

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Jerica LUNDER

**DOLOČANJE KONCENTRACIJ NEKATERIH  
MAKRO- IN MIKROELEMENTOV V VINIH RENSKI  
RIZLING IN SAUVIGNON NA RAZLIČNIH  
MIKROLOKACIJAH VINORODNE LEGE ŠKALCE**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2015

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Jerica LUNDER

**DOLOČANJE KONCENTRACIJ NEKATERIH MAKRO- IN  
MIKROELEMENTOV V VINIH RENSKI RIZLING IN SAUVIGNON  
NA RAZLIČNIH MIKROLOKACIJAH VINORODNE LEGE ŠKALCE**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**CONCENTRATION ANALYSIS OF SELECTED MACRO- AND  
MICRO ELEMENTS IN WINES RIESLING AND SAUVIGNON  
FROM DIFFERENT MICROLOCATIONS IN WINE GROWING  
REGION ŠKALCE**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2015

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija živilske tehnologije. Diplomsko delo je bilo opravljeno v laboratoriju za vinarstvo Katedre za tehnologije, prehrano in vino na Oddelku za živilstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani in v Laboratoriju za analizno kemijo na Kemiskem inštitutu.

Za mentorja diplomskega dela je imenovan doc. dr. Mojmir WONDRA in za recenzenta izr. prof. dr. Blaž CIGIĆ

Mentor: doc. dr. Mojmir WONDRA

Recenzent: izr. prof. dr. Blaž CIGIĆ

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svojega diplomskega dela na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je delo, ki sem ga oddala v elektronski obliki, identično tiskani verziji.

Jerica Lunder

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn  
DK UDK 663.221:663.253:543.61(043)=163.6  
KG vino/bela vina/renski rizling/sauvignon/elementna sestava/kovine/mikrolokacija/  
ICP-MS/ICP-OES  
AV LUNDER, Jerica  
SA WONDRA, Mojmir (mentor)/CIGIĆ, Blaž (recenzent)  
KZ SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101  
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo  
LI 2015  
IN DOLOČANJE KONCENTRACIJ NEKATERIH MAKRO- IN  
MIKROELEMENTOV V VINIH RENSKI RIZLING IN SAUVIGNON NA  
RAZLIČNIH MIKROLOKACIJAH VINORODNE LEGE ŠKALCE  
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)  
OP XI, 45 str., 16 pregл., 6 sl., 7 pril., 46 vir.  
IJ sl  
JI sl/en  
  
AI V diplomskem delu smo primerjati šest vzorcev vina renski rizling in šest vzorcev  
vina sauvignon iz dveh lokacij, Škalce in Ritoznoj. Vzorce vin smo pridobili v  
vinski kleti Zlati grič, ki se nahaja v Slovenskih Konjicah. Postavili smo hipotezo,  
da se vina, pridelana na lokaciji Ritoznoj razlikujejo po vsebnosti mineralnih snovi  
od vin na lokaciji Škalce. Na vzorcih vina smo opravili osnovne analize in z  
metodama ICP-OES in ICP-MS izmerili vsebnost izbranih elementov. Vzorce smo  
razdelili v skupine glede na sorto, lokacijo in lego. Nato smo jih primerjali med  
seboj glede na lastnosti povezane s pridelavo vina, glede na lastnosti pridobljene z  
osnovnimi analizami vina in glede na vsebnost posameznih elementov. Določene  
vsebnosti elementov v nobenem vzorcu niso presegale dovoljenih vrednosti. Vzorci  
iz različnih lokacij so se glede na lastnosti povezane s pridelavo vina in glede na  
lastnosti pridobljene z osnovnimi analizami vina razlikovali le po datumu trgatve.  
Glede na vsebnost posameznih elementov sta se skupini signifikantno razlikovali le  
v vsebnosti niklja. Tudi primerjava vpliva lege ni pokazala pomembnejših razlik.  
Več značilnih razlik smo določili pri primerjavi sort. V sorti renški rizling so bili v  
višji koncentraciji prisotni Al, Fe, Na, Mg, Ca, Li, Co, Zr, Sb, W in Pb. Sorta  
sauvignon pa je vsebovala več Cu, Zn in Ni. Sorti sta se razlikovali tudi po starosti  
vinograda, času trgatve, vsebnosti fenolov in koncentraciji reducirajočih sladkorjev.  
Pokazali smo, da se lokaciji ne razlikujeta do te mere, da bi lahko vinu dajale  
svojevrsten prstni odtis. Za tovrstno oceno bi potrebovali večje število vzorcev.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

ND Dn  
DC UDK 663.221:663.253:543.61(043)=163.6  
CX wine/white wines/ rhein riesling/sauvignon/elemental composition/metals/  
microlocation/ICP-MS/ICP-OES  
AU LUNDER, Jerica  
AA WONDRA, Mojmir (supervisor)/ CIGIĆ, Blaž (reviewer)  
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and  
Technology  
PY 2015  
TY CONCENTRATION ANALYSIS OF SELECTED MACRO- AND MICRO  
ELEMENTS IN WINES RIESLING AND SAUVIGNON FROM DIFFERENT  
MICROLOCATIONS IN WINE GROWING REGION ŠKALCE  
DT Graduation Thesis (University Studies)  
NO IX, 45 p., 16 tab., 6 fig., 7 ann., 46 ref.  
LA sl  
AI sl/en  
AB In this theses six samples of Rhein Riesling and six samples of Sauvignon blanc  
from two locations, Škalce and Ritoznoj, were obtained from wine cellar Zlati grič  
in Slovenske Konjice. We hypothesized that wines from these two locations vary in  
mineral profile. Basic wine analyses were also performed. ICP-OES and ICP-MS  
methods were utilized to determine the content of elements. The samples were  
grouped on the basis of wine variety, direction (south, southeast, southwest) and  
location and groups were compared regarding wine production variables, regarding  
properties obtained with basic wine analysis and regarding elemental composition.  
Element content of all analyzed samples did not exceed permissible limits. Samples  
from different locations differed regarding wine production variables and properties  
obtained with basic wine analysis only in the date of the harvest. The content of  
elements was significantly different only for nickel. The comparison of samples  
obtained from vineyards fronting different directions also showed no important  
differences. More significant differences emerged when comparing samples of the  
two varieties. Higher concentration of Al, Fe, Na, Mg, Ca, Li, Co, Zr, Sb, W and Pb  
were found in Rhein Riesling and Sauvignon blanc contained more Cu, Zn and Ni.  
Significant differences were also found for vineyard age, time of harvest, content of  
phenols and concentration of reducing sugars. Our results show that the two  
locations do not differ to the extent of giving individual elemental fingerprint to the  
wine. Such analysis would be possible with larger number of samples.

## KAZALO VSEBINE

<b>KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA</b>	<b>III</b>
<b>KEY WORDS DOCUMENTATION</b>	<b>IV</b>
<b>KAZALO VSEBINE</b>	<b>V</b>
<b>KAZALO SLIK</b>	<b>VII</b>
<b>KAZALO PREGLEDNIC</b>	<b>VIII</b>
<b>KAZALO PRILOG</b>	<b>IX</b>
<b>OKRAJŠAVE IN SIMBOLI</b>	<b>IX</b>

<b>1</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
1.1	NAMEN DELA	2
1.2	DELOVNA HIPOTEZA	2
<b>2</b>	<b>PREGLED OBJAV</b>	<b>3</b>
2.1	VINSKA KLET ZLATI GRIČ	3
2.2	OPIS SORT RENSKI RIZLING IN SAUVIGNON	4
<b>2.2.1</b>	<b>Ampelografski opis sort</b>	<b>4</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Senzorični opis sort</b>	<b>5</b>
2.3	SESTAVA VINA	5
2.4	DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA VSEBNOST ELEMENTOV V VINU	6
<b>2.4.1</b>	<b>Primarni (naravni) dejavniki</b>	<b>6</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Sekundarni (pridelovalni) dejavniki</b>	<b>8</b>
2.5	POMEN ELEMENTOV V VINIH	9
<b>2.5.1</b>	<b>Primeri izvora posameznih elementov v vinu</b>	<b>10</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Vloga posameznih elementov v vinogradništvu in v vinu</b>	<b>11</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Spremembe v vsebnosti posameznih elementov med pridelavo vin</b>	<b>12</b>
2.6	METODE ZA DOLOČANJE VSEBNOSTI ELEMENTOV V VINU	12
<b>2.6.1</b>	<b>Masna spektrometrija z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi</b>	<b>13</b>
2.6.1.1	Princip ICP-MS analize	13
2.6.1.2	Prednosti in slabosti	14
<b>2.6.2</b>	<b>Optična emisijska spektrometrija v induktivno sklopljeni plazmi</b>	<b>14</b>
2.6.2.1	Princip ICP-OES analize	15
2.6.2.2	Prednosti in slabosti	15
<b>3</b>	<b>MATERIAL IN METODE</b>	<b>16</b>
3.1	VZORČENJE VINA	16
3.2	DOLOČANJE SKUPNIH IN TITRABILNIH KISLIN	17
3.3	DOLOČANJE pH	18
3.4	DOLOČANJE REDUCIRajočIH SLADKORJEV PO REBELEINU	18

3.5	DOLOČANJE RELATIVNE GOSTOTE, ALKOHOLA IN SLADKORJA PROSTEGA EKSTRAKTA	18
3.6	DOLOČANJE FENOLOV	19
3.7	ICP-MS/OES ANALIZA	19
<b>3.7.1</b>	<b>Materiali za ICP-MS/OES</b>	19
<b>3.7.2</b>	<b>Analiza ICP-MS/OES</b>	19
3.8	STATISTIČNA ANALIZA	20
<b>4</b>	<b>REZULTATI</b>	21
4.1	DOLOČANJE SKUPNIH IN TITRABILNIH KISLIN V VZORCIH	21
4.2	DOLOČANJE pH VZORCEV	21
4.3	DOLOČANJE REDUCIRajočIH SLADKORJEV V VZORCIH PO REBELEINU	22
4.4	DOLOČANJE RELATIVNE GOSTOTE, ALKOHOLA IN SLADKORJA PROSTEGA EKSTRAKTA V VZORCIH	22
4.5	DOLOČANJE FENOLOV V VZORCIH	23
4.6	ICP-OES ANALIZA VZORCEV	24
4.7	ICP-MS ANALIZA VZORCEV	25
4.8	STATISTIČNA ANALIZA	28
<b>4.8.1</b>	<b>Analiza variance med sortama</b>	29
<b>4.8.2</b>	<b>Analiza variance med lokacijama</b>	31
<b>4.8.3</b>	<b>Analiza variance med legami</b>	33
<b>5</b>	<b>RAZPRAVA</b>	35
<b>6</b>	<b>SKLEPI</b>	39
<b>7</b>	<b>POVZETEK</b>	40
<b>8</b>	<b>VIRI</b>	42
	<b>ZAHVALA</b>	
	<b>PRILOGE</b>	

## KAZALO SLIK

Sl. 1:	Primarni (svetlo modro) in sekundarni (temno modro) viri elementov kovin v vinu (Pohl, 2007)	1
Sl. 2:	Fotografija vinske kleti Zlati grič (Zlati grič, 2015)	3
Sl. 3:	Poenostavljen prikaz osnovnega ICP-MS sistema (Lobnik in Rajh, 2011)	13
Sl. 4:	Umeritvena krivulja za določanje skupnih fenolnih spojin	24
Sl. 5:	Povprečne koncentracije elementov vseh dvanajstih vzorcev vina ter standardni odkloni, izmerjeni s tehniko ICP-MS in ICP-OES.	27
Sl. 6:	Povprečne koncentracije elementov, izmerjene s tehniko ICP-MS in ICP-OES v 6 vzorcih renskega rizlinga in 6 vzorcih sauvignona ter standardni odkloni.	28

## KAZALO PREGLEDNIC

Pregl. 1:	Glavne spojine vina in njihove koncentracije (Bavčar, 2009).	5
Pregl. 2:	Vremenske razmere za območje Maribora in Celja v 2012 (Cegnar, 2013).	8
Pregl. 3:	Najvišje dovoljene vrednosti nekaterih elementov v vinih pridelanih na območju Slovenije.	12
Pregl. 4:	Oznaka vzorca vina iz posamezne cisterne in pogoji ob vzorčenju.	16
Pregl. 5:	Podatki o vzorcih vin.	16
Pregl. 6:	Podrobni podatki o instrumentalnih nastavivkah za ICP-MS/OES analizo, ki smo jih določali v vzorcih vina.	20
Pregl. 7:	Titrabilne in skupne kisline v vzorcih vina v g/l (povprečna vrednost treh meritev).	21
Pregl. 8:	pH vzorcev vina (povprečna vrednost dveh meritev).	21
Pregl. 9:	Masna koncentracija reducirajočih sladkorjev v vzorcih vina (povprečna vrednost treh meritev).	22
Pregl. 10:	Relativna gostota vzorcev vina, destilata in odstotek alkohola (povprečna vrednost treh meritev).	23
Pregl. 11:	Koncentracija fenolov v vzorcih vina izražena kot mg galne kisline/l.	24
Pregl. 12:	Koncentracije elementov v vzorcih vina izmerjene s tehniko ICP-OES v mg/l.	25
Pregl. 13:	Koncentracije elementov v vzorcih vina izmerjene s tehniko ICP-MS v $\mu\text{g}/\text{l}$ .	25
Pregl. 14:	Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na sorto vina (renski rizling in sauvignon).	29
Pregl. 15:	Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na lokacijo (Ritoznoj in Škalce).	31
Pregl. 16:	Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za tri skupine vzorcev, ločenih glede na lego (J, JV, JZ).	33

## KAZALO PRILOG

Priloga A	Podrobnejši podatki o vzorcih vina
Priloga B1	Statistična analiza – osnovni statistični parametri in testiranje normalnosti porazdelitve
Priloga B2	Kolmogorov-Smirnov test
Priloga C	Analiza variance med sortama
Priloga D	Analiza variance med lokacijama
Priloga E	Analiza variance med legami
Priloga F	Statistična analiza – korelacijska analiza

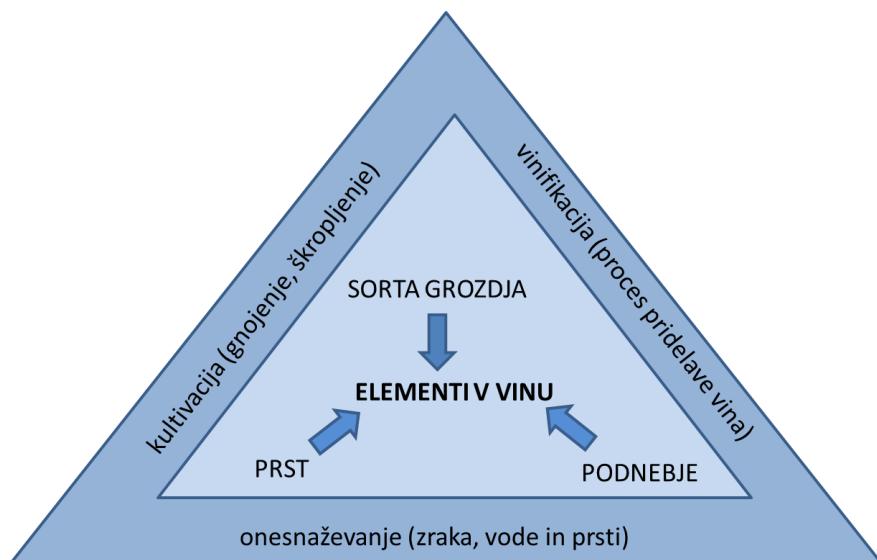
## OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

CaT	kalcijev tartrat
ICP-OES	optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo
ICP-MS	masna spektrometrija z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi
J	jug
JV	jugovzhod
JZ	jugozahod
KHT	kalijev hidrogen tartrat
<i>m/z</i>	razmerje mase z nabojem
PS	prostostne stopnje
SD	standardna deviacija
SV	srednja vrednost

## 1 UVOD

Vino je alkoholna piča, pridelana iz grozdja s pomočjo kvasne fermentacije. Pridelamo ga lahko po popolnoma naravni poti, brez dodatkov kot so encimi, kvasni nastavki, sladkor ali kisline. Vendar je razvoj vinogradništva in enologije skozi čas prinesel boljše, hitrejše ter lažje način pridelovanja vina (Vine in sod., 2002). Uporaba gnojil, fitofarmacevtskih sredstev in enoloških sredstev vpliva na vsebnost organskih in anorganskih snovi v vinu.

Minerale v vinu prepoznamo v dveh oblikah: vezane (na organske in anorganske snovi) in proste, v obliki ionov. Izvor anorganskih snovi oziroma elementov v vinu lahko ločimo na primarni in sekundarni. Kot je prikazano na Sliki 1, primarni ali naravni izvor elementov v vinu predstavlja v največji meri zemlja, na kateri raste vinska trta. Na vsebnost specifičnih elementov vpliva tudi sorta grozdja, zrelost grozdja v času trgatve in klimatski pogoji med zorenjem grozdja. Sekundarni ali zunanji viri elementov v vinu pa predstavljajo nečistoče zunanjega izvora, ki vplivajo na grozdje med rastjo ali na vino v različnih fazah pridelovanja (od trgatve do stekleničenja). Ti viri so razna gnojila in škropiva, ki se uporabljajo pri kultivaciji, splošno onesnaženje zraka, vode in zemlje ter enološka sredstva, ki se uporabljajo v procesu vinifikacije (Pohl, 2007).



Slika 1: Primarni (svetlo modro) in sekundarni (temno modro) viri elementov kovin v vinu (prirejeno po (Pohl, 2007))

Elementi (kovine in polkovine) v vinu igrajo pomembno vlogo pri razvijanju kvalitete vina, hkrati pa vplivajo na človekovo zdravje, zato je poznavanje vsebnosti in vloge elementov v vinu pomembno za pridelovalce vin, kot tudi za potrošnike.

Koncentracija elementov v vinih ali razmerja med določenimi elementi lahko zelo dobro služijo za prepoznavanje izvora in avtentičnosti nekega vina, saj imajo vina posameznih vinorodnih okolišev značilne koncentracije elementov, s čimer lahko preprečimo poneverjanje (Šelih in sod., 2014). Vina ob morju imajo na primer višje vsebnosti natrija v primerjavi z vini iz drugih vinorodnih okolišev, prisotnost ceste ali industrijske cone pa lahko vpliva na višjo vsebnost kadmija in svinca v vinu (Pohl, 2007).

Primarni in sekundarni dejavniki, ki določajo vsebnost elementov v vinu so vezani na mikrolokacijo. V diplomski nalogi smo uporabili metodi ICP-MS (masna spektrometrija z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi) in ICP-OES (optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo). S temi metodama smo merili vsebnost elementov dveh sort vin, sauvignon in renski rizling. Od vsake sorte smo pridobili šest vzorcev vin. Vzorce smo jemali na različnih mikrolokacijah. Vinogradi na teh mikrolokacijah so v lasti ali najemu vinske kleti Zlati grič, s katero smo sodelovali pri tej diplomski nalogi. Vinogradi so imeli različno lego in naklon, oddaljeni pa so bili v radiju 10 km. Glede na Pravilnik o seznamu oznak geografskega porekla za vina in druge proizvode iz grozdja in vina (2002) te mikrolokacije spadajo med naslednja geografska območja: Mariborski vinorodni okoliš > vinorodni podokoliš Obronki Pohorja > Konjiški vinorodni ožji okoliš > vinorodna lega Škalce (vzorci 4, 7, 9 in 11) ter Mariborski vinorodni okoliš > vinorodni podokoliš Obronki Pohorja > vinorodni ožji okoliš Bistrica > vinorodna lega Ritoznoj (ostali vzorci).

Posamezne vzorce smo odvzeli iz dvanajstih različnih mikrolokacij, ki se nahajajo na teh dveh geografskih območjih. Zaradi lažjega razumevanja smo za geografski območji Škalce in Ritoznoj nadalje uporabljali izraz lokacija. Vzorce smo med seboj primerjali glede na lokacijo (Škalce ali Ritoznoj), glede na lego (južna (J), jugovzhodna (JV) in jugozahodna (JZ)) in glede na sorto (sauvignon in renski rizling).

### 1.1 NAMEN DELA

S primerjalno analizo med šestimi vzorci vina renski rizling iz različnih mikrolokacij in šestimi vzorci vina sauvignon iz različnih mikrolokacij smo žeeli ugotoviti, ali se vrednosti v vinu prisotnih elementov (kovin in polkovin) med seboj razlikujejo in kateri so dejavniki, ki bi lahko vplivali na različne vrednosti elementov v vzorcih.

### 1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predpostavljamo, da vina, pridelana iz različnih mikrolokacij, vsebujejo različne vsebnosti mineralnih snovi, na kar vpliva tudi čas trgatve in uporaba enoloških sredstev.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 VINSKA KLET ZLATI GRIČ

Vzorce vin renski rizling in sauvignon za analizo v okviru diplomskega dela smo pridobili v vinski kleti Zlati grič, ki se nahaja v Slovenskih Konjicah, natančneje na konjiškem griču Škalce. Podjetje Zlati grič pod tem imenom posluje od leta 1991. Kompleks v velikosti 100 ha vsebuje 74 ha vinogradov.

Nova vinska klet Zlati grič, ki je prikazana na Sliki 2, predstavlja eno najsodobnejših vinskih kleti v regiji, tako v smislu tehnološke opreme, kot arhitekturne izvedbe. Je 3500 m<sup>2</sup> velik objekt, zgrajen leta 2008. Objekt je v celoti vgrajen v obstoječi teren tako, da ohranja tradicionalni videz krajine. Gradbeno je sestavljen iz štirih statično ločenih objektov. Celotni prostori so pokriti z zemljo, nad nivojem terena je le prostor za predelavo grozdja in varnostne ograje. Celoten objekt sicer predstavljajo vinska klet s potrebno infrastrukturo, trgovina, garaže za strojni park in upravni prostori.



Slika 2: Fotografija vinske kleti Zlati grič (Zlati grič, 2015)

Pridelava grozdja v vino se začne na prevzemni ploščadi, kjer je tudi pecljalnik, dve stiskalnici in vinifikatorji. Grozdje se prevzema v zabojnikih po 200 kg. Sledi nasipavanje na prevzemno mizo, kjer je možnost ročnega prebiranja z namenom izločitve poškodovanega grozdja. Pecljanje in stiskanje je temperaturno kontrolirano v inertni atmosferi. Rdeče grozdje se macerira v treh vinifikatorjih po 14000 l. Rdeče vino se macerira približno en teden in belo vino (sivi pinot) en dan.

Osem metrov pod nivojem prešnice so tri kleti. Skupna kapaciteta treh kleti je 1,5 milijona litrov. V cisternah je običajno okoli 500.000 do največ 700.000 l grozdnega soka, mošta ali vina, ostale so namenjene pretakanju. Klet 1, s kapaciteto 140.000 l, prvenstveno služi bistrenju moštov v času trgatve, klet 2 je opremljena s cisternami s 1.100.000 l kapacitete, klet 3 pa je klet z leseno posodo, v kateri so večji sodi velikosti od 2000 do 6000 l, 25 sodov po 300 l (štajerski polovnjaki) ter 20 »barrique« sodčkov s kapaciteto 225 l. Penine zorijo v Otokarjevi peninski kleti v Žički kartuziji. Večji del vinske posode predstavljajo inox-cisterne, opremljene in priključene na sistem za nadzor in obvladovanje kakovosti. Klet z leseno posodo, kapacitete 450 hl, predstavlja reprezentančni del ob degustacijski dvorani in prodajalni (Topolšek, 2012).

Na površini 75 ha v Škalcah letno pridelajo do 600 ton grozdja. Tehnologija pridelave grozdja temelji na minimalnih obremenitvah trt in na okolju prijazni pridelavi. Zato pridelujejo samo kakovostna in vrhunska vina. Prevladujejo bele sorte kot so: laški rizling, renski rizling, chardonnay, rizvanec, traminec, sivi in beli pinot, od rdečih sort pa modra frankinja in modri pinot. Kakovostni program predstavljajo polnitve vin zvrsti Konjičan ter sorte modra frankinja, ki jih polnijo v litrske steklenice. Sortna vina vrhunske kakovosti polnijo v steklenice po 0,75 l. Prevladujejo polsuha in suha vina sort renski rizling, chardonnay, laški rizling, traminec in beli pinot. Vina posebnih kakovosti polnijo v steklenice od 0,25 do 0,75 l (Topolšek, 2012).

