Využívání REE je spojováno s bioakumulací v půdě a zelenině. Gd vstupuje do životního prostředí na mnoha různých místech, zejména v průmyslovém odvětví vyrábějícím benzín, vyhazováním domácího vybavení a emisí Gd v nemocnicích se službami MRI. Gd antropogenního původu (Gd_{ant}) se postupně hromadí v půdě a ve vodě a způsobuje zvýšení

koncentrace oproti přirozenému obsahu i ostatním REE, vzniká tzv. gadoliniová anomálie (Gd_{anom}). Pozitivní Gd_{anom} byla poprvé popsána v 80. letech 20. století a dána do souvislosti s komplexy Gd pocházejícími z čistíren odpadních vod (ČOV). Gd_{anom} byly detekovány v mnoha lokalitách (Francie, Německo, Japonsko, Čína i ČR). Osud Gd v životním prostředí je dán vlastnostmi Gd sloučenin i samotného prostředí. Z konkrétní situace pak vyplyne, zda budou imobilizovány např. na částicích půdy nebo sedimentů, či mobilní rozpustné nebo budou bioakumulovány organizmy a budou moci dále postupovat potravinovým řetězcem (Bendakovská et al., 2016; Hennebrüder et al., 2004; Kümmerer a Helmers, 2000; Lerat-Hardy et al., 2019; Saatz et al., 2015; Zamani et al., 2007; Zare-Dorabei et al., 2009).

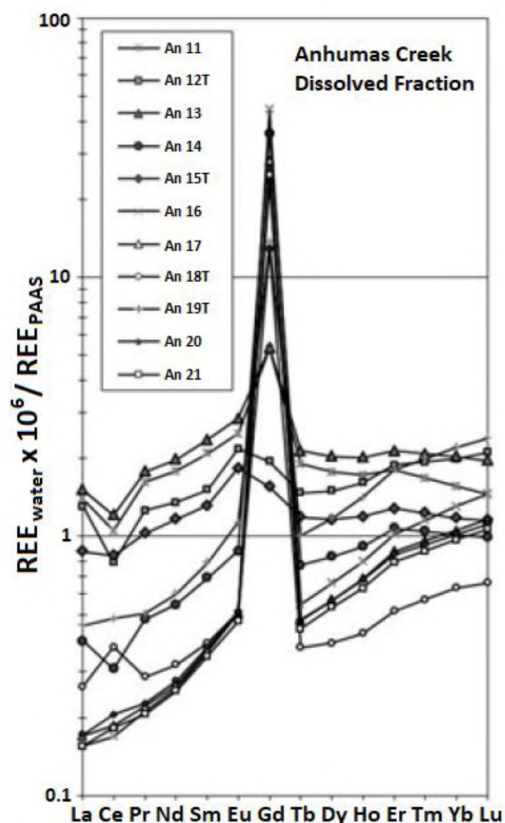
Pro určení distribuce REE je obvyklé normalizovat množství REE vzhledem k referenčnímu geologickému standardu NASC (North American Shale Composite) nebo používanějšímu PAAS (post-Archean Australian Shale), které zastupují průměrné složení REE ve svrchní vrstvě zemské kůry. Výpočet Gd_{anom} je založen na poměru reálné normalizované koncentrace Gd a Gd odpovídajícího přirozenému pozadí získané interpolací normalizovaných koncentrací (index N) 2 sousedních REE (Sm a Tb) podle rovnice:

$$Gd_{anom} = Gd_{N-total} / Gd_{N-geo} = Gd_{N-total} / (0,33 \cdot Sm_N + 0,67 \cdot Tb_N)$$

kde Gd_{anom} je pozitivní gadoliniová anomálie, $Gd_{N-total}$ a Gd_{N-geo} jsou normalizované koncentrace celkového a geogenního Gd, Sm_N a Tb_N jsou normalizované koncentrace Sm a Tb. Antropogenní koncentrace Gd se následně vypočítá pomocí rovnice:

$$Gd_{ant} = Gd_{total} - Gd_{geo}$$

kde Gd_{total} je celkový obsah Gd a Gd_{geo} je obsah geogenního Gd (Bau a Dulski, 1996; Bendakovská et al., 2016; Morteani et al., 2006; Rabiet et al., 2009). Obrázek 5 zobrazuje možný výsledný graf po vytvoření profilu normalizovaných koncentrací REE ve vybraném vzorku.



Obrázek 5 – Gadoliniová anomálie – nárůst normalizované koncentrace Gd naproti normalizovaným koncentracím ostatních REE (De Campos a Enzweiler, 2016)

3.2.1 Gd v povrchových a odpadních vodách

V neznečištěné vodě se Gd vyskytuje spolu s dalšími REE jako složka přirozeného původu. Ve vodách řek a jezer v oblastech s vysokou hustotou obyvatelstva je v posledních desetiletích detekována pozitivní Gd_{anom} . Komplexní Gd se v značné míře dostává do kanalizačních systémů prostřednictvím odpadních vod z nemocnic. Gd formy jsou velmi stabilní, rozpustné a neodstranitelné běžnými technikami ČOV. Konkurenčním iontem, který může v procesu ČOV narušit stabilitu $GdCA$, je Fe^{3+} . Důvodem je větší stabilita Fe^{3+} -EDTA ($K=10^{28}$) ve srovnání s Gd^{3+} -EDTA ($K=10^{23}$). Fe^{3+} soli jsou používány během srážení v procesu čištění pitné vody a mohou tak nahradit místo Gd^{3+} v komplexu kontrastních látek a uvolnit Gd^{3+} (Bendakovská et al., 2016; Kümmerer a Helmers, 2000; Lerat-Hardy et al., 2019; Morteani et al., 2006; Saatz et al., 2015). Tabulka 14 shrnuje přehled studií zaměřených na Gd_{anom} ve vodách v různých lokalitách.

Tabulka 14 – Studie zaměřené na gadoliniovou anomálii ve vodách

Autoři	Cíl práce	Lokalita	Metoda	Gd_{N-total} / Gd_{N-geo}	Gd_{anom}
Bau a Dulski, 1996	sledování Gd _{anom} v říčních vodách	Německo, Švédsko, Japonsko		1,2–1681	nalezena v hustě osídlených oblastech a nepřítomná v neprůmyslových oblastech
Bendakovská et al., 2016	vývoj metod pro stanovení Gd ve vzorcích týkajících se ČOV	ČR, východní Čechy, řeka Labe		2,19–195	nalezena v říčních a odpadních vodách z nemocnic
De Campos a Enzweiler, 2016	sledování antropogenní anomálie Gd a REE v říční vodě	Brazílie, řeka Atibaia a přítok Anhumas		0,83–86,7	nalezen nadbytek rozpuštěného Gd v říčních vodách
Kümmerer a Helmers, 2000	zjistit celkovou roční emisi Gd v nemocnici využívající MRI	Německo		0,1–0,3 µg/l*	nárůst Gd o 0,011–0,026 µg/l v povrchových vodách
Lerat-Hardy et al., 2019	zhodnotit anomálie REE, jejich roční časový vývoj a analyzovat zdroje REE v průběhu let 2003–2017	Francie, ústí Garonna-Gironde	ICP-MS	1,15–6,83	nalezena ve všech vzorcích, vzestupný trend z 32 kg/rok na 75 kg/rok
Morteani et al., 2006	sledování vstupu a výstupu antropogenních estrogenů a Gd _{ant} v povrchových vodách a ČOV	ČR, Praha		0–424,5 nmol/m ³ *	nalezena ve vodě z potoků, řek, ČOV i vodních dílech
Rabiet et al., 2009	sledování Gd _{anom} v říční vodě a v odpadních vodách z ČOV	Francie, povodí řeky Hérault		1,1–306	nalezena v odpadních, povrchových i podzemních vodách
Zhu et al., 2004	sledování Gd _{anom} a distribuce REE	Japonsko, Nagoja a Ise Bay		1,7–296 %**	nalezena v říční i pobřežní mořské vodě

ČOV – čistírna odpadních vod, ČR – Česká republika, Gd_{anom} – gadoliniová anomálie, Gd_{N-total} / Gd_{N-geo} – poměr celkového a geogenního Gd, ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, MRI – zobrazování magnetickou rezonancí, REE – prvky vzácných zemí, * – koncentrace Gd antropogenního původu, ** – stupeň Gd anomálie

3.2.2 REE v půdě a biomase

Přirozená hladina REE v půdě odpovídá složení horninového podloží. REE jsou v půdě málo rozpustné a mohou tvořit komplexy s fluoridy, uhličitany, fosfáty a hydroxidy. Část REE v půdě je adsorbována na částicích jílu a amorfních oxidech Fe a Mn (přibližně 30 %) s vysokou adsorpční schopností. Desorpce REE je obecně velmi nízká. Ve vodě rozpustné REE (<10 %) jsou v půdě vzhledem k mobilitě neaktivnějšími formami a mají potenciál ke vstupu do potravinového řetězce. Dále jsou REE v půdě přítomny ve formě vyměnitelné frakce (0–10,5 %) a zbytkové formě (45,2–94,7 %) (Pang et al., 2001).

Fosfáty, dusičnany, chloridy a oxidy REE jsou využívány ve velké míře od 70. let 20. století jako hnojiva nebo přípravky podporující růst v čínském zemědělství a chovu zvířat. Pro zemědělské účely dosahuje spotřeba REE v Číně kolem 1 100 tun za rok. REE slouží jako přípravky na podporu růstu, kvetení, kvalitu a zbarvení plodů a také pro zlepšení odolnosti vůči suchu, kyselinám a stresu. REE významně zvyšují metabolismus N v rostlinách, ale zároveň narušují metabolismus Ca a Mg. Řada publikací se zaměřuje na zjištění obsahu Gd nebo REE v půdě jako důsledku antropogenní činnosti a pochopení jejich ekotoxicity, bioakumulace a způsobu působení. Půda je důležitým článkem pro vstup REE do potravinového řetězce přes zemědělskou produkci (Bendakovská et al., 2016; González et al., 2015; Ruíz-Herrera et al., 2012; Pang et al., 2001; Saatz et al., 2015).

Akumulace REE v rostlině je nejvyšší v kořenech (88–90 %), méně v kůře (10–12 %) a nejméně v listech. Gd^{3+} může tvořit komplexy se záporně nabitými ligandy v apoplastu, plazmatické membráně nebo buněčné stěně, negativně ovlivnit jejich stabilitu a zvýšit permeabilitu buněk. Gd^{3+} inhibuje Ca^{2+} kanály s následnými poruchami signalizace kyseliny abscisové, inhibicí cyklin-dependentních kináz a fosfolipázy D. REE také vykazují silnou afinitu k fosfátu *in vitro*. Reakcí fosfátu s Gd^{3+} se vytváří nerozpustné soli, které se vysrážejí ve formě $GdPO_4$. U vodních živočichů Gd způsobuje poškození buněčných membrán, které má negativní vliv na reprodukci a funkci nervového systému (Ruíz-Herrera et al., 2012; Wei et al., 2013; Zamani et al., 2007). Tabulka 15 shrnuje přehled studií zaměřených na přítomnost a chování REE v půdě, rostlinách a živočiších.

Tabulka 15 – Studie zaměřené na přítomnost a chování REE v půdě a biomase

Autoři	Cíl práce	Lokalita	Typ vzorku	Metoda	Závěr
Bendakovská et al., 2016	vývoj metod pro stanovení Gd ve vzorcích týkajících se ČOV	ČR	řasy (<i>Parachlorella kessleri</i>)	ICP-MS, ICP-OES	ICP-MS je vhodná pro monitoring biosorpce/bioakumulace Gd v řasách
González et al., 2015	hodnocení ekotoxicity Ce, Gd a Lu a rizika pro vodní organismy	Francie	vodní živočichové a rostliny	ICP-MS	lanthanoidy zatím nepředstavují environmentální riziko
Menahem et al., 2016	sledování uvolňování a transportu léčiv do prostředí půda-voda	Izrael	izraelská půda, středozevní písčito-hlinitá půda	ICP-MS	Gd ³⁺ imobilizovány, Gd-DTPA pohyblivost zejména v půdě, iont Gd-DTPA snižená pohyblivost
Ruíz-Herrera et al., 2012	prozkoumání účinků La a Gd na kořenový systém a interakce s nízkou fosfátovou signalizací	Mexiko	<i>Arabidopsis Thaliana</i> (Huseníček rolní)	biochemické markery	zvyšující se koncentrace inhibuje růst primárních kořenů a zvyšuje růst kořenových vlásků a vývoj bočních kořenů
Saatz et al., 2015	příjem, distribuce a vliv Gd a Y na produkci biomasy a rovnováhu živin	Německo	kukuřice	ICP-MS, ICP-OES	nejvyšší koncentrace v kořenech a malý transport do výhonku; obsah 10 mg/l Gd a Y způsobil deficit P (vysrážení); korelace s Ca, Mg a P

ČOV – čistírna odpadních vod, ČR – Česká republika, Gd-DTPA – gadopentetate dimeglumine, ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, ICP-OES – optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu, REE – prvky vzácných zemin

3.2.3 Vliv REE na zdraví člověka

Z důvodu používání REE nejen jako hnojiva ale i jako materiálu ve špičkových technologiích se jejich koncentrace v prostředí zvyšuje a může mít nebezpečný vliv i na lidské zdraví. V roce 2005 bylo v Číně odhadováno, že v důsledku těžby vstupuje do půdy 119 000 tun REE. REE uvolněné z půdy a formy rozpustné ve vodě vstupují do lidského těla cestou potravinových řetězců. Riziko může rovněž představovat expozice REE na pracovišti a v životním prostředí. Pro vyhodnocení možného rizika REE pro lidské zdraví je potřebné sledovat jejich obsah v každodenně konzumovaných potravinách (zelenina, obiloviny, maso). REE se mohou hromadit v lidském těle (kosti, krev, mozek) po požití, vdechnutí nebo styku s kůží a následně vyvolat vážná onemocnění, např. plicní embolii či ovlivnit funkci jater (Li et al., 2013; Pang et al., 2001; Wei et al., 2013; Zamani et al., 2007).

Li et al. (2013) analyzovali pomocí ICP-MS obsah REE v půdě, zelenině, vlasech a krvi zemědělců a hodnotili riziko pro lidské zdraví v těžební oblasti Hetian v Číně. Studie uvádí výsledky pro celkové ($242,92 \pm 68,98 \mu\text{g/g}$) a biologicky dostupné REE ($118,59 \pm 38,49 \mu\text{g/g}$) v zemědělské půdě a celkové REE ($3,58 \pm 5,28 \mu\text{g/g}$), vztaženo na suchou hmotu ve vzorcích zeleniny. Vzorky půdy a zeleniny vykazovaly vyšší koncentrace REE než kontrolní vzorky, což naznačuje jejich hromadění. Koncentrace celkových REE v krvi a vlasech obyvatel se pohybovaly mezi $0,06$ – $1,59 \mu\text{g/g}$ a byly vyšší než u lidí z kontrolní nezasazené oblasti. Průměrná koncentrace REE ve studniční vodě byla $2,85 \mu\text{g/l}$. Vyhodnocení zdravotního rizika ukázalo, že konzumace zeleniny by nevedla k překročení bezpečných hodnot odhadovaného denního příjmu REE (100 – $110 \mu\text{g/kg/d}$) pro dospělé a děti. Pozornost by v této těžební oblasti ovšem měla být věnována lidskému zdraví vzhledem k dlouhodobému vystavení vysokým dávkám REE v potravinách (Li et al., 2013).

Wei et al. (2013) sledovali pomocí ICP-MS obsah REE ve vlasech obyvatel Vnitřního Mongolska v Číně, kde se více jak 50 let těží minerály vzácných zemin. Výsledky ukázaly, že průměrné koncentrace REE ve vlasech žen a mužů byly obvykle vyšší v těžební oblasti než v kontrolní a byly také mnohem vyšší ve vlasech mužů než žen. Průměrný obsah REE ve vlasech horníků byl obvykle vyšší než hodnoty ve vlasech ostatních subjektů jak v těžební, tak i kontrolní oblasti, což se spojuje s vystavením horníků vyšším koncentracím REE v pracovním prostředí (Wei et al., 2013).