## 2.2 OPIS SORT RENSKI RIZLING IN SAUVIGNON

### 2.2.1 Ampelografski opis sort

Sauvignon po ekološko-geografski razvrstitvi po Negrulju uvrščamo v zahodnoevropsko skupino *Proles occidentalis*. Izvira iz Italije, kjer ima originalno ime sauvignon blanc. Razen v apnenčevih, uspeva tudi v slabših tleh, vendar v boljših zemljah s sončno lego dobimo kvalitetnejša vina te sorte. Uvrščamo ga med naše visokokakovostne sorte belih vin, saj ima značilen sortni karakter, ki je odvisen od vrste zemlje in mikroklima. Kar se tiče vsebnosti alkohola, ga uvrščamo med srednje močna vina. V dolenjskem in belokranjskem vinorodnem okolišu je po uradnem sortimentu zgolj dovoljen, priporočen in zastopan pa v ostalih treh vinorodnih okoliših (Hrček, 1996).

Tudi renski rizling spada v zahodnoevropsko skupino sort *Proles occidentalis*. Z originalnim imenom »Rheinriesling« izvira iz Porenja. Iz njega pridelujejo vino v skoraj vseh razvitih vinogradniških deželah zmerne klime, največ v Nemčiji. Najkvalitetnejša vina dobimo iz grozdja, ki je rastlo v plodnih, prepustnih in zmerno vlažnih tleh, vendar dobro prenese tudi sušna tla. Glede lege pa je grozje bolj zahtevno, saj dobro dozori le v toplih prisojnih položajih. Take razmere ima na primer v podravskem vinorodnem okolišu, kjer ob ugodnih letinah daje vrhunska vina, polna svežine, harmoničnosti in prijetnega ležalnega buketa v dobi steklenični kleti. Uradni sortiment ga priporoča v štirih vinorodnih okoliših podravskega vinorodnega rajona: ormoško-ljutomerskem, haloškem, radgonsko-kapelskem in mariborskem (Hrček, 1996).

## 2.2.2 Senzorični opis sort

Barva vina sauvignon je zelenkasto rumena. Izrazite in sortno značilne primarne arome so razpoznavne ne glede na poreklo, čeprav se v odtenkih razlikujejo. Pri nas in v srednji Evropi, odvisno od tal in mikroklima, v sortni aromi prepoznamo bezgov cvetni vonj, pokošeno travo ali ribezove liste, včasih pa tudi vonj po beluših. Vino deluje sveže in okusno, saj ima praviloma zadostno kislino in polno telo. Če je grozdje premalo zrelo, se to izrazi v rahlo grenkem okusu vina, kislosti in zaprtem karakterju vina. Manj izrazita vina te sorte lahko postrežemo k ribji ali zelenjavni juhi, bolj izrazita pa k ribi v omaki, školjkam ali belem mesu (Nemanič in sod., 1999).

Vina sorte renski rizling poznamo v obliki suhih, polsuhih, polsladkih in sladkih vin. Velikokrat se na zrelem grozdju naseli žlahtna gniloba (*Botrytis cinerea*), ki obogati sok in omogoči pridelavo bogatih, plemenitih vin. Vino je rumenkasto- slamnate barve z belimi in zelenimi odtenki. V vonju zaznamo nezrela jabolka ali limone, pri boljših letnikih se razkrijejo izbrani vonji rastlinskega in cvetličnega značaja ter sadnega značaja (akacija, breskev, marelica, jabolka). Značilnost te sorte je tudi okus po mineralih, ki ga lahko opišemo kot okus po petroleju. Med vsemi sortami ima renski rizling tako sestavo telesa, ki mu omogoča, da tudi visoka kislina izpade prijetno, s pozitivno sadno noto (Nemanič in sod., 1999).

## 2.3 SESTAVA VINA

Znanstveniki so v vinu dokazali že več kot tisoč različnih spojin. Količinsko prevladujoča je voda. Vsebnost posameznih sestavin se razlikuje v belih in rdečih vinih ter glede na sorto. V spodnji razpredelnici (Preglednica 1) so naštete in količinsko opredeljene nekatere osnovne spojine v vinu.

Preglednica 1: Glavne spojine vina in njihove koncentracije (Bavčar, 2009)

SPOJINA	Povprečna koncentracija	SPOJINA	Povprečna koncentracija
Voda	750 do 850 g/l	Ocetna kislina	0,3 do 0,6 g/l
Etanol	70 do 110 g/l	Citronska kislina	200 do 800 mg/l
Metanol	40 do 150 mg/l	Estri	80 do 130 mg/l
Višji alkoholi	100 do 300 mg/l	Etilacetat	50 do 100 mg/l
Glicerol	4 do 8 g/l	Diacetil	1 do 4 mg/l
Manitol	80 do 300 mg/l	Terpeni	25 do 700 µg/l

se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 1: Glavne spojine vina in njihove koncentracije (Bavčar, 2009)

SPOJINA	Povprečna koncentracija	SPOJINA	Povprečna koncentracija
Eritrol	30 do 120 mg/l	Pirazini	8 do 20 ng/l
Arabitol	30 do 80mg/l	Dušikove spojine	80 do 300 mg/l
Sorbitol	50 do 100 mg/l	Fenoli	30 do 120mg/l (bela) 500 do 3500 mg/l (rdeča)
Glukoza	0,2 do 0,8 g/l	Antociani	40 do 1300 mg/l (rdeča)
Fruktoza	1 do 2 g/l	Flavonoli	0 do 20 mg/l (rdeča)
Arabinoza	0,2 do 0,8 g/l	Flavan 3 oli	<100mg/l (bela) 120 do 3500 mg/l (rdeča)
Ksiloza	0,03 do 0,1 g/l	Hidroksicimetne kisline	10 do 60 mg/l (bela) 20 do 120 mg/l (rdeča)
Saharoza	—	Minerali	1,4 do 2,0 g/l
Acetaldehyd	40 do 100 mg/l	Kalij	0,2 do 1,6 g/l
Skupne kislina	5,5 do 8,5 g/l	Natrij	20 do 200 mg/l
Vinska kislina	2 do 5 g/l	Kalcij	80 do 150 mg/l
Jabolčna kislina	0,5 do 4 g/l	Železo	1 do 6 mg/l
Mlečna kislina	1 do 3 g/l	Baker	0,1 do 0,4 mg/l

---

## 2.4 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA VSEBNOST ELEMENTOV V VINU

V uvodu smo dejavnike, ki vplivajo na splošno kakovost vina ter na koncentracijo elementov v vinu opisali kot primarne in sekundarne. Primarne dejavnike bi lahko opisali tudi kot naravne dejavnike, to so predvsem klimatske razmere, zemlja in sorta grozdja. Sekundarni ali pridelovalni dejavniki pa so odvisni predvsem od delovanja človeka. Mednje spadata predvsem vinifikacija in kultivacija (gnojenje, škropljenje), v širšem smislu pa tudi onesnaževanje okolja, ki ga povzroča človek.

### 2.4.1 Primarni (naravni) dejavniki

**Lega** je najmanjša enota pridelovalnega območja, ki označuje poreklo vina ter mu daje značilnosti in svojevrstnost. Po velikosti legi sledijo mikrookoliš, podokoliš in okoliš kot največja enota za pridelavo kakovostnega vina (Šikovec, 1996). Škalce spadajo med severno pridelovalno območje. Veliko vlogo pri kakovosti vin v teh območjih imajo smer, nagib in nadmorska višina vinograda. Najboljše lege v teh območjih so JZ, saj so zvečer

dlje časa obsijane s soncem, tako se tla ponoči manj ohladijo. Po obsijanosti s soncem jim sledijo južne in šele nato JV lege.

Na različne vrste tal vpliva **geološka podlaga**, vsebnost sestavin, velikost talnih delcev, sposobnost akumulacije topote in poroznost tal. Vinogradniška območja obronkov Pohorja (tudi Škalce) spadajo med najstarejše metamorfne kamnine v Sloveniji – filite. Praviloma velja, da bolj kot so tla peščena in porozna, lažje je vino, težja tla pa dajejo polnejša vina. V splošnem je značaj vina močno odvisen od vrste tal na kar pa vplivajo podnebne razmere skupaj z geološko podlago. Če so tla rodovitna, trta rodi obilno, posledica pa so vina, siromašna na sladkorju in ekstraktu. Korenine v suhih tleh črpajo hranila globlje v zemlji, tako dobi trta več mineralnih snovi in je manj občutljiva na neugodne vremenske razmere oziroma sušo (Šikovec, 1996).

Na območju Škalce in Ritoznoja so evtrična rjava tla in distrična rjava tla. Evtrična rjava tla so nastala na pleistocenskem glinasto-ilovnatem aluvialnem nanisu. To so zelo globoka, na površini dobro drobljiva in rahla, skozi celoten profil dobro propustna tla. Tla so rahlo bazična (pH 6,3) do blago kisla v spodnjih horizontih (pH 5,5). Založenost z bazičnimi kationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) je srednja. V konkretnem talnem profilu primanjkuje rastlinskih hranil; posebej fosforja in tudi kalija. Prehod težkih kovin v rastlino do neke mere otežuje ugoden pH in srednja vsebnost bazičnih kationov. Prehod težkih kovin v pridelek se lahko poveča, če so tla močno onesnažena. Distrična rjava tla so nastala na starih pleistocenskih glinasto-ilovnatih nanosih, ki jih je preoblikovala erozija. To so globoka do zelo globoka, propustna, drobljiva, na površini rahla, meljasto ilovnata tla. Tla so rahlo kisla (pH 5,5 - 5,7), založenost z bazičnimi kationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) je slabša. V talnem profilu primanjkuje rastlinskih hranil; posebej fosforja in manj kalija. Srednja do nižja vsebnost bazičnih kationov in nižji pH (distričnost) do neke mere omogočajo prehod težkih kovin v rastline. Pri večji onesnaženosti je prehod težkih kovin večji (Prus, 2002).

Razporeditev **padavin** v posameznih mesecih cikla rasti grozdja in **vлага** sta poleg **temperaturе zraka** in **svetlobe** pomembni za kakovost vina in njegovo sestavo. Najmanjša količina padavin za vinsko trto je 300 do 350 mm, optimum pa 600 do 800 mm. Zaradi lastnosti in vrste tal so pri nas zimske zaloge vlage v tleh velike, med cvetenjem je za oploditev zaželeno sončno vreme oziroma vsaj brez padavin. Med glavno rastjo grozdnih jagod v poletnih mesecih so zaželene padavine od 50 do 70 mm na mesec. Padavine naj bi bile manjše med zorenjem, proti koncu zorenja do trgatve pa je zaželeno ustaljeno sončno vreme (Šikovec, 1996). Vremenske razmere za območje Maribora in Celja v letu 2012, ko je bilo trгано grozdje, katerega vino predstavlja naše vzorce, so predstavljene v Preglednici 2.

Glede na agrobiološke in tehnološke lastnosti so **sorte vinske trte** razvrščene v priporočene in dovoljene na nekem pridelovalnem območju. Sorti renski rizling in sauvignon sta priporočeni sorti v mariborskem vinorodnem okolišu, kar pomeni, da zagotavlja pridelavo vin z geografskim poreklom (namizna, kakovostna, vrhunska) (Pravilnik..., 2003). S temi določili se omogoči tudi kvaliteta sortnih značilnosti grozdja in vina. Posamezne sorte se različno odzivajo na vremenske razmere, ki so tudi vsako leto drugačne. Zato je tudi od posameznega **letnika** odvisna kakovost vina ter vsebnost mineralnih snovi.

Preglednica 2: Vremenske razmere za območje Maribora in Celja v 2012 (Cegnar, 2013).

	povprečna mesečna T	najvišja T zraka	najnižja T zraka	višina padavin (mm)	sončno obsevanje v MB (h)	sončno obsevanje v CE (h)
JAN	1,5	12,2	-9,8	8	130	115
FEB	-1,8	19,4	-14,4	23	109	116
MAR	9,3	23,5	-3,8	4	227	220
APR	11,6	29,1	-1,4	62	198	176
MAJ	15,1	28,6	3,5	107	258	236
JUN	21,4	35	6,5	58	291	256
JUL	22,2	34,1	10,4	95	286	261
AVG	22,5	37	10,2	36	312	305
SEP	17,2	29,8	4,7	174	179	158
OKT	10,7	24,6	-4,1	125	148	143
NOV	7,9	17,9	0,2	98	55	53
DEC	1,2	14,2	-12,2	46	77	70

**Plesen *Botrytis cinerea*** je lahko nezaželena škodljivka, ki povzroča nevšečno gnilobo. V tem primeru jo lahko preprečujemo z botriticidi. Pod drugi strani pa povzroča tako imenovano žlahno gnilobo, kadar se pojavi proti koncu polne zrelosti ob ugodnih vremenskih razmerah. Takrat iz jagod povleče vodo, kar posledično vpliva na večje koncentracije sladkorjev, sadnih kislin in mineralov, ki v jagodi predstavljajo suho snov.

#### 2.4.2 Sekundarni (pridelovalni) dejavniki

Med rastjo grozdja v vinogradu, lahko pride do onesnaženosti, ki izvira iz prsti. Vir te onesnaženosti je lahko zaščita s škropivi, različni načini kultivacije ali splošno onesnaženje okolja. V skladu s tem imajo vina iz vinogradov v bližini morja večjo vsebnost natrija, kot vina iz ostalih regij. Razlike v koncentraciji kalija, kalcija in bakra so večinoma posledica različne uporabe gnojil v vinogradih. Pesticidi, fungicidi in gnojila, ki vsebujejo kadmij, baker, mangan, svinec in cink po navadi povečajo vsebnost teh kovin v vinu. Vina iz vinogradov v bližini cest in industrijskih con bodo imela višje vsebnosti kadmija in svinka zaradi izpušnih plinov in drugih emisij snovi v okolje (vodo, zrak in prst) (Pohl, 2007).

Med najpogostejsimi nevarnimi snovmi v tleh so težke kovine (kadmij, cink, svinec, krom, nikelj, živo srebro in baker), ki skupaj z organskimi snovmi pronicajo v podtalnico in povzročajo onesnaženje pitne vode. Pri odkrivanju preseženih maksimalnih vrednosti kovin v tleh so Lobnik in sod. (1992) odkrili povišane vsebnosti cinka, svinka in kadmija v okolini Celja ter jugovzhodno od Maribora. Z gnojenjem, vnašanjem rastlinskih hranil v zemljo, vnašamo predvsem dušik, fosfor in kalij. Pomembno je pravilno odmerjanje gnojil, saj s tem nadzorujemo preskrbljenost zemlje s kalijem in fosforjem. Predvsem vinograji in ostale obdelovalne površine so pogosto pretirano gnojeni.

Med vinifikacijo se načeloma vsebnost elementov v moštu zmanjša zaradi fermentativnih procesov in uporabljenih tehnoloških postopkov (na primer stabilizacija na vinski kamen ali kemijski razkis). Pomembni pridelovalni dejavniki, ki vplivajo na vsebnost elementov

se pojavijo v različnih stopnjah pridelave vina. Vodovnik in Vodovnik Plevnik (1999) jih opredelita po stopnjah:

- **Trgatav:** Pomemben je čas trgatve, od katerega je odvisna tudi tehnološka zrelost grozdja, na vsebnost elementov pa lahko vpliva tudi način trgatve.
- **Predelava grozdja in priprava mošta za vrenje:** Vpliva uporaba izbranih enoloških sredstev in enoloških postopkov.
- **Alkoholno vrenje:** Pomembno je kakšne razmere za vrenje ustvarimo, katere kvasovke izberemo ter kako izvajamo kontrolo nad procesom. Med vrenjem pride do znatnega zmanjšanja vsebnosti kationov kot so kalij, natrij, kalcij, železo in baker, medtem ko vsebnost magnezija zaradi topnosti njegovih soli ne pada. Vsebnost elementov pa lahko povečajo tudi razni pospeševalci fermentacije, to so pripravki na osnovi mineralnih snovi. Na postopek fermentacije vpliva tudi razmerje med kalijem in koncentracijo vodikovih ionov. Če je to razmerje previsoko ali prenizko, lahko pride do zaustavitve fermentacije (Košmerl in sod., 2003).
- **Pretoki:** Zaradi netopnosti soli nekaterih elementov je pomembno, da pravočasno izvajamo prvi pretok ter vse nadaljnje.
- **Žveplanje:** pomembno je, da žveplamo ob pravem času v procesu pridelave in da uporabimo pravšnji odmerek. Z dodatkom žvepla zmanjšamo vsebnost železa, bakra in mangana, ki so udeleženi v oksidacijskih procesih in nastanku motnosti.
- **Stabilizacija na vinski kamen:** Prenasičenje vina s kalijevim hidrogen tartratom in kalcijevim tartratom se pojavlja predvsem pri mladih vinih. Izločanje kristalov slabo topnih soli KHT in CaT omogoča vinska kislina. Na stabilnost vina na vinski kamen v največji meri vplivata kalij in kalcij. Magnezij, kalcij in železo povečajo hitrost kristalizacije, natrij pa jo zmanjša (Košmerl in sod., 2003).
- **Stekleničenje:** Na vsebnost elementov vpliva način priprave, materiali, ki jih uporabljam v postopku ter sama izvedba postopka.

Končna koncentracija elementov v vinu se torej lahko spremeni na katerenkoli izmed korakov pridelave vina. Med pridelovalne dejavnike, ki vplivajo na prisotnosti elementov v vinu lahko štejemo tudi posode, cisterne, sode ter različne cevi oziroma materiale, s katerimi je mošt oziroma vino relativno dolgo v kontaktu. Ti materiali so najpogosteje aluminij, medenina, steklo, nerjaveče jeklo, les in glina, ki so vir aluminija, kadmija, kroma, bakra, železa in cinka.

Povišane koncentracije natrija, kalcija in aluminija so lahko povezane z uporabo enoloških sredstev za bistrenje in čiščenje vina po fermentaciji (npr. bentonit) (Pohl, 2007). Bentonit (natrij-kalcij Siha Puranit) je bil dodan tudi nekaterim analiziranim vzorcem.

## 2.5 POMEN ELEMENTOV V VINIH

Koncentracije mikroelementov v vinih predstavljajo njihov prstni odtis ali vzorec, ki ga lahko uporabimo za določanje geografskega izvora vina in dokazovanje avtentičnosti. Cena posameznega vina (tudi hrane na splošno) je pogosto povezana s geografskim izvorom, saj so nekatere države ali regije znane po proizvodnji izvrstnih vin, visokega cenovnega razreda (Šelih in sod., 2014; Du in sod., 2012). Znanih je precej primerov

namernega zavajanja v zvezi z izvorom vina z namenom večjega zaslužka (Robinson, 2006).

Koncentracija mikroelementov je pomembna tudi za nadzor kvalitete vina, ki je povezana z biološko razpoložljivostjo nekaterih esencialnih elementov in toksičnostjo nekaterih elementov kovin. Zmerno uživanje vina zagotavlja precejšnje količine številnih esencialnih elementov (na primer selena, molibdена, mangana...). Njihova koncentracija je sicer nizka in običajno ne vpliva na organoleptične lastnosti. Po drugi strani pa so prevelike koncentracije nekaterih kovinskih elementov lahko zaradi predpisov nezaželene ali celo toksične (na primer svinca in arzena). Analiza elementov v vinu je torej pomembna tako za zdravje ljudi, ki ga uživajo, kot tudi za preprečevanje ponarejanja in goljufij (Du in sod., 2012).

Najpomembnejše kovine v vinu so kalij, kalcij, natrij in magnezij, prisotne so v razponu  $10\text{-}10^3 \mu\text{g}/\text{ml}$ . Koncentracije kalija so najvišje. Koncentracije kalcija in magnezija so količinsko primerljive, vendar nižje od kalija. Koncentracije natrija ustrezajo koncentracijam kalcija in magnezija, lahko pa so tudi nižje. Koncentracije aluminija, bakra, železa, mangana, rubidija in stroncija se gibljejo v območju  $0,1\text{-}100 \text{ ng}/\text{ml}$ , ali nižje (Pohl, 2007; Ribéreau-Gayon in sod., 2000).

### 2.5.1 Primeri izvora posameznih elementov v vinu

Poleg materialov iz **bakra** in brona so največji vir bakra v vinu pesticidi. Na primer bakrov sulfat se uporablja za zatiranje peronospore, prav tako pa se ga dodaja v vino za odstranjevanje vonja, ki ga povzročijo komponente organskega žvepla, ki lahko nastanejo med fermentacijo ali staranjem v steklenici. Količina bakra pa se med fermentacijo zmanjša, saj tvori netopne soli (sulfide), ki se skupaj s kvasovkami in ostanki droži odstranijo s sedimentom (Hxia in sod., 1975). Koncentracija **cinka** v vinu naraste, kadar med pridelavo in zorenjem vina uporabljajo posodo, ki vsebuje cink, ali gnojila, ki vsebujejo cink (Galani-Nikolakak, in sod., 2002). Koncentracija **železa** v vinu je odvisna predvsem od tal na katerih je rasla vinska trta, lahko pa je vir železa tudi prah zaradi onesnaženja na grozdnih jagodah (Tariba, 2011).

Cabrera-Vique in sod. (1997) so pokazali, da količina **kroma** med staranjem vina precej narašča. Kot potencialen izvor kroma je identificiral nerjaveče jeklo, s katerim prihaja vino v stik med hrambo (zorenjem vina) ali kromov oksid, ki ga uporabljajo za obarvanje steklenic, v katere vino stekleničijo.

Povečane koncentracije **aluminija** v vinu so posledica uporabe bentonita za bistrenje vina, v manjšem obsegu pa uporabe materiala iz aluminija med pridelavo vina (Stafilov in Karadjova, 2009).

**Arzen** se v vinu pojavlja kot posledica uporabe herbicidov ali insekticidov v vinogradu, njegova vsebnost pa je odvisna tudi od tipa prsti, procesov vinifikacije in pogojev pri hrambi vina. Natrijev arzenit ( $\text{NaAsO}_2$ ) se uporablja kot fungicid proti glivični bolezni vinske trte imenovani kap vinske trte (Crecelius, 1977; Handson, 1984).

Visoke ravni **kadmija** in **svinca** so našli v vinu iz vinogradov ob cesti ali blizu industrijskih con. Do leta 1990, ko so prepovedali osvinčen bencin, je bil to največji vir svinca v vinu iz ozračja (Mihaljevič in sod., 2006). Svinec lahko pride v vino tudi zaradi slabe kletarske prakse in uporabe medeninastih črpalk in pip (Rosman in sod., 1998). V procesu modernizacije vinskih kleti medeninaste posode nadomešča nerjavno jeklo, s čimer se zmanjšuje tudi njegova koncentracija v vinih. Svinec v vinu je lahko tudi vzrok za večjo izpostavljenost temu elementu pri ljudeh, ki konzumirajo večje količine vina (Elinder in sod., 1988). Glavni izvor kadmija v vinu je kadmij iz tal, ki pride tja zaradi uporabe fosfatnih gnojil (Tariba, 2011).

### **2.5.2 Vloga posameznih elementov v vinogradništvu in v vinu**

Elementna sestava v vinu vpliva na organoleptične lastnosti kot so okus, svežina, aroma, barva, predvsem zaradi vpliva naobarjanje (kvasovke, usedline pri filtraciji) med fermentacijo, zorenjem in hrambo. Večina kovin pomembno pripomore k učinkoviti fermentaciji vina. **Kalcij, kalij, magnezij** in natrij vzdržujejo primeren pH in ionsko ravnotežje, s čimer uravnavajo celični metabolizem kvasovk. Kovine kot so: železo, baker, mangan, cink in nekatere elemente v sledovih, kvasovke potrebujejo kot del prostetičnih skupin encimov. Obarjanje kalijevih in kalcijevih tartratov spremeni pH, ki pospeši oksidacijo železa in bakra, hkrati pa se tvori motnost zaradi aluminija, bakra in železa. Oksidacija in pojav motnosti vplivata na kakovost vina.

**Baker, železo in mangan** vplivajo na spremembe v stabilnosti staranega vina ter na senzorične lastnosti vina po stekleničenju. Temu procesu pravimo »rjavenje« ozziroma oksidacija. Gre za reakcije oksidacije organskih komponent v vinu, kar vodi v izgubo svežine, arome in pojav kondenziranih oborjenih taninov. Železo katalizira oksidacijo polifenolnih spojin, mangan pa sodeluje pri nastanku acetaldehyda, ki skupaj s polifenoli tvori oborino. Posledici takih reakcij sta slabša kakovost vina in slabša stabilnost. Vsi trije elementi med zorenjem in staranjem vina tvorijo stabilne komplekse z aminokislinsami, polifenoli in melanoidi, kar vpliva na karakteristike staranja, končno aroma, okus in celo barvo vina. Vezava teh elementov na organske kelatorje je pomemben antioksidativni mehanizem, ki zmanjša število oksidantov, ki lahko povzročajo kvar vina. Vsebnost bakra nad 1 µg/ml in Fe (III) ionov nad 7 µg/ml lahko povzroči neprijeten astringenten okus vina ter obarjanje, ki mu pravimo bakreni lom ozziroma počrnitev ali beli ozziroma sivi lom (pri železu), še posebej, kadar je velika vsebnost taninov v vinu in visok pH. Motnost lahko povzroča tudi aluminij, kadar je njegova vsebnost večja od 10 µg/ml.

Kovine v vinu imajo lahko hrnilno vrednost in/ali toksičen vpliv na zdravje. Zmerno uživanje vina pripomore k dnevнемu vnosu mnogih esencialnih kovin, kot so **kalcij, kobalt, krom, baker, železo, kalij, magnezij, mangan, molibden, nikelj in cink**. Upoštevati moramo v kakšni fizikalno-kemijski obliki se kovine nahajajo, saj ima to velik vpliv na hrnilno vrednost vina in biološko razpoložljivost kovin. Da bi preprečili zastrupitve zaradi prevelikega vnosa kovin (npr. **kadmij, svinec**), so vsebnosti kovin v vinu regulirane tako med procesom vinifikacije, kot v končnem pridelku, kot določajo posamezni zakoni in organizacije (Pohl, 2007; Elinder in sod., 1988). Največje dovoljene vrednosti nekaterih elementov v vinih pridelanih na območju Slovenije so podane v Preglednici 3.

Preglednica 3: Najvišje dovoljene vrednosti nekaterih elementov v vinih pridelanih na območju Slovenije (Pravilnik..., 2004).

<b>Element</b>	<b>Najvišja dovoljena vrednost (mg/l)</b>
Natrij izražen kot Na	60
Natrij izražen kot NaCl	154
Cd	0,01
Fe	10 (bela vina)
Sn	1,0
Cu	1,0
Br	0,5
F	1
Ag	0,3
Pb	0,25
Zn	5
Al	5
As	0,2
Bor kot borova kislina	80

### 2.5.3 Spremembe v vsebnosti posameznih elementov med pridelavo vin

Vsebnost kovin v vinu se med fermentacijo, zorenjem in staranjem (hranjenjem) spreminja. V vinu je vsebnost kovin večja kakor v moštu ali grozdnem soku zaradi obarjanja kalijevih in kalcijevih tartratov, lahko pa se obarjajo tudi aluminij, krom, baker, železo, mangan, nikelj, svinec in cink. Upad koncentracije kovin povzroča tudi višji pH in večja količina alkohola med fermentacijo. Kalcij, baker, železo, kalij, mangan in cink porabljajo tudi kvasovke, zato se med fermentacijo njihova količina zmanjša. Vsebnost natrija ostaja ista, saj ima manj vpliva na rast in delovanje kvasovk. Vsebnost kovin se zmanjša tudi med bistrenjem in zorenjem, ko poteka stabilizacija vina. Med bistrenjem se del kovin izloči skupaj s proteini (v usedline). Med zorenjem in hranjenjem pa se obarjajo kot sulfidi (npr. baker) v reakciji s  $H_2S$  iz prostega  $SO_2$ . Pri nizki temperaturi se lažje ohranja stabilnost vina, vendar se s tem izgubijo tudi velike količine kalija in kalcija, ki se izločata kot vinski kamen (kalijev hidrogen tartrat in kalcijev tartrat). Velika količina bakra, železa, mangana in cinka se izgubi, če dodamo vinu  $K_4Fe(CN)_6$  za obarjanje ferocianidov, s čemer preprečimo rjavenje vina in kovinsko motnost vina. Dodatek  $CuSO_4$  in  $FeSO_4$  po fermentaciji za odstranitev  $H_2S$  (kateri z organskimi komponentami tvori merkaptane, ki oksidirajo v disulfide, oboji povzročajo neprijeten vonj vina), povzroči povečanje vsebnosti bakra in železa (Pohl, 2007).

## 2.6 METODE ZA DOLOČANJE VSEBNOSTI ELEMENTOV V VINU

Za določanje elementov v sledovih v vinih se uporabljam različne metode, kot so »striping« voltametrija (Domínguez in sod., 1999), instrumentalna nevtronnska aktivacijska analiza (May in sod., 1982), UV-Vis spektrofotometrija (Garcia-Jahres in sod., 1990),

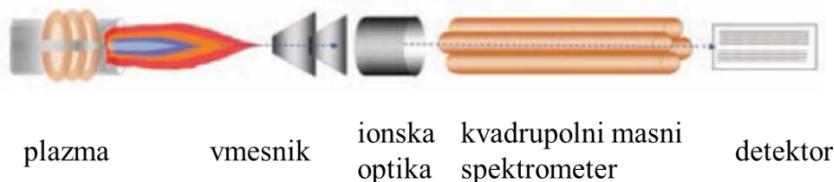
elektrotermijska atomska absorpcijska spektrometrija – ETAAS (Stafilov in Karadjova, 2009), masna spektrometrija z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi – ICP-MS in optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo – ICP-OES (Šelih in sod., 2014).

Za elementarno analizo vina se v kombinaciji z multivariantno analizo najpogosteje uporablajo zadnje tri metode, ki spadajo med tehnike atomske spektroskopije (Šelih in sod., 2014; Lobnik in Rajh, 2011).

### **2.6.1 Masna spektrometrija z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi**

Kot prikazuje že ime, je ICP-MS kombinacija induktivno sklopljene plazme in masnega spektrometra. ICP-MS izrablja zmožnost ICP izvora iz argona za učinkovito tvorbo enojno nabitih ionov v vzorcu. Ti ioni so nato usmerjeni v masni spektrometer (Lobnik in Rajh, 2011). Separacija ionov na masnem spektrometu poteka z ločevanjem glede na njihova razmerja mase z nabojem ( $m/z$ ). Ioni izbranega razmerja  $m/z$  se usmerijo k detektorju, ki določi število prisotnih ionov posameznih elementov. Po navadi se uporablja kvadrupolni masni spektrometer, saj je enostaven za uporabo, robusten in hiter. V kvadrupolnem masnem spektrometu ioni iz izvora potujejo med štirimi elektrodami v obliki palic. Potencial med elektrodami spreminjamamo, da doseže detektor le posamezni ion z ustreznim razmerjem  $m/z$ .

ICP-MS spada med spektroskopske analizne metode in je med najpomembnejšimi tehnikami za analizo elementov, saj omogoča veliko občutljivost oziroma nizke meje zaznavnosti ( $1 - 0,01 \mu\text{g/g}$ , lahko tudi nižje) za večino elementov. S to metodo lahko določimo vse elemente periodnega sistema, razen ogljika, vodika, dušika, kisika, fluora in žlahtnih plinov (Nemeček, 2011). V zadnjih tridesetih letih postaja vedno bolj pomembna za določanje elementov v sledovih. Večina analiz z ICP-MS metodo je kvantitativnih. Metodo lahko uporabimo tudi za ugotavljanje elementov v sledovih v vinu. Z ali brez razredčevanja so v vinu določili vsebnost enaintridesetih elementov v koncentracijah med  $0,1 \text{ mg/ml}$  do  $0,5 \text{ ng/ml}$  (Castineira in sod., 2001).



Slika 3: Poenostavljen prikaz osnovnega ICP-MS sistema (Lobnik in Rajh, 2011).

#### **2.6.1.1 Princip ICP-MS analize**

Razpršilec in razpršilna komora sestavljata sistem za uvajanje vzorca skozi katerega črpamo tekoči vzorec s pomočjo peristaltične črpalke. Skozi razpršilec uvajamo argon, da

dobimo aerosol. Aerosol prehaja v razpršilno (hladilno) komoro, tam se večje kapljice odstranijo, manjše pa potujejo naprej v plazmo. Razpršilna komora ima kontrolirano temperaturo ( $3^{\circ}\text{C}$ ), kar preprečuje nihanje signala zaradi hitre spremembe temperature prostora v katerem se aparat nahaja. Nizka temperatura v komori zmanjšuje nastajanje oksidov in preprečuje, da bi vodni vzorci preveč ohladili plazmo (Flajšman, 2011).

Vzorec potuje naprej skozi gorilnik, kjer se z visokofrekvenčno ionizacijo argona (40,68 MHz) proizvede plazma. pride do interakcije med  $\text{Ar}^+$  in elektroni v plinski fazi z visokofrekvenčnim magnetnim poljem, ki ga proizvaja Teslova tuljava, ovita okrog gorilnika. Ker se delci upirajo gibanju, se sprošča topota in s tem visoke temperature, potrebne za nastanek plazme. Temperatura plazme znaša med 7500K in 10000K. V plazmi se delci aerosola hitro posušijo, razgradijo na molekule, atome in nato ionizirajo. Celoten proces traja 10 ms. Kationi, ki nastanejo z odcepitvijo elektrona, potujejo skozi vmesnik, ionsko optiko in kvadrupolni masni analizator do detektorja. Vmesnik je potreben, ker kationi v plazmi nastajajo pri atmosferskem tlaku, masni analizator pa deluje v vakuumu. Vmesnik je sestavljen iz dveh stožcev iz niklja, ki sta nameščena v vodno hlajenem kovinskem ohišju, da se preprečijo poškodbe zaradi topote plazme. V sredini oben konusov sta odprtini skozi kateri potujejo kationi do ionske optike. Ionska optika, ki jo sestavljajo leče, usmeri katione v masni analizator ter odstrani neželene nevtralne ione in fotone (Flajšman, 2011).

Kvadrupolni masni analizator je sestavljen iz štirih vzporedno prevodnih palic. S pomočjo AC in DC napetosti se kationi v masnem analizatorju ločijo glede na razmerje  $m/z$  (Flajšman, 2011). Ioni izbranega razmerja  $m/z$  so usmerjeni k detektorju, ki določi število prisotnih ionov oz. ločene katione pretvorji v električni tok. Posledica tega je serija signalov, ki jo imenujemo masni spekter (Lobnik in Rajh, 2011). Poenostavljen prikaz osnovnega ICP-MS sistema je prikazan na Sliki 3.

#### 2.6.1.2 Prednosti in slabosti

Poleg že omenjene sposobnosti določanja zelo nizkih koncentracij snovi je ta tehnika tudi ena izmed redkih, ki omogoča kvantifikacijo koncentracij in izotopskih razmerij elementov. Vendar pri ICP-MS obstajajo omejitve v količini vzorca, ki ga lahko uvedemo, posamezni sestavnici deli pa zahtevajo redno čiščenje za neovirano delovanje masnega spektrometra (Lobnik in Rajh, 2011).

#### 2.6.2 Optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo

Metodo imenujemo tudi ICP-OES (optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo) in jo uporabljamo za določanje kovinskih elementov v vzorcih. Pri tej metodi merimo intenziteto svetlobe, ki jo oddajajo atomi ob prehajanju iz vzbujenega stanja v nižje ali osnovno stanje. Tehnika je vrsta atomske emisijske spektroskopije, pri kateri uporabljamo induktivno sklopljeno plazmo kot izvor vzbujanja. Spekter emitirane svetlobe je za vsak element značilen in ga uporabljamo za identifikacijo elementov v vzorcu. Za natančne rezultate pri emisijski spektroskopiji je pomembno razmerje med številom atomov v vzbujenem in številom atomov v osnovnem stanju, ki mora biti čim večje. Ker je število vzbujenih atomov odvisno predvsem od temperature, uporabljamo pri tej metodi plazemski izvor (argonska plazma) z visoko temperaturo (do 10000 K). Na

izvoru poteka atomizacija (pretvorba komponent vzorca v atomarno obliko) in ekscitacija (vzbujanje elektronov v atomih) (Lobnik in Rajh, 2011).

#### 2.6.2.1 Princip ICP-OES analize

Vzorce uvajamo v plazmo z razpršilnikom, kapljice potujejo skozi razpršilno komoro in skozi centralno cev koncentričnega gorilnika. Pri visokih temperaturah v plazmi potekajo procesi desolvatacije, uparjanja, atomizacije in ionizacije vzorca. Trki ionov in elektronov argona v plazmi vzbujajo atome analita. Vzbujeni atomi nato oddajajo različne frekvence svetlobe. Jakost te svetlobe je sorazmerna s koncentracijo analita.

#### 2.6.2.2 Prednosti in slabosti

Metoda ima dobro ponovljivost in nizke meje zaznavnosti. Primerna je za široko koncentracijsko območje, kar omogoča veliko natančnost (0,5 – 5%), uporabna pa je za analizo predvsem tekočih delcev (Lobnik in Rajh, 2011).

### 3 MATERIALI IN METODE

#### 3.1 VZORČENJE VINA

Šest vzorcev vina renski rizling in šest vzorcev vina sauvignon iz različnih mikrolokacij Škalce in Ritoznoja smo pridobili 18.12.2012 iz cistern vinske kleti Zlati grič. Oznake vzorcev in cistern so podane v Preglednici 4. Vzorci od 1 do 6 so renski rizling. Vzorci od 7 do 12 so sauvignon. Vzorce smo prenesli v steklenice in jih zaprli s kronsksimi zamaški na liniji za stekleničenje. Vzorce smo po odprtju vsake steklenice prenesli v 50 ml HDPE viale, brez sledi kovin, in jih shranili v hladilniku. Osnovne analize smo opravljali v treh zaporednih meritvah in kot rezultate podali povprečje teh treh meritev. Podatki o legi in starosti vinogradov, o času trgatve, o dodatkih enoloških sredstev in prisotnosti žlahtne plesni so podani v Preglednici 5. Podrobnejši podatki so zbrani v Prilogi A.

Preglednica 4: Oznaka vzorca vina iz posamezne cisterne in pogoji ob vzorčenju.

oznaka cisterne	oznaka pri analizi	nastavljena T (°C)/ dejanska T (°C)	vsebina cisterne (l)	datum 1. pretoka	datum dodatka argona
10-C RR NO SAM	1	8/8,1	2040	9.11.2012	11.12.2012
40 RR BAL SAM	2	8/7,9	2500	26.11.2012	27.11.2012
6 RR DOB SAM	3	8/7,3	9000	20.11.2012	21.11.2012
3 RR KR SAM	4	8/7,3	8560	7.11.2012	11.12.2012
42 RR KL, BAL PR	5	8/8,2	5900	20.11.2012	21.11.2012
5 RR KL, SAM	6	8/8	6650	20.11.2012	21.11.2012
71 SA SAM	7	12/9,1	2300	23.11.2012	26.11.2012
72 SA P2 SAM	8	12/9,6	1720	6.10.2012	26.11.2012
65 SA PR2	9	12/9,4	2485	23.10.2012	26.11.2012
66 SA REP SAM	10	12/9,2	2850	23.10.2012	26.11.2012
71-SA PR1	11	12/9,7	1160	24.10.2012	27.11.2012
31 SA P1P3 SAM	12	12/8,9	2065	24.10.2012	11.12.2012

Preglednica 5: Podatki o vzorcih vin

Vzorec	lega	Leto zasaditve vinograda	Obremenitev trsov (kg/trs)	Datum trgatve	Celokupen dodatek žvepla (mg/l)	Dodatek bentonita g/l	Prisotnost <i>Botrytis cinerea</i>	Dodatek pektinaze
1	JZ, Ritoznoj	1985	2,5	8.10.2012	90	0,7	do 5 %	ne
2	JZ, Ritoznoj	1983	2,5	15.10.2012	40	/	do 3 %	ne
3	JZ, Ritoznoj	1992	1,5	9.10.2012	40	/	/	ne
4	JZ, Škalce	1983	2,5	3.10.2012	40	/	do 5 %	ne

se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 5: Podatki o vzorcih vin

Vzorec	lega	Leto zasaditve vinograda	Obremenitev trsov (kg/trs)	Datum trgatve	Celokupen dodatek žvepla (mg/l)	Dodatek bentonita g/l	Prisotnost <i>Botrytis cinerea</i>	Dodatek pektinaze
5	JV, Ritoznoj	1983	2,5	11.10.2012	100	1	/	ne
6	JV, Ritoznoj	1983	2,5	11.10.2012	40	1	/	ne
7	JV, Škalce 330 n.m.v	1996	2,5	28.8.2012	90	/	/	da (cca 2 g/hl)
8	J, Ritoznoj 400 n.m.v.	1996	2,5	8.9.2012	80	/	/	da (cca 2 g/hl)
9	JV, Škalce 320 n.m.v	1996	2,5	28.8.2012	90	/	/	da (cca 2 g/hl)
10	J, Ritoznoj	1996	2,5	7.9.2012	40	/	/	ne
11	JV, Škalce 330 n.m.v	1996	2,5	28.8.2012	90	/	/	da (cca 2 g/hl)
12	J, Ritoznoj 370 n.m.v.	1996	2,5	8.9.2012	90	/	/	da (cca 2 g/hl)

### 3.2 DOLOČANJE SKUPNIH IN TITRABILNIH KISLIN

Določanje titrabilnih kislin v vinu je potekalo potenciometrično. Mednarodni urad za trto in vino (O.I.V.) definira skupno kislost vina kot vsoto vsebnosti vseh šibkih kislin, določenih s titracijo do pH 7,00 (titrabilne kisline, enačba (1)). AOAC (Association of Official Analytical Chemists) kot končno točko titracije definira pH 8,20 (skupne kisline, enačba (2)). Pri kislinsko-bazni potenciometrični titraciji smo merili razliko v potencialu med dvema elektrodama. Uporabljali smo kombinirano stekleno elektrodo, kjer sta referenčna in meritna elektroda v enem kosu. Ena elektroda ima stalen potencial, druga – steklena elektroda pa potencial, ki je funkcija aktivnosti  $\text{H}_3\text{O}^+$ ionov v raztopini (Košmerl in Kač, 2007).

Titrabilne kisline (TK1) smo merili s titracijo z 0,1 M ( $C=0,09809 \text{ mol/l}$ ) raztopino NaOH na avtomatskem titratorju Mettler Toledo DL50 Graphix do končne točke titracije pH 7,0. Skupne kisline (TK2) pa do končne točke pH 8,2. Pri dodajanju baze poteka reakcija:



Iz porabljenega volumna raztopine NaOH in njene koncentracije smo izračunali masno koncentracijo titrabilnih kislin v g vinske kisline/l vina, kot prikazujeta enačbi 1 in 2, kjer pomeni **a1** volumen porabljene baze pri titraciji do pH 7,00 (ml), **a3** volumen porabljene baze pri titraciji do pH 8,20 (ml), **C** koncentracijo baze ( $C=0,09809 \text{ M}$ ), **M** molsko maso vinske kisline (150,09 g/mol), **V** volumen vzorca (25 ml) in **n** molsko razmerje kemijske reakcije med NaOH in vinsko kislino ( $n=2$ ).

$$TK1(g/l) = \frac{a_1 \text{ ml } \times C \times M(\frac{g}{mol})}{V \text{ ml } \times n} \quad \dots (1)$$

$$TK2(g/l) = \frac{a_3 \text{ ml } \times C \times M(\frac{g}{mol})}{V \text{ ml } \times n} \quad \dots (2)$$

### 3.3 DOLOČANJE pH

pH smo določali s kombinirano stekleno elektrodo Mettler Toledo DL50 Graphix. Pred merjenjem smo pH meter umerili na pH 4,00 in 7,02 pri delovni temperaturi 20 °C. Pri tem smo uporabili standardne raztopine. Elektrodo smo potopili v vzorec in odčitali pH vrednost. Pri tem smo pazili, da je bilo čutilo v celoti potopljeno in se ni dotikalo sten čaše ali mešala.

### 3.4 DOLOČANJE REDUCIRAJOČIH SLADKORJEV PO REBELEINU

Reducirajoče sladkorje smo določali s Fehlingovim reagentom, ki kvantitativno oksidira reducirajoče sladkorje v karboksilne kisline. Pri segrevanju reakcijske zmesi do vrenja se dvovalentni bakrovi ioni Fehlingovega reagenta reducirajo do enovalentnega bakrovega oksida. Iz raztopine se izloči oborina netopnega bakrovega(I) oksida ( $Cu_2O$ ). Preostale dvovalentne bakrove ione smo reducirali z raztopino kalijevega jodida v kislem in nastali jod titrimetrično določili z raztopino natrijevega tiosulfata v prisotnosti škrobovice kot indikatorja. Koncentracijo reducirajočih sladkorjev (g/l) smo odčitali direktno z birete ob upoštevanju slepega vzorca, katerega vrednost odštejemo od rezultata (Košmerl in Kač, 2007). Vzorce 1, 4, 5 in 6 smo zaradi velike vsebnosti sladkorja razredčili v razmerju 1:2.

### 3.5 DOLOČANJE RELATIVNE GOSTOTE, ALKOHOLA IN SLADKORJA PROSTEGA EKSTRAKTA

Termostatiranemu vzorcu vina (20 °C), ki ne vsebuje  $CO_2$ , smo izmerili relativno gostoto z denzimetrom (Mettler Toledo DE45 Density Meter), ki je bil umerjen z destilirano vodo. Nato smo točno določen volumen ponovno termostatiranega vzorca predestilirali z destilacijsko napravo v merilno bučko. V destilacijsko posodo smo dodali 5 ml 12 % raztopine  $CaCO_3$  za boljšo električno prevodnost in 5 kapljic protipenilca (Gibertini ANTIFOAM), razredčenega v razmerju 1:20. Po destilaciji vzorca smo dobljeni alkoholni destilat termostatirali in izmerili njegovo relativno gostoto z denzimetrom. Poleg relativne gostote smo odčitali tudi koncentracijo (volumenski delež) alkohola.

Skupni ekstrakt smo izračunali po Tabariéjevem obrazcu (3)

$$dSE = dV - dA + 1,0000 \quad \dots (3)$$

kjer pomeni  $dV$  relativno gostoto vzorca vina in  $dA$  relativno gostoto alkoholnega destilata. Na podlagi znane relativne gostote  $dSE$  smo iz interpolacijske tabele odčitali masno koncentracijo skupnega ekstrakta v vinu (g/l). Masno koncentracijo sladkorja prostega ekstrakta smo določili tako, da smo od skupnega ekstrakta odšteli masno koncentracijo reducirajočih sladkorjev (Košmerl in Kač, 2007).

$$dSPE=dSE-RS \quad \dots(4)$$

### 3.6 DOLOČANJE FENOLOV

Fenole smo določali spektrofotometrično po Singeltonu in Rossiju. Za določanje koncentracije skupnih fenolnih snovi smo v vino dodali Folin-Ciocalteujev reagent, ki vsebuje natrijev volframat(VI), natrijev molbidat(VI) in litijev sulfat (VI) in v alkalni raztopini oksidira fenolne snovi. Redukcija volframata (VI) in molibdata(VI) poteče v prisotnosti fenolatnega aniona, taka raztopina je modroobarvana, medtem ko je raztopina nereducirane oblike rumene barve. Izmerili smo absorbanco reakcijske mešanice pri valovni dolžini 765 nm. Kot referenčno spojino smo uporabili galno kislino, s pomočjo katere smo pripravili umeritveno krivuljo. Iz te krivulje smo odčitali masno koncentracijo skupnih fenolnih spojin in rezultat izrazili kot mg galne kisline/l (Košmerl in Kač, 2007).