3.3 Metody detekce Gd

Rostoucí využívání REE v moderních technologiích i zemědělství přináší požadavek na jejich analytické sledování. Stanovení REE klasickými i instrumentálními metodami omezují jejich velmi podobné chemické vlastnosti. Chemické separační postupy jsou velmi účinné pro zakoncentrování stopových množství REE, ale nejsou natolik selektivní, aby odstranily možné spektrální či izobarické interference. Pro monitorování nízké úrovně Gd existuje v dnešní době už mnoho metod. Většina metod je spektroskopických jako ICP-MS a ICP-OES, které jsou využívány nejčastěji. Výhodou metod je citlivost a časová nenáročnost (Bendakovská et al., 2016; Geppert et al., 2001; Kümmerer a Helmers, 2000; Lerat-Hardy et al., 2019; Ortega et al., 2002; Zamani et al., 2007; Zare-Dorabei et al., 2009).

Detekce Gd prováděná pomocí metody ICP-MS je v centru zájmu díky vynikající citlivosti, vysoké průchodnosti vzorků a možnosti multielementární analýzy. Průměrnou koncentraci Gd lze vypočítat z výsledků izotopů (např. ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd , ^{160}Gd). V případě analýzy vzorků vod je téměř vždy nutný krok extrakce a případně i zakoncentrování (např. extrakce s využitím bodu zákalu nebo extrakce na pevné fázi). Vzhledem k nižším detekčním limitům a lepšímu rozlišení je ICP-MS využívána častěji než ICP-OES (Bendakovská et al., 2016; Hennebrüder et al., 2004)

Bendakovská et al. (2016) hledali vhodnou analytickou metodu umožňující stanovení Gd spolu s ostatními REE ve vzorcích vod a řas použitím ICP-MS a ICP-OES. Meze stanovitelnosti ICP-MS pro REE v říčních vodách (0,010–0,016 $\mu\text{g/l}$) a v odpadních vodách (0,026–0,040 $\mu\text{g/l}$) umožnily sledování REE pro oba typy vzorků a díky velice dobré citlivosti nebyl nutný krok zakoncentrování. Meze stanovitelnosti pro Gd ve vzorcích řas byly uspokojivé pro ICP-MS (0,053 mg/kg) i pro ICP-OES (8,7 mg/kg) avšak preferována byla ICP-OES díky vyhovující citlivosti a nižším jak analytickým, tak časovým nárokům. ICP-MS byla hodnocena jako vhodná pro monitoring biosorpce/bioakumulace Gd v řasách a pro hodnocení Gd_{anom} v odpadních a říčních vodách (Bendakovská et al., 2016).

Studie se zajímají i o vývoj dalších experimentálních metod pro stanovení REE. Jedním z důvodů je cenová nedostupnost většiny stávajících technik pro stanovení Gd v přítomnosti ostatních REE. Zamani et al. (2007) představili nový nosič (6-methyl-4- $\{[1-(2\text{-thienyl)methylidene] amino\}3\text{-thio-3,4-dihydro-1,2,4-triazin-5-(2H)-one}$), který lze použít pro přípravu selektivního senzoru za účelem stanovení Gd^{3+} . Membránový senzor byl použit jako indikátorová elektroda v potenciometrické titraci iontů Gd^{3+} EDTA a pro stanovení

koncentrace Gd^{3+} ve vzorcích půdy a sedimentu. Senzor vykazoval dobrou selektivitu v širokém rozmezí koncentrací ($1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/l) s detekčním limitem $5,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l a může být použit v rozsahu pH 3,2–8,7 (Zamani et al., 2007).

Pro hodnocení obsahu Gd mohou být užitečné i optické senzory. Mohou nabídnout požadovanou selektivitu a citlivost pro monitorování Gd v životním prostředí. Zare-Dorabei et al. (2009) popsali vysoce selektivní a citlivý optický senzor Gd založený na imobilizaci bis(thiofenal)pyridin-2,6-diaminu na triacetyl-celulózové membráně. Metoda byla použita pro stanovení Gd^{3+} v syntetických a vodních vzorcích a vykazovala lineární rozsah koncentrace Gd^{3+} $2,5 \cdot 10^{-6}$ M s detekčním limitem $0,93 \cdot 10^{-8}$ M. Reakce senzoru byla nezávislá na pH roztoku v rozmezí 2,0–9,0. Výhody metody byly nízké detekční limity a velmi dobrá selektivita (Zare-Dorabei et al., 2009).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4 PRVKOVÁ ANALÝZA A GADOLINIOVÁ ANOMÁLIE

4.1 Chemikálie

- Jednoprvkové kalibrační standardy $1 \pm 0,02$ g/l: As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Zn (Analytika spol., s.r.o., ČR; SCP Science Ltd., Kanada; Merch spol., s.r.o., Německo)
- Multielementární kalibrační standard M 008 $20 \pm 0,02$ mg/l Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb a $100 \pm 0,02$ mg/l Ce, La, Nd, Pr (Analytika spol., s.r.o., ČR)
- Referenční materiál: GBW 10052 CRM Green Tea (GBW, Čína)
- Referenční materiál: GBW 07603 Bush Twings and Leaves (GBW, Čína)
- Referenční materiál: BCR 679 White Cabbage Powder (IRMM, Belgie)
- 65% kyselina dusičná, p.p. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- 96% ethanol, p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Aceton, p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)

4.2 Použité přístrojové vybavení a software

- Optický emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES spektrometr) Integra 6000 (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Austrálie)
- Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s průletovým analyzátozem a ortogonální akcelerací iontů (oaTOF-ICP-MS spektrometr) OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Austrálie)
- Mikrovlnné rozkladné zařízení speedwave XPERT (Berghof GmbH, Německo)
- Lyofilizátor L4-110 (Gregor Instruments, ČR)
- Podvarové destilační zařízení distillacid BSB-939-IR (Berghof GmbH, Německo)
- Zařízení pro přípravu ultra-čisté vody Ultra Clear GP TWF UV UF TM (vodivost $0,07 \mu\text{S/cm}$) (Evoqua Water Technologies, Německo)

- Prosévací přístroj AS 200 (Retsch GmbH, Německo)
- Třepačka rotační RSR 01 (Labio, ČR)
- Laboratorní váhy VIBRA SA-120CE (Shinko Denshi Co., Ltd., Japonsko)
- Laboratorní sušárna UM 400 (Mettler, Německo)
- Kancelářský balík Microsoft Office 2016 (Microsoft corporation, USA)

4.2.1 ICP-OES spektrometr Integra 6000

Prvková analýza vzorků vinohradnických půd, vinné révy (listy a plody) a vína byla provedena na optickém emisím spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu Integra 6000 (obrázek 6). Systém vnášení vzorku se skládá z peristaltické pumpy, skleněné cyklonické mlžné komory a pneumatického zmlžovače. Pomocí peristaltické pumpy je vzorek nasáván do pneumatického zmlžovače, kde je z kapalného vzorku vytvořen jemný aerosol. Ve skleněné cyklonické mlžné komoře je aerosol zbaven hrubých kapek a nosným plynem je vnášen do argonového indukčně vázaného plazmatu. Plazma je formováno volně běžícím vysokofrekvenčním generátorem plazmatu s frekvencí 40,68 MHz a maximálním výkonem 1 500 W. Přenos vysokofrekvenčního proudu do proudu Ar (99,999 %) zajišťuje měděná cívka se třemi závity chlazená vodou. Optickou jednotkou je argonem proplachovaný a termicky stabilizovaný monochromátor typu Czerny-Turner. Rozsah vlnových délek monochromátoru je 160–800 nm s 1 800 vrypů/mm. V detekčním systému jsou umístěny dva fotonásobiče pro docílení optimální citlivosti v celém rozsahu spektra. Meze detekce přístroje jsou nízké (1–10 µg/l), selektivita a citlivost vysoké. Přístroj je ovládán pomocí softwaru GBC Quantima 3.03. V praxi lze přístroj využít pro stanovení více než 70 prvků pro analýzu vzorků v oblastech zemědělství, organických, petrochemických, biologických a geologických a vzorků jídla a nápojů. Analýza obtížných matic (kaly, vzorky s vysokým obsahem solí, mléčné prášky a rozpouštědla) je možná bez náročné a zdlouhavé přípravy vzorků (Mišíková, 2018; <http://www.rmi.cz/integra-xl>; <http://www.gbcs.com/products/icp-oes/integra-6000/>).

V tabulce 16 jsou uvedeny parametry nastavení pro měření na ICP-OES spektrometru Integra 6000 pro všechny typy vzorků měřených pro účely této práce. Pro kvantifikaci vybraných prvků (As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Zn) byly využity nejcitlivější spektrální čáry nebo čáry nezatížené interferencí jiných přítomných prvků. Tabulka 17 shrnuje spektrální čáry, na kterých byly vybrané prvky měřeny pomocí ICP-OES

spektrometru, jednotlivé napětí na fotonásobiči, korekce pozadí a limity detekce (LOD) přístroje a jednotlivých metod.

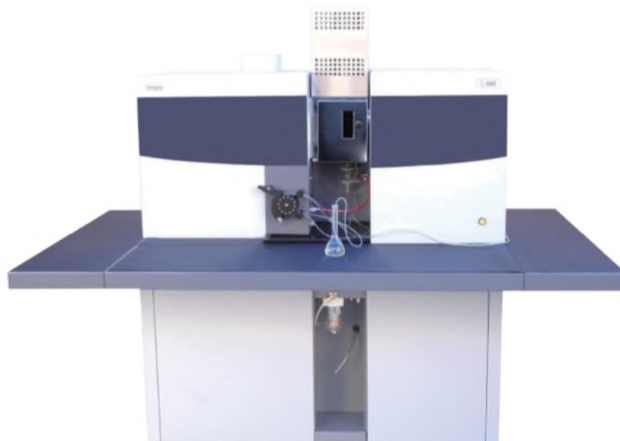
Tabulka 16 – Parametry nastavení ICP-OES spektrometru Integra 6000 pro všechny typy vzorků

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Příkon plazmatu	1000 W	Rychlost pumpy	10 rpm
Výška pozorování	5 mm	Odečítání signálu	1 s
Průtok plazmového plynu	10 l/min	Korekce pozadí	Pevný bod
Průtok vnějšího plynu	0,4 l/min	Počet opakování	3
Průtok nosného plynu	0,52 l/min		

Tabulka 17 – Spektrální čáry, napětí na fotonásobiči, korekce pozadí, instrumentální limity detekce a limity detekce metod vybraných prvků pro ICP-OES analýzu

Prvek	λ (nm)	PTM (V)	KP (nm)	LOD_I (mg/l)	LOD_P (mg/kg)	LOD_{VR} (mg/kg)	LOD_V (mg/l)
Ba	493,409	580	-0,050	0,0001	0,01	0,025	0,001
Ca	317,933	430	+0,040	0,0001	0,01	0,025	0,001
Cr	283,563	600	-0,040	0,0001	0,01	0,025	0,001
Cu	324,754	600	+0,050	0,001	0,1	0,25	0,01
Fe	259,940	600	-0,020	0,0002	0,02	0,05	0,002
K	769,896	600	-0,055	0,3	30	75	3
Mg	280,270	300	+0,020	0,0001	0,01	0,025	0,001
Mn	257,610	550	-0,020	0,001	0,1	0,25	0,01
Na	589,592	600	-0,045	0,01	1	2,5	0,1
P	213,618	600	+0,020	0,02	2	5	0,2
S	180,731	600	+0,020	0,1	10	25	1
Sr	407,771	500	+0,040	0,0001	0,01	0,025	0,001
Zn	213,856	600	-0,020	0,001	0,1	0,25	0,01

KP – korekce pozadí, LOD_I – instrumentální limit detekce, LOD_P – limit detekce metody půda, LOD_V – limit detekce metody víno, LOD_{VR} – limit detekce metody vinná réva, PTM – napětí na fotonásobiči, λ – vlnová délka



Obrázek 6 – ICP-OES spektrometr Integra 6000 (<http://www.gbcsoci.com/products/icp-oes/integra-6000/>)

4.2.2 oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500

Ultra-stopová prvková analýza byla realizována na hmotnostním spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu s ortogonální akcelerací iontů OptiMass 9500 (obrázek 7). Přístroj se skládá ze systému pro vnášení vzorků, zdroje indukčně vázaného plazmatu, interface a hmotnostního spektrometru. Peristaltická pumpa nasává vzorek, který je následně zmlžován v koncentrickém zmlžovači. Ve vodou chlazené dvouplášťové mlžné komoře dochází k odstranění velkých kapek aerosolu. Extrakce iontů z vysokoteplotního plazmatu do spektrometru nastává prostřednictvím interface. Rozdíl tlaků mezi plazmou (atmosférický tlak) a hmotnostním spektrometrem (velice nízký tlak) urychluje ionty až na rychlost přesahující rychlost zvuku. Tříkónusový systém zabezpečuje prostředí mezi těmito tlaky snižováním tlaku za využití rotační pumpy a 3 výkonných turbomolekulárních pump. Brána „Smart Gate“ umístěna v 1. fokusační zóně spektrometru vyřezává veškeré nežádoucí izotopy z analyzovaného spektra, což značně snižuje pozadí hmotnostního spektra a také prodlužuje životnost detektoru. Ionty procházejí filtrem a následně prolétají průletovou zónou, kde jsou ionty otočeny iontovým reflektorem a dopadají na detektor (<http://www.rmi.cz/optimass-9500/>; <http://www.gbcsoci.com/products/icp-tofms/optimass-9500/>; Svízellová, 2018).

Přístrojové parametry nastavení pro měření na oaTOF-ICP-MS spektrometru OptiMass 9500 pro všechny typy vzorků měřených pro účely této práce zobrazuje tabulka 18. Tabulka 19 shrnuje instrumentální LOD a LOD metod zvolených izotopů prvků pro ICP-MS analýzu.



Obrázek 7 – oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500
(<http://www.gbesci.com/products/icp-tofms/optimass-9500/>)

Tabulka 18 – Parametry nastavení oaTOF-ICP-MS spektrometru OptiMass 9500 pro všechny typy vzorků

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
ICP Zdroj			
Přikon plazmatu	1200 W	Průtok vnějšího plynu	0,55 l/min
Průtok plazmového plynu	12 l/min	Průtok nosného plynu	0,91 l/min
Hmotnostní spektrometr			
Skimmer	-1200 V	Pushout plate	640 V
Extraction	-1250 V	Blanker	150 V
Z1	-995 V	Reflectron	670 V
Y mean	-200 V	Multiplier gain	2700 V
Y deflection	0 V	Integration windows	Auto
Z lens mean	-1120 V	Measurement mode	Pulse counting/analog
Z lens deflection	-1 V	Acquisition Time	5 s
Lens body	-185 V	Replicates	3
Fill	-38 V	Sample Introduction Time	20 s
Fill bias	-0,7 V	Stabilization Time	20 s
Fill grid	-35 V	Sample Pump Speed	10 rpm
Pushout grid	-480 V		

Tabulka 19 – Instrumentální limity detekce a limity detekce metod vybraných izotopů prvků pro ICP-MS analýzu

Izotop	LOD_I (ng/l)	LOD_P (μg/kg)	LOD_{VR} (μg/kg)	LOD_V (μg/l)
⁷⁵ As	0,4	0,44	0,11	0,004
¹¹¹ Cd	0,5	0,47	0,12	0,005
¹⁴⁰ Ce	0,3	0,33	0,08	0,003
⁵⁹ Co	0,8	0,83	0,21	0,008
⁶³ Cu	0,2	0,25	0,06	0,002
¹⁶³ Dy	0,4	0,38	0,10	0,004
¹⁶⁶ Er	0,4	0,40	0,10	0,004
¹⁵³ Eu	0,4	0,40	0,10	0,004
¹⁵⁸ Gd	0,4	0,44	0,11	0,004
¹⁶⁵ Ho	0,3	0,30	0,08	0,003
¹³⁹ La	0,5	0,54	0,14	0,005
¹⁷⁵ Lu	0,1	0,14	0,04	0,001
¹⁴⁶ Nd	0,5	0,54	0,14	0,005
⁵⁸ Ni	2,4	2,44	0,62	0,024
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	0,1	0,15	0,04	0,001
¹⁴¹ Pr	0,1	0,15	0,04	0,001
¹⁴⁷ Sm	0,8	0,79	0,20	0,008
¹⁵⁹ Tb	0,1	0,10	0,02	0,001
¹⁶⁹ Tm	0,1	0,14	0,04	0,001
⁸⁹ Y	0,6	0,61	0,16	0,006
¹⁷³ Yb	0,4	0,38	0,10	0,004

LOD_I – instrumentální limit detekce, LOD_P – limit detekce metody půda, LOD_V – limit detekce metody víno, LOD_{VR} – limit detekce metody vinná réva

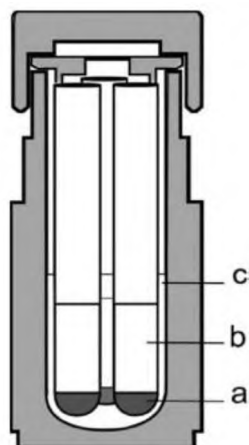
4.2.3 Mikrovlnné zařízení speedwave XPERT

Mineralizace vzorků vinné révy (listy, bobule) byla provedena za využití uzavíratelného mikrovlnného zařízení s fokusovaným mikrovlnným polem speedwave XPERT (obrázek 8). Uvnitř zařízení se nachází kruhová pec potažena PFA (perfluoralkoxy) teflonem s karuselem, do kterého lze umístit 8 rozkladných nádob vyrobených z vysoce kvalitního PTFE (polytetrafluoroethylen) teflonu o objemu 100 ml odolných vůči tlaku až 130 barů a teplotě 260 °C. Během rozkladu je ve všech rozkladných nádobách zabezpečena kontrola teploty v rozmezí 50–300 °C a tlaku 0–150 barů. Nádoby typu DAC-100S nebo DAK-100X je možné pro potřeby velice malých navážek doplnit o systém Multi-Tubes (obrázek 9). V tomto případě se do každé PFA nádoby umístí 1–3 teflonové nádobky (inserty), o objemu 10 ml. Lze tak zvýšit výkonnost mineralizace z 8 vzorků až na 24 vzorků společně v jednom

programu. Ke vzorku se do insertu přidává rozkladné činidlo, kterým se následně vyplní i vnitřek nádoby, tak aby byla hladina činidla v nádobě vyšší nežli hladina činidla v insertech (<https://www.berghof-instruments.com/en/product/speedwave-xpert/>; Svíželová, 2018). Tabulka 20 shrnuje parametry nastavení mineralizace vzorků vinné révy (list, bobule) a referenčního materiálu pomocí mikrovlnného zařízení speedwave EXPERT.



Obrázek 8 – Mikrovlnné zařízení speedwave EXPERT (<https://www.berghof-instruments.com/en/product/speedwave-xpert/>)



Obrázek 9 – Schéma systému Multi-Tubes pro nádoby DAC-100S, kde a) vzorek, b) rozkladné činidlo v insertu, c) rozkladné činidlo v PFA nádobě (Svíželová, 2018)

Tabulka 20 – Parametry nastavení mikrovlnného zařízení speedwave EXPERT pro mineralizaci vzorků vinné révy (list, bobule) a referenčního materiálu

Krok	T (°C)	p (bar)	Nárůst (min)	Držení (min)	P (%)
1	170	50	5	10	30
2	200	75	5	10	30
3	50	75	0	30	0
4	50	40	0	0	0
5	50	40	0	0	0

p – tlak, P – využitý výkon, T – teplota

4.2.4 Podvarové destilační zařízení distillacid BSB-939-IR

Pomocí podvarového destilačního zařízení distillacid BSB-939-IR se připravuje ultra-čistá HNO₃ pro potřeby ultra-stopové analýzy a loužení chemického nádobí. Zařízení je složeno z IR lampy pro bezkontaktní ohřev, PTFE nádoby s odpařovací komorou a s PFA chladičem. Odpařený kondenzát je veden PFA trubicí do sběrné PFA lahve (<https://www.berghof-instruments.com/en/products/accessory/distillacid-bsb-939-ir/>; <http://www.rmi.cz/podvarova-destilace-v-teflonu>).

4.3 Pomůcky

- Zatloukací sondovací tyč
- Palice na zatloukání sondy
- Polyetylénové (PE) sáčky na transport a uchování odebraných vzorků
- PE uzavíratelné lahvičky 50–500 ml (Vitrum spol., s.r.o., ČR)
- Plastové laboratorní nádobí (Vitlab, ČR)
- Skleněné laboratorní nádobí (SIMAX, ČR)
- Sada automatických pipet (Biohit Inc., Německo)
- Filtrační papíry: průměr 100 mm, typ KA 4, středně vysoká filtrační rychlost (PAPÍRNY Pernštejn, s.r.o., ČR)
- Porcelánová třecí miska s tloučkem
- Plastové čajové sítko

4.4 Příprava roztoků

4.4.1 2M roztok HNO₃

2M HNO₃ byla připravena z podvarově destilované HNO₃. Roztok byl použit k loužení veškerého laboratorního nádobí po dobu alespoň 24 hodin a pro přípravu půdních výluhů.

4.4.2 Kalibrační roztoky

Veškeré multielementární kalibrační standardy pro ICP-OES i ICP-MS analýzy všech vzorků (půda, listy, bobule, víno) byly připraveny z komerčně dostupných jednoprvkových kalibračních standardů As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Zn o koncentraci 1 g/l a z multielementárního kalibračního standardu M 008 o koncentraci 20 mg/l Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb a 100 mg/l Ce, La, Nd, Pr. Pro stabilizaci kalibračních roztoků v případě ICP-OES analýzy byla přidána 65% HNO₃ s výslednou koncentrací 1 ml na 100 ml roztoku (půda, víno) a 10 ml na 100 ml roztoku (list, bobule) a v případě ICP-MS analýzy podvarová 65% HNO₃ s výslednou koncentrací 100 µl na 10 ml roztoku. Pro ICP-MS analýzu byl použit interní standard In s výslednou koncentrací 1 µg/l (list, bobule, víno) a 5 µg/l (půda). Pro přípravu všech kalibračních roztoků byla použita ultračistá voda.

Složení multielementárních kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků **vinohradnické půdy** jsou shrnuty v tabulce 21. Tabulka 22 shrnuje složení multielementárních kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků **vinné révy** (list, bobule). Tabulka 23 popisuje složení multielementárních kalibračních standardů pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků **vína**. Metoda analýzy vzorků vín byla validována v práci Prvková analýza vín pomocí metod ICP-OES a ICP-MS publikované ve studentské vědecké odborné činnosti (SVOČ) 2018/2019, kde byl prokázán vliv ethanolu na výsledky stanovení. Proto byl do kalibračních standardů ethanol přidán v množství odpovídajícím složení analyzovaných vzorků (Mišíková et al., 2019). Do kalibračních standardů pro ICP-OES analýzu vín byl přidán 96% ethanol v množství 1,5 ml EtOH na 100 ml roztoku. Pro ICP-MS analýzu byly připraveny kalibrační roztoky s přídavkem 96% ethanolu s výsledným obsahem 0,15 ml EtOH na 10 ml roztoku.

Tabulka 21 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků vinohradnické půdy

Roztok/Prvky	ICP-OES, c (mg/l)									ICP-MS, c (µg/l)	
	Ca	Mg	Fe	A*	S	Mn	Na	B*	Cr	C*	D*
S1	200	100	50	20	10	5	2	1	0,5	10	2
S2	160	80	40	16	8	4	1,6	0,8	0,4	5	1
S3	120	60	30	12	6	3	1,2	0,6	0,3	1	0,2
S4	80	40	20	8	4	2	0,8	0,4	0,2	0,5	0,1
S5	40	20	10	4	2	1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,02
S6										0,05	0,01
S7										0,01	0,002

A*: K, P; B*: Ba, Sr, Zn; C*: As, Cd, Ce, Co, Cu, La, Nd, Ni, Pb, Pr; D*: Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb

Tabulka 22 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků vinné révy (list, bobule)

Roztok/Prvky	ICP-OES, c (mg/l)								ICP-MS, c (µg/l)	
	Ca	A*	S	P	Na	Fe	B*	C*	D*	E*
S1	200	100	50	20	10	2	1	0,5	10	2
S2	160	80	40	16	8	1,6	0,8	0,4	5	1
S3	120	60	30	12	6	1,2	0,6	0,3	1	0,2
S4	80	40	20	8	4	0,8	0,4	0,2	0,5	0,1
S5	40	20	10	4	2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,02
S6	20	10	5	2	1	0,2	0,1	0,05	0,05	0,01
S7									0,01	0,002

A*: K, Mg; B*: Cu, Mn, Zn; C*: Ba, Sr; D*: As, Cd, Ce, Co, La, Nd, Ni, Pb, Pr; E*: Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb

Tabulka 23 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-OES a ICP-MS analýzu vzorků vín

Roztok/Prvky	ICP-OES, c (mg/l)					ICP-MS, c (µg/l)	
	K	P, S	A*	B*	Ba, Sr	C*	D*
S1	200	100	50	1	0,1	10	2
S2	100	50	25	0,5	0,05	5	1
S3	40	20	10	0,1	0,01	1	0,2
S4	20	10	5	0,05	0,005	0,5	0,1
S5	4	2	1	0,02	0,002	0,1	0,02
S6						0,05	0,01
S7						0,01	0,002

A*: Ca, Mg, Na; B*: Fe, Mn, Zn; C*: As, Cd, Ce, Co, Cu, La, Nd, Ni, Pb, Pr; D*: Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb

4.5 Kontrola kvality analytických výsledků

Přesnost a správnost analytických výsledků byla ověřena použitím certifikovaných referenčních materiálů (CRM) GBW 10052 CRM Green Tea, GBW 07603 Bush Twings and Leaves (GBW, Čína) a BCR 679 White Cabbage Powder (IRMM, Belgie). Referenční materiály byly mineralizovány a následně upraveny stejným postupem jako vzorky vinné révy.

Pro ICP-MS analýzu byly pro kontrolu kvality analytických výsledků použity i obohacené vzorky.

4.6 Vzorky

Pro účely diplomové práce byly zvoleny 4 druhy vzorků, a to vinohradnická půda, listy a bobule vinné révy a víno. Vzorky byly odebrány z vinařských oblastí Morava a Čechy, z 3 vinařských podoblastí (velkopavlovická, mikulovská a mělnická), z 3 vinařských obcí (Hustopeče, Pouzdřany a Kutná Hora). Celkem byl proveden odběr vzorků u 6 vinařů. Vinohrady nebyly zavlažovány a prováděl se v nich ruční sběr bobulí. Vinařství Altenberk Vini a.s. (IVI) a Vinařství Košulič (KOS) od roku 2015 a Vinařství Jiří Kocián Kutná Hora (KOC) od roku 2018 provádějí integrovanou produkci (IP) révy vinné představující způsob hospodaření s cílem zajištění trvale udržitelného rozvoje. Srovnávací vzorek (KRE) byl odebrán v soukromé zahradě pracovníka Univerzity Pardubice. Seznam vzorků s jejich původem a popisem je uveden v tabulce 24.

Tabulka 24 – Seznam vzorků, jejich původ a popis

Vzorek	Vinařství (rok založení)	Původ		Odrůda (barva)	Půda		Vinná réva – postřik	Vino	
		Vinařská obec (oblast)	Vinařská trať – GPS		Hnojení za poslední 5 let	Vinohradnické praktiky		Úpravy moštu	Materiál nádoby
BEN	Mayer (MP: 1995, RŠ: 2015)	Pouzďřany (Morava)	48°56'34,1"S 16°38'05,2"V	RŠ (b) MP (m)	2016: prasečí hnůj (RŠ) 2017: CERERIT	RŠ: návrat výlisků (2016), orba (2015, 2016), okopávání	Touchdown Quattro, Wuxal Super, Sulka, Talent, Pergado F, Cuproxat SC, Mildicut, Topas, Ridomil Gold MZ Pepite, Karathane New, Dynali, Melody Combi 65,3 WG, Acrobat MZ WG	síření RŠ: odkalení MP: přidavek řepného cukru	RŠ, MP: nerez
HAN	Hanuš (2015)	Kutná Hora (Čechy)	49°58'15,2"S 15°16'6,7"V	Pa (b) SZ (b) Dr (m) RM (m)	2014: hnůj	kypření, návrat výlisků	3–4x/rok: Atonik, Wuxal Super, Topas 100 EC, Folpet 80WG 3–5x/rok: síra 80 %	odkalení	Pa, SZ: nerez Dr, RM: plast
IVI	Altenberk Vini, a.s. (2004)	Hustopeče (Morava)	48°56'50,1"S 16°44'20,3"V	RR (b) RŠ (b) Fr (m) RM (m)	20015: NPK	mulčování, okopávání rotačním kypřidlem	3–4x/rok: přípravky s obsahem S 2x/rok: přípravky s obsahem Cu Prosper, Dynali, Vodní sklo	odkalení (želatina), číření bentonitem	RR, RŠ: nerez Fr, RM: dub
KOC	Jiří Kocián Kutná Hora (2017)	Kutná Hora (Čechy)	49°57'57,9"S 15°15'25,8"V	De (b) RB (b)	chlévková mrva, kopřivy, dřevěný popílek a S	orba, okopávání, návrat výlisků, vinné kaly	3x/rok: přípravky s obsahem S a Cu, bylinné výluhy (kopřiva, rozmarýn, fenikl, libeček, hřebíček, třezalka)	neprodukováno	
KOS	Košulic (1974)	Hustopeče (Morava)	48°56'58,8"S 16°44'21,8"V	RR (b) Fr (m)	každé 2–3 roky: koňský hnůj a NPK	orba, návrat výlisků	3–4x/rok: Domark 10 EC, Cassiopee 79 WG 1x/rok: Vitafit (Fr)	síření	RR, Fr: nerez
MEL	Melkus (2005)	Hustopeče (Morava)	48°56'49,9"S 16°44'22,4"V	RR (b) Fr (m) RM (m)	nehnojeno	okopávání, kypření kultivátorem	2x/rok: Karathane New 1x/rok: Kuprikol	RR: síření	RR: akát, nerez Fr, RM: dub
KRE	pracovník UPA	Pardubice (Čechy)	soukromá zahrada	neznámá	1x/rok: kravský hnůj	okopávání	1–2x/rok Kuprikol	neprodukováno	

Fungicidní přípravky: Acrobat MZ WG (dimethomorf 90 g/kg, mankozeb 600 g/kg), Cassiopee 79 WG (folpet 250 g/kg, fosetyl-Al 500 g/kg, iprovalikarb 40 g/kg), Cuproxat SC (CuSO₄ 345 g/l), Domark 10 EC (tetraokonazol 100 g/l), Dynali (difenokonazol 60 g/l, cyflufenamin 30 g/l), Felpet 80 % (80 % N-[(trichlormethyl)sulfanyl]ftalimid), Karathane New (meptyldinocap 350 g/l), Kuprikol (oxichlorid Cu 420 g/l), Melody Combi 65,3 WG (folpet 563 g/kg, iprovalikarb 90 g/kg), Mildicut (cyazofamid 25 g/kg), Pergado F (mandipropamin 50 g/kg, folpet 400 g/kg), Prosper (spiroxamin 500 g/l), Ridomil Gold MZ Pepite (mankozeb 640 g/kg, metalaxyl-M 40g/kg), Sulka (19 % S, 14 % K, 3 % N, 2 % Ca), Talent (myklobutanil 200 g/kg), Topas 100 EC (penkonazol 100 g/l), Vodní sklo (Na₂SiO₃); **Herbicid:** Touchdown Quattro (glyfosát 360 g/kg); **Hnojiva:** Atonik – postřikový regulátor růstu a vývoje ke stimulaci výnosu (2-methoxy-5-nitrofenol Na 1 g/l, 2-nitrofenol Na 2 g/l, 4-nitrofenol Na 3 g/l), CERERIT – kombinované hnojivo (N, P, K, Mg, B, Mo, Zn, Cu); NPK – minerální hnojivo s obsahem N, P a K v různém poměru, Vitafit – listové hnojivo, Wuxal® Super – listové hnojivo (99,2 g/l N, 99,2 g/l P₂O₅, 74,4 g/l K₂O, 0,124 g/l B, 0,248 g/l Fe, 0,049 g/l Cu, 0,148 g/l Mn, 0,012 g/l Mo, 0,049 g/l Zn); **Zkratky:** b – bílá, De – Děvín, Dr – Dornfelder, Fr – Frankovka, m – modrá, MP – Modrý Portugal, Pa – Pálava, RB – Rulandské bílé, RM – Rulandské modré, RR – Ryzlink rýnský, RŠ – Rulandské šedé, SZ – Sylvánské zelené, UPA – Univerzita Pardubice

4.6.1 Vzorkování

Vzorkování proběhlo ve 2 etapách. První etapa proběhla na podzim 2019, kdy byly odebrány vzorky vinohradnické půdy a vinné révy (list, bobule). Ve druhé etapě (zima 2019/2020) proběhl odběr mladých vín ročníku 2019, vyrobených ze zvolených odrůd pro odběry v první etapě. Odběr vzorků vinohradnických půd byl proveden pomocí zatloukací sondovací tyče z 2 hloubek 0–30 cm a 30–60 cm vždy na opačných koncích řádku jedné odrůdy. Jeden vzorek půdy měl hmotnost alespoň 0,5 kg. Nad místem odběru půdy byly následně odebrány vzorky listů, čepel i s řapíkem (cca 5–7 ks) a vzorky bobulí (1–2 hrozny) vinné révy. Celkově bylo odebráno 70 vzorků půd, 35 vzorků listů, 35 vzorků bobulí a 15 vzorků vín. Obrázek 10 ilustruje odběry vzorků půdy a vinné révy (list, bobule). Všechny vzorky byly odebrány do PE sáčků a transportovány do laboratoře.