### 3.7 ICP-MS/OES ANALIZA

Analizi ICP-MS in ICP-OES sta v okviru raziskave Multielementna analiza vin z ICP-MS in ICP-OES metodama in njihova klasifikacija glede na geografski izvor v Sloveniji opravila dr. Martin Šala in dr. Vid Simon Šelih. Podatke smo uporabili s predhodnim dovoljenjem avtorjev raziskave.

#### 3.7.1 Materiali za ICP-MS/OES

Vsi reagenti so bili analitske čistosti. Za redčenje in pripravo vzorca in standardov smo uporabili ultračisto vodo (MilliQ, Millipore) in ultračiste kislino ( $HNO_3$ , HCl, Merck). Standarde za multi-elementno analizo smo pripravili z mešanjem eno-elementnih ICP standardov (CertiPUR, Merck), ki smo jih nato redčili za analizo.

#### 3.7.2 Analiza ICP-MS/OES

Vzorce smo analizirali brez predhodne obdelave, kot je mikrovalovni razklop ali UV razgradnja. Desetkratne razredčitve za ICP-MS in trikratne za ICP-OES smo pripravili v 2% dušikovi kislini ( $HNO_3$ ). Kot interni standard smo uporabili Rh (rodij) in Tl (talij) za ICP-MS in Y (itrij) za ICP-OES. Analize smo naredili na ICP-MS instrumentu Agilent Technologies 7500ce, ki je opremljen s steklenim koncentričnim razpršilnikom MicroMist in hlajeno razpršilno komoro Scott. Za ICP-OES meritve smo uporabili instrument Varian 715-ES s pnevmatičnim razpršilnikom V-groove in razpršilno komoro Sturman-Masters. Podrobni podatki o nastavitevah in izotopih/elementih, ki smo jih določali, so podani v Preglednici 6. Predpostavili smo, da je izotopsko razmerje posameznega elementa v standardu za ICP-MS in vzorcih vin enako. Zato smo v vseh nadaljnjih primerih v okviru diplomske naloge uporabljali zapis element, čeprav so bile vsebnosti določene le z enim od izotopov.

Raztopine standardov za umeritve smo pripravili s pomočjo raztopine, ki naj bi čim bolje posnemala vino. Vsebovala je 5 g/l glukoze, 5 g/l vinske kislino in 12 % etanola v MilliQ vodi. Redčili smo jih enako kot vzorce (desetkrat za ICP-MS in trikrat za ICP-OES). Pripravili smo 12 koncentracij in slepo kontrolo (slepa, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10, 50, 100, 250, 500, 1000  $\mu\text{g/l}$ ) za ICP-MS in šest koncentracij in slepo kontrolo (slepa, 0,25, 0,5, 1, 2, 5,

10 in 25 mg/l) za ICP-OES. Izkoristek smo določili iz petih ponovitev merjenja raztopine, podobne vinu, ki smo ji dodali 10 ali 20 µg/l standarda za ICP-MS in 2 ali 5 mg/l za ICP-OES. Vse meritve smo naredili v enem dnevu v isti sekvenci.

Preglednica 6: Podrobni podatki o instrumentalnih nastavivah za ICP-MS/OES analizo in izotopih/elementih, ki smo jih določali v vzorcih vina

<b>Tip aparature ICP-MS</b>	Agilent 7500ce
RF ojačevalec (W)	1500
Izmerjeni izotopi	<sup>7</sup> Li, <sup>9</sup> Be, <sup>45</sup> Sc, <sup>47</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>53</sup> Cr, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>69</sup> Ga, <sup>72</sup> Ge, <sup>75</sup> As, <sup>82</sup> Se, <sup>89</sup> Y, <sup>90</sup> Zr, <sup>93</sup> Nb, <sup>95</sup> Mo, <sup>101</sup> Ru, <sup>103</sup> Rh, <sup>105</sup> Pd, <sup>107</sup> Ag, <sup>118</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>137</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>146</sup> Nd, <sup>157</sup> Gd, <sup>163</sup> Dy, <sup>181</sup> Ta, <sup>182</sup> W, <sup>185</sup> Re, <sup>189</sup> Os, <sup>193</sup> Ir, <sup>195</sup> Pt, <sup>197</sup> Au, <sup>202</sup> Hg, <sup>207</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi
Čas merjenja na element (s)	0,3
Pretok plina (Ar) l/min	15 (hlajenje); 1,00 (plazma); 0,85 (nosilni plin); 0,28 (dodatni plin)
Nastavitev ORS	KED način; pretok He: 5,0 ml/min; zaporna napetost: 16V
Ponovitve meritev	6
<b>Tip aparature ICP-OES</b>	Verian 715-ES
RF ojačevalec (W)	1300
Izmerjeni elementi in valovne dolžine (nm)	Al 396,152      Fe 238,204      Na 589,592      B 249,772      K 766,491 Y 371,029      Ca 396,847      Mg 279,553      Zn 213,857      Cu 327,395 Mn 257,61
Pretok plina (Ar) l/min	15 (hlajenje); 1,50 (plazma)
Pritis Ar v razpršilniku (kPa)	200
Višina merjenja v plazmi (mm)	12
Čas merjenja (s)	5
Število ponovitev	6

### 3.8 STATISTIČNA ANALIZA

Statistično analizo podatkov smo naredili v programu IBM SPSS Statistics 22.

## 4 REZULTATI

### 4.1 DOLOČANJE SKUPNIH IN TITRABILNIH KISLIN V VZORCIH

Preglednica 7 prikazuje povprečne vrednosti titrabilnih in skupnih kislin za vseh 12 vzorcev vina.

Preglednica 7: Titrabilne in skupne kisline v vzorcih vina v g/l (povprečna vrednost treh meritev).

vzorec	Titrabilne kisline	Skupne kisline
1	6,35±0,03	6,70±0,04
2	5,82±0,02	6,23±0,03
3	5,84±0,02	6,19±0,02
4	6,28±0,01	6,73±0,01
5	4,97±0,01	5,37±0,02
6	6,21±0,03	6,61±0,04
7	6,51±0,06	6,84±0,07
8	6,66±0,05	6,90±0,06
9	3,78±0,04	4,20±0,05
10	7,00±0,05	7,29±0,05
11	5,07±0,04	5,44±0,05
12	6,24±0,03	6,45±0,03

Pri določanju skupnih in titrabilnih kislin med sortama ni bilo večjih razlik.

### 4.2 DOLOČANJE pH VZORCEV

Povprečne vrednosti pH za vzorce vina so podane v Preglednici 8.

Preglednica 8: pH vzorcev vina (povprečna vrednost dveh meritev).

Vzorec	pH	Vzorec	pH
1	3,030±0,004	7	3,045±0,003
2	3,082±0,004	8	3,013±0,001
3	3,051±0,001	9	3,801±0,002
4	3,066±0,003	10	2,927±0,006
5	3,362±0,001	11	3,330±0,008
6	3,052±0,001	12	3,016±0,004

pH vrednosti vseh vzorcev so se gibale od 2,93 do 3,8.

#### 4.3 DOLOČANJE REDUCIRAJOČIH SLADKORJEV V VZORCIH PO REBELEINU

Rezultati v Preglednici 9 prikazujejo povprečno masno koncentracijo reducirajočih sladkorjev v vzorcih vin. Zaradi velike koncentracije reducirajočih sladkorjev smo vzorce 1, 4, 5 in 6 pred analizo ustrezno redčili ter razredčitev upoštevali pri izračunu vrednosti predstavljenih v preglednici 9.

Preglednica 9: Masna koncentracija reducirajočih sladkorjev v vzorcih vina (povprečna vrednost treh meritev).

Vzorec	Masna konc. reducirajočih sladkorjev (g/l)
1	33,27±0,06
2	13,93±0,12
3	2,23±0,10
4	23,97±0,32
5	25,27±0,15
6	24,87±0,32
7	1,62±0,03
8	3,98±0,10
9	1,05±0,09
10	1,15±0,08
11	1,7±0,12
12	1,75±0,20

Pri določanju reducirajočih sladkorjev po Rebeleinu so se pokazale očitne razlike med sortama. Masna koncentracija reducirajočih sladkorjev je bila veliko višja pri sorti renski rizling, v povprečju 20,59 g/l, kot pri sorti sauvignon (1,88 g/l), kar je lahko odvisno od datuma trgatve (fermentacija pri nekaterih vzorcih renskega rizlinga še ni bila zaključena), obsijanosti s soncem (lege), sestave tal, obremenitve trte in posamezne sorte.

#### 4.4 DOLOČANJE RELATIVNE GOSTOTE, ALKOHOLA IN SLADKORJA PROSTEGLA EKSTRAKTA V VZORCIH

Povprečna vrednost relativne gostote, odstotek alkohola in koncentracija sladkorja prostega ekstrakta za posamezen vzorec je podana v Preglednici 10.

Pri določanju relativne gostote ni bilo bistvenih razlik med vzorcema, je pa višja relativna gostota pri vzorcih 1, 4, 5 in 6, ki vsebujejo več sladkorja. Prav tako je bil volumski odstotek alkohola v povprečju med sortama podoben. Razlika med sortama se je pokazala

pri določanju koncentracije sladkorja prostega ekstrakta. Precej višja je bila koncentracija v povprečju pri sorti renski rizling (vzorci od 1-6) in sicer 24,21 g/l, vendar je bila v tej skupini standardna deviacija tako visoka, da kasnejša analiza variance ni pokazala signifikantnosti (Priloga C).

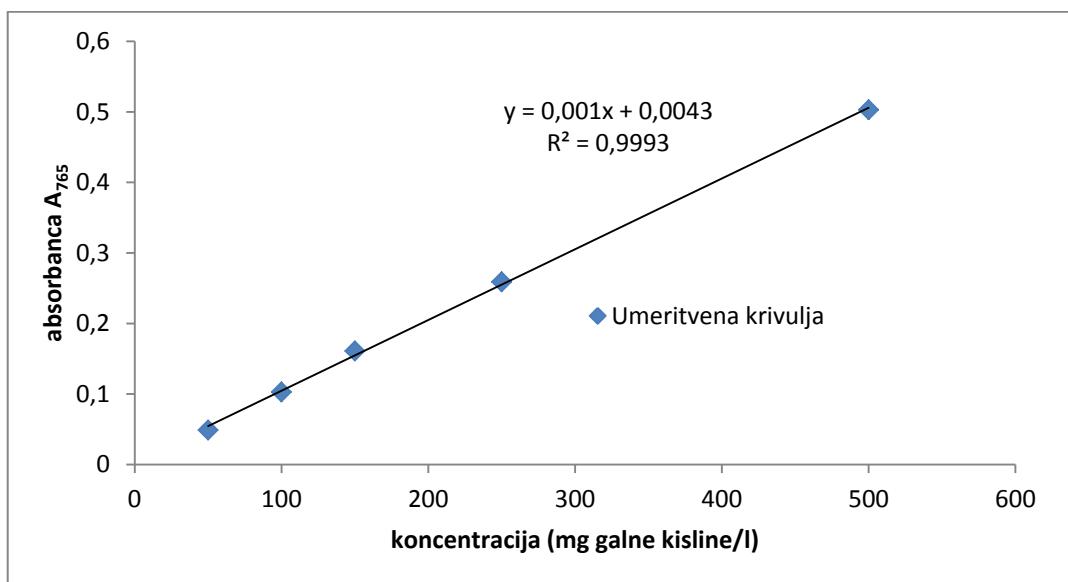
Preglednica 10: Relativna gostota vzorcev vina, destilata in odstotek alkohola (povprečna vrednost treh meritev).

Vzorec	relativna gostota vzorca	relativna gostota destilata	alkohol (vol. %)	sladkorja prosti ekstrakt (g/l)
1	1,00709±0,00004	0,98471±0,00007	11,49±0,06	24,63
2	0,99605±0,00002	0,98370±0,00012	12,36±0,10	18,07
3	0,99023±0,00004	0,98241±0,00004	13,49±0,04	43,77
4	1,00162±0,00004	0,98455±0,00014	11,62±0,12	20,23
5	1,00193±0,00001	0,98474±0,00018	11,46±0,16	19,13
6	1,00177±0,00008	0,98407±0,00004	12,03±0,05	20,03
7	0,99151±0,00001	0,98415±0,00006	11,95±0,04	17,38
8	0,99142±0,00001	0,98303±0,00005	12,94±0,05	17,62
9	0,99050±0,00001	0,98308±0,00003	12,90±0,03	17,95
10	0,99099±0,00001	0,98349±0,00003	12,54±0,04	18,08
11	0,99158±0,00001	0,98430±0,00003	11,84±0,03	17,23
12	0,99082±0,00002	0,98350±0,00002	12,55±0,02	16,93

#### 4.5 DOLOČANJE FENOLOV V VZORCIH

Koncentracijo fenolov smo določili iz umeritvene krivulje (Slika 4), ki smo jo pripravili s naraščajočimi koncentracijami galne kisline. Povprečna koncentracija fenolov izražena kot mg galne kisline/l za posamezen vzorec je podana v Preglednici 11.

Koncentracija fenolov, izražena kot mg galne kisline/l je bila v povprečju višja pri sorti renski rizling (276 mg/l) kot pri sorti sauvignon (165 mg/l). Pri vinih znotraj posamezne sorte opazimo manjše razlike v vsebnosti fenolnih spojin, vendar nobeno od vin sorte sauvignon nima večje vsebnosti fenolnih spojin od vina sorte renski rizling z najmanjšo vsebnostjo fenolnih spojin.



Slika 4: Umeritvena krivulja za določanje skupnih fenolnih spojin.

Preglednica 11: Koncentracija fenolov v vzorcih vina izražena kot mg galne kisline/l.

vzorec	koncentracija fenolov (mg galne kisline/l)
1	250±19
2	277±4
3	256±5
4	295±5
5	277±5
6	301±1
7	191±14
8	154±5
9	174±8
10	140±1
11	196±3
12	137±3

#### 4.6 ICP-OES ANALIZA VZORCEV

V Preglednici 12 so podani rezultati ICP-OES analize. Koncentracije elementov so podane v mg/l vina.

Preglednica 12: Koncentracije elementov v vzorcih vina izmerjene s tehniko ICP-OES v mg/l

vzorec element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al	0,31	0,82	1,22	0,79	1,71	1,71	0,21	0,19	0,27	0,24	0,20	0,17
B	4,4	4,4	3,2	4,0	4,6	5,4	3,6	1,2	3,8	5,1	3,1	3,9
Ca	59	96	86	93	80	90	58	57	54	67	49	45
Cu	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06	0,08	0,05	0,05
Fe	0,19	0,92	1,88	1,78	1,64	3,64	0,20	0,26	0,37	0,12	0,16	0,05
K	551	660	597	595	918	515	507	514	603	854	508	1086
Mg	83	92	78	86	85	90	80	72	76	82	71	87
Mn	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1	0,4	0,3	0,2	0,2
Na	4,1	7,5	7,0	5,8	6,9	9,9	2,1	5,6	5,0	4,7	2,6	2,3
Zn	0,55	0,47	0,33	0,58	0,38	0,47	0,54	0,59	0,85	0,67	0,66	0,54

Z ICP-OES smo analizirali elemente, ki so vinu prisotni v višjih koncentracijah. V vseh vinih smo določili največ kalija, ki v enem od vin sauvignon presega koncentracijo 1 g/L. V večjih koncentracijah sta prisotna še kalcij in magnezij, medtem ko koncentracije ostalih mineralov ne presegajo 10 mg/l.

#### 4.7 ICP-MS ANALIZA VZORCEV

V Preglednici 13 so podani rezultati ICP-MS analize. Koncentracije elementov so podane v  $\mu\text{g/l}$ . Koncentracije določenih elementov so bile pod mejo kvantifikacije (npr  $^9\text{Be}$ ). V takšnih primerih je označeno, da je koncentracija nižja od meje kvantifikacije, ki pa je različna za posamezen element.

Preglednica 13: Koncentracije elementov v vzorcih vina izmerjene s tehniko ICP-MS v  $\mu\text{g/l}$ .

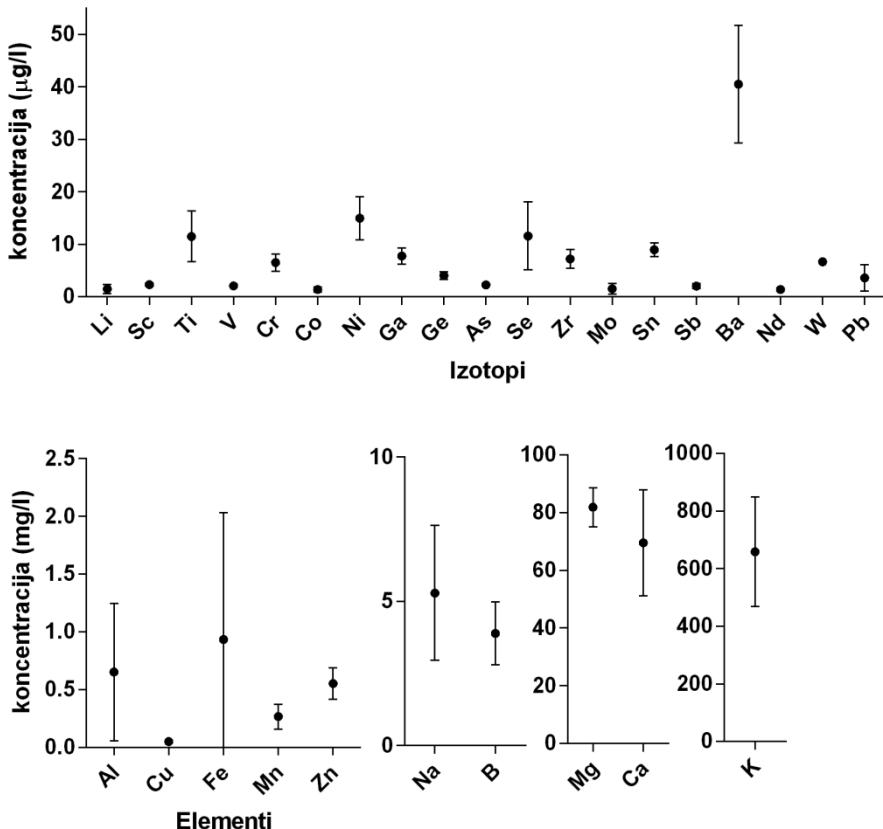
vzorec element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$^7\text{Li}$	1,1	1,3	2,1	3,0	2,2	2,7	0,9	<0,6	1,2	1,3	<0,6	0,6
$^9\text{Be}$	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
$^{45}\text{Sc}$	2,7	1,9	2,4	2,2	2,2	2,7	2,4	2,2	2,5	2,1	2,5	2,2
$^{47}\text{Ti}$	10,6	<5	19,7	14,4	11,1	11,0	7,7	12,3	15,7	18,3	6,1	6,0
$^{51}\text{V}$	1,8	1,9	2,2	2,1	2,2	2,6	1,9	2,0	2,1	2,2	2,1	1,9
$^{53}\text{Cr}$	5,6	8,6	6,5	9,4	4,9	6,7	6,4	4,8	6,0	6,3	8,7	4,3
$^{59}\text{Co}$	0,9	2,1	1,8	1,4	1,6	2,3	1,0	0,9	1,7	1,1	1,1	<0,8
$^{60}\text{Ni}$	8,4	10,9	11,9	15,0	11,1	18,1	20,1	11,1	20,0	17,7	17,8	17,7
$^{69}\text{Ga}$	5,7	9,2	7,3	9,3	5,8	8,1	6,2	9,4	8,4	10,0	7,4	6,5
$^{72}\text{Ge}$	<3,7	6,0	<3,7	<3,7	<3,7	4,2	3,7	<3,7	<3,7	5,1	<3,7	<3,7
$^{75}\text{As}$	<2	2,6	2,3	2,4	2,2	2,4	2,6	<2	2,2	2,5	<2	<2
$^{82}\text{Se}$	13,7	6,9	6,8	21,2	17,5	17,6	3,4	10,4	21,1	10,4	3,3	6,8
$^{89}\text{Y}$	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
$^{90}\text{Zr}$	6,5	6,8	7,7	6,7	11,2	10,0	6,3	7,6	4,9	6,9	5,6	6,3

se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 13: Koncentracije elementov v vzorcih vina izmerjene s tehniko ICP-MS v  $\mu\text{g/l}$ .

vzorec element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$^{95}\text{Mo}$	1,3	0,9	1,0	1,1	2,7	1,6	0,9	<0,8	0,8	4,2	1,3	1,7
$^{93}\text{Nb}$	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7	<1,7
$^{101}\text{Ru}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{105}\text{Pd}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{107}\text{Ag}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{118}\text{Sn}$	8,1	6,6	8,2	10,7	9,6	9,1	10,7	8,2	9,7	7,7	8,8	10,3
$^{121}\text{Sb}$	1,8	2,7	2,0	2,6	2,6	2,2	1,9	1,5	2,0	2,3	1,1	2,0
$^{137}\text{Ba}$	30,5	46,1	48,2	43,4	23,7	43,9	24,6	55,9	39,3	59,3	34,6	36,6
$^{139}\text{La}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{140}\text{Ce}$	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
$^{146}\text{Nd}$	1,7	1,5	1,9	1,2	1,3	1,2	1,6	1,3	<1	1,4	1,1	1,6
$^{157}\text{Gd}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{163}\text{Dy}$	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
$^{181}\text{Ta}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{182}\text{W}$	7,0	6,8	6,8	6,7	6,7	6,7	6,5	6,6	6,4	6,5	6,5	6,6
$^{185}\text{Re}$	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9
$^{189}\text{Os}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{193}\text{Ir}$	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
$^{195}\text{Pt}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$^{197}\text{Au}$	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
$^{202}\text{Hg}$	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
$^{208}\text{Pb}$	1,8	4,8	6,4	4,9	5,3	9,2	1,4	1,6	1,8	3,2	1,6	1,2
$^{209}\text{Bi}$	0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8

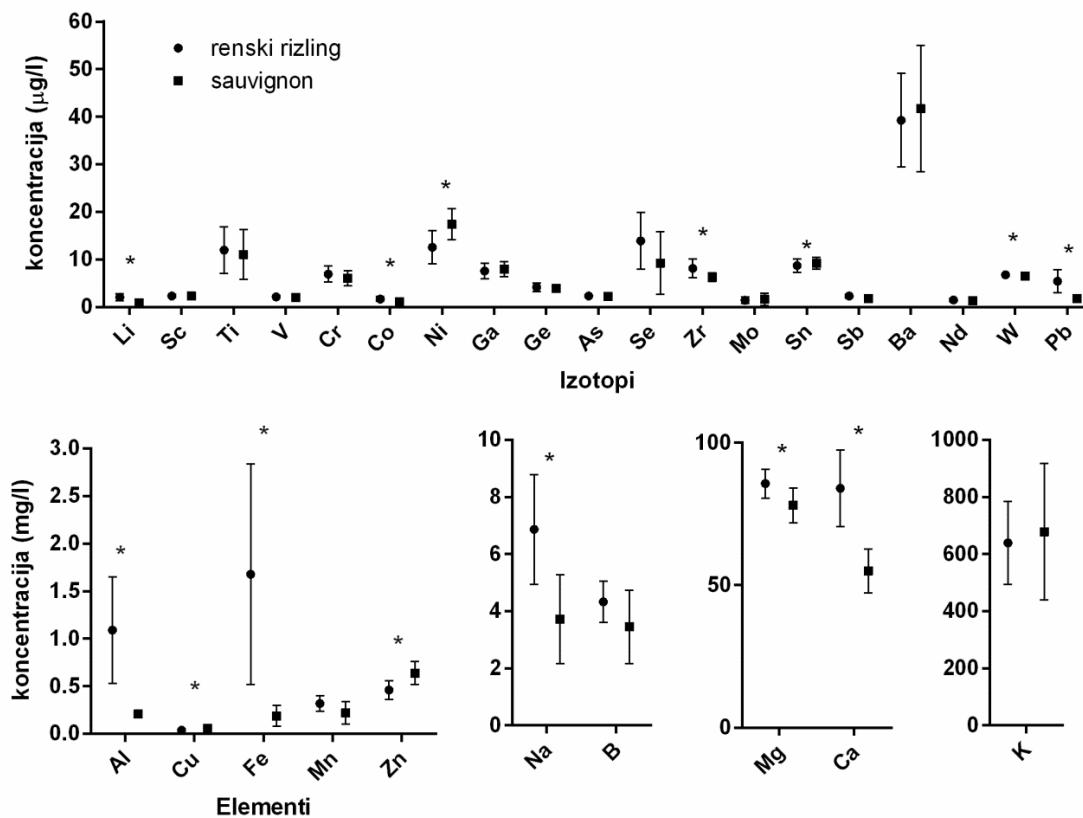
Za izbrane elemente smo izračunali povprečne vrednosti in ustrezne standardne odklone (Slika 5). Za nekatere analizirane elemente je razvidna velika relativna standardna deviacija. Pri mineralih, ki smo jih določili z ICP-OES in so prisotni v večjih koncentracijah, smo največjo standardno deviacijo določili za aluminij in železo. Velika vsebnost železa lahko negativno vpliva na potek oksidacije in staranje vina, saj železo deluje kot katalizator v redukcijsko oksidacijskih reakcijah in prispeva k tvorbi prostih radikalov. Pri elementih določenih z ICP-MS smo največje relativne standardne deviacije določili za selen, svinec, litij, molibden in titan.