Obrázek 10 – Odběr vzorku půdy pomocí zatloukací sondovací tyče (hloubka 0–30 cm) a vzorků vinné révy (list, bobule)

4.6.2 Uchování vzorků

Vzorky půd byly vysušeny při laboratorní teplotě za přítupu vzduchu a uschovány v PE sáčcích. Vzorky listů byly vysušeny v papírových sáčcích v laboratorní sušárně při teplotě 60 °C po dobu 48 hodin. Vysušené vzorky půd a listů byly uloženy na tmavém místě při pokojové teplotě. Odebrané vzorky bobulí a vín byly skladovány v mrazicím boxu při teplotě –18 °C.

4.7 Úprava vzorků před analýzou

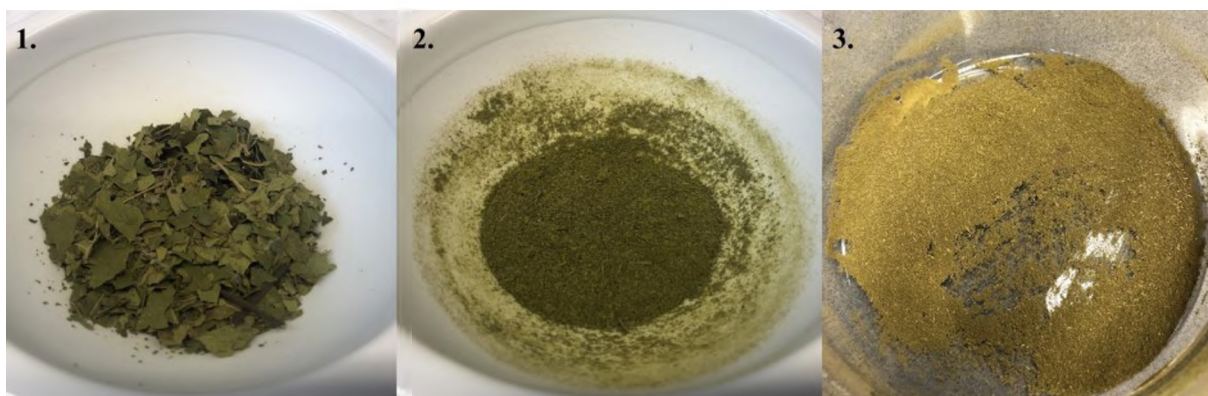
Všechny vzorky byly připravovány k analýze ve dvou replikách.

4.7.1 Vinohradnická půda

Vysušené vzorky půd byly homogenizovány a prosety na prosévacím přístroji AS 200 za využití 2mm prosévacího síta. Částice větší 2 mm byly odstraněny. Proseté vzorky půd byly extrahovány zředěnou HNO_3 podle legislativy ČR (Zbiral, 1996), kdy se do 250ml PE uzavíratelné lahvičky naváží $10,00 \pm 0,002$ g vzorku, přidá se $100 \pm 0,2$ ml 2M HNO_3 a po ručním protřepání se nechá stát po dobu 16 hodin při laboratorní teplotě. Následně se extrahuje ještě 60 min na rotační třepačce. Suspenze se filtruje do suché 100ml PE uzavíratelné lahvičky. Před ICP-OES analýzou byly půdní výluhy zředěny 10krát a před ICP-MS analýzou 100krát ultra čistou vodou.

4.7.2 Vinná réva (list, bobule)

Vzorky listů (čepel i řapík) byly podrceny nejdříve ručně a následně v třecí misce. Podrcené listy byly prosety na jemném čajovém sítku. Obrázek 11 znázorňuje úpravu vzorku listů. Získaný prášek byl převeden do uzavíratelného PE sáčku a homogenizován. Vzorky bobulí bez stopky byly převedeny na Petriho misky a lyofilizovány při tlaku 0,015 hPa a teplotě -110 °C po dobu 22 hodin. Po sušení byly bobule podrceny v třecí misce a homogenizovány. Uchovány byly v PE sáčcích.



Obrázek 11 – Úprava vzorku listů (1. ručně podrcené, 2. podrcené v třecí misce, 3. proseté)

Mikrovlňná mineralizace vzorků listů a bobulí a referenčního materiálu byla provedena v rozkladných nádobách typu DAC-100S se systémem Multi-Tubes. Do insertu bylo naváženo 0,1000 ±0,0004 g vzorku a přidáno 2,5 ml podvarové HNO₃ (65 %). Do teflonových nádob bylo přidáno 20 ml 65% HNO₃ a vloženy vždy 3 inserty o objemu 10 ml se vzorkem a rozkladným činidlem. Pro mineralizaci byl použit rozkladný program uvedený v tabulce 20. Ochlazený mineralizát byl převeden do odměrné baňky o objemu 25 ml a následně uchován v PE uzavíratelných lahvičkách o objemu 50 ml.

4.7.3 Víno

Vzorky vín byly před analýzou rozmrazeny a temperovány na laboratorní teplotu. Pro potřeby ICP-OES i ICP-MS analýzy se vzorky zředily 10krát ultra čistou vodou. V případě ICP-MS analýzy byl do zředěných roztoků vín přidán interní standard In s výslednou koncentrací 1 µg/l.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem diplomové práce je sledování transportu živin a těžkých kovů z vinohradnické půdy do rostliny vinné révy a zjišťování jejich následného obsahu ve víně. Zároveň je věnována pozornost i obsahu REE a tzv. gadoliniové anomálii. Součástí práce bylo vytvoření plánu experimentu a návrh vhodných analytických postupů pro odběr, přípravu k analýze a samotnou analýzu vzorků půd, listů a bobulí vinné révy a vína. Soubor vzorků představoval rozsáhlou a různorodou skupinu a bylo třeba optimalizovat přípravu každého typu vzorku k analýze a samotnou analýzu zvlášť pro ICP-OES a ICP-MS.

Pro účely této práce byly na základě literární rešerše zvoleny prvky As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Zn a většina REE (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb) a sledovány ve všech typech vzorků (půda, list, bobule, víno). Analýza prvků Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr a Zn proběhla na ICP-OES spektrometru a analýza As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb a REE proběhla na oaTOF-ICP-MS spektrometru.

5.1 Optimalizace a validace metod

5.1.1 Optimalizace přípravy vzorků před analýzou

Vzorky půd, listů a bobulí bylo třeba před prvkovou analýzou pomocí ICP-OES a ICP-MS převést do roztoku. Vzorky půd byly extrahovány zředěnou HNO_3 podle legislativy ČR (Zbiral, 1996) a před ICP-OES analýzou zředěny 10krát a před ICP-MS analýzou 100krát. Vzorky listů a bobulí byly nejprve vysušeny. Listy byly sušeny pomocí laboratorní sušárny a bobule byly sušeny v lyofilizátoru. Následně byly vzorky listů a bobulí podrceny, homogenizovány a mineralizovány na mokré cestě v prostředí HNO_3 . Navážka k rozkladu byla 0,1 g listů nebo bobulí. Před použitím pro zpracování celé série vzorků byly testovány rozdílné koncentrace HNO_3 pro rozklad rostlinného materiálu. Testovány byly 65% HNO_3 , 2M HNO_3 a HNO_3 v poměru 1:3 (1 díl 65% HNO_3 a 3 díly H_2O) vždy v množství 2,5 ml. V případě zředěných kyselin byl při rozkladu problémem nerozpuštěný bílý sediment a zelené zbarvení roztoku. V případě 65% HNO_3 bylo zbarvení eliminováno a bílý sediment přítomný pouze v mineralizátech listů. Jednalo se pravděpodobně o nerozpustné formy Si, které byly zfiltrány. Pro potřeby analýz už nebyly vzorky listů a bobulí dále ředěny. Postupy přípravy vzorků listů a bobulí vinné révy nejsou v literatuře detailně popisovány. V případě lyofilizace bobulí, která je v literatuře pro tento typ vzorku doporučena, byla vzhledem k charakteru

vysušených vzorků kontrolována homogenita. Vzorky lyofilizovaných bobulí (BEN RS 2. OD) byly podrceny a analyzovány ve 12 replikách. Homogenita byla vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka (RSD) v rozmezí od 4 % pro K až 45 % pro Gd.

Vzorky vín byly před samotnými analýzami zředěny 10krát. Validaci metody, metodě analýzy vzorků vín a přípravě kalibračních roztoků byla věnována práce Prvková analýza vín pomocí metod ICP-OES a ICP-MS publikovaná ve SVOČ 2018/2019 (Mišíková et al., 2019). Práce se zabývala vlivem ethanolu přítomného v matrici vzorku na prvkovou analýzu pomocí ICP-OES a ICP-MS. Vliv ethanolu na kalibrační křivky prvků, kdy byla použita kalibrace bez přídavku ethanolu a s 1,5% přídavkem ethanolu, byl prokázán na základě rozdílů v jejich směrnících, které byly 6–40 % v případě ICP-OES a –73 až 12 % v případě ICP-MS. Z tohoto důvodu byl zvolen 1,5% přídavek ethanolu do kalibrační řady pro ICP-OES i ICP-MS analýzu vzorků vín.

5.1.2 Ověření spolehlivosti analytických metod

Před samotným zpracováním vzorků bylo třeba ověřit spolehlivost metod připravených pro analýzu půdy (P), listů a bobulí vinné révy (VR) a vína (V). Způsob ověření spolehlivosti ICP-OES a ICP-MS analýzy se u obou metod lišil. ICP-OES analýza je robustnější, stabilnější a nevyžaduje v průběhu rutinního provozu časté recalibrace a zařazení kontrolních vzorků. V tomto případě jsme vycházeli ze zkušeností získaných jednak při validaci metody v rámci práce SVOČ Mišíková et al. (2019), jednak z dlouhodobých zkušeností pracovníků laboratoře prvkové analýzy s využitím přístroje. Použitá ICP-MS technika vyžaduje při provozu daleko více pozornosti, nutné je častější zařazení prvků řízení jakosti (recalibrace, kontrolní vzorky). Metody byly validovány užitím CRM, byla sledována dlouhodobá opakovatelnost, návratnost a pravdivost analýz a byly určeny instrumentální limity detekce a limity detekce jednotlivých metod, které jsou uvedeny v tabulce 17 pro ICP-OES analýzu a v tabulce 19 pro ICP-MS analýzu.

Metody byly validovány analýzou CRM Green Tea GBW 10052, Bush Twings and Leaves GBW 07603 a White Cabbage Powder BCR 679. Příprava CRM byla shodná s přípravou vzorků vinné révy (kapitola 4.7.2). Připravené mineralizáty CRM byly analyzovány metodou VR pomocí ICP-OES a ICP-MS. Nalezené koncentrace sledovaných prvků (v mg/kg) byly porovnány s hodnotami uvedenými pro CRM v certifikátech (Tabulka 25). Experimentálně nalezené hodnoty se shodovaly s certifikovanými hodnotami deklarovanými výrobcem. Obsahy nižší než certifikované byly zaznamenány pro Nd a Y.

Dlouhodobá opakovatelnost a návratnost ICP-MS analýz byla ověřena analýzou kalibračních standardů S2, S3 a S4 (koncentrace viz tabulky 21–23). Pro ověření dlouhodobé opakovatelnosti a návratnosti ICP-OES analýz byla po každých 15 vzorcích provedena rekalibrace – kalibrační standard S1 (koncentrace viz tabulky 21–23) a slepý pokus. Výsledky vyhodnocení opakovatelnosti a návratnosti metod ICP-MS a ICP-OES jsou uvedeny v tabulce 25. Návratnosti výsledků analýz byly vyjádřeny jako poměr nalezené a teoretické koncentrace a pohybovaly se mezi 84–110 % pro ICP-OES a 80–119 % pro ICP-MS. Dlouhodobá opakovatelnost vyjádřená jako RSD byla pro ICP-OES analýzu v rozsahu 1,8–2,7 % a pro ICP-MS analýzu 0,4–12 %.

Pro hodnocení pravdivosti ICP-MS metod (P, VR, V) stanovení vybraných prvků byla použita metoda standardního přídatku. Ověření bylo provedeno pro vzorky půdy KOS RR 1. OD 30–60 a MEL RM 2. OD 30–60, pro vzorky listů HAN RM 2. OD a KOS RR 2. OD a pro vzorky vín HAN RM a IVI RR. Výsledky pravdivosti (v %) pro ICP-MS analýzy jsou uvedeny v tabulce 25.

Tabulka 25 – Analýza certifikovaných referenčních materiálů GBW 10052, GBW 07603 a BCR 679, návratnost, opakovatelnost (RSD) a pravdivost výsledků ICP-OES a ICP-MS analýz

Prvek	GBW 10052 (mg/kg)		GBW 07603 (mg/kg)		BCR 679 (mg/kg)		Návratnost (%)	RSD (%)
	Certifikováno ^A	Nalezeno ^B	Certifikováno ^A	Nalezeno ^B	Certifikováno ^B	Nalezeno ^B		
Ba	41 ±4	44 ±3	18 ±2	14 ±7			103–110	1,84
Ca			16800 ±1100	16400 ±5600			86–92	1,86
Cr							91–100	2,68
Fe	322 ±23	299 ±11			55 ±2,5	54 ±0,3	90–98	2,28
K			9200 ±1000	117000 ±4400			96–104	2,21
Mg			4800 ±400	5070 ±1680			93–100	1,77
Mn			61 ±5	62 ±18			88–95	2,46
Na	100 ±10	90 ±6	19600 ±1800	20300 ±420			100–106	1,88
P			1000 ±40	890 ±280			84–91	2,49
S			7300 ±600	6400 ±1700			86–92	2,24
Sr	36 ±2	35 ±1	246 ±16	257 ±4	11,8 ±0,4	11,7 ±2,1	97–104	2,05
Zn	35 ±2	37 ±9	55 ±4	57 ±19	79,7 ±2,7	84,6 ±33,3	89–95	2,04

ICP-OES

Prvek	GBW 10052 (mg/kg)		GBW 07603 (mg/kg)		BCR 679 (mg/kg)		Návratnost (%)	RSD (%)	Pravdivost (%)
	Certifikováno ^A	Nalezeno ^B	Certifikováno ^A	Nalezeno ^B	Certifikováno ^B	Nalezeno ^B			
As	0,27 ±0,05	0,28 ±0,04	1,25 ±0,15	1,31 ±0,30			94–112	3,92–6,71	99–119
Cd	0,076 ±0,004	0,064 ±0,008	0,38	0,48 ±0,16	1,66 ±0,07	1,49 ±0,16	96–102	1,10–1,79	93–117
Ce	0,81 ±0,03	0,75 ±0,02					95–107	1,93–3,36	90–114
Co	0,30 ±0,02	0,32 ±0,02	0,41 ±0,05	0,52 ±0,12			97–112	3,77–5,15	80–119
Cu	24 ±1	23 ±1	6,6 ±0,8	7,9 ±1,9	2,89 ±0,12	3,44 ±0,65	99–119	2,88–3,27	95–99
Dy			0,13	0,10 ±0,02			92–104	0,69–4,49	84–113
Er	0,037 ±0,006	0,027 ±0,004					92–102	0,88–1,75	82–117
Eu			0,039 ±0,003	0,039 ±0,005			97–105	0,67–2,33	82–118
Gd	0,076 ±0,011	0,071 ±0,0004					95–106	1,28–3,13	96–120
Ho	0,013 ±0,002	0,009 ±0,002					97–103	0,39–0,97	84–116
La	0,54 ±0,04	0,48 ±0,05					96–118	4,16–5,06	95–115
Lu	0,0062 ±0,0009	0,005 ±0,0009					95–103	1,24–1,90	82–116
Nd	0,35 ±0,04	0,19 ±0,01					97–104	0,77–1,22	81–116
Ni	5,4 ±0,4	5,9 ±0,8			27 ±0,8	26 ±5,5	80–118	4,99–12,3	87–95
Pb	1,6 ±0,2	1,4 ±0,1	47 ±3	51 ±10			97–114	0,49–0,89	81–115
Pr			0,24	0,17 ±0,03			95–104	0,95–1,56	83–109
Sm	0,066 ±0,010	0,051 ±0,006					93–108	1,07–3,59	96–115
Tb	0,0114 ±0,0019	0,0086 ±0,0012	0,025 ±0,003	0,020 ±0,003			97–102	0,56–1,32	99–115
Tm	0,0059 ±0,0011	0,0045 ±0,0006					97–102	0,48–1,09	82–119
Y	0,52 ±0,03	0,42 ±0,04					92–117	4,31–4,69	85–115
Yb	0,038 ±0,005	0,028 ±0,005	0,063 ±0,009	0,045 ±0,012			95–105	0,65–3,23	82–117

^A – hodnota ± směrodatná odchylka, ^B – hodnota ± dvakrát směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka

5.2 Prvková analýza pomocí ICP-OES a ICP-MS

Výsledky analýz ICP-OES a ICP-MS vzorků půd, listů, bobulí a vín pro vybraných 33 prvků jsou uvedeny v tabulce 26 a veškerá naměřená data jsou shrnuta v elektronické příloze A. Pro naměřená data jsou uvedeny minimum, maximum, medián, aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Pro prvky Ho, Sm, Tb a Tm byly naměřené hodnoty ve vzorcích vín pod limitem stanovení (LOQ). Celkový Cr byl stanoven pouze v půdě jako možný ukazatel kontaminace.

Tabulka 26 – Koncentrace prvků naměřené v půdě, listech, bobulích a víně pomocí ICP-OES a ICP-MS

Prvek	Půda					List				
	MIN	MAX	Me	\bar{x}	SD	MIN	MAX	Me	\bar{x}	SD
Ba	39,0	139	55,5	62,7	24	17,4	55,3	31,6	31,1	10
Ca	2480	63800	42800	34200	25000	25000	51100	34200	34500	5900
Cr	1,74	49,9	6,53	9,94	13	neměřeno				
Fe	1590	3980	2360	2670	880	95,8	155	116	121	18
K	188	1120	451	503	220	2330	10300	6700	6500	2300
Mg	588	18400	6690	8140	7200	2120	8270	4810	5010	1700
Mn	202	426	292	312	65	48,9	185	80,7	88,0	34
Na	19,1	101	44,3	42,1	20	124	574	196	213	100
P	206	698	536	473	170	1250	7800	1620	2330	1900
S	66,5	165	86,2	91,0	26	1640	2940	2054	2090	330
Sr	11,5	120	92,3	69,9	46	69,7	272	129	141	62
Zn	10,7	218	28,7	51,2	62	16,7	57,9	24,8	27,0	9,1
As	690	112000	1160	25200	37000	91,5	604	140	265	190
Cd	226	2980	436	620	620	30,6	239	39,4	56,8	53
Ce	13100	28600	23400	22800	3800	85,6	800	128	180	160
Co	3130	6220	5050	4830	910	358	1030	481	529	180
Cu	17500	66200	34400	37600	16000	6520	254000	40900	66400	73000
Dy	585	2580	1520	1550	410	5,26	29,8	6,82	10,1	6,8
Er	285	1210	710	734	200	3,21	14,2	4,15	5,45	3,0
Eu	327	707	499	514	100	19,9	60,6	34,4	34,5	10
Gd	776	2990	1900	1920	470	8,90	56,0	14,4	20,8	15
Ho	108	459	274	280	74	1,38	6,04	1,67	2,31	1,3
La	6580	13800	11600	11200	1800	66,1	595	94,5	178	160
Lu	33,1	134	76,7	82,2	23	1,15	1,98	1,28	1,35	0,21
Nd	2850	9720	6610	6680	1600	25,8	217	39,3	66,9	56
Ni	16000	43800	19800	22100	7000	1840	4090	2490	2680	720
Pb	5410	87200	13700	31300	29000	313	4860	489	854	1100
Pr	1120	3400	2450	2440	530	15,2	86,3	19,9	30,3	20
Sm	792	3270	2030	2060	530	7,16	50,3	11,6	16,8	12
Tb	117	493	296	301	78	1,81	7,65	2,23	2,97	1,6
Tm	36,9	152	87,5	92,7	25	0,871	1,94	0,992	1,11	0,29
Y	3050	13200	7750	7940	2100	43,8	240	69,6	89,1	53
Yb	220	956	538	571	164	2,34	8,44	3,67	4,06	1,6

Prvek	Bobule					Vino					
	MIN	MAX	Me	\bar{x}	SD	MIN	MAX	Me	\bar{x}	SD	
ICP-OES (mg/kg) ¹	Ba	0,517	2,77	1,56	1,55	0,66	0,0151	0,102	0,0514	0,0511	0,026
	Ca	742	2370	1240	1400	460	42,2	110	64,5	66,4	16
	Fe	4,44	17,4	10,5	9,64	4,1	0,474	4,92	0,974	1,62	1,4
	K	5180	12200	9500	9160	1900	253	1760	674	707	400
	Mg	38,4	457	203	214	110	66,9	136	84,8	91,5	23
	Mn	1,16	6,89	2,16	2,87	1,6	0,225	0,780	0,489	0,498	0,15
	Na	9,48	22,5	14,8	15,2	4,4	0,624	12,6	2,99	3,55	3,1
	P	725	1510	960	1030	220	64,7	255	133	133	59
	S	412	895	544	575	130	69,8	313	116	128	67
	Sr	2,40	11,6	6,15	6,51	3,3	0,151	0,758	0,423	0,439	0,21
	Zn	3,53	8,51	5,49	5,48	1,1	0,103	43,5	0,247	3,62	12
ICP-MS (µg/kg) ²	As	3,79	78,7	11,9	24,0	22	0,364	22,5	0,617	4,17	6,4
	Cd	0,362	10,8	1,45	3,04	3,3	0,069	10,8	0,175	0,982	2,7
	Ce	12,1	177	34,8	42,5	38	0,0154	0,0894	0,0436	0,0491	0,030
	Co	14,3	155	18,4	27,0	32	1,28	4,90	2,06	2,47	1,2
	Cu	4260	11800	6280	7070	2200	10,9	10400	37	739	2662
	Dy	0,461	1,15	0,617	0,696	0,21	0,0144	0,0419	0,0223	0,0259	0,012
	Er	0,358	0,910	0,455	0,509	0,17	0,0137	0,0393	0,0181	0,0209	0,0081
	Eu	0,679	2,35	1,73	1,61	0,56	0,0242	0,116	0,0630	0,0639	0,028
	Gd	1,33	64	2,92	10,7	17	0,0132	0,0295	0,0176	0,0203	0,0068
	Ho	0,315	0,459	0,346	0,359	0,046	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	La	6,23	15,8	7,86	8,67	2,9	0,0503	0,116	0,0808	0,0827	0,019
	Lu	0,380	0,592	0,408	0,421	0,051	0,00410	0,00786	0,00518	0,00546	0,0014
	Nd	3,31	7,99	3,92	4,40	1,2	0,0188	0,0475	0,0419	0,0350	0,014
	Ni	95,0	391	195	205	79	6,15	399	21,0	59,5	99
	Pb	12,6	720	22,6	79,5	170	2,68	4130	10,1	286	1063
	Pr	4,14	6,02	4,45	4,60	0,47	0,0267	0,0461	0,0314	0,0338	0,0061
	Sm	0,733	1,98	0,865	0,990	0,33	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Tb	0,467	0,693	0,504	0,523	0,056	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tm	0,533	0,670	0,560	0,572	0,039	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Y	2,39	7,04	3,51	3,75	1,2	0,0648	0,290	0,111	0,130	0,062	
Yb	0,427	1,79	0,654	0,811	0,42	0,0141	0,0254	0,0182	0,0190	0,0047	

¹ – pro víno mg/l, ² – pro víno µg/l, LOQ – limit stanovitelnosti, MAX – maximum, Me – medián, MIN – minimum, SD – směrodatná odchylka, \bar{x} – aritmetický průměr

Porovnání a vyhodnocení získaných dat pro vzorky půd pocházející z 2 hloubek (0–30 cm a 30–60 cm) bylo uskutečněno pomocí párového oboustranného t-testu (viz elektronická příloha A). Pro prvky As, Cu, K, Lu, Mn, P a S byly výsledky t-testu vyjádřené jako p-hodnota nižší než zvolená hladina významnosti 0,05 a nalezené obsahy prvků se pro různé hloubky půdy neshodovaly. Pro ostatní prvky byly p-hodnoty vyšší než 0,05 a obsahy v různých hloubkách se shodovaly. Z důvodu přítomnosti vedlejších kořenů a kořenových

vlásků vinné révy v hloubce 15–45 cm byl pro vyhodnocení vztahů mezi půdou a rostlinou zvolen aritmetický průměr jednotlivých odběrových hloubek jako reprezentativní hodnota obsahu prvků v hloubce 0–60 cm, ze které rostlina přijímá většinu nezbytných živin. Nalezené koncentrace prvků ve vzorcích půd byly v rozmezí desítek $\mu\text{g}/\text{kg}$ pro REE až desetitisíců mg/kg pro makroživiny. Prvky s vysokým zastoupením v půdě byly Ca, Mg, Fe, K, P, Mn, S a Zn patřící mezi makro a mikroživiny důležité pro vinnou révu.

Hodnocení obsahů těžkých kovů bylo provedeno vzhledem k preventivním a indikačním hodnotám stanoveným Vyhláškou č. 153/2016 Sb. po extrakci lučavkou královskou, jejíž vyluhovací schopnost je vyšší než v práci použité 2M HNO_3 . Průměrné obsahy As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn v půdě nepřesahovaly preventivní hodnoty (viz tabulka 2) dané vyhláškou. Hodnoty maxima pro As, Cd, Cu, Pb a Zn preventivní hodnoty převyšovaly. V případě As, Cd, Pb a Zn se jednalo zejména o vzorky HAN a KOC pocházející z Kutné Hory, nedaleko haldy Kaňk. Tato oblast je kontaminována toxickými prvky, hlavně As, Cd, Cu, Pb, Sb a Zn díky přítomnosti rudních ložisek. Mezi sekundární zdroje kontaminace patří důlní a hutní haldy, odvaly, mineralizované vody, rozvlečené haldy a odkaliště (Stehlík a Michna, 2015). Dále byly v případě Cd pozorovány mírně zvýšené obsahy pro vzorky MEL RR a IVI RM, v případě Cu až dvojnásobné hodnoty pro vzorky KOS Fr a zvýšené hodnoty pro některé vzorky MEL a v případě Zn značně zvýšené hodnoty pro vzorky KRE. Vysoké hodnoty obsahů těžkých kovů v půdě mohou být způsobené průmyslovými zplodinami, zvýšenou přítomností prvků v povrchové vodě nebo používáním hnojiv s obsahem těchto prvků.

Indikační hodnoty stanovené vyhláškou jsou rozdělené dle možnosti ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy, ohrožení zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv a ohrožení zdraví lidí a zvířat. Tabulka 27 shrnuje indikační hodnoty (extrakce lučavkou královskou) stanovené Vyhláškou č. 153/2016 Sb. pro rizikové prvky vyskytující se v půdě a nalezené obsahy těchto prvků ve vzorcích půd. V oblasti Kutné Hory může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv v případě zvýšené koncentrace As a Cd a ohrožené zdraví lidí a zvířat v případě vysoké koncentrace As.

Tabulka 27 – Indikační hodnoty (extrakce lučavkou královskou) stanovené Vyhláškou č. 153/2016 Sb. a nalezené obsahy rizikových prvků ve vzorcích půd

Rizikový prvek	Indikační hodnota (mg/kg sušiny)			Nalezeno (mg/kg)	
	A	B	C	\bar{x}	MAX
As		40,0	40	1,2	112
Cd		1,5–2,0*	20	0,4	3,0
Cu	150–300*			34	66
Ni	150–200*	150–200*		20	44
Pb		300	400	14	87
Zn	400			29	218

A – ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy, B – ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv, C – ohroženo zdraví lidí a zvířat, MAX – maximum, \bar{x} – aritmetický průměr, * – v závislosti na pH

Hodnocení obsahů prvků v listech vinné révy bylo provedeno vzhledem k datům v publikaci Horák et al. (2015) (tabulka 8). Průměrný obsah K (6 500 mg/kg) byl v analyzovaných listech velmi nízký a naopak průměrný obsah Mg (5 010 mg/kg) vysoký, čemuž odpovídal nízký poměr K:Mg (1,3). Korelační vztah mezi K a Mg způsobuje, že vysoký obsah Mg má vliv na pokles obsahu K. Vysoký průměrný obsah v listech byl nalezen i pro Cu (66,4 mg/kg). Vysoký obsah Cu v listech může být způsoben používáním přípravků na bázi Cu pro ošetřování vinné révy proti houbovým onemocněním, které se provádí pravidelně několikrát ročně. Průměrné obsahy prvků Ca, Fe, Mn, P a Zn byly v listech optimální.

Obvyklé obsahy prvků nebo limity pro těžké kovy stanovené Mezinárodní organizací pro révu vinnou a víno (OIV) ve víně (*International Code of Oenological Practices*, 2020) a naměřené koncentrace těchto prvků ve vzorcích vín jsou spolu s obsahy prvků na sklenici vína (2 dcl) a procentuálním vyjádřením DDD nebo maximální přípustné denní dávky prvků shrnuty v tabulce 28. Rozsahy obsahů prvků a procentuální vyjádření DDD nebo maximální přípustné denní dávky prvků ve sklenici vína byly vypočítány z minima a maxima naměřených koncentrací jednotlivých prvků ve vzorcích vín. Průměrné nalezené obsahy prvků As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr a Zn byly ve vzorcích vín v rozsahu obvyklých koncentrací daných prvků nebo pod limity stanovenými OIV. Průměrné i maximální hodnoty obsahu S byly nižší než obvykle nalezené koncentrace. Naopak průměrné i maximální obsahy Ni byly vyšší než obvyklé rozsahy a v případě Pb vyšší než limit obsahu ve víně (0,15 mg/l). Maximální hodnoty Cu a Zn byly vyšší než povolené limity přítomnosti těžkých kovů ve víně. Limity pro obsah Cu, Pb a Zn překročil pouze jeden vzorek (KOS Fr) s koncentrací Cu

10,4 mg/l, Pb 4,13 mg/l a Zn 43,5 mg/l, což je více jak desetinásobné překročení povoleného limitu obsahu Cu (<1 mg/l), skoro třicetinásobné překročení limitu obsahu Pb (<0,15 mg/l) a skoro desetinásobné překročení limitu obsahu Zn (<5 mg/l). Jedna sklenička tohoto vína obsahuje 69 % DDD Cu, 87 % DDD Zn a až 330 % maximální přípustné denní dávky Pb, což může znamenat nebezpečí pro zdraví konzumentů v případě častého požívání většího objemu tohoto vína. Možným důvodem zvýšené přítomnosti Cu ve vzorku vína KOS Fr je vysoká koncentrace Cu v půdě odebrané pro tento vzorek a následný transport rostlinou do hroznů a procesem výroby až do vína. Obsahy Pb a Zn pro tento vzorek nebyly v půdě zvýšené. Cu, Pb a Zn mohou pocházet ze zařízení použitého k výrobě vína nebo prostředků a hnojiv používaných ve vinohradě. Vysoký obsah Cu a Zn ve víně může mít negativní vliv na barvu, aroma i chuť vína a vysoký obsah Pb může mít škodlivý účinek na zdraví konzumentů.