Slika 5: Povprečne koncentracije elementov vseh dvanajstih vzorcev vina ter standardni odkloni, izmerjeni s tehniko ICP-MS (zgoraj) in ICP-OES (spodaj).

Vsebnosti elementov v nobenem vzorcu ne presegajo dovoljenih vrednosti, ki so podane v Preglednici 3. V vzorcih, merjenih z ICP-OES analizo je bilo največ kalija (povprečna vrednost = 659 mg/l), po količini sledita magnezij (povprečna vrednost = 81,83 mg/l) in kalcij (69,50 mg/l), nato pa natrij (5,29 mg/l) in bor (3,89 mg/l).

Na Sliki 6 so predstavljene povprečne koncentracije elementov v posameznih vinih. Iz rezultatov predstavljenih na Sliki 6 je razvidno, da so v nekaterih primerih velike standardne deviacije posledica statistično signifikantnih razlik med obema sortama vin (označeno z \*), medtem ko v nekaterih primerih prihaja do velikih razlik tudi znotraj posamezne sorte vina. Rezultati so podrobnejše obdelani v poglavju 4.8.



Slika 6: Povprečne koncentracije elementov, izmerjene s tehniko ICP-MS (zgoraj) in ICP-OES (spodaj) v 6 vzorcih renskega rizlinga in 6 vzorcih sauvignon ter standardni odkloni.

\* Prikazuje, kje je prišlo do signifikantnih razlik v koncentraciji elementov med sortama.

#### 4.8 STATISTIČNA ANALIZA

Statistično analizo podatkov smo naredili v programu IBM SPSS Statistics 22. Vzorce smo razdelili v skupine glede na **sorto**, **lokacijo** in **lego** (neodvisne spremenljivke). Nato smo jih primerjali med seboj glede na lastnosti povezane s pridelavo vina (vsebina cisterne, dodatek žvepla, dodatek bentonita, leto zasaditve vinograda, obremenitev trsov, datum trgatve, prisotnost plesni *Botrytis cinerea*), glede na lastnosti pridobljene z osnovnimi analizami vina (koncentracija sladkorja prostega ekstrakta, odstotek alkohola, koncentracija fenolov, koncentracija titrabilnih in skupnih kislin, pH, koncentracija reducirajočih sladkorjev) in glede na vsebnost posameznih elementov, ki smo jih določili z metodama ICP-MS in ICP-OES. V Preglednici 14 so navedene srednje vrednosti in standardne deviacije izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na sorto (renski rizling in sauvignon). Šest vzorcev je pripadalo sorti renski rizling in šest vzorcev sorti sauvignon. V Preglednici 15 so navedene srednje vrednosti in standardne deviacije izbranih spremenljivk za skupini vzorcev, ločenih glede na lokacijo (Ritoznoj in Škalce). V Preglednici 16 so navedene srednje vrednosti in standardne deviacije izbranih spremenljivk, ločenih glede na lego (J, JV, JZ). V Prilogi B1 so navedene srednje vrednosti in standardne deviacije izbranih spremenljivk za vseh 12 vzorcev vin.

Za statistično analizo smo uporabili test ANOVA (analiza variance), ki primerja med sabo srednje vrednosti in standardne odklone. Ta test lahko uporabljam, če imamo normalno porazdelitev, kar smo dokazali s Kolmogorov-Smirnov testom. Zavedamo se, da smo opravili določeno poenostavitev, saj ta tip statistične obdelave zahteva relativno veliko število podatkov, ki pa v našem primeru niso bili na voljo. Kot neodvisne spremenljivke smo v test vstavili sorto (Preglednica 14), lokacijo (Preglednica 15) in lego (Preglednica 16). Ostale spremenljivke v testu so odvisne (variirajo na podlagi spremembe neodvisnih spremenljivk). Rezultate smo dobili glede na interval zaupanja p (sig), ki določa signifikantnost razlike oziroma s kakšno verjetnostjo trditev drži oziroma je napačna. V Preglednicah 14, 15 in 16 so z odenbeljeno pisavo označene tiste spremenljivke, ki se signifikantno razlikujejo glede na sorto, lokacijo in lego z intervalom zaupanja 0,05. Če je p-vrednost enaka ali manjša od verjetnosti napake (5 %), potem se sprejme nulta hipoteza (odvisne spremenljivke se signifikantno razlikujejo glede na neodvisne spremenljivke), če je p-vrednost večja od 0,05, se nulta hipoteza zavrne. Rezultati statistične analize so prikazani v prilogah C, D in E.

#### 4.8.1 Analiza variance med sortama

Preglednica 14: Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na sorto vina (renski rizling in sauvignon).

Sorta	renski rizling			sauvignon		
	SV	N	SD	SV	N	SD
vsebina cisterne (l)	<b>5775</b>	6	2953,44	<b>2096,67</b>	6	596,64
dodatek žvepla (mg/l)	58,33	6	28,58	80	6	20
dodatek bentonita (g/l)	0,45	6	0,5	0	6	0
leto zasaditve vinograda	<b>1984,83</b>	6	3,6	<b>1996</b>	6	0
obremenitev trsov (kg/trs)	2,33	6	0,41	2,5	6	0
datum trgatve	<b>9.10.2012</b>	6	-	<b>2.9.2012</b>	6	-
prisotnost <i>Botrytis cinerea</i> (do %)	2,17	6	2,48	0	6	0
dodatek pektinaz		6			6	
sladkorja prosti ekstrakt (g/l)	24,31	6	9,79	17,53	6	0,44
alkohol (%)	12,08	6	0,78	12,45	6	0,47
koncentracija fenolov (mg/l)	<b>275,98</b>	6	20,37	<b>165,37</b>	6	25,32
titrabilne kisline (g/l)	5,91	6	0,51	5,88	6	1,22
skupne kisline (g/l)	6,31	6	0,51	6,19	6	1,16
pH	3,11	6	0,13	3,19	6	0,33
konz. reducirajočih sladkorjev (g/l)	<b>20,59</b>	6	10,9	<b>1,88</b>	6	1,07
Al (mg/l)	<b>1,09</b>	6	0,56	<b>0,21</b>	6	0,04
Cu (mg/l)	<b>0,04</b>	6	0,01	<b>0,06</b>	6	0,01
Fe (mg/l)	<b>1,68</b>	6	1,16	<b>0,19</b>	6	0,11
Mn (mg/l)	0,32	6	0,08	0,22	6	0,12
Zn (mg/l)	<b>0,46</b>	6	0,1	<b>0,64</b>	6	0,12

se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 14: Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na sorto vina (renskega rizlinga in sauvignona).

Sorta	renskega rizlinga			sauvignon		
Na (mg/l)	<b>6,87</b>	6	1,92	<b>3,72</b>	6	1,55
B (mg/l)	4,33	6	0,72	3,45	6	1,28
Mg (mg/l)	<b>85,67</b>	6	5,01	<b>78</b>	6	6,16
Ca (mg/l)	<b>84</b>	6	13,46	<b>55</b>	6	7,67
K (mg/l)	639,33	6	144,98	678,67	6	240,04
<sup>7</sup> Li (µg/l)	<b>2,07</b>	6	0,75	<b>0,87</b>	6	0,32
<sup>45</sup> Sc (µg/l)	2,35	6	0,31	2,32	6	0,17
<sup>47</sup> Ti (µg/l)	11,97	6	4,85	11,02	6	5,23
<sup>51</sup> V (µg/l)	2,13	6	0,28	2,03	6	0,12
<sup>53</sup> Cr (µg/l)	6,95	6	1,73	6,08	6	1,54
<sup>59</sup> Co (µg/l)	<b>1,68</b>	6	0,5	<b>1,1</b>	6	0,32
<sup>60</sup> Ni (µg/l)	<b>12,57</b>	6	3,44	<b>17,4</b>	6	3,29
<sup>69</sup> Ga (µg/l)	7,57	6	1,59	7,98	6	1,55
<sup>72</sup> Ge (µg/l)	4,17	6	0,92	3,93	6	0,57
<sup>75</sup> As (µg/l)	2,32	6	0,2	2,22	6	0,27
<sup>82</sup> Se (µg/l)	13,95	6	5,99	9,23	6	6,61
<sup>90</sup> Zr (µg/l)	<b>8,15</b>	6	1,98	<b>6,27</b>	6	0,95
<sup>95</sup> Mo (µg/l)	1,43	6	0,67	1,62	6	1,31
<sup>118</sup> Sn (µg/l)	8,72	6	1,41	9,23	6	1,19
<sup>121</sup> Sb (µg/l)	<b>2,32</b>	6	0,37	<b>1,8</b>	6	0,43
<sup>137</sup> Ba (µg/l)	39,3	6	9,84	41,72	6	13,31
<sup>146</sup> Nd (µg/l)	1,47	6	0,29	1,33	6	0,25
<sup>182</sup> W (µg/l)	<b>6,78</b>	6	0,12	<b>6,52</b>	6	0,08
<sup>208</sup> Pb (µg/l)	<b>5,4</b>	6	2,41	<b>1,8</b>	6	0,72

Legenda: Srednje vrednosti (SV), standardne deviacije (SD), število vzorcev (N).

Sorti sta se razlikovali glede na čas trgatev. Vzorci renskega rizlinga so bili namreč v celoti pobrani v oktobru (v povprečju 9.10.2012), vzorci sauvignona pa v avgustu in septembru (v povprečju 2.9.2015). Čas trgatev vpliva predvsem na vsebnost sladkorja in fenolov (poznejša kot je trgatev, več sladkorja in fenolov vsebuje grozdje) in manj na vsebnost mineralnih snovi. Tako se tudi sorti signifikantno razlikujeta glede na vsebnost fenolov in koncentracijo reducirajočih sladkorjev. Vino predstavlja velik vir polifenolov, ki povečini izhajajo iz grozdne jagode. Poleg sorte grozdja na koncentracijo fenolov v vinu vplivajo še drugi dejavniki, kot na primer: lega in klimatske razmere v vinogradu, obremenitev trte, starost vina, način vinifikacije. Bela vina vsebujejo povprečno med 100 in 400 mg/l polifenolnih spojin (Margalit, 2004). Razliko v koncentraciji fenolov med sortama lahko pripišemo samima sortama, ne izključujemo pa ostalih dejavnikov, ki vplivajo na vsebnost fenolov.

Višjo koncentracijo reducirajočih sladkorjev pri renskem rizlingu lahko poleg kasnejšemu času trgatev pripišemo predvsem stopnji vrenja, saj so nekateri vzorci renskega rizlinga v fazi jemanja vzorcev še fermentirali.

Kljub temu, da test ANOVA ni pokazal signifikantne razlike pri sladkorja prostemu ekstraktu med sortama je bila vrednost le-tega pri sorti renski rizling v povprečju višja kot pri sorti sauvignon. To običajno pomeni tudi višjo vsebnost mineralnih snovi.

Signifikantne razlike med sortama smo določili tudi pri nekaterih elementih. V sorti renski rizling so bili v višji koncentraciji prisotni Al, Fe, Na, Mg, Ca, Li, Co, Zr, Sb, W in Pb. Sorta sauvignon pa je vsebovala več Cu, Zn in Ni.

Večja vsebnost aluminija se pojavlja pri vinu, ki ga obdelamo z bentonitom ali tam, kjer uporabljajo posode, ki vsebujejo aluminij. Tриje od šestih vzorcev renskega rizlinga (noben vzorec sauvignona) so bili obdelani z bentonitom, zato lahko sklepamo, da je višja vsebnost Al pri sorti renski rizling posledica tega.

Višja vsebnost Pb se pojavlja v vinu, kadar je trta v bližini ceste ali industrijske cone, kjer se onesnažen prah nabira na grozdnih jagodah. Vsebnost Pb je malo višja v vzorcih renskega rizlinga, večina teh vzorcev je iz lokacije Ritoznoj. Vendar pri analizi variance med lokacijama (Škalce:Ritoznoj) razlika med vsebnostjo svinca v vzorcih ni več signifikantna. Vrednost Pb je pri obeh sortah zelo nizka glede na maksimalne dovoljene vrednosti in lahko sklepamo na nizko stopnjo onesnaženosti iz zraka.

#### 4.8.2 Analiza variance med lokacijama

Preglednica 15: Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na lokacijo (Ritoznoj in Škalce).

Lokacija	Ritoznoj			Škalce		
	SV	N	SD	SV	N	SD
vsebina cisterne (l)	4090,63	8	2723,54	3626,25	4	3340,94
dodatek žvepla (mg/l)	65	8	27,26	77,5	4	25
dodatek bentonita (g/l)	0,34	8	0,47	0	4	0
leto zasaditve vinograda	1989,25	8	6,32	1992,75	4	6,5
obremenitev trsov (kg/trs)	2,38	8	0,35	2,5	4	0
datum trgatve	28.9.2012	8	-	6.9.2012	4	-
prisotnost <i>Botrytis cinerea</i> (do %)	1	8	1,93	1,25	4	2,5
dodatek pektinaz		8			4	
sladkorja prosti ekstrakt (g/l)	22,28	8	9,01	18,2	4	1,39
alkohol (%)	12,36	8	0,69	12,08	4	0,57
koncentracija fenolov (mg/l)	223,99	8	68,29	214,04	4	54,98
titrabilne kisline (g/l)	6,14	8	0,61	5,41	4	1,26
skupne kisline (g/l)	6,47	8	0,57	5,8	4	1,24
pH	3,07	8	0,13	3,31	4	0,35
konc. reducirajočih sladkorjev (g/l)	13,31	8	12,91	7,09	4	11,26

se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 15: Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za dve skupini vzorcev, ločenih glede na lokacijo (Ritoznoj in Škalce).

Lokacija	Ritoznoj			Škalce		
	SV	N	SD	SV	N	SD
Al (mg/l)	0,8	8	0,67	0,37	4	0,28
Cu (mg/l)	0,05	8	0,01	0,05	4	0,01
Fe (mg/l)	1,09	8	1,25	0,63	4	0,77
Mn (mg/l)	0,28	8	0,1	0,25	4	0,13
Zn (mg/l)	0,5	8	0,11	0,66	4	0,14
Na (mg/l)	6	8	2,34	3,88	4	1,8
B (mg/l)	4,03	8	1,33	3,63	4	0,39
Mg (mg/l)	83,63	8	6,48	78,25	4	6,34
Ca (mg/l)	72,5	8	18,15	63,5	4	20,01
K (mg/l)	711,88	8	214,59	553,25	4	52,93
<sup>7</sup> Li (µg/l)	1,49	8	0,77	1,43	4	1,08
<sup>45</sup> Sc (µg/l)	2,3	8	0,28	2,4	4	0,14
<sup>47</sup> Ti (µg/l)	11,75	8	5,17	10,98	4	4,78
<sup>51</sup> V (µg/l)	2,1	8	0,26	2,05	4	0,1
<sup>53</sup> Cr (µg/l)	5,96	8	1,38	7,63	4	1,68
<sup>59</sup> Co (µg/l)	1,44	8	0,59	1,3	4	0,32
<sup>60</sup> Ni (µg/l)	<b>13,36</b>	8	3,84	<b>18,23</b>	4	2,4
<sup>69</sup> Ga (µg/l)	7,75	8	1,68	7,83	4	1,33
<sup>72</sup> Ge (µg/l)	4,23	8	0,87	3,7	4	0
<sup>75</sup> As (µg/l)	2,25	8	0,24	2,3	4	0,26
<sup>82</sup> Se (µg/l)	11,26	8	4,56	12,25	4	10,28
<sup>90</sup> Zr (µg/l)	7,88	8	1,78	5,88	4	0,79
<sup>95</sup> Mo (µg/l)	1,78	8	1,15	1,03	4	0,22
<sup>118</sup> Sn (µg/l)	8,48	8	1,16	9,98	4	0,91
<sup>121</sup> Sb (µg/l)	2,14	8	0,4	1,9	4	0,62
<sup>137</sup> Ba (µg/l)	43,03	8	12,18	35,48	4	8,09
<sup>146</sup> Nd (µg/l)	1,49	8	0,24	1,23	4	0,26
<sup>182</sup> W (µg/l)	6,71	8	0,16	6,53	4	0,13
<sup>208</sup> Pb (µg/l)	4,19	8	2,78	2,43	4	1,66

Legenda: Srednje vrednosti (SV), standardne deviacije (SD), število vzorcev (N).

Osem vzorcev je bilo iz lokacije Ritoznoj in štirje vzorci iz lokacije Škalce. Vzorci se glede na lokacijo razlikujejo le po datumu trgovine. V povprečju so v Ritoznoju obrali grozdje kasneje, vendar od tam prihaja večina vzorcev renskega rizlinga, ki so ga obrali v oktobru. Primerjava vzorcev iz lokacije Ritoznoj in Škalce glede na druge lastnosti povezane s pridelavo vina (vsebina cisterne, dodatek žvepla, dodatek bentonita, starost vinograda, obremenitev trsov, prisotnost plesni *Botrytis cinerea*) in glede na lastnosti pridobljene z osnovnimi analizami vina (koncentracija sladkorja prostega ekstrakta, volumski odstotek alkohola, koncentracija fenolov, koncentracija titrabilnih in skupnih kislin, pH, koncentracija reducirajočih sladkorjev) ni dala nobene signifikantne razlike.

Glede na vsebnost posameznih elementov sta se skupini signifikantno razlikovali le glede na vsebnost niklja ( $p=0,045$ ). Lokaciji Ritoznoj in Škalce sta oddaljeni 10 km zračne razdalje. Rezultati sicer kažejo, da se ne razlikujeta do te mere, da bi lahko vinu dajale svojevrsten prstni odtis, vendar smo analizirali le majhno število vzorcev. Za bolj zanesljiv zaključek bi morali analizo ponoviti na večjem številu vzorcev.

#### 4.8.3 Analiza variance med legami

Preglednica 16: Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za tri skupine vzorcev, ločenih glede na lego (J, JV, JZ).

lokacija-lega	J			JV			JZ		
	SV	N	SD	SV	N	SD	SV	N	SD
vsebina cisterne (l)	2211,67	3	579,1	3699	5	2420,24	5525	4	3767,52
dodatek žvepla (mg/l)	70	3	26,46	82	5	23,87	52,5	4	25
dodatek bentonita (g/l)	0	3	0	0,4	5	0,55	0,175	4	0,35
leto zasaditve vinograda	1996	3	0	1990,8	5	7,12	1985,75	4	4,272
obremenitev trsov (kg/trs)	2,5	3	0	2,5	5	0	2,25	4	0,5
datum trgatve	7.9.2012	3	-	14.9.2012	5	-	8.10.2012	4	-
pris. <i>Botrytis cinerea</i> (do %)	<b>0</b>	3	0	<b>0</b>	5	0	<b>3,25</b>	4	2,36
dodatek pektinaz		3			5			4	
slad. prosti ekstrakt (g/l)	17,54	3	0,58	18,34	5	1,2	26,68	4	11,72
alkohol (%)	12,68	3	0,23	12,04	5	0,53	12,24	4	0,92
koncentracija fenolov (mg/l)	<b>143,81</b>	3	9,22	<b>227,7</b>	5	57,01	<b>269,53</b>	4	20,78
titrabilne kisline (g/l)	6,63	3	0,38	5,31	5	1,09	6,07	4	0,28
skupne kisline (g/l)	6,88	3	0,42	5,69	5	1,07	6,46	4	0,29
pH	2,99	3	0,05	3,32	5	0,31	3,06	4	0,02
konz. red. sladkorjev (g/l)	2,29	3	1,49	10,9	5	12,94	18,35	4	13,34
Al (mg/l)	0,2	3	0,04	0,82	5	0,81	0,79	4	0,37
Cu (mg/l)	0,06	3	0,02	0,05	5	0,01	0,05	4	0,01
Fe (mg/l)	0,14	3	0,11	1,2	5	1,49	1,19	4	0,8
Mn (mg/l)	0,2	3	0,1	0,28	5	0,13	0,3	4	0,08
Zn (mg/l)	0,6	3	0,07	0,58	5	0,18	0,48	4	0,11
Na (mg/l)	4,2	3	1,71	5,3	5	3,21	6,1	4	1,51
B (mg/l)	3,4	3	2	4,1	5	0,91	4	4	0,57
Mg (mg/l)	80,33	3	7,64	80,4	5	7,44	84,75	4	5,85
Ca (mg/l)	56,33	3	11,02	66,2	5	17,81	83,5	4	16,86
K (mg/l)	818	3	287,69	610,2	5	176,74	600,75	4	44,84
<sup>7</sup> Li (µg/l)	0,83	3	0,4	1,52	5	0,89	1,88	4	0,87
<sup>45</sup> Sc (µg/l)	2,17	3	0,06	2,46	5	0,18	2,3	4	0,34
<sup>47</sup> Ti (µg/l)	12,2	3	6,15	10,32	5	3,7	12,43	4	6,2
<sup>51</sup> V (µg/l)	2,03	3	0,15	2,18	5	0,26	2	4	0,18
<sup>53</sup> Cr (µg/l)	5,13	3	1,04	6,54	5	1,39	7,53	4	1,77
<sup>59</sup> Co (µg/l)	0,93	3	0,15	1,54	5	0,52	1,55	4	0,52

se nadaljuje

Nadaljevanje preglednice 16: Srednje vrednosti (SV) in standardne deviacije (SD) izbranih spremenljivk za tri skupine vzorcev, ločenih glede na lego (J, JV, JZ).

Lokacija-lega	J			JV			JZ		
	SV	N	SD	SV	N	SD	SV	N	SD
<sup>60</sup> Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	15,5	3	3,81	17,42	5	3,69	11,55	4	2,73
<sup>69</sup> Ga ( $\mu\text{g/l}$ )	8,63	3	1,87	7,18	5	1,15	7,88	4	1,72
<sup>72</sup> Ge ( $\mu\text{g/l}$ )	4,17	3	0,81	3,8	5	0,22	4,28	4	1,15
<sup>75</sup> As ( $\mu\text{g/l}$ )	2,17	3	0,29	2,28	5	0,23	2,33	4	0,25
<sup>82</sup> Se ( $\mu\text{g/l}$ )	9,2	3	2,08	12,58	5	8,55	12,15	4	6,84
<sup>90</sup> Zr ( $\mu\text{g/l}$ )	6,93	3	0,65	7,6	5	2,82	6,93	4	0,53
<sup>95</sup> Mo ( $\mu\text{g/l}$ )	2,23	3	1,76	1,46	5	0,76	1,08	4	0,17
<sup>118</sup> Sn ( $\mu\text{g/l}$ )	8,73	3	1,38	9,58	5	0,73	8,4	4	1,7
<sup>121</sup> Sb ( $\mu\text{g/l}$ )	1,93	3	0,4	1,96	5	0,55	2,28	4	0,44
<sup>137</sup> Ba ( $\mu\text{g/l}$ )	50,6	3	12,24	33,22	5	8,91	42,05	4	7,95
<sup>146</sup> Nd ( $\mu\text{g/l}$ )	1,43	3	0,15	1,24	5	0,23	1,58	4	0,3
<sup>182</sup> W ( $\mu\text{g/l}$ )	<b>6,57</b>	3	0,06	<b>6,56</b>	5	0,13	<b>6,83</b>	4	0,13
<sup>208</sup> Pb ( $\mu\text{g/l}$ )	2	3	1,06	3,86	5	3,39	4,48	4	1,93

Legenda: Srednje vrednosti (SV), standardne deviacije (SD), število vzorcev (N).