Tabulka 28 – Obvyklé obsahy nebo limity stanovené OIV a nalezené koncentrace vybraných prvků ve víně, obsah prvků ve sklenici vína (2 dcl) a % doporučené denní dávky prvku ve 2 dcl

Prvek	c* (mg/l)	Nalezeno (mg/l)		Obsah ve 2 dcl (mg)	% DDD ve 2 dcl
		\bar{x}	MAX		
As	<0,2 ^A	0,00417	0,0225	0,0728–4,50 ^B	0,291–18,0 ^C
Ba	0,05–0,35	0,0511	0,102	3,02–20,4 ^B	–
Ca	10–200	66,4	110	8,44–22,0	1,06–2,75
Cd	<0,01 ^A	0,000982	0,0108	0,0138–2,16 ^B	–
Co	0,001–0,02	0,00247	0,00490	0,256–0,981 ^B	–
Cu	<1 ^A	0,739	10,4	0,00218–2,07	0,0727–69
Fe	0,3–10	1,62	4,92	0,0949–0,985	0,678–7,03
K	100–2500	707	1763	50,6–353	2,53–17,6
Mg	50–200	91,5	136	13,4–27,1	3,57–7,23
Mn	0–50	0,498	0,780	0,0449–0,156	2,25–7,80
Na	2–250	3,55	12,6	0,125–2,52	0,0227–0,458
Ni	0,0001–0,001	0,0595	0,399	1,23–79,8 ^B	–
P	20–1600	133	255	12,9–51,0	1,85–7,28
Pb	<0,15 ^A	0,286	4,13	0,536–826 ^B	0,215–330 ^C
S	400–1000	128	313	14,0–62,6	1,40–6,26
Sr	0,2–3	0,439	0,758	0,0301–0,152	–
Zn	<5 ^A	3,62	43,5	0,0205–8,70	0,205–87,0

^A – limit prvku stanovený OIV, ^B – hodnota v μg , ^C – % maximální denní dávky prvku, DDD – doporučená denní dávka, MAX – maximum, \bar{x} – aritmetický průměr, * obvyklá koncentrace nebo limit stanovený OIV pro prvek ve víně

Obsah Ni byl ve všech odebraných vzorcích vín vyšší nežli běžné obsahy Ni ve vínech a nejvyšší ve vzorku KOS Fr (0,399 mg/l). Vyšší obsah Ni ve vzorcích vín mohl být způsoben kontaminací vína v procesu výroby vína nebo ovlivněním výsledků při samotné analýze pomocí ICP-MS spektrometru, jehož kónusy jsou vyrobeny z Ni. Nejvyšší obsah As (0,0225 mg/l) ve víně, avšak nižší nežli povolený limit (<0,2 mg/l), byl nalezen ve vzorku HAN Pa pocházející z Kutné Hory, jehož sklenička (2 dcl) představuje 18 % bezpečné denní dávky As. Nejvyšší obsah K (1 763 mg/l) byl ve víně nalezen ve vzorku IVI RM, jedna sklenička (2 dcl) pokryje 17,6 % denní potřeby K.

5.3 Korelace prvků

Hodnoty korelačního koeficientu vybraných prvků mezi jednotlivými typy vzorků (půda, list, bobule, víno) poukazují na vzájemný vztah mezi dvěma typy vzorků a jsou shrnuty v tabulce 29. Důležité vztahy jsou mezi půdou a listem (příjem prvku z půdy do rostliny), mezi listem a bobulemi (distribuce prvku v rostlině) a mezi bobulemi a vínem (vliv technologie výroby vína). Korelační koeficienty půda-list jsou pro většinu prvků (As, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb, Sr, Zn a další) kladné. Pro prvky As, Na a Sr jsou hodnoty korelačních koeficientů vyšší jako 0,5, což může značit silnou korelaci a zvyšující se obsah v rostlině s rostoucím obsahem v půdě. Záporné korelační koeficienty byly nalezeny pro prvky Ba, Ca, Co, Eu, La, S a Y. Zvýšení jejich koncentrace v půdě může znamenat pokles obsahu v rostlině. Záporná hodnota korelačního koeficientu může být i důsledkem antagonistických vztahů mezi prvky. Pro Cd, Mn a většinu REE závislost mezi půdou a listem pozorována není.

V případě sledování obsahu prvků v listech a bobulích je zaznamenán vztah pozitivní skoro pro všechny prvky. Výjimkou jsou Na, Cd, Ce a Zn, jejichž korelační koeficienty jsou záporné a vysoký obsah těchto prvků v jedné části rostliny může znamenat pokles obsahu v jiné části. Pro většinu prvků je pozitivní korelace silná (>0,5) a v případě P a Sr až velmi silná (>0,8). Závislost list-bobule není pozorována pro Co, Fe, Lu, Pb a Tm. Pro Ca a Gd je v rostlině pozorována shoda mezi hodnotami silně pozitivních korelačních koeficientů (>0,5), avšak vztahy mezi půdou a listem nebyly velmi významné. Možná je existence redistribuce Ca a Gd v rostlině.

Tabulka 29 – Korelační koeficienty prvků mezi jednotlivými typy vzorků

	Prvek	půda-list	list-bobule	bobule-víno
ICP-OES	Ba	-0,204	0,788	-0,003
	Ca	-0,189	0,553	-0,239
	Fe	0,401	0,097	0,419
	K	0,372	0,556	0,201
	Mg	0,405	0,444	-0,315
	Mn	0,056	0,764	0,099
	Na	0,622	-0,483	0,424
	P	0,222	0,803	-0,131
	S	-0,307	0,635	-0,149
	Sr	0,798	0,924	0,526
	Zn	0,397	-0,118	0,244
	ICP-MS	As	0,774	0,796
Cd		-0,087	-0,133	-0,177
Ce		0,230	-0,115	0,366
Co		-0,374	0,042	-0,253
Cu		0,252	0,790	-0,331
Dy		0,051	0,543	-0,213
Er		0,096	0,252	0,074
Eu		-0,596	0,739	0,175
Gd		0,049	0,579	0,323
Ho		0,038	0,333	
La		-0,306	0,769	0,375
Lu		0,107	0,084	-0,430
Nd		0,133	0,750	0,495
Ni		0,298	0,239	-0,349
Pb		0,228	-0,097	0,117
Pr		0,067	0,751	0,251
Sm		0,084	0,482	
Tb		0,075	0,719	
Tm	0,073	0,008		
Y	-0,190	0,589	0,106	
Yb	0,169	0,471	-0,137	

Pozitivní hodnoty korelačních koeficientů byly nalezeny při hodnocení vztahu obsahu prvků v bobulích vinné révy a ve víně pro As, Ce, Eu, Fe, Gd, K, La, Na, Nd, Pb, Pr, Sr, Y a Zn. Pro As a Sr je korelace silně pozitivní (>0,5). Negativní korelační koeficienty byly nalezeny ve

vztahu bobule-víno pro prvky Ca, Cd, Co, Cu, Dy, Lu, Mg, Ni, P, S, Yb a nevýznamná korelace byla nalezena pro Ba, Er a Mn. Pro Sr je celkově pozorována silně pozitivní korelace pro všechny sledované typy vzorků, což může být důvodem pro využívání Sr a jeho izotopů jako spolehlivých geoindikátorů pro identifikaci původu vín. Zároveň je zaznamenána i značně silně pozitivní korelace pro As mezi všemi typy vzorků, což může mít negativní vliv na kvalitu a bezpečnost produkce vína z bobulí pocházejících z oblasti kontaminované As.

Při porovnání námi nalezených hodnot korelačních koeficientů pro vztah půda-bobule s hodnotami korelačních koeficientů mezi půdou a ovocem uvedenými Yami et al. (2016) byly nalezené shodné pozitivní korelace pro Fe, Mg a Mn a shodné negativní korelace pro Ca a K. Pro Cu, K a Zn byly nalezené korelační koeficienty neshodné.

5.4 Gadoliniová anomálie

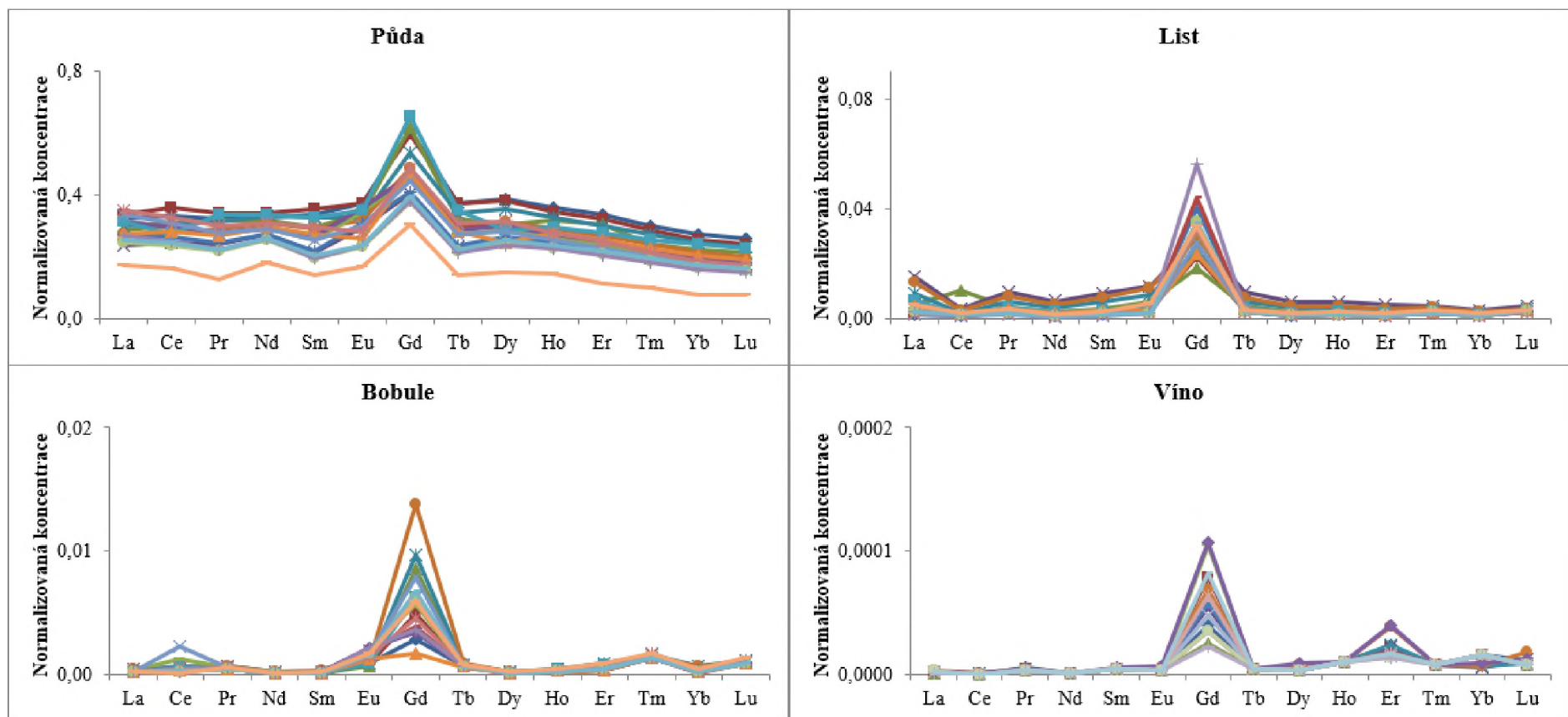
Přirozená koncentrace REE v půdě odráží složení horninového podloží. V případě Gd je v praxi, zejména ve vodním prostředí, zaznamenán jeho vyšší obsah oproti ostatním REE. Gd anomálie byly sledovány ve vzorcích půd, listů a bobulí vinné révy i ve víně. Nalezené obsahy REE byly normalizovány ke geologickému standardu PAAS (Piper a Bau, 2013) a obsah Gd přirozeného původu určen pomocí rovnice $Gd_{PAAS-geo} = 0,33 \cdot Sm_{PAAS} + 0,67 \cdot Tb_{PAAS}$. Dále pak byly pomocí vztahu $Gd_{anom} = Gd_{N-total} / Gd_{N-geo}$ počítány Gd anomálie. Tabulka 30 shrnuje hodnoty Gd anomálii pro vzorky půd, listů, bobulí a vína pro jednotlivé odběry.

Pro vzorky půdy byla průměrná Gd anomálie 1,75, což oproti prahové hodnotě tohoto poměru 1,5 (Bau et al., 2016) představuje mírné zvýšení a od hodnoty se statisticky významně liší (p-hodnota 0,000002). Studie Bendakovské et al. (2016) se zaměřila na Gd anomálii v povrchových vodách východočeského regionu a rozlišovala říční vody před a za zdrojem znečištění pocházejícího z MRI. Nalezená Gd anomálie byla pro povrchové vody 3,1–3,4. Bendakovská (2019) ve své dizertační práci stanovila Gd anomálii pro vodu (3,31) a sediment (2,30) Matičního jezera v Pardubicích. Lze říci, že námi nalezené hodnoty jsou nižší než uváděné Bendakovskou v obou pracích. Rozdíly v Gd anomálii byly nalezeny v rostlině vinné révy v oblasti Kutné Hory a na Moravě (p-hodnota 0,000008). Pro tyto lokality nebyly nalezeny statisticky významné rozdíly v Gd anomálii pro půdu (p=0,355003), bobule (p=0,095701) ani víno (p=0,709454). Lze vyslovit domněnku, že množství Gd uloženého v rostlině závisí na přijímané chemické formě Gd. Obrázek 12 zobrazuje grafy normalizovaných koncentrací REE ve všech vzorcích pro půdu, list, bobule a víno, kde je

možné pozorovat nárůst koncentrace Gd naproti ostatním REE. Tento jev je způsoben přítomností Gd antropogenního původu.

Tabulka 30 – Hodnoty gadoliniové anomálie pro vzorky půd, listů, bobulí a vína

Vzorek	Gadoliniová anomálie			
	Půda	List	Bobule	Víno
BEN RS	1,70	13,6	6,15	8,83
BEN MP	1,63	8,08	10,6	17,5
HAN Pa	1,97	4,32	17,6	5,46
HAN SZ	1,79	3,07	10,7	12,1
HAN Dr	1,60	3,92	17,8	15,0
HAN RM	1,66	3,87	19,1	15,4
IVI RR	1,75	16,3	7,14	13,1
IVI RS	1,65	20,0	8,69	7,83
IVI Fr	1,71	14,2	10,5	23,5
IVI RM	1,65	13,2	6,86	22,3
KOC De	1,90	6,11	13,2	
KOC RB	1,68	7,11	3,80	
KOS RR	1,67	13,9	14,6	10,8
KOS Fr	1,60	14,9	9,26	14,2
MEL RR	1,81	13,9	13,6	7,88
MEL Fr	1,86	21,5	7,55	5,01
MEL RM	1,82	14,9	14,2	18,2
KRE	2,13	11,1	11,0	



◆ BEN RS ■ BEN MP ▲ HAN Pa ✕ HAN SZ * HAN Dr ● HAN RM ◆ IVI RR ■ IVI RS ▲ IVI Fr
 ◆ IVI RM ■ KOC De ▲ KOC RB ✕ KOS RR * KOS Fr ● MEL RR ◆ MEL Fr ■ MEL RM ▲ KRE

Obrázek 12 – Normalizovaná koncentrace REE pro vzorky půd, listů, bobulí a vína

6 ZÁVĚR

Byla vypracována literární rešerše zaměřená na vinohradnickou půdu z pohledu půdních faktorů ovlivňujících pěstování vinné révy, obsahu živin a těžkých kovů v půdě a významu analýzy půd pro racionalizaci výživy vinné révy. Popsána byla réva vinná (*Vitis vinifera*) jako kulturní plodina obsahující zdraví prospěšné látky, mezi které patří i minerální látky, jejichž obsah je sledován zejména analýzou listů jako ukazatelem výživového stavu rostliny. Pozornost byla věnována i vínu jako výslednému produktu zpracování bobulí vinné révy, které obsahuje minerální látky přijímané vinnou révou z půdy, ale také z používaných hnojiv a přípravků na ochranu rostliny nebo z jednotlivých kroků výroby a úpravy vína. Vysvětleny byly také důvody stanovení makro, mikro a toxických prvků ve víně a způsob jejich provedení, které jsou využívány např. pro zjišťování autenticity vína. V práci byly zpracovány přehledy metod prvkové analýzy půd, vinné révy a vína z dostupné literatury. Práce se rovněž zabývala vzájemnými poměry mezi prvkovým složením vinohradnické půdy, vinné révy a vína, na který má vliv mnoho faktorů, zejména vztahy mezi jednotlivými prvky. Objasněna byla také gadoliniová anomálie, jako možný indikátor kontaminace, způsobená přítomností gadolinia antropogenního původu ve všech složkách životního prostředí. Byl zpracován přehled studií zaměřených na sledování této anomálie ve vodách, půdě a biomase.

Experimentální část práce byla zaměřena na navržení plánu sběru vzorků půdy, vinné révy (list, bobule) a vína, jejich zpracování před analýzou a na vývoj metod prvkové analýzy těchto vzorků pomocí ICP-OES a ICP-MS. Cílem zpracování získaných výsledků bylo statistické vyhodnocení získaného souboru dat, zhodnocení korelačních vztahů a sledování gadoliniové anomálie.