Tudi pri primerjavi med legami (J, JV in JZ) v zgornji preglednici se je število vzorcev za posamezno lego razlikovalo. Trije vzorci so bili iz vinogradov z J lego, pet vzorcev z JV in širje vzorci z JZ lego. Zaradi reaktivno majhnega števila vzorcev iz posamezne lege je statistična analiza problematična. Kljub temu smo za določene parametre (prisotnosti plesni *Botrytis cinerea*, koncentracija fenolov in volframa) opazili statistično značilne razlike. Do razlik je prišlo tudi pri dodatku žvepla in benonita kar pa bi težko pripisali različnim legam.

## 5 RAZPRAVA

V diplomskem delu smo žeeli primerjati šest vzorcev vina renski rizling iz različnih mikrolokacij in šest vzorcev vina sauvignon iz različnih mikrolokacij in ugotoviti, ali se vrednosti v vinu prisotnih elementov (kovin in pol kovin) med seboj razlikujejo in kateri so dejavniki, ki bi lahko vplivali na različne vrednosti elementov v vzorcih. Predpostavili smo, da vina, pridelana na različnih mikrolokacijah, vsebujejo različne vsebnosti mineralnih snovi, na kar vplivajo številni parametri med njimi tudi čas trgatve in uporaba enoloških sredstev.

Vzorce vina iz različnih mikrolokacij Škalce in Ritoznoja smo pridobili 18.12.2012 iz cistern vinske kleti Zlati grič in na njih najprej opravili osnovne analize. Rezultate smo primerjali med sortama in glede na posamezno sorto. Pri določanju skupnih in titrabilnih kislin med sortama ni bilo večjih razlik. Med vzorci vin sauvignon je bila večja standardna deviacija. pH vrednosti vseh vzorcev so se gibale od 2,93 do 3,8. Pri določanju reducirajočih sladkorjev po Rebeleinu so se pokazale očitne razlike med sortama. Masna koncentracija reducirajočih sladkorjev je bila veliko višja pri sorti renski rizling, v povprečju 20,59 g/l, kot pri sorti sauvignon (1,88 g/l). Znotraj skupine vzorcev renskega rizlinga pa je bila velika standardna deviacija. Pri določanju relativne gostote ni bilo bistvenih razlik med vzorcema, prav tako je bil odstotek alkohola v povprečju med sortama podoben. Razlika med sortama se je pokazala pri določanju koncentracije sladkorja prostega ekstrakta. Precej višja je bila koncentracija v povprečju pri sorti renski rizling (24,21 g/l) vendar je bila v tej skupini standardna deviacija tako visoka, da analiza variance ni pokazala signifikantnosti. Koncentracija fenolov izražena kot mg galne kisline/l je bila v povprečju višja pri sorti renski rizling (275,98 mg/l), do nihanj vrednosti med vzorci je prihajalo pri obeh sortah.

Obe sorti sta se signifikantno razlikovali glede na koncentracijo reducirajočih sladkorjev ( $p=0,002$ ) in glede na koncentracijo fenolov ( $p<0,001$ ). Signifikantno sta se razlikovali tudi glede na starost vinograda, glede na datum trgatve in tudi po vsebnosti vina v cisternah (Preglednica 14). Vinogradi za sorto sauvignon so bili vsi posajeni leta 1996. Vinogradi za sorto renski rizling so bili starejši, posajeni med letom 1983 in 1992. Sorto sauvignon so obrali konec avgusta in v začetku septembra, sorto renski rizling pa so obrali v oktobru. Kasnejša trgatev pri sorti renski rizling je lahko vzrok za signifikantno višjo koncentracijo fenolov in reducirajočih sladkorjev. Lokacija na rezultate osnovnih analiz vin ni imela vpliva (Preglednica 15).

Z metodama ICP-OES in ICP-MS smo izmerili vsebnost elementov v vzorcih obeh sort (Preglednica 12 in 13). Povprečne vrednosti koncentracij elementov v vseh vzorcih in standardne deviacije smo prikazali na Sliki 5. Vrednosti elementov v nobenem vzorcu ne presegajo dovoljenih vrednosti, ki so podane v Preglednici 3. V vzorcih je bilo največ kalija (povprečna vrednost = 659 mg/l), po količini sledita magnezij (povprečna vrednost = 81,83 mg/l) in kalcij (69,50 mg/l), nato pa natrij (5,29 mg/l) in bor (3,89 mg/l). V koncentraciji pod 2 mg/l se v vzorcih nahajajo aluminij, železo, mangan, cink in baker. Ostalih elementov je v vzorcih vina v koncentracijah pod 50 µg/l. Koncentracije ustrezajo Pravilniku o pogojih..., 2004.

Pri določenih elementih z ICP-MS analizo nismo dobili podatkov o točni koncentraciji, temveč le oceno, da je koncentracija nižja od določene vrednosti (Preglednica 13). Koncentracije teh elementov (Be, Y, Nb, Ru, Pd, Ag, La, Ce, Gd, Dy, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Bi) so bile nižje od  $2 \mu\text{g/l}$ . Teh v statistično analizo nismo vključili. Za nekaj elementov (Li, Ti, Co, Ge, As) smo v nekaterih vzorcih dobili točno koncentracijo, v nekaterih pa le oceno, da je koncentracija nižja od določene vrednosti. Za poenostavitev smo predpostavili, da je ta vrednost enaka dejanski koncentraciji elementa in jih vključili v statistično analizo.

Analiza elementov z metodo ICP-MS, s katero določamo tudi razmerja med elementi, je zelo uporabna na področju razlikovanja vina glede na njegov geografski izvor. Razlikovanje med vini določenih regij lahko temelji le na nekaj elementih, ki se pokažejo za ključne v posamezni raziskavi. Tako so Geana in sod. (2013) na osnovi elementov Mn, Cr, Sr, Ag in Co, ki so jih določili v vinu in zemlji, kjer je rastlo grozdje, ugotovili razlike med tremi večjimi vinskimi regijami v Romuniji. Ta metoda (tako imenovan »fingerprinting«) pripomore k klasifikaciji neznanih vin in določitvi regije tem vinom, s čimer lahko preprečimo poneverbe vina (Geana in sod., 2013).

Podobno so Coetzee in sod. (2005) z metodo ICP-MS in analizo 40 elementov v vinu razlikovali vino iz treh različnih regij v južni Afriki.

Tudi Šelih in sod. (2014) so potrdili, da se vina iz različnih regij v Sloveniji razlikujejo po elementni sestavi in, da lahko s pomočjo analize elementov preprečimo poneverbe vina in določimo geografsko poreklo.

Tudi ICP-OES metoda se uporablja za določanje geografskega izvora vina. Horii in sod. (2011) so tako z elementno analizo 21 elementov pokazali razliko med vzorci vina iz Japonske in štirih ostalih držav, kjer so z 91 % gotovostjo ločili tista vina, ki so izvirala iz Japonske.

Pri naši raziskavi smo imeli vzorce iz dveh lokacij, ki sta se nahajali v isti regiji, zato z elementno analizo nismo dokazali razlik med vini različnih lokacij. Lokaciji bi morali biti bolj oddaljeni ena od druge (se nahajati v različnih regijah) ali pa bi morali analizo opraviti na veliko večjem številu vzorcev, da bi lahko določili geografsko poreklo glede na elementno sestavo. V primeru, ko so lokacije v eni regiji v večjem radiju, je možno razlikovati vina glede na lokacijo, kar so dokazali Coetzee in sod. (2006). V južni Afriki so v radiju manj kot  $1000 \text{ km}^2$  opredelili 120 vzorcev vina glede na 23 lokacij s primerjavo elementne sestave vina glede na tip zemlje v vinogradih z ICP-MS metodo. Bela vina so ločili od rdečih, saj so bile te lokacije še vedno preblizu, da bi jih lahko klasificirali skupaj, kar pa je možno pri klasifikaciji med bolj oddaljenimi regijami. Zaradi velike bližine obenj lokacij, ki sta bili v radiju  $10 \text{ km}^2$  in premajhnega števila vzorcev, v okviru diplomskega dela z elementno analizo najverjetneje nismo ugotovili razlik med lokacijama.

Medtem ko smo mi statistično dokazali razlike v elementni sestavi med posameznima sortama, so Martin in sod. (2012) pri analizi 56 elementov iz 1397 vzorcev ugotovili, da imata sorte grozja in letnik vina zelo majhen vpliv na elementno sestavo posamezno belih oziroma rdečih vin. Signifikantne razlike v elementni sestavi so pokazali med belimi in rdečimi vini. Razlike v elementni sestavi med sortama pri naših vzorcih bi lahko bile

povezane z različno akumulacijo kovin v fazi rasti ali pa z razlikami v tehnološkem postopku, na primer dodatek bentonita pri treh vzorcih renskega rizlinga (vsi vzorci sauvignona so bili brez bentonita).

Vpliv bentonita so raziskovali Aceto in sod. (2013). Ugotavljali so, ali se vsebnost in razmerje lantanoidov od zemlje do grozdja spreminja in ali lahko na podlagi tega določimo izvor vina. Od zemlje do mošta se sestava in razmerje lantanoidov nista spremenila. Pri vzorcih, ki so bili odvzeti po dodatku bentonita, pa so zaznali spremembe v razmerju in sicer naj bi kovine iz bentonita povečale vsebnost lantanoidov v vinu. Do podobnih ugotovitev, da lantanoidi niso primerni za določanje izvora vina, so prišli tudi Angus in sod. (2006) na rdečih vinih iz Nove Zelandije. Večjo točnost pri ločevanju vin glede na regije so dobili z določanjem ostalih kovin kot so Ba, Cs, Rb in Pb.

V naši raziskavi nismo merili vsebnosti lantanoidov, bentonit pa je bil dodan pri treh od šestih vzorcev renskega rizlinga, kar je premalo za statistično signifikantno določitev možnih sprememb v elementni sestavi.

Nadaljnje rezultate smo pridobili s statistično analizo v SPSS programu. S Kolmogorov-Smirnov testom smo dokazovali normalno porazdelitev (Priloga B2). Vsem spremenljivkam smo izmerili minimalno, maksimalno ter srednjo vrednost, standardni odklon, koeficient asimetrije (*skewness*) in koeficient sploščenosti (*kurtosis*). Podatki so podani v Prilogi B1.

Vzorce smo razdelili v skupine glede na sorto, lokacijo in lego (neodvisne spremenljivke). Nato smo jih primerjali med seboj glede na lastnosti povezane s pridelavo vina (vsebina cisterne, dodatek žvepla, dodatek bentonita, leto zasaditve vinograda, obremenitev trsov, datum trgatve, prisotnost plesni *Botrytis cinerea*), glede na lastnosti pridobljene z osnovnimi analizami vina (koncentracija sladkorja prostega ekstrakta, odstotek alkohola, koncentracija fenolov, koncentracija titrabilnih in skupnih kislin, pH, koncentracija reducirajočih sladkorjev) in glede na vsebnost posameznih elementov, ki smo jih določili z metodama ICP-MS in ICP-OES.

Uporabili smo test ANOVA (analiza variance), ki primerja med sabo srednje vrednosti in standardne odklone. Ta test lahko uporabljamo, če imamo normalno porazdelitev, kar smo dokazali s Kolmogorov-Smirnov testom. Kot neodvisne spremenljivke smo v test vstavili sorto (Priloga C), lokacijo (Priloga D) in lego (Priloga E). Ostale spremenljivke v testu so odvisne (variirajo na podlagi spremembe neodvisnih spremenljivk). Rezultate v Prilogah C, D in E smo dobili glede na interval zaupanja p (sig), ki določa signifikantnost razlike oziroma s kakšno verjetnostjo trditev drži oziroma je napačna. V Prilogah C, D in E so z zvezdico označene spremenljivke, ki se signifikantno razlikujejo glede na sorto, lokacijo in lego z intervalom zaupanja 0,05. Če je p-vrednost enaka ali manjša od verjetnosti napake (5 %), potem se sprejme nulta hipoteza (odvisne spremenljivke se signifikantno razlikujejo glede na neodvisne spremenljivke), če je p-vrednost večja od 0,05, se nulta hipoteza zavrne

### Koreacijska analiza

S koreacijsko analizo smo prikazali linearno odvisnost spremenljivk med sabo (Priloga F). Faktor korelacije r (Pearsonov koeficient) je številska mera, ki predstavlja velikost linearne

povezanosti dveh spremenljivk, merjenih na istem predmetu preučevanja. Vrednost  $r$  se lahko nahaja med -1 in 1, pri čemer vrednost -1 predstavlja popolno negativno povezanost spremenljivk, z večanjem vrednosti prve spremenljivke se manjša vrednost druge (črta na grafu x, y potuje navzdol), vrednost 1 pa pomeni popolno pozitivno povezanost, z večanjem vrednosti prve spremenljivke se veča vrednost druge (navzgor usmerjena črta na grafu). Pearsonov koeficient 0 označuje ničelni vpliv ene spremenljivke na drugo. Ko se vrednost  $r$  približuje 1 ali -1, je vrednost intervala zaupanja vedno manjša (Interval zaupanja, ki ga določata njegova spodnja in njegova zgornja meja, je interval, v katerem se z dano gotovostjo (ponavadi določimo 95 odstotno) nahaja ocenjevani parameter. Interpretacija je naslednja: z verjetnostjo tveganja  $\alpha$  se parameter nahaja v tem intervalu.

Korelacijska analiza je pokazala, da starost vinograda negativno korelira z datumom trgatve, koncentracijo fenolov in koncentracijo reducirajočih sladkorjev. Ker so vsi vzorci renskega rizlinga iz vinogradov, starejših od leta 1996, sauvignona pa mlajši od leta 1996, so te korelacije tesno povezane s sorto in ne moremo govoriti o povezavi med starostjo vinogradov in ostalimi spremenljivkami.

Zanimiva je negativna korelacija med obremenitvijo trsov in sladkorja prostim ekstraktom. Znano je namreč, da bolj kot je trta obremenjena, bolj so vina siromašna na ekstraktu.

Datum trgatve je v pozitivni korelaciji s koncentracijo fenolov in koncentracijo reducirajočih sladkorjev. Kasnejša kot je trgatev, več časa je grozdje obsijano s soncem, večja je vsebnost sladkorja. Klimatske razmere pa imajo vpliv tudi na vsebnost fenolov, tako lahko predvidevamo, da dlje časa kot je grozdje izpostavljeno soncu, več ima fenolnih snovi.

## 6 SKLEPI

V diplomskem delu smo želeli primerjati šest vzorcev vina renski rizling in šest vzorcev vina sauvignon iz različnih lokacij (Škalce in Ritoznoj) in ugotoviti, ali se vrednosti v vinu prisotnih elementov (kovin in pol kovin) med seboj razlikujejo. Postavili smo hipotezo, da se vina, pridelana na lokaciji Ritoznoj razlikujejo od vin na lokaciji Škalce po elementarni sestavi.

Na vzorcih vina smo najprej opravili osnovne analize. Z metodama ICP-OES in ICP-MS smo izmerili vsebnost elementov v vzorcih obeh sort. Vrednosti elementov in izotopov v nobenem vzorcu ne presegajo dovoljenih vrednosti. V vzorcih je bilo največ kalija, po količini sledita magnezij in kalcij, nato pa natrij in bor. V koncentraciji pod 2 mg/l se v vzorcih nahajajo aluminij, železo, mangan, cink in baker. Ostalih elementov je v vzorcih vina v koncentracijah pod 50 µg/l.

Vzorce smo razdelili v skupine glede na sorto, lokacijo in lego. Nato smo jih primerjali med seboj glede na lastnosti povezane s pridelavo vina (vsebina cisterne, dodatek žvepla, dodatek bentonita, starost vinograda, obremenitev trsov, datum trgatve, prisotnost plesni *Botrytis cinerea*), glede na lastnosti pridobljene z osnovnimi analizami vina (koncentracija sladkorja prostega ekstrakta, odstotek alkohola, koncentracija fenolov, koncentracija titrabilnih in skupnih kislin, pH, koncentracija reducirajočih sladkorjev) in glede na vsebnost posameznih elementov.

Osem vzorcev je bilo iz lokacije Ritoznoj in širje vzorci iz lokacije Škalce. Vzorci se glede na lokacijo razlikujejo le po datumu trgatve. Primerjava vzorcev iz lokacij Ritoznoj in Škalce glede na druge lastnosti povezane s pridelavo vina in glede na lastnosti pridobljene z osnovnimi analizami vina ni pokazala nobene razlike. Glede na vsebnost posameznih elementov sta se skupini signifikantno razlikovali le glede na vsebnost niklja. Lokaciji Ritoznoj in Škalce sta oddaljeni 10 km zračne razdalje. Rezultati sicer kažejo, da se ne razlikujeta do te mere, da bi lahko vinu dajale svojevrsten prstni odtis, vendar smo analizirali le majhno število vzorcev. Za bolj zanesljiv zaključek bi morali analizo ponoviti na večjem številu vzorcev.

Več značilnih razlik smo določili pri primerjavi sort. V sorti renski rizling so bili v višji koncentraciji prisotni Al, Fe, Na, Mg, Ca, Li, Co, Zr, Sb, W in Pb. Sorta sauvignon pa je vsebovala več Cu, Zn in Ni. Sorti sta se razlikovali tudi po starosti vinograda, času trgatve, vsebnosti fenolov in koncentraciji reducirajočih sladkorjev.

Pri primerjavi lege vinograda so se značilne razlike pokazale pri koncentraciji fenolov in sicer so imeli največjo vsebnost fenolov vzorci iz JZ leg, za njimi vzorci iz JV leg, najmanjša vsebnost fenolov pa je bila prisotna v vzorcih J leg. Vendar so bili vsi širje vzorci JZ lege renski rizling, ki so imeli tudi kot sorta višjo vsebnost fenolov. Signifikantno so se lege razlikovale le v koncentraciji volframa.

## 7 POVZETEK

Razvoj vinogradništva in enologije je skozi čas omogočil boljše, hitrejše in lažje načine pridelovanja vina. Pri tem se je povečala uporaba gnojil, fitofarmacevtskih in enoloških sredstev, kar je vplivalo na količino organskih in anorganskih snovi v vinu. Izvor anorganskih snovi oziroma elementov v vinu lahko ločimo na primarni in sekundarni. Primarni ali naravni vir elementov predstavlja v največji meri zemlja, na kateri raste vinska trta pa tudi sorta grozdja, zrelost grozdja v času trgatve in klimatski pogoji med zorenjem grozdja. Sekundarni ali zunanji viri elementov v vinu pa predstavljajo nečistoče zunanjega izvora, ki vplivajo na grozdje med rastjo ali na vino v različnih fazah pridelovanja (gnojila in škropiva, ki se uporabljajo pri kultivaciji, onesnaženje zraka in enološka sredstva). Med pridelovalne dejavnike, ki vplivajo na prisotnosti elementov v vinu lahko štejemo tudi posode, cisterne, sode ter različne cevi oziroma materiale, s katerimi je mošt oziroma vino relativno dolgo v kontaktu.

Elementna sestava (kovine in polkovine) v vinu igra pomembno vlogo pri razvijanju kvalitete vina, hkrati pa vpliva na človekovo zdravje, zato je znanje o vsebnosti in vlogi elementov v vinu pomembno tako za pridelovalce vin, kot tudi za potrošnike. Končna koncentracija elementov v vinu se lahko spremeni na kateremkoli izmed korakov pridelave vina. Najpomembnejši elementi v smislu količine v vinu so Ca, K, Na in Mg, prisotni so v razponu  $10\text{-}10^3 \mu\text{g/ml}$ . Koncentracije K so najvišje. Koncentracije Ca in Mg so količinsko primerljive, vendar nižje od K. Koncentracije Na ustrezajo koncentracijam Ca in Mg, lahko pa so tudi nižje. Koncentracije Al, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr se gibljejo v območju 0,1-100 ng/ml, ali nižje.

Vzorce vin renski rizling in sauvignon za analizo v okviru diplomskega dela smo pridobili v vinski kleti Zlati grič, ki se nahaja v Slovenskih Konjicah, natančneje na konjiškem griču Škalce. Škalce spadajo med severno pridelovalno območje.

V diplomski nalogi smo želeli pokazati, da se vsebnost elementov v vinu razlikuje glede na mikrolokacije, na katerih je rastlo grozdje, ter da na vsebnost elementov vplivajo tudi ostali dejavniki kot so čas trgatve in dodatek enoloških sredstev. Za določanje elementov v sledovih v vinih se uporabljajo različne metode, v diplomski nalogi smo uporabili dve zaradi velikega razpona v koncentraciji elementov: ICP-MS (masna spektrometrija z ionizacijo v induktivno sklopljeni plazmi) in ICP-OES (optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo). S prvo smo merili elemente v  $\mu\text{g/l}$ , z drugo pa elemente v koncentracijah mg/l. Vzorcem smo določili tudi titrabilne kisline, pH, vsebnost reducirajočih sladkorjev, relativno gostoto, alkohol in sladkorja prosti ekstrakt ter vsebnost fenolov.

Šest vzorcev vina renski rizling in šest vzorcev vina sauvignon iz različnih mikrolokacij Škalce in Ritoznoja smo pridobili 18.12.2012 iz cistern vinske kleti Zlati grič. Vzorci

označeni od 1 do 6 so renski rizling. Vzorci od 7 do 12 so sauvignon. Vzorce smo prenesli v steklenice in jih zaprli s kronske zamaški na liniji za stekleničenje. Vzorce smo po odprtju vsake steklenice prenesli v 50 ml HDPE viale, brez sledi kovin, in jih shranili v hladilniku do analize.

Rezultate analiz smo statistično obdelali programu IBM SPSS Statistics 22 in po pregledu in primerjavi ugotovili, da mikrolokacija ne vpliva na vsebnost elementov v vinu ter s tem ovrgli našo hipotezo. Zračna razdalja med obema lokacijama je bila le 10 km, kar je verjetno premalo, da bi se lahko poznale signifikantne razlike, oziroma je bilo naše število vzorcev prenizko.