Soubor vzorků získaných pro účely práce byl různorodý a obsahoval 70 vzorků půd, 35 vzorků listů, 35 vzorků bobulí a 15 vzorků vín pocházejících z Čech a Moravy. Zastoupeny byly bílé i modré odrůdy vinné révy. Celkově proběhly odběry u 6 vinařů a jednoho pracovníka Univerzity Pardubice. Bylo sledováno 33 prvků, z nichž byly Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr a Zn stanoveny pomocí ICP-OES spektrometrie a As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb a Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb sledované pomocí oaTOF-ICP-MS spektrometru. Byly optimalizovány postupy přípravy vzorků k analýze. Vzorky půd byly extrahovány zředěnou HNO₃ podle legislativy ČR a před analýzou dále ředěny. Vzorky vinné révy (list, bobule) byly mineralizovány na mokré cestě v prostředí 65% HNO₃. Vzorky vín byly před analýzou pouze ředěny bez další úpravy.

Ověření spolehlivosti navržených metod proběhlo prostřednictvím analýzy certifikovaných referenčních materiálů, sledováním dlouhodobé opakovatelnosti, návratnosti a pravdivosti analytických výsledků. Použité metody byly dostatečně spolehlivé a citlivé pro stanovení vybraných prvků ve zvolených typech vzorků. Určeny byly instrumentální limity detekce pohybující se v rozmezí 0,0001–0,3 mg/l pro ICP-OES a 0,1–2,4 ng/l pro ICP-MS a limity detekce a stanovitelnosti postupů pro všechny typy analyzovaných vzorků.

Získaný datový soubor byl popsán pomocí jednoduchých statistických charakteristik (minimum, maximum, medián, aritmetický průměr, směrodatná odchylka). Nalezené obsahy těžkých kovů v půdě byly porovnány s preventivními a indikačními hodnotami stanovenými vyhláškou č. 153/2016 Sb. Extrémní hodnoty byly nalezeny zejména pro vzorky půd pocházející z Kutné Hory, které převyšovaly tyto stanovené hodnoty v případě As, Cd, Pb a Zn a mohou tak představovat určité zdravotní riziko. Analýzou listů byly nalezeny zvýšené hodnoty obsahu Cu v rostlině, což může být důsledkem používání přípravků na bázi mědi pro ochranu vinné révy. Prvková analýza vzorků vín identifikovala vzorek KOS Fr jako nadlimitní pro Cu, Ni, Pb a Zn a vzhledem k obsahu toxických prvků by tento vzorek vína mohl představovat určité nebezpečí pro zdraví konzumentů.

Sledovány byly také korelační vztahy jednotlivých prvků mezi půdou a listy, mezi listy a bobulemi a mezi bobulemi a vínem. Tyto závislosti byly pozitivní i negativní, silné, slabé i nevýznamné. Pro As a Sr byly nalezeny celkově silně pozitivní korelace mezi všemi typy vzorků. Pro analyzované vzorky byla vyhodnocena gadoliniová anomálie jako ukazatel přítomnosti gadolinia antropogenního původu v půdě, vinné révě a víně. Průměrná hodnota gadoliniové anomálie půd byla 1,75, což představuje mírné zvýšení oproti prahové hodnotě uváděné v literatuře 1,5. Porovnáním dat s dostupnou literaturou bylo zhodnoceno, že námi nalezené hodnoty gadoliniové anomálie v půdě jsou nižší než hodnoty nalezené ve východočeském regionu pro povrchové vody a sediment.

POUŽITÁ LITERATURA

ALMEIDA, C. Marisa a M. Teresa S. D. VASCONCELOS. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. **16**(6), 607–611 [cit. 2020-05-28]. DOI: 10.1039/b100307k. ISSN 02679477.

ALMEIDA, C. Marisa R. a M. Teresa S. D. VASCONCELOS. Multielement Composition of Wines and Their Precursors Including Provenance Soil and Their Potentialities As Fingerprints of Wine Origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2003, **51**(16), 4788–4798 [cit. 2020-05-28]. DOI: 10.1021/jf034145b. ISSN 0021-8561.

ALMEIDA, Marisa. *Isotopic and Multi-element Characterisation for Wine Protection*. Saarbrücken: Gardners Books, 2010, 228 s. ISBN 36-390-2937-2.

AMORÓS, Jose Angel, Sandra BRAVO, Caridad PÉREZ-DE-LOS-REYES, Francisco Jesús GARCÍA-NAVARRO, Juan Antonio CAMPOS, Mónica SÁNCHEZ-ORMEÑO, Raimundo JIMÉNEZ-BALLESTA a Pablo HIGUERAS. Iron uptake in vineyard soils and relationships with other elements (Zn, Mn and Ca). The case of Castilla-La Mancha, Central Spain. *Applied Geochemistry* [online]. 2018, **88**, 17–22 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.02.009. ISSN 08832927.

ATEŞ, Fadime, Akay ÜNAL, Engin ÇAKIR a Adem YAĞCI. The effects of different tillage methods on mineral substance of raisins in organic grape growing. *Acta Horticulturae* [online]. 2016, **1115**, 155–160 [cit. 2020-04-25]. DOI: 10.17660/ActaHortic.2016.1115.23. ISSN 05677572.

BARANTAL, Samuel, Otto LOŽEK a Peter CHLEBO. *Vplyv výživy a rezu viniča na úrodu a kvalitu hrozna*. Vyd. 1. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, 2015, 147 s. ISBN 978-80-552-1381-1.

BAU, Michael a Peter DULSKI. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* [online]. 1996, **143**(1–4), 245–255 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1016/0012-821X(96)00127-6. ISSN 0012821X.

BAU, Michael, Andrea KNAPPE a Peter DULSKI. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United

States. *Geochemistry* [online]. 2006, **66**(2), 143–152 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1016/j.chemer.2006.01.002. ISSN 00092819.

BELLIN, Marie-France a Aart J. VAN DER MOLEN. Extracellular gadolinium-based contrast media: An overview. *European Journal of Radiology* [online]. 2008, **66**(2), 160–167 [cit. 2020-05-22]. DOI: 10.1016/j.ejrad.2008.01.023. ISSN 0720048X.

BENDA KOVSKÁ, Lenka, Anna KREJČOVÁ, Tomáš ČERNOHORSKÝ a Jana ZELENKOVÁ. Development of ICP-MS and ICP-OES methods for determination of gadolinium in samples related to hospital waste water treatment. *Chemical Papers* [online]. 2016, **70**(9) [cit. 2020-05-27]. DOI: 10.1515/chempap-2016-0057. ISSN 1336-9075.

BENDA KOVSKÁ, Lenka. *Gadolinium based contrast agents in the aquatic environment and the possibilities of their removal*. Pardubice, 2019. 28 s. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.

BENNEMANN, Gabriela Datsch, Clerissa FABIELE DE ASSIS, Gabriela Caroline Rovea Costa MOREIRA, Luiz HENRIQUE DE LIMA, Karolyne Kruger CARVALHO, Yohandra Reyes TORRES a Renato Vasconcellos BOTELHO. Mineral analysis, anthocyanins and phenolic compounds in wine residues flour. *BIO Web of Conferences* [online]. 2016, **7** [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1051/bioconf/20160704007.

BERNÁTH, Slavko. *Vinohradníctvo*. Vyd. 2., prepracované. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2017, 135 s. ISBN 978-80-552-1784-0.

Bezpečková stolní odrůda Rusbol. *Zahrada.cz* [online]. [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: <https://www.zahrada.cz/forum/rev-a-vinna/kdo-poradi-co-s-tim-342811/?kotva=bezpeckova-stolni-odruda-rusbol-342947>

BRASCHI, Eleonora, Sara MARCHIONNI, Simone PRIORI, et al. Tracing the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rocks and soils to vine and wine: An experimental study on geologic and pedologic characterisation of vineyards using radiogenic isotope of heavy elements. *Science of the Total Environment* [online]. 2018, **628–629**, 1317–1327 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.069. ISSN 00489697.

BRAUN, Ján a Gašpar VANEK. *Pestujeme vinič: pestovanie, ošetrovanie, odrody, rez, ochrana, hnojenie*. Vyd. 1. Bratislava: Nezávislosť, 2003, 216 s. ISBN 80-85217-85-6.

BUBLÍKOVÁ, Lenka. Réva vinná a víno. In: *Situační a výhledové zprávy* [online]. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2019, s. 95 [cit. 2020-03-19]. ISBN 978-80-7434-531-9. ISSN 1211-7692. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/644471/SVZ___Vino_2019.pdf

CARINI, Franca, Massimo BRAMBILLA, Nick G. MITCHELL a Hirofumi TSUKADA. Radionuclides Behavior in Fruit Plants. TAKAHASHI, Tomoyuki, ed. *Radiological Issues for Fukushima's Revitalized Future* [online]. Tokyo: Springer Japan, 2016, 2016-01-13, s. 159–172 [cit. 2020-03-28]. DOI: 10.1007/978-4-431-55848-4_14. ISBN 978-4-431-55847-7.

CATARINO, Sofia, Manuel MADEIRA, Fernando Manuel Girão MONTEIRO, Fernando ROCHA, António Sérgio CURVELO-GARCIA a Raul Bruno DE SOUSA. Effect of Bentonite Characteristics on the Elemental Composition of Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2008, **56**(1), 158–165 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/jf0720180. ISSN 0021-8561.

COZZOLINO, Daniel, Wieslawa CYNKAR, Nevil SHAH a Paul SMITH. Quantitative analysis of minerals and electric conductivity of red grape homogenates by near infrared reflectance spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture* [online]. 2011, **77**(1), 81–85 [cit. 2020-03-15]. DOI: 10.1016/j.compag.2011.03.011. ISSN 01681699.

COZZOLINO, Daniel, Mariola J. KWIATKOWSKI, Robert G. DAMBERGS, Wieslawa U. CYNKAR, Leslie J. JANIK, George K. SKOUROUMOUNIS a Mark GISHEN. Analysis of elements in wine using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. *Talanta* [online]. 2008, **74**(4), 711–716 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.06.045. ISSN 00399140.

CZAKO, Peter a Marek ZÁVRACKÝ. *Enológia*. Vyd. 1. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2013, 106 s. ISBN 978-80-552-0968-5.

ČESKO. Vyhláška č. 153/2016 Sb. ze dne 9. května 2016 o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. In: *Sbírka zákonů České republiky* [online]. 2016 [cit. 2020-04-22]. Dostupné také z: https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/334D37465BA483E2C125800A0029EF9C/%24file/V%20153_2016.pdf

DALIPI, Rogerta, Eva MARGUÍ, Laura BORGESSE, Fabjola BILO a Laura E. DEPERO. Analytical performance of benchtop total reflection X-ray fluorescence instrumentation for multielemental analysis of wine samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*

Spectroscopy [online]. 2016, **120**, 37–43 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.sab.2016.04.001. ISSN 05848547.

DE CAMPOS, Francisco Ferreira a Jacinta ENZWEILER. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2016, **188**(5) [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1007/s10661-016-5282-7. ISSN 0167-6369.

DÍAZ, Cecilia, V. Felipe LAURIE, Ana María MOLINA, Mark BÜCKING a Rainer FISCHER. Characterization of Selected Organic and Mineral Components of Qvevri Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* [online]. 2013, **64**(4), 532–537 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.5344/ajev.2013.13027. ISSN 0002-9254.

Distillacid BSB-939-IR. *Berghof-instruments.com* [online]. [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: <https://www.berghof-instruments.com/en/products/accessory/distillacid-bsb-939-ir/>

DIVIŠ, Pavel. Co nám mohou kovy říci o víně. *Chempoint* [online]. Vysoké učení technické v Brně, 2011, 02. 03. 2011 [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/co-nam-mohou-kovy-rici-o-vine>

FARKAŠ, Ján. *Technologie a biochemie vína*. Vyd. 2., přepracované a doplněné. Praha: Alfa, 1980, 870 s.

FARKAŠ, Jan. *Biotechnológia vína*. Vyd. 2., přepracované. Bratislava: Alfa, 1983, 978 s.

FIC, Vlastimil. *Víno: analýza, technologie, gastronomie*. Český Těšín: 2 THETA, 2015, 299 s. ISBN 978-80-86380-77-3.

GEPPERT, Christopher, Klaus BLAUM, Sergej DIEL, Peter MÜLLER, Wolfgang Günther SCHREIBER a Klaus WENDT. Gadolinium trace determination in biomedical samples by diode-laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. AIP, 2001, 2001, s. 249–254 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1063/1.1405611. ISSN 0094243X.

GONZÁLVEZ, Ana, Amparo LLORENS, María Luisa CERVERA, Sergio ARMENTA a Miquel DE LA GUARDIA. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry* [online]. 2009, **112**(1), 26–34 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.05.043. ISSN 03088146.

GONZÁLEZ, Verónica, Davide A.L. VIGNATI, Marie-Noelle PONS, Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, Clément BOJIC a Laure GIAMBERINI. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution* [online]. 2015, **199**, 139–147 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.01.020. ISSN 02697491.

GRÄFE, James L., Fiona E. MCNEILL, Soohyun H. BYUN, David R. CHETTLE a Michael D. NOSEWORTHY. The feasibility of in vivo detection of gadolinium by prompt gamma neutron activation analysis following gadolinium-based contrast-enhanced MRI. *Applied Radiation and Isotopes* [online]. 2011, **69**(1), 105–111 [cit. 2020-04-27]. DOI: 10.1016/j.apradiso.2010.07.023. ISSN 09698043.

GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvku*. Praha: Informatorium, 1993, **Svazek 2**. ISBN 80-85427-38-9.

GRINDLAY, Guillermo, Juan MORA, Luis GRAS a Margaretha T.C. DE LOOS-VOLLEBREGT. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2011, **691**(1–2), 18–32 [cit. 2020-03-14]. DOI: 10.1016/j.aca.2011.02.050. ISSN 00032670.

HENNEBRÜDER, Kristina, Rainer WENNRICH, Jürgen MATTUSCH, Hans-Joachim STÄRK a Werner ENGEWALD. Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS. *Talanta* [online]. 2004, **63**(2), 309–316 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.10.053. ISSN 00399140.

HORÁK, Jaroslav, Ivana RAIMANOVÁ, Gabriela KUREŠOVÁ a Marie TRČKOVÁ. *Listová hnojiva s obsahem kolagenního hydrolyzátu pro výživu révy vinné: Uplatněná certifikovaná metodika*. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, 2015, 35 s. ISBN 978-80-7427-169-4.

HRONSKÝ, Štefan, Slavko BERNÁTH a Roman ĎURIŠ. *Vinohradnictvo*. Vyd. 1. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2002, 106 s. ISBN 80-8069-010-3.

Integra XL. *Rmi.cz* [online]. [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/integra-xl>

Integra 6000. *Gbcsci.com* [online]. [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <http://www.gbcsci.com/products/icp-oes/integra-6000/>

International Code of Oenological Practices [online]. Paris: International Organisation of Vine and Wine, 2020 [cit. 2020-06-24]. ISBN 978-2-85038-013-6. Dostupné z: <http://www.oiv.int/public/medias/7213/oiv-international-code-of-oenological-practices-2020-en.pdf>

JACKSON, Ronald S. *Wine Science: Principles and Applications* [online]. Vyd. 3. Kanada: Elsevier/Academic Press, 2008 [cit. 2020-03-21]. ISBN 978-0-12-373646-8. Dostupné z: http://priede.bf.lu.lv/grozs/AuguFiziologijas/Augu_resursu_biologija/gramatas/Wine%20Science.pdf

KMENT, Petr, Martin MIHALJEVIČ, Vojtěch ETTLER, Ondřej ŠEBEK, Ladislav STRNAD a Ladislava ROHLOVÁ. Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chemistry* [online]. 2005, **91**(1), 157–165 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.06.010. ISSN 03088146.

KRAUS, Vilém. *Réva a víno: tradice a současnost*. Vyd. 1. Praha: Radix, 1999, 280 s. ISBN 80-860-3123-3.

KREMPA, Pavol, Otto LOŽEK a Ladislav VARGA. *Vplyv diferencovanej minerálnej výživy N, P, K, Mg, S na kvalitu a kvantitu hrozna vo vinohradnickej oblasti Tokaj: vedecká monografia*. Vyd. 2., nezmenené. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2012, 103 s. ISBN 978-80-552-0733-9.

KÜMMERER, Klaus a Eckard HELMERS. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* [online]. 2000, **34**(4), 573–577 [cit. 2020-04-04]. DOI: 10.1021/es990633h. ISSN 0013-936X.

LAING, Michael. Gadolinium: Central Metal of the Lanthanoids. *Journal of Chemical Education* [online]. 2009, **86**(2), 188–189 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1021/ed086p188.

LERAT-HARDY, Antoine, Alexandra COYNEL, Lionel DUTRUCH, et al. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **656**, 409–420 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.343. ISSN 00489697.

LI, Xiaofei, Zhibiao CHEN, Zhiqiang CHEN a Yonghe ZHANG. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian

Province, Southeast China. *Chemosphere* [online]. 2013, **93**(6), 1240–1246 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.085. ISSN 00456535.

LISEK, Jerzy, Lidia SAS-PASZT, Edyta DERKOWSKA, Tomasz MROWICKI, Michał PRZYBYŁ a Mateusz FRĄC. Growth, Yielding and Healthiness of Grapevine Cultivars ‘Solaris’ and ‘Regent’ in Response to Fertilizers and Biostimulants. *Journal of Horticultural Research* [online]. 2016, **24**(2), 49–60 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1515/johr-2016-0020. ISSN: 23005009.

LIU, Liang, Daniel COZZOLINO, Wiesława U. CYNKAR, Mark GISHEN a Christopher 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* [online]. 2006, **54**(18), 6754–6759 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1021/jf061528b. ISSN 0021-8561.

LOŽEK, Otto, Soňa BUGÁŇOVÁ a Vladimír ŠIMANSKÝ. *Vplyv makro a mikroživín na úrodu a kvalitu hrozna v Malokarpatskej vinohradnickej oblasti*. Vyd. 1. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, 2017, 85 s. ISBN 978-80-552-1774-1.

Lyofilizátor L4-110. *Gregor-instruments.com* [online]. [cit. 2020-06-05]. Dostupné z: <http://www.gregor-instruments.com/index.php/cs/produkty-a-reseni/laboratorni-lyofilizatory/lyofiliz%C3%A1tor-l4-110-detail>

MANDŽUKOVÁ, Jarmila. *Liečivá sila vitamínov a minerálnych látok*. Bratislava: Ikar, 2017, 280 s. ISBN 978-80-551-5442-8.

MARTINS, Viviana, António TEIXEIRA, Mohsen HANANA, Eduardo BLUMWALD a Hernâni GERÓS. Copper stress in grapevine. GERÓS, Hernâni, Maria Manuela CHAVES, Hipólito Medrano GIL a Serge DELROT, ed. *Grapevine in a Changing Environment* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2015, 2016-03-25, s. 299–319 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1002/9781118735985.ch13. ISBN 9781118735985.

MENACHEM, Adi, Ishai DROR a Brian BERKOWITZ. Transport of gadolinium- and arsenic-based pharmaceuticals in saturated soil under various redox conditions. *Chemosphere* [online]. 2016, **144**, 713–720 [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.044. ISSN 00456535.

MERCURIO, Mariano, Eleonora GRILLI, Pierclaudio ODIERNA, et al. A ‘Geo-Pedo-Fingerprint’ (GPF) as a tracer to detect univocal parent material-to-wine production chain in

high quality vineyard districts, Campi Flegrei (Southern Italy). *Geoderma* [online]. 2014, **230–231**, 64–78 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.04.006. ISSN 00167061.

MICHLOVSKÝ, Miloš. *Lexikon chemického složení vína: příručka praktického vinaře*. Rakvice: Vinselekt Michlovský, 2014. ISBN 978-80-905319-2-5.

MIŠÍKOVÁ, Frederika. *Vliv prvkového složení půdy na kvalitu vína*. Pardubice, 2018, 75 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Libor Červenka, Ph.D.

MIŠÍKOVÁ, Frederika, Anna KREJČOVÁ, Jan PATOČKA a Šimon SLÁDEK. Prvková analýza vín pomocí metod ICP-OES a ICP-MS. In: *Studentská vědecká odborná činnost 2018/2019: sborník příspěvků*. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, 2019, s. 149–154. ISBN 978-80-7560-260-2.

MLČEK, Jiří, Sabina TRÁGEOVÁ, Anna ADÁMKOVÁ, Martin ADÁMEK, Martina BEDNÁŘOVÁ, Soňa ŠKROVÁNKOVÁ a Eva SEDLÁČKOVÁ. Comparison of the content of selected mineral substances in Czech liturgical and common wines. *Potravinářstvo* [online]. 2018, **12**(1), 150–156 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.5219/901. ISSN 1337-0960.

MORTEANI, Giulio, Peter MÖLLER, Andrea FUGANTI a Tomas PACES. Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech Republic). *Environmental Geochemistry and Health* [online]. 2006, **28**(3), 257–264 [cit. 2020-05-01]. DOI: 10.1007/s10653-006-9040-6. ISSN 0269-4042.

Nařízení Komise (EHS) č. 986/89 ze dne 10. dubna 1989 o průvodních dokladech pro přepravu vinařských produktů a příslušných záznamech, které mají být vedeny. In: *Úřední věstník* [online]. L 160, 18. 4. 1989, 20 s [cit. 2020-03-16]. Dostupné také z: <https://op.europa.eu/cs/publication-detail/-/publication/ea535af7-c6d2-4a2b-8a75-e46bb6f541b9>

NEW Optimass 9600. *Rmi.cz* [online]. [cit. 2020-02-16]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/optimass-9500>

NICOLINI, Giorgio, Roberto LARCHER, Paolo PANGRAZZI a Luana BONTEMPO. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis* [online]. 2004, **43**(1), 41–45 [cit. 2020-02-16]. ISSN 0042-7500.

NOBLE, Ann C., Brian H. ORR, W. Brian COOK a John L. CAMPBELL. Trace elements analysis of wine by proton-induced x-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1976, **24**(3), 532–535 [cit. 2020-02-24]. DOI: 10.1021/jf60205a042. ISSN 0021-8561.

OptiMass 9500. *Gbcsci.com* [online]. [cit. 2020-02-16]. Dostupné z: <http://www.gbcs.com/products/icp-tofms/optimass-9500/>

ORTEGA, Claudia, Maria R. GOMEZ, Roberto A. OLSINA, María F. SILVA a Luis D. MARTINEZ. On-line cloud point preconcentration and determination of gadolinium in urine using flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2002, **17**(5), 530–533 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1039/b111633a. ISSN 02679477.

PANG, Xin, Decheng LI a An PENG. Application of Rare-earth Elements in the Agriculture of China and its Environmental Behavior in Soil. *Journal of Soils and Sediments* [online]. 2001, **1**(124), 143–148 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1065/espr2001.05.065.

PEPI, Salvatore, Luigi SANSONE, Milvia CHICCA, Elena MARROCCHINO a Carmela VACCARO. Distribution of rare earth elements in soil and grape berries of *Vitis vinifera* cv. “Glera”. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2016, **188**(8) [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1007/s10661-016-5490-1. ISSN 0167-6369.

PEPI, Salvatore, Pietro GRISENTI, Luigi SANSONE, Milvia CHICCA a Carmela VACCARO. Chemical elements as fingerprints of geographical origin in cultivars of *Vitis vinifera* L. raised on the same SO₄ rootstock. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2018, **25**(1), 490–506 [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.1007/s11356-017-0443-y. ISSN 09441344.

PII, Youry, Anita ZAMBONI, Silvia DAL SANTO, Mario PEZZOTTI, Zeno VARANINI a Tiziana PANDOLFINI. Prospect on Ionomeric Signatures for the Classification of Grapevine Berries According to Their Geographical Origin. *Frontiers in Plant Science* [online]. 2017, **8**(640) [cit. 2020-03-26]. DOI: 10.3389/fpls.2017.00640. ISSN 1664462X.

PIPER, David Z. a Michael BAU. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2013, **04**(10), 69–83 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.4236/ajac.2013.410A1009. ISSN 2156-8251.

Podvarová destilace v teflonu. *Rmi.cz* [online]. [cit. 2020-02-16]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/podvarova-destilace-v-teflonu>

Referenční hodnoty pro příjem živin. V ČR 1. vyd. Praha: Společnost pro výživu, 2011, 192 s. ISBN 978-80-254-6987-3.

RABIET, Marion, François BRISSAUD, Jean Luc SEIDEL, Séverin PISTRE a Françoise ELBAZ-POULICHET. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* [online]. 2009, **75**(8), 1057–1064 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.036. ISSN 00456535.

REIMANN, Clemens a Patrice de CARITAT. *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Berlin: Springer, 1998. ISBN 3-540-63670-6.

RUIZ-HERRERA, León F., Lenin SÁNCHEZ-CALDERÓN, Luis HERRERA-ESTRELLA a José LÓPEZ-BUCIO. Rare earth elements lanthanum and gadolinium induce phosphate-deficiency responses in *Arabidopsis thaliana* seedlings. *Plant and Soil* [online]. 2012, **353**(1–2), 231–247 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1007/s11104-011-1026-1. ISSN 0032-079X.

SAATZ, Jessica, Doris VETTERLEIN, Jürgen MATTUSCH, Matthias OTTO a Birgit DAUS. The influence of gadolinium and yttrium on biomass production and nutrient balance of maize plants. *Environmental Pollution* [online]. 2015, **204**, 32–38 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.03.052. ISSN 02697491.

SHERRY, A. Dean, Peter CARAVAN a Robert E. LENKINSKI. Primer on gadolinium chemistry. *Journal of Magnetic Resonance Imaging* [online]. 2009, **30**(6), 1240–1248 [cit. 2020-05-04]. DOI: 10.1002/jmri.21966. ISSN 10531807.

SHIMIZU, Hideaki, Fumikazu AKAMATSU, Aya KAMADA, Kazuya KOYAMA, Masaki OKUDA, Hisashi FUKUDA, Kazuhiro IWASHITA a Nami GOTO-YAMAMOTO. Discrimination of wine from grape cultivated in Japan, imported wine, and others by multi-elemental analysis. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2018, **125**(4), 413–418 [cit. 2020-03-15]. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2017.10.016. ISSN 13891723.

SIMON, Joanna. *O vine*. Vyd. 2., slovenské. Bratislava: Slovart, 2011, 224 s. ISBN 978-80-556-0371-1.

SMATANOVÁ, Michaela a Aleš SUŠIL. *Výsledky agrochemického zkoušení zemědělských půd za období 2013–2018*. UKZUZ 159655/2019. Brno: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2019, 220 s. ISBN 978-80-7401-177-1.

Speedwave XPERT. *Berghof-instruments.com* [online]. [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: <https://www.berghof-instruments.com/en/product/speedwave-xpert/>

STAFILOV, Trajče a Irina KARADJOVA. Atomic absorption spectrometry in wine analysis: A review. In: *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* [online]. 2009, **28**(1), 17–31 [cit. 2020-02-10]. ISSN 1857–5552.

STEHLÍK, František a Marek MICHNA. Zdravotní rizika ze složek životního prostředí v Kutné Hoře a okolí a jejich cílené řízení. In: *Szu.cz* [online]. Praha: Krajská hygienická stanice, 2015 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/prednasky/milovy/2015/Kontaminovana_puda.pdf

SUHAJ, M. a M. KORENOVSKÁ. Application of elemental analysis for identification of wine origin. *Acta Alimentaria* [online]. 2005, **34**(4), 393–401 [cit. 2020-03-12]. DOI: 10.1556/AAlim.34.2005.4.7. ISSN 0139-3006.

SUN, Da-Wen, ed. *Modern Techniques for Food Authentication*. Vyd. 1. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2008, 612 s. ISBN 978-012-3740-854.

SVÍZELOVÁ, Monika. *Multiprvková analýza kostí metodou oa-TOF-ICP-MS*. Pardubice, 2018, 82 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Lenka Husáková, Ph.D.

ŠIMANSKÝ, Vladimír. *Pôda a výživa viniča hroznorodého: odborná monografia*. Vyd. 1. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2011, 46 s. ISBN 978-80-552-0565-6.

ŠKAŘUPA, Přemysl. *Možnosti určení původu vína z prvkového složení*. Brno, 2012, 117 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

ŠPERKOVÁ, Jaroslava a Miloslav SUCHÁNEK. Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). *Food Chemistry* [online]. 2005, **93**(4), 659–663 [cit. 2020-03-17]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.10.044. ISSN 03088146.

THIEL, Gabriela, Georg GEISLER, Ines BLECHSCHMIDT a Klaus DANZER. Determination of trace elements in wines and classification according to their

provenance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2004, **378**(6), 1630–1636 [cit. 2020-03-16]. DOI: 10.1007/s00216-003-2444-6. ISSN 1618-2642.

THIEL, Gabriela a Klaus DANZER. Direct analysis of mineral components in wine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* [online]. 1997, **357**(5), 553–557 [cit. 2020-03-22]. DOI: 10.1007/s002160050212. ISSN 0937-0633.

TOMASI, Diego. Grape quality starts at the roots. *Acta Horticulturae* [online]. 2016, 1136, 1–10 [cit. 2020-03-03]. DOI: 10.17660/ActaHortic.2016.1136.1. ISSN 05677572.

VANEK, Gašpar a kol. *Vinič 1 odrody: Ekologické a ekonomické pestovanie, výživa a ochrana: 1. časť – Odrody viniča. Integrovaná produkcia hrozna*. Vyd.1. Bratislava: Príroda, 1995, 143 s. ISBN 80-07-00646-X.

VANEK, Gašpar a kol. *Vinič 3 pestovanie: Ekologické a ekonomické pestovanie, výživa a ochrana: Integrovaná produkcia hrozna*. Bratislava: Príroda, 1996, 150 s. ISBN 80-07-00759-8.

Vinařství: Složení hroznů. *Kiwi.mendelu.cz* [online]. [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=1269&typ=html

WEI, Binggan, Yonghua LI, Hairong LI, Jiangping YU, Bixiong YE a Tao LIANG. Rare earth elements in human hair from a mining area of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2013, **96**, 118–123 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.05.031. ISSN 01476513.

XIAO, Yu-Dong, Ramchandra PAUDEL, Jun LIU, Cong MA, Zi-Shu ZHANG a Shun-Ke ZHOU. MRI contrast agents: Classification and application (Review). *International Journal of Molecular Medicine* [online]. 2016, **38**(5), 1319–1326 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.3892/ijmm.2016.2744. ISSN 1107-3756.

YAMI, Shambel G., Bhagwan Singh CHANDRAVANSHI, Taddese WONDIMU a Cherinet ABUYE. Assessment of selected nutrients and toxic metals in fruits, soils and irrigation waters of Awara Melka and Nura Era farms, Ethiopia. *SpringerPlus* [online]. 2016, **5**(1), 1–12 [cit. 2020-02-27]. DOI: 10.1186/s40064-016-2382-3. ISSN 21931801.

YAZYEV, Oleg V. a Lothar HELM. Gadolinium (III) ion in liquid water: Structure, dynamics, and magnetic interactions from first principles. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2007, **127**(8) [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1063/1.2759919. ISSN 0021-9606.

ZAMANI, Hassan Ali, Ghadir RAJABZADEH, Mohammad Reza GANJALI a Parviz NOROUZI. Determination of gadolinium(III) ions in soil and sediment samples by a novel gadolinium membrane sensor based on 6-methyl-4-[[1-(2-thienyl)methylidene]amino]3-thioxo-3,4-dihydro-1,2,4-triazin-5-(2H)-one. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2007, **598**(1), 51–57 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.028. ISSN 00032670.

ZARE-DORABEI, R., P. NOROUZI a M.R. GANJALI. Design of a novel optical sensor for determination of trace gadolinium. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **171**(1–3), 601–605 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.044. ISSN 03043894.

ZÁRUBA, František a kol. *Vinohradnictvo*. Vyd. 3, upravené. Bratislava: Príroda, 2001, 371 s. ISBN 80-07-00686-9.

ZBÍRAL, Jiří. *Analýza půd II: Jednotné pracovní postupy*. Vyd. 1. Brno: ÚKZÚZ, 1996.

ZHU, Yanbei, Masuki HOSHINO, Hiroshi YAMADA, Akihide ITOH a Hiroki HARAGUCHI. Gadolinium Anomaly in the Distributions of Rare Earth Elements Observed for Coastal Seawater and River Waters around Nagoya City. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [online]. 2004, **77**(10), 1835–1842 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1246/bcsj.77.1835. ISSN 0009-2673.

ELEKTRONICKÉ PŘÍLOHY

Příloha A je k dispozici na přiloženém CD.

Příloha A – Výsledné tabulky s naměřenými koncentracemi analyzovaných prvků ve vzorcích půd, listů, bobulí a vín pomocí ICP-OES a ICP-MS