## 8 VIRI

- Aceto M., Robotti E., Oddone M., Baldizzone M. 2013. A traceability study on the Moscato wine chain. *Food Chemistry*, 138: 1914-1922
- Angus N., O'Keeffe T., Stuart K., Miskelly G. 2006. Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 12: 170-176
- Bavčar D. 2009. Kletarjenje danes. Dop. 2. izd. Ljubljana, Kmečki glas: 286 str.
- Cabrera-Vique C., Teissedre P.-L., Cabanis M. T., Cabanis J. C. 1997. Determination and levels of chromium in French wine and grapes by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 1808-1811
- Castineira M., Brandt R., Von Bohlen A., Jakubowski N. 2001. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370: 553-558
- Cegnar T. 2013. Podnebne razmere v sloveniji leta 2012. *Ujma*, 27: 21-32
- Coetzee P., Steffens F., Eiselen R., Augustyn O. 2005. Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 5060-5066
- Coetzee P., van Jaarsveld F., Vanhaecke F. 2006. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164: 485-492
- Crecelius E. A. 1977. Arsenite and arsenate levels in wine. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 18: 227-230
- Domínguez O., Sanllorente S., Arcos M. J. 1999. Application of an optimization procedure of adsorptive stripping voltammetry for the determination of chromium in wine. *Electroanalysis*, 11: 1273-1279
- Du B., Zhu F. M., Li F. Y. 2012. Measurement and analysis of mineral components in grape wine by inductively coupled plasma-optical emission spectrometer. *Advance Journal of Food Science & Technology*, 4, 5: 277-280
- Elinder C., Lind B., Nilsson B., Oskarsson A. 1988. Wine—an important source of lead exposure. *Food Additives & Contaminants*, 5: 641-644
- Flajšman L. 2011. Validacija in merilna negotovost pri določanju svinca in kadmija v zemlji z metodo ICP-MS. Diplomska naloga. Maribor, Univerza v Mariboru: 60 str.
- Galani-Nikolakaki S., Kallithrakas-Kontos N., Katsanos A. A. 2002. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of the Total Environment*, 285: 155-163

- Garcia-Jahres C., Lage-Yusty M., Simal-Lozano J. 1990. Second derivative visible spectroscopic determination of iron and manganese in Galician wines. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 338: 703-706
- Geana I., Iordache A., Ionete R., Marinescu A., Ranca A., Culea M. 2013. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry*, 138: 1125-1134
- Handson P. D. 1984. Lead and arsenic levels in wines produced from vineyards where lead arsenate sprays are used for caterpillar control. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35: 215-218
- Horii S., Hashiguchi T., Izu H., Sudo S. 2011. Analysis of element composition of Japanese and other wine and their classification. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 80: 506-511
- Hrček L., Korošec Koruza Z. 1996. Sorte in podlage vinske trte: Ilustrirani prikaz trsnega izbora za Slovenijo (Knjižna zbirka Veritas). Ptuj, SVA Veritas: 191 str.
- Hsia C. L., Planck R. W., Nagel C. W. 1975. Influence of must processing on iron and copper contents of experimental wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 26: 57-61
- Košmerl T., Bolčina U., Wondra M. 2003. Vpliv tehnoloskih postopkov na vsebnost mineralnih snovi v belih vinih. *Sodobno kmetijstvo*, 36: 31-36
- Košmerl T., Kač M. 2007. Osnovne kemijske in senzorične analize mošta in vina: Laboratorijske vaje za predmet Tehnologija vina. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 106 str.
- Lobnik A., Rajh E. 2011. Uporaba atomske spektroskopije v farmacevtski industriji. Seminar. Maribor, Univerza v Mariboru: 43 str.  
[http://abra.fkkt.uni-lj.si/pihlar/NPAK2011/NPAK2011\\_ERajh.pdf](http://abra.fkkt.uni-lj.si/pihlar/NPAK2011/NPAK2011_ERajh.pdf) (23. Maj 2015)
- Lobnik F., Medved M., Zorko D., Lapajne S., Vončina E., Brumen S., Cencic-Kodba Z., Babič M., Štajnbaher D., Zupan M. 1992. Monitoring onesnaženosti tal in vegetacije v Sloveniji. Raziskovalno poročilo, Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 322 str.
- Margalit Y. 2004. Concepts in wine chemistry. 2<sup>nd</sup> ed. San Francisco (CA), Wine Appreciation Guild: 476 str.
- Martin A., Watling R., Lee G. 2012. The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chemistry*, 133: 1081-1089
- May S., Leroy J., Piccot D., Pinte, G. 1982. Application de l'analyse par activation neutronique a la determination des vins provenant de differents crus. Possibilite d'identification d'un vignoble par la determination des oligo-elements. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 72: 305-318

- Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Chrastný, V. 2006. Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils—tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 130-133
- Nemanič J., 1999. Spoznajmo vino: vinske arome v sortah in zvrsteh, degustacija in ocenjevanje, vino in hrana, Ljubljana, Kmečki glas: 200 str.
- Nemeček N. 2011. Zahtevnejše instrumentalne analizne metode. Ljubljana, Skupnost muzejev Slovenije: 36 str.  
<http://www.sms-muzeji.si/udatoteke/publikacija/netpdf/6-3-7.pdf> (23. maj 2015)
- Pohl P. 2007. What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*, 26: 941-949
- Pravilnik o pogojih, ki jih mora izpolnjevati grozdje za predelavo v vino, o dovoljenih tehnoloških postopkih in enoloških sredstvih za pridelavo vina in o pogojih glede kakovosti vina, mošta in drugih proizvodov v prometu. 2004 Uradni list Republike Slovenije, št. 14, 43/2004: 5336-5358
- Pravilnik o razdelitvi vinogradniškega območja v Republiki Sloveniji, absolutnih vinogradniških legah in dovoljenih ter priporočenih sortah vinske trte 2003 Uradni list Republike Slovenije, št. 13, 69/2003: 10681-10717
- Pravilnik o seznamu oznak geografskega porekla za vina in druge proizvode iz grozdja in vina. 2002. Uradni list Republike Slovenije, št. 12, 68/2002: 7744-7750
- Prus T. 2000. Klasifikacija tal. Ljubljana, Center za pedologijo in klasifikacijo tal, Biotehniška fakulteta: 22 str. [interni gradivo]  
<http://web.bf.uni-lj.si/cpvo/Novo/PDFs/KlasifikacijaTal.pdf> (23. maj 2015)
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. 2000. *Handbook of enology, Volume 2: The chemistry of wine and stabilization and treatments*. West Sussex, John Wiley and sons Ltd: 450 str.
- Robinson J. 2006. *The Oxford companion to wine*. 3<sup>rd</sup> ed. Oxford, Oxford University Press: 840 str.
- Rosman K. J., Chisholm W., Jimi S., Candelone J.P., Boutron C. F., Teissedre P.L., Adams, F. C. 1998. Lead concentrations and isotopic signatures in vintages of French wine between 1950 and 1991. *Environmental Research*, 78: 161-167
- Stafilov T., Karadjova I. 2009. Atomic absorption spectrometry in wine analysis. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 28: 17-31
- Šelih V. S., Šala M., Drgan V. 2014. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. *Food Chemistry*, 153: 414-423
- Šikovec S. 1996. Vino, pijača doživetja, Ljubljana, Kmečki glas: 200 str.

Tariba, B. 2011. Metals in wine—impact on wine quality and health outcomes. Biological Trace Element Research, 144: 143-156

Topolšek S. 2012. Vodenje po vinski kleti Zlati grič (osebni vir, december 2012)

Vine R., Harkness E. M., Linton S. J. 2002. Winemaking: From Grape Growing to Marketplace 2<sup>nd</sup> ed. *New York*, Kluwer Academic/Plenum Publishers

Vodovnik A., Vodovnik Plevnik T. 1999. Nasveti za vinarje, Ljubljana, Kmečki glas: 286 str.

Zlati grič. 2015. [Fotografija vinske kleti Zlati grič]. Slovenske Konjice, Zlati grič, d.o.o.: 1 str.  
[http://www.sloveniaholidays.com/script/parserXml\\_client\\_sample.php?id=20708&location=&arrivalDate=&departureDate=&pcode=482296180&ID\\_gPlatform=3](http://www.sloveniaholidays.com/script/parserXml_client_sample.php?id=20708&location=&arrivalDate=&departureDate=&pcode=482296180&ID_gPlatform=3)  
(11.oktober 2015)

## **ZAHVALA**

Za strokovno vodenje in nasvete pri izdelavi diplomske naloge se najlepše zahvaljujem mentorju doc. dr. Mojmirju Wondri.

Za hitro in natančno recenzijo se zahvaljujem izr. prof. dr. Blažu Cigiću.

Hvala Sašu Topolšku in vinski kleti Zlati grič za sodelovanje in vino.

Velika zahvala gre dr. Martinu Šali in dr. Vidu Šelihu za meritve, opravljene na kemijskem inštitutu, še posebej pa se zahvaljujem dr. Martinu Šali za strokovno pomoč in sodelovanje.

Hvala gospe Zdenki Zupančič za pomoč v laboratoriju in univ. dipl. inž. živ. tehnol. Lini Burkan Makivić za tehnični pregled diplome.

Za statistično obdelavo podatkov, čas in moralno spodbudo se zahvaljujem sestri izr. prof. dr. Mojci Lunder.

Posebna zahvala za moralno in finančno podporo med študijem gre tudi dragim staršem.

## PRILOGE

### Priloga A: Podrobnejši podatki o vzorcih vina

Vinogradi se nahajajo na površini 75 ha, oziroma v radiu 2 km v Škalcah, vinogradi v Ritoznoju pa so oddaljeni 10 km zračne razdalje. Nadmorska višina Škalc je 310 do 360 m. Nadmorska višina Ritoznoja je 370 do 400. *Botritis cinerea* je bila prisotna na vzorcih 1 in 4 (do 5%) in na vzorcu 2 (do 3%). Na nekaterih vzorcih je bil dodan bentonit znamke Siha puranit (Begerow), Na-Ca bentonit.

Vzorec 1:

- Lega: JZ, Ritoznoj, »Nad Olgo« (peščena, ilovnata tla)
- Leto zasaditve vinograda: 1985
- Starost vinograda: 30 let
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve 8.10.2012
- Masa grozdja: 4500 kg → 2200 l samotoka
- Enološka sredstva: 40 mg/l žvepla in 0,7 g/l bentonita pred bistrenjem.
- Postopek obdelave: Bistrenje poteka 36 h, sledi pretok, začne se postopek alkoholne fermentacije. Po alkoholni fermentaciji dodatek 50 mg/l žvepla. Po približno 1 mesecu se izvede prvi pretok (datumi navedeni v tabeli).
- Parametri mošta: kisline: 9,5 g/l, sladkorji: 91 °Oe, pH=3,08
- Kvasovke: ST (Laffort)

Vzorec 2:

- Lega: JZ, Ritoznoj, (»Balant«)
- Leto zasaditve vinograda: 1983
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 15.10.2012
- Masa grozdja: 12000 kg → 6000 l samotoka predstavlja vzorec 2 (2900 l prešanca v vzorec 5)
- Parametri mošta: kisline: 9,5 g/l, sladkorji: 93 °Oe, pH=3,15
- Enološka sredstva: standard
- Kvasovke: R-HST

Vzorec 3:

- Lega: JZ, Ritoznoj, »Dobnik«
- Leto zasaditve vinograda: 1992
- **Obremenitev trsov: 1,5 kg/trs (sadiko)**
- Datum trgatve: 9.10.2012
- Masa grozdja: 5900 kg → 3000 l samotoka
- Parametri mošta: Kisline: 9,5 g/l, sladkorji: 92 °Oe, pH=3,10
- Enološka sredstva: standard

- Kvasovke: SIHA-7
- **Temperatura fermentacije je bila višja kot običajno – 13,5-16 °C**

Vzorec 4:

- Lega: JZ, Škalce, »Križnič«
- Leto zasaditve vinograda: 1983
- Datum trgatve: 3.10.2012
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Masa grozdja: 16000 kg → 9000 l samotoka
- Parametri mošta: Kisline: 10 g/l, sladkorji: 94 °Oe, pH=3,11
- Enološka sredstva: standard
- **Prisotnost žlahtne plesni *Botrytis* 5%**
- Kvasovke: SIHA-7, Begerow

Vzorec 5:

- Lega: JV, Ritoznoj, »Klanško«
- Leto zasaditve vinograda: 1983
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 11.10.2012
- Prešanec vzorcev 2 (2500 l) in 6 (3200 l). Lega: »Balant« in »Klanško«
- Enološka sredstva: dodatek žvepla **50 mg/l** po prešanju in **50 mg/l** po bistrenju, dodatek bentonita **1 g/l**
- Kvasovke: SIHA-7

Vzorec 6:

- Lega: JV, Ritoznoj, »Klanško«
- Leto zasaditve vinograda: 1983
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 11.10.2012
- Masa grozdja: 17500 kg → 9500 l samotoka
- Parametri mošta: Kisline: 10 g/l, sladkorji: 92 °Oe, pH=3,10
- Kvasovke: R-HST
- Enološka sredstva: standard, razen **količina bentonita je 1g/l**

Vzorec 7:

- Lega: JV, Škalce, zgornji del vinograda, 330 m n.v. (sp.del vinograda je vz.9, razlika je okoli 10 m n.v.)
- Leto zasaditve vinograda: 1996
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 28.8.2012

- Masa grozdja: 10560 kg → 5200 l samotoka (vzorec 7), 2800 l prešanca (vzorec 11)
- Potek obdelave: hladna maceracija 15 h, dodatek 40 mg/l žvepla, dodatek encima »Cuvé blanc«. Po 36 urah pretok na alkoholno fermentacijo do suhega. Dodatek 50 mg/l žvepla po alkoholni fermentaciji. Pretok po 1 mesecu, odvzem vzorca.
- Kvasovke: QA23

Vzorec 8:

- Lega: J, Ritoznoj, Vinograd »Pinterič, lapornata tla (Kovača vas, Slovenska Bistrica). Vz. 8 je 30 m nadmorske višine višje od vz. 12 v istem vinogradu.
- Leto zasaditve vinograda: 1996
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 8.9.2012
- Masa grozdja: 2900 kg → 1500 l samotoka
- Postopek obdelave: Dodatek 40 mg/l žvepla in C-encim(2 g/hl). Po 36 h pretok na alkoholno fermentacijo, nato dodatek 40 mg/l žvepla. Po 1 mesecu prvi pretok.
- Parametri mošta: kisline: 9,6 g/l, sladkorji: 90 °Oe, pH=3,10
- Kvasovke: VL3
- Temperatura fermentacije: 13-16 °C (za vse Sauvignone)

Vzorec 9:

- Lega: JV, Škalce, spodnji del vinograda vzorca 7 oz. 11.
- Leto zasaditve vinograda: 1996
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 28.8.2012
- Masa grozdja: 10560 kg → 5200 l samotoka (vzorec 7), 2800 l prešanca (vzorec 11)
- Potek obdelave: hladna maceracija 15 h, dodatek 40 mg/l žvepla, dodatek encima »Cuvé blanc«. Po 36 urah pretok na alkoholno fermentacijo do suhega. Dodatek 50 mg/l žvepla po alkoholni fermentaciji. Pretok po 1 mesecu, odvzem vzorca.
- Kvasovke: QA23

Vzorec 10:

- Lega: J, Ritoznoj, vinograd »Repnik«, lapornata tla (Kovača vas, Sovenska Bistrica)
- Datum trgatve: 7.9.2012
- Leto zasaditve vinograda: 1996
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Masa grozdja: 3900 kg → 1950 l samotoka (vz. 10), 850 l prešanca
- Parametri mošta: kisline: 7,7 g/l, sladkorji: 88 °Oe, pH=3,2
- Kvasovke: X5 Lafford
- Potek obdelave: standard

Vzorec 11:

- Prešanec vzorca 7. Vsi parametri so enaki.

Vzorec 12:

- Lega: J, Ritoznoj, isti vinograd kot vz. 8, le 30 m nadmorske višine nižje
- Leto zasaditve vinograda: 1996
- Obremenitev trsov: do 2,5 kg/trs (sadiko)
- Datum trgatve: 8.9.2012
- Masa grozdja: 4700kg → 2700 l samotoka
- Postopek obdelave: dodatek 40 mg/l žvepla in C-encim (pektinaza) 2 g/hl. Po 36 urah bistrenja, pretok na alkoholno fermentacijo, nato dodatek 50 mg/l žvepla. Prvi pretok po 1 mesecu.
- Parametri mošta: kisline: 8,5 g/l, sladkorji: 88 °Oe, pH= 3,25
- Kvasovke: VIN13 anchor (Lalemand)

**Priloga B1:** Statistična analiza – osnovni statistični parametri in testiranje normalnosti porazdelitve

	N (št. vzorcev)	Minimum	Maximum	Srednja vrednost	Stand. deviacija	Koeficient asimetrije		Koeficient sploščenosti	
						Statistic	Stand. napaka	Statistic	Stand. napaka
vsebina cisterne (l)	12	1160	9000	3935,83	2795,85	0,993	0,637	-0,655	1,232
dodatek žvepla (mg/l)	12	40	100	69,17	26,10	-0,296	0,637	-2,172	1,232
dodatek bentonita	12	0	1	0,23	0,41	1,442	0,637	0,247	1,232
leto zasaditve vinograda	12	1983	1996	1990,42	6,32	-0,321	0,637	-2,173	1,232
obremenitev trsov (kg/trs)	12	1,5	2,5	2,42	0,29	-3,464	0,637	12	1,232
datum trgatve	12	28.8.2012	15.10.2012	20.9.2012	-	-0,071	0,637	-2,108	1,232
prisotnost <i>Botrytis cinerea</i> (do %)	12	0	5	1,08	2,02	1,531	0,637	0,659	1,232
sladkorja prosti ekstrakt (g/l)	12	16,93	43,77	20,92	7,50	3,03	0,637	9,616	1,232
alkohol (%)	12	11,46	13,49	12,26	0,64	0,447	0,637	-0,646	1,232
koncentracija fenolov (mg/l)	12	137,37	300,7	220,67	61,78	-0,086	0,637	-1,753	1,232
titrabilne kisline (g/l)	12	3,78	7	5,89	0,89	-1,307	0,637	1,72	1,232
skupne kisline (g/l)	12	4,2	7,29	6,25	0,86	-1,36	0,637	1,832	1,232
pH	12	2,93	3,8	3,15	0,24	2,106	0,637	4,639	1,232
konz. reducirajočih sladkorjev (g/l)	12	1,05	33,27	11,23	12,25	0,73	0,637	-1,297	1,232
Al	12	0,17	1,71	0,65	0,59	1,033	0,637	-0,444	1,232
Cu	12	0,04	0,08	0,05	0,01	1,188	0,637	1,388	1,232
Fe	12	0,05	3,64	0,93	1,10	1,521	0,637	2,126	1,232
Mn	12	0,1	0,4	0,27	0,11	-0,255	0,637	-0,996	1,232
Zn	12	0,33	0,85	0,55	0,14	0,499	0,637	1,014	1,232
Na	12	2,1	9,9	5,29	2,34	0,317	0,637	-0,201	1,232
B	12	1,2	5,4	3,89	1,10	-1,205	0,637	2,612	1,232
Mg	12	71	92	81,83	6,69	-0,235	0,637	-0,819	1,232
Ca	12	45	96	69,50	18,40	0,248	0,637	-1,681	1,232
K	12	507	1086	659,00	190,18	1,391	0,637	0,941	1,232
<sup>7</sup> Li	12	0,6	3	1,47	0,83	0,737	0,637	-0,736	1,232
<sup>45</sup> Sc	12	1,9	2,7	2,33	0,24	0,037	0,637	-0,512	1,232
<sup>47</sup> Ti	12	5	19,7	11,49	4,84	0,305	0,637	-0,924	1,232
<sup>51</sup> V	12	1,8	2,6	2,08	0,21	1,147	0,637	2,281	1,232
<sup>53</sup> Cr	12	4,3	9,4	6,52	1,63	0,566	0,637	-0,63	1,232

se nadaljuje

nadaljevanje priloge B1

## Priloga B2: Kolmogorov-Smirnov test

Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The categories of vzorec occur with equal probabilities.	One-Sample Chi-Square Test	1,000	Retain the null hypothesis.
2	The categories defined by sorte = renski rizling and sauvignon occur with probabilities 0,5 and 0,5.	One-Sample Binomial Test	1,000 <sup>1</sup>	Retain the null hypothesis.
3	The categories defined by lokacija Ritoznoj and Skalce occur with probabilities 0,5 and 0,5.	One-Sample Binomial Test	,389 <sup>1</sup>	Retain the null hypothesis.
4	The categories of lokacija-lega occur with equal probabilities.	One-Sample Chi-Square Test	,779	Retain the null hypothesis.
5	The categories of prisotnost Peknits cinerea (do %) occur with equal probabilities.	One-Sample Chi-Square Test	,009	Reject the null hypothesis.
6	The categories defined by dodatek pektinaz = ne and da occur with probabilities 0,5 and 0,5.	One-Sample Binomial Test	,774 <sup>1</sup>	Retain the null hypothesis.
7	The distribution of vsebina cisterne (l) is normal with mean 3.935,833 and standard deviation 2.795,84.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,177	Retain the null hypothesis.
8	The distribution of dodatek žvepla (mg/l) is normal with mean 69,187 and standard deviation 26,10.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,274	Retain the null hypothesis.
9	The distribution of dodatek bentonita is normal with mean 0,225 and standard deviation 0,41.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,013	Reject the null hypothesis.
10	The distribution of starost vinograd (kg/trs) is normal with mean 1.990,417 and standard deviation 6,32.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,194	Retain the null hypothesis.
11	The distribution of obremenitev trs (kg/trs) is normal with mean 2,417 and standard deviation 0,29.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,002	Reject the null hypothesis.
12	The distribution of datum trgatve is normal with mean 20-09-2012 and standard deviation 19 23:43:21.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,489	Retain the null hypothesis.
13	The distribution of sladkorja prosti ekstrakt (g/l) is normal with mean 20,921 and standard deviation 7,505.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,075	Retain the null hypothesis.
14	The distribution of alkohol (%) is normal with mean 12,264 and standard deviation 0,64.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,968	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

<sup>1</sup>Exact significance is displayed for this test.

Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
15	The distribution of koncentracija fenolov (mg/l) is normal with mean 220,672 and standard deviation 61,78.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,818	Retain the null hypothesis.
16	The distribution of titrabilne kisline (g/l) is normal with mean 5,894 and standard deviation 0,89.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,598	Retain the null hypothesis.
17	The distribution of skupne kisline (g/l) is normal with mean 6,246 and standard deviation 0,86.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,583	Retain the null hypothesis.
18	The distribution of pH is normal with mean 3,148 and standard deviation 0,24.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,093	Retain the null hypothesis.
19	The distribution of koncentracija reducirajočih sladkorjev (g/l) is normal with mean 11,232 and standard deviation 12,25.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,210	Retain the null hypothesis.
20	The distribution of Al is normal with mean 0,653 and standard deviation 0,59.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,226	Retain the null hypothesis.
21	The distribution of Cu is normal with mean 0,051 and standard deviation 0,01.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,575	Retain the null hypothesis.
22	The distribution of Fe is normal with mean 0,934 and standard deviation 1,10.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,307	Retain the null hypothesis.
23	The distribution of Mn is normal with mean 0,267 and standard deviation 0,11.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,693	Retain the null hypothesis.
24	The distribution of Zn is normal with mean 0,552 and standard deviation 0,14.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,967	Retain the null hypothesis.
25	The distribution of Na is normal with mean 5,292 and standard deviation 2,34.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,992	Retain the null hypothesis.
26	The distribution of B is normal with mean 3,892 and standard deviation 1,10.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,946	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

<sup>1</sup>Exact significance is displayed for this test.

se nadaljuje

## nadaljevanje prolog B2

Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
27	The distribution of Mg is normal withOne-Sample mean 81,833 and standard deviationKolmogorov-6,69. Smirnov Test		,1,000	Retain the null hypothesis.
28	The distribution of Ca is normal withOne-Sample mean 69,500 and standard deviationKolmogorov-18,40. Smirnov Test		,,831	Retain the null hypothesis.
29	The distribution of K is normal withOne-Sample mean 659,000 and standard deviationKolmogorov-190,18. Smirnov Test		,,294	Retain the null hypothesis.
30	The distribution of Li is normal withOne-Sample mean 1,487 and standard deviationKolmogorov-0,83. Smirnov Test		,,463	Retain the null hypothesis.
31	The distribution of Sc is normal withOne-Sample mean 2,333 and standard deviationKolmogorov-0,24. Smirnov Test		,,672	Retain the null hypothesis.
32	The distribution of Ti is normal withOne-Sample mean 11,492 and standard deviationKolmogorov-4,84. Smirnov Test		,,996	Retain the null hypothesis.
33	The distribution of V is normal withOne-Sample mean 2,083 and standard deviationKolmogorov-0,21. Smirnov Test		,,876	Retain the null hypothesis.
34	The distribution of Cr is normal withOne-Sample mean 6,517 and standard deviationKolmogorov-1,63. Smirnov Test		,,894	Retain the null hypothesis.
35	The distribution of Co is normal withOne-Sample mean 1,392 and standard deviationKolmogorov-0,50. Smirnov Test		,,814	Retain the null hypothesis.
36	The distribution of Ni is normal withOne-Sample mean 14,983 and standard deviationKolmogorov-4,08. Smirnov Test		,,457	Retain the null hypothesis.
37	The distribution of Ga is normal withOne-Sample mean 7,775 and standard deviationKolmogorov-1,51. Smirnov Test		,,917	Retain the null hypothesis.
38	The distribution of Ge is normal withOne-Sample mean 4,050 and standard deviationKolmogorov-0,74. Smirnov Test		,,023	Reject the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

<sup>1</sup>Exact significance is displayed for this test.

Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
39	The distribution of As is normal withOne-Sample mean 2,267 and standard deviationKolmogorov-0,23. Smirnov Test		,,693	Retain the null hypothesis.
40	The distribution of Se is normal withOne-Sample mean 11,592 and standard deviationKolmogorov-6,50. Smirnov Test		,,824	Retain the null hypothesis.
41	The distribution of Zr is normal withOne-Sample mean 7,208 and standard deviationKolmogorov-1,78. Smirnov Test		,,518	Retain the null hypothesis.
42	The distribution of Mo is normal withOne-Sample mean 1,525 and standard deviationKolmogorov-1,00. Smirnov Test		,,374	Retain the null hypothesis.
43	The distribution of Sn is normal withOne-Sample mean 8,875 and standard deviationKolmogorov-1,28. Smirnov Test		,,963	Retain the null hypothesis.
44	The distribution of Sb is normal withOne-Sample mean 2,058 and standard deviationKolmogorov-0,47. Smirnov Test		,,984	Retain the null hypothesis.
45	The distribution of Ba is normal withOne-Sample mean 40,508 and standard deviationKolmogorov-11,23. Smirnov Test		1,000	Retain the null hypothesis.
46	The distribution of Nd is normal withOne-Sample mean 1,400 and standard deviationKolmogorov-0,27. Smirnov Test		,,959	Retain the null hypothesis.
47	The distribution of W is normal withOne-Sample mean 6,650 and standard deviationKolmogorov-0,17. Smirnov Test		,,956	Retain the null hypothesis.
48	The distribution of Pb is normal withOne-Sample mean 3,600 and standard deviationKolmogorov-2,53. Smirnov Test		,,385	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

<sup>1</sup>Exact significance is displayed for this test.

**Priloga C:** Analiza variance med sortama

ANOVA						
vir variance		vsota kvadratov	PS	povprečje kvadratov	F	Sig.
vsebina cisterne (l) * sorta	med skupinami	4,06E+07	1	4,06E+07	8,942	0,014 *
	znotraj	4,54E+07	10	4,54E+06		
	skupna	8,60E+07	11			
dodatek žvepla (mg/l) * sorta	med skupinami	1,41E+03	1	1,41E+03	2,315	0,159
	znotraj	6,08E+03	10	6,08E+02		
	skupna	7,49E+03	11			
dodatek bentonita * sorta	med skupinami	0,61	1	0,61	4,765	0,054
	znotraj	1,28	10	0,13		
	skupna	1,88	11			
Leto zasaditve vinograda * sorta	med skupinami	374,08	1	374,08	57,699	0 *
	znotraj	64,83	10	6,48		
	skupna	438,92	11			
obremenitev trsov (kg/trs) * sorta	med skupinami	0,08	1	0,08	1	0,341
	znotraj	0,83	10	0,08		
	skupna	0,92	11			
datum trgatve* sorta	med skupinami	3,09E+13	1	3,09E+13	165,213	0 *
	znotraj	1,87E+12	10	1,87E+11		
	skupna	3,28E+13	11			
prisotnost <i>Botrytis cinerea</i> (do %) * sorta	med skupinami	14,08	1	14,08	4,568	0,058
	znotraj	30,83	10	3,08		
	skupna	44,92	11			
sladkorja prosti ekstrakt (g/l) * sorta	med skupinami	137,84	1	137,84	2,869	0,121
	znotraj	480,49	10	48,05		
	skupna	618,33	11			
alkohol (%) * sorta	med skupinami	0,43	1	0,43	1,048	0,33
	znotraj	4,10	10	0,41		
	skupna	4,53	11			
koncentracija fenolov (mg/l) * sorta	med skupinami	3,67E+04	1	3,67E+04	69,507	0 *
	znotraj	5,28E+03	10	5,28E+02		
	skupna	4,20E+04	11			
titrabilne kisline (g/l) * sorta	med skupinami	0,00	1	0,00	0,004	0,95
	znotraj	8,77	10	0,88		
	skupna	8,78	11			
skupne kisline (g/l) * sorta	med skupinami	0,04	1	0,04	0,052	0,824
	znotraj	8,05	10	0,81		
	skupna	8,09	11			
pH * sorta	med skupinami	0,02	1	0,02	0,319	0,584
	znotraj	0,62	10	0,06		
	skupna	0,64	11			
konc. reducirajočih sladkorjev (g/l) * sorta	med skupinami	1,05E+03	1	1,05E+03	17,524	0,002 *
	znotraj	6,00E+02	10	59,96		
	skupna	1,65E+03	11			
Al * sorta	med skupinami	2,32	1	2,32	14,859	0,003 *
	znotraj	1,56	10	0,16		
	skupna	3,89	11			

se nadaljuje

nadaljevanje priloge C

Cu * sorta	med skupinami	0,001	1	0,00	6,639	0,028	*
	znotraj	0,001	10	0,00			
	skupna	0,002	11				
Fe * sorta	med skupinami	6,59	1	6,59	9,752	0,011	*
	znotraj	6,75	10	0,68			
	skupna	13,34	11				
Mn * sorta	med skupinami	0,03	1	0,03	3,103	0,109	
	znotraj	0,10	10	0,01			
	skupna	0,13	11				
Zn * sorta	med skupinami	0,10	1	0,10	8,383	0,016	*
	znotraj	0,11	10	0,01			
	skupna	0,21	11				
Na * sorta	med skupinami	29,77	1	29,77	9,779	0,011	*
	znotraj	30,44	10	3,04			
	skupna	60,21	11				
B * sorta	med skupinami	2,34	1	2,34	2,154	0,173	
	znotraj	10,87	10	1,09			
	skupna	13,21	11				
Mg * sorta	med skupinami	176,33	1	176,33	5,592	0,04	*
	znotraj	315,33	10	31,53			
	skupna	491,67	11				
Ca * sorta	med skupinami	2,52E+03	1	2,52E+03	21,025	0,001	*
	znotraj	1,20E+03	10	120,00			
	skupna	3,72E+03	11				
K * sorta	med skupinami	4,64E+03	1	4,64E+03	0,118	0,738	
	znotraj	3,93E+05	10	3,93E+04			
	skupna	3,98E+05	11				
<sup>7</sup> Li * sorta	med skupinami	4,32	1	4,32	12,986	0,005	*
	znotraj	3,33	10	0,33			
	skupna	7,65	11				
<sup>45</sup> Sc * sorta	med skupinami	0,003	1	0,00	0,052	0,825	
	znotraj	0,64	10	0,06			
	skupna	0,65	11				
<sup>47</sup> Ti * sorta	med skupinami	2,71	1	2,71	0,106	0,751	
	znotraj	254,78	10	25,48			
	skupna	2,57E+02	11				
<sup>51</sup> V * sorta	med skupinami	0,03	1	0,03	0,643	0,441	
	znotraj	0,47	10	0,05			
	skupna	0,50	11				
<sup>53</sup> Cr * sorta	med skupinami	2,25	1	2,25	0,839	0,381	
	znotraj	26,84	10	2,68			
	skupna	29,10	11				
<sup>59</sup> Co * sorta	med skupinami	1,02	1	1,02	5,773	0,037	*
	znotraj	1,77	10	0,18			
	skupna	2,79	11				
<sup>60</sup> Ni * sorta	med skupinami	70,08	1	70,08	6,183	0,032	*
	znotraj	113,35	10	11,34			
	skupna	183,44	11				

se nadaljuje

nadaljevanje priloge C

<sup>69</sup> Ga * sorta	med skupinami	0,52	1	0,52	0,212	0,655	
	znotraj	24,60	10	2,46			
	skupna	25,12	11				
<sup>72</sup> Ge * sorta	med skupinami	0,16	1	0,16	0,278	0,609	
	znotraj	5,87	10	0,59			
	skupna	6,03	11				
<sup>75</sup> As * sorta	med skupinami	0,03	1	0,03	0,52	0,487	
	znotraj	0,58	10	0,06			
	skupna	0,61	11				
<sup>82</sup> Se * sorta	med skupinami	66,74	1	66,74	1,677	0,224	
	znotraj	398,07	10	39,81			
	skupna	464,81	11				
<sup>90</sup> Zr * sorta	med skupinami	10,64	1	10,64	4,421	0,062	*
	znotraj	24,07	10	2,41			
	skupna	34,71	11				
<sup>95</sup> Mo * sorta	med skupinami	0,10	1	0,10	0,093	0,767	
	znotraj	10,86	10	1,09			
	skupna	10,96	11				
<sup>118</sup> Sn * sorta	med skupinami	0,80	1	0,80	0,468	0,509	
	znotraj	17,10	10	1,71			
	skupna	17,90	11				
<sup>121</sup> Sb * sorta	med skupinami	0,80	1	0,80	4,979	0,05	*
	znotraj	1,61	10	0,16			
	skupna	2,41	11				
<sup>137</sup> Ba * sorta	med skupinami	17,52	1	17,52	0,128	0,728	
	znotraj	1,37E+03	10	137,02			
	skupna	1,39E+03	11				
<sup>146</sup> Nd * sorta	med skupinami	0,05	1	0,05	0,734	0,412	
	znotraj	0,73	10	0,07			
	skupna	0,78	11				
<sup>182</sup> W * sorta	med skupinami	0,21	1	0,21	22,069	0,001	*
	znotraj	0,10	10	0,01			
	skupna	0,31	11				
<sup>208</sup> Pb * sorta	med skupinami	38,88	1	38,88	12,312	0,006	*
	znotraj	31,58	10	3,16			
	skupna	70,46	11				

**Priloga D:** Analiza variance med lokacijama

ANOVA						
vir variance		vsota kvadratov	PS	povprečje kvadratov	F	Sig.
vsebina cisterne (l) * lokacija	med skupinami	5,75E+05	1	5,75E+05	0,067	0,801
	znotraj	8,54E+07	10	8,54E+06		
	skupna	8,60E+07	11			
dodatek žvepla (mg/l) * lokacija	med skupinami	416,67	1	416,667	0,589	0,461
	znotraj	7,08E+03	10	707,5		
	skupna	7,49E+03	11			
dodatek bentonita * lokacija	med skupinami	0,30	1	0,304	1,924	0,196
	znotraj	1,58	10	0,158		
	skupna	1,88	11			
leto zasaditve vinograda * lokacija	med skupinami	32,67	1	32,667	0,804	0,391
	znotraj	406,25	10	40,625		
	skupna	438,92	11			
obremenitev trsov (kg/trs) * lokacija	med skupinami	0,04	1	0,042	0,476	0,506
	znotraj	0,88	10	0,088		
	skupna	0,92	11			
datum trgatve * lokacija	med skupinami	9,97E+12	1	9,97E+12	4,363	0,063
	znotraj	2,28E+13	10	2,28E+12		
	skupna	3,28E+13	11			
prisotnost <i>Botrytis cinerea</i> (do %) * lokacija	med skupinami	0,17	1	0,167	0,037	0,851
	znotraj	44,75	10	4,475		
	skupna	44,92	11			
sladkorja prosti ekstrakt (g/l) * lokacija	med skupinami	44,50	1	44,499	0,775	0,399
	znotraj	573,83	10	57,383		
	skupna	618,33	11			
alkohol (%) * lokacija	med skupinami	0,21	1	0,209	0,484	0,502
	znotraj	4,32	10	0,432		
	skupna	4,53	11			
koncentracija fenolov (mg/l) * lokacija	med skupinami	264,34	1	264,338	0,063	0,806
	znotraj	4,17E+04	10	4,17E+03		
	skupna	4,20E+04	11			
titrabilne kisline (g/l) * lokacija	med skupinami	1,41	1	1,407	1,909	0,197
	znotraj	7,37	10	0,737		
	skupna	8,78	11			
skupne kisline (g/l) * lokacija	med skupinami	1,18	1	1,179	1,706	0,221
	znotraj	6,91	10	0,691		
	skupna	8,09	11			
pH * lokacija	med skupinami	0,16	1	0,159	3,267	0,101
	znotraj	0,49	10	0,049		
	skupna	0,64	11			

se nadaljuje

nadaljevanje priloge D

konc. reducirajočih sladkorjev (g/l) * lokacija	med skupinami	103,21	1	103,211	0,667	0,433	
	znotraj	1,55E+03	10	154,716			
	skupna	1,65E+03	11				
Al * lokacija	med skupinami	0,49	1	0,49	1,443	0,257	
	znotraj	3,40	10	0,34			
	skupna	3,89	11				
Cu * lokacija	med skupinami	0,00	1	0	0,1	0,759	
	znotraj	0,002	10	0			
	skupna	0,002	11				
Fe * lokacija	med skupinami	0,56	1	0,564	0,442	0,521	
	znotraj	12,78	10	1,278			
	skupna	13,34	11				
Mn * lokacija	med skupinami	0,00	1	0,002	0,133	0,723	
	znotraj	0,13	10	0,013			
	skupna	0,13	11				
Zn * lokacija	med skupinami	0,07	1	0,066	4,623	0,057	
	znotraj	0,14	10	0,014			
	skupna	0,21	11				
Na * lokacija	med skupinami	12,04	1	12,042	2,5	0,145	
	znotraj	48,17	10	4,817			
	skupna	60,21	11				
B * lokacija	med skupinami	0,43	1	0,427	0,334	0,576	
	znotraj	12,78	10	1,278			
	skupna	13,21	11				
Mg * lokacija	med skupinami	77,04	1	77,042	1,858	0,203	
	znotraj	414,63	10	41,463			
	skupna	491,67	11				
Ca * lokacija	med skupinami	216,00	1	216	0,616	0,451	
	znotraj	3,51E+03	10	350,7			
	skupna	3,72E+03	11				
K * lokacija	med skupinami	6,71E+04	1	6,71E+04	2,029	0,185	
	znotraj	3,31E+05	10	3,31E+04			
	skupna	3,98E+05	11				
<sup>7</sup> Li * lokacija	med skupinami	0,01	1	0,01	0,014	0,909	
	znotraj	7,64	10	0,764			
	skupna	7,65	11				
<sup>45</sup> Sc * lokacija	med skupinami	0,03	1	0,027	0,43	0,527	
	znotraj	0,62	10	0,062			
	skupna	0,65	11				
<sup>47</sup> Ti * lokacija	med skupinami	1,60	1	1,602	0,063	0,808	
	znotraj	255,89	10	25,589			
	skupna	257,49	11				

se nadaljuje

nadaljevanje prologe D

<sup>51</sup> V * lokacija	med skupinami	0,01	1	0,007	0,136	0,72	
	znotraj	0,49	10	0,049			
	skupna	0,50	11				
<sup>53</sup> Cr * lokacija	med skupinami	7,37	1	7,37	3,392	0,095	
	znotraj	21,73	10	2,173			
	skupna	29,10	11				
<sup>59</sup> Co * lokacija	med skupinami	0,05	1	0,05	0,184	0,677	
	znotraj	2,74	10	0,274			
	skupna	2,79	11				
<sup>60</sup> Ni * lokacija	med skupinami	63,05	1	63,05	5,237	0,045	*
	znotraj	120,39	10	12,039			
	skupna	183,44	11				
<sup>69</sup> Ga * lokacija	med skupinami	0,02	1	0,015	0,006	0,94	
	znotraj	25,11	10	2,511			
	skupna	25,12	11				
<sup>72</sup> Ge * lokacija	med skupinami	0,74	1	0,735	1,388	0,266	
	znotraj	5,30	10	0,53			
	skupna	6,03	11				
<sup>75</sup> As * lokacija	med skupinami	0,01	1	0,007	0,111	0,746	
	znotraj	0,60	10	0,06			
	skupna	0,61	11				
<sup>82</sup> Se * lokacija	med skupinami	2,60	1	2,6	0,056	0,817	
	znotraj	462,21	10	46,221			
	skupna	464,81	11				
<sup>90</sup> Zr * lokacija	med skupinami	10,67	1	10,667	4,437	0,061	
	znotraj	24,04	10	2,404			
	skupna	34,71	11				
<sup>95</sup> Mo * lokacija	med skupinami	1,50	1	1,5	1,585	0,237	
	znotraj	9,46	10	0,946			
	skupna	10,96	11				
<sup>118</sup> Sn * lokacija	med skupinami	6,00	1	6	5,041	0,049	
	znotraj	11,90	10	1,19			
	skupna	17,90	11				
<sup>121</sup> Sb * lokacija	med skupinami	0,15	1	0,15	0,666	0,433	
	znotraj	2,26	10	0,226			
	skupna	2,41	11				
<sup>137</sup> Ba * lokacija	med skupinami	152,01	1	152,007	1,23	0,293	
	znotraj	1,24E+03	10	123,572			
	skupna	1,39E+03	11				
<sup>146</sup> Nd * lokacija	med skupinami	0,18	1	0,184	3,082	0,11	
	znotraj	0,60	10	0,06			
	skupna	0,78	11				

se nadaljuje

nadaljevanje priloge D

<sup>182</sup> W * lokacija	med skupinami	0,09	1	0,094	4,335	0,064	
	znotraj	0,22	10	0,022			
	skupna	0,31	11				
<sup>208</sup> Pb * lokacija	med skupinami	8,28	1	8,284	1,332	0,275	
	znotraj	62,18	10	6,218			
	skupna	70,46	11				

**Priloga E:** Analiza variance med legami

ANOVA						
	vir variance	vsota kvadratov	PS	povprečje kvadratov	F	Sig.
vsebina cisterne (l) * lokacija-lega	med skupinami	1,93E+07	2	9,650E+06	1,302	0,319
	znotraj	6,67E+07	9	7,409E+06		
	skupna	8,60E+07	11			
dodatek žvepla (mg/l) * lokacija-lega	med skupinami	1,94E+03	2	968,33	1,569	0,26
	znotraj	5,56E+03	9	617,22		
	skupna	7,49E+03	11			
dodatek bentonita * lokacija-lega	med skupinami	0,32	2	0,16	0,904	0,439
	znotraj	1,57	9	0,17		
	skupna	1,88	11			
leto zasaditve vinograda * lokacija-lega	med skupinami	181,37	2	90,68	3,169	0,091
	znotraj	257,55	9	28,62		
	skupna	438,92	11			
obremenitev trsov (kg/trs) * lokacija-lega	med skupinami	0,17	2	0,08	1	0,405
	znotraj	0,75	9	0,08		
	skupna	0,92	11			
datum trgatve * lokacija-lega	med skupinami	1,49E+13	2	7,459E+12	3,752	0,065
	znotraj	1,79E+13	9	1,988E+12		
	skupna	3,28E+13	11			
prisotnost <i>Botrytis cinerea</i> (do %) * lokacija-lega	med skupinami	28,17	2	14,08	7,567	0,012
	znotraj	16,75	9	1,86		
	skupna	44,92	11			
sladkorja prosti ekstrakt (g/l) * lokacija-lega	med skupinami	199,87	2	99,93	2,149	0,173
	znotraj	418,46	9	46,50		
	skupna	618,33	11			
alkohol (%) * lokacija-lega	med skupinami	0,77	2	0,39	0,927	0,43
	znotraj	3,75	9	0,42		
	skupna	4,53	11			
koncentracija fenolov (mg/l) * lokacija-lega	med skupinami	2,75E+04	2	1,376E+04	8,561	0,008
	znotraj	1,45E+04	9	1,607E+03		
	skupna	4,20E+04	11			
titrabilne kisline (g/l) * lokacija-lega	med skupinami	3,48	2	1,74	2,963	0,103
	znotraj	5,29	9	0,59		
	skupna	8,78	11			
skupne kisline (g/l) * lokacija-lega	med skupinami	2,93	2	1,46	2,552	0,132
	znotraj	5,16	9	0,57		
	skupna	8,09	11			
pH * lokacija-lega	med skupinami	0,26	2	0,13	2,985	0,101
	znotraj	0,39	9	0,04		
	skupna	0,64	11			

se nadaljuje

nadaljevanje priloge E

konc. reducirajočih sladkorjev (g/l) * lokacija-lega	med skupinami	442,91	2	221,45	1,651	0,245	
	znotraj	1,21E+03	9	134,16			
	skupna	1,65E+03	11				
Al * lokacija-lega	med skupinami	0,83	2	0,41	1,212	0,342	
	znotraj	3,06	9	0,34			
	skupna	3,89	11				
Cu * lokacija- lega	med skupinami	0,000	2	0,00	1,356	0,306	
	znotraj	0,001	9	0,00			
	skupna	0,002	11				
Fe * lokacija-lega	med skupinami	2,50	2	1,25	1,039	0,393	
	znotraj	10,84	9	1,20			
	skupna	13,34	11				
Mn * lokacija- lega	med skupinami	0,02	2	0,01	0,778	0,488	
	znotraj	0,11	9	0,01			
	skupna	0,13	11				
Zn * lokacija- lega	med skupinami	0,03	2	0,02	0,758	0,496	
	znotraj	0,18	9	0,02			
	skupna	0,21	11				
Na * lokacija- lega	med skupinami	6,19	2	3,10	0,516	0,614	
	znotraj	54,02	9	6,00			
	skupna	60,21	11				
B * lokacija-lega	med skupinami	0,99	2	0,50	0,364	0,705	
	znotraj	12,22	9	1,36			
	skupna	13,21	11				
Mg * lokacija- lega	med skupinami	51,05	2	25,53	0,521	0,611	
	znotraj	440,62	9	48,96			
	skupna	491,67	11				
Ca * lokacija- lega	med skupinami	1,36E+03	2	679,27	2,586	0,13	
	znotraj	2,36E+03	9	262,72			
	skupna	3,72E+03	11				
K * lokacija-lega	med skupinami	1,01E+05	2	5,066E+04	1,538	0,266	
	znotraj	2,97E+05	9	3,295E+04			
	skupna	3,98E+05	11				
<sup>7</sup> Li * lokacija- lega	med skupinami	1,89	2	0,94	1,472	0,28	
	znotraj	5,76	9	0,64			
	skupna	7,65	11				
<sup>45</sup> Sc * lokacija- lega	med skupinami	0,17	2	0,08	1,579	0,258	
	znotraj	0,48	9	0,05			
	skupna	0,65	11				
<sup>47</sup> Ti * lokacija- lega	med skupinami	11,85	2	5,93	0,217	0,809	
	znotraj	245,64	9	27,29			
	skupna	257,49	11				

se nadaljuje

nadaljevanje priloge E

<sup>51</sup> V * lokacija-lega	med skupinami	0,08	2	0,04	0,89	0,444	
	znotraj	0,42	9	0,05			
	skupna	0,50	11				
<sup>53</sup> Cr * lokacija-lega	med skupinami	9,81	2	4,91	2,289	0,157	
	znotraj	19,29	9	2,14			
	skupna	29,10	11				
<sup>59</sup> Co * lokacija-lega	med skupinami	0,84	2	0,42	1,941	0,199	
	znotraj	1,95	9	0,22			
	skupna	2,79	11				
<sup>60</sup> Ni * lokacija-lega	med skupinami	77,64	2	38,82	3,302	0,084	
	znotraj	105,80	9	11,76			
	skupna	183,44	11				
<sup>69</sup> Ga * lokacija-lega	med skupinami	4,02	2	2,01	0,857	0,456	
	znotraj	21,10	9	2,35			
	skupna	25,12	11				
<sup>72</sup> Ge * lokacija-lega	med skupinami	0,56	2	0,28	0,457	0,647	
	znotraj	5,47	9	0,61			
	skupna	6,03	11				
<sup>75</sup> As * lokacija-lega	med skupinami	0,05	2	0,02	0,356	0,71	
	znotraj	0,56	9	0,06			
	skupna	0,61	11				
<sup>82</sup> Se * lokacija-lega	med skupinami	23,29	2	11,65	0,237	0,793	
	znotraj	441,52	9	49,06			
	skupna	464,81	11				
<sup>90</sup> Zr * lokacija-lega	med skupinami	1,32	2	0,66	0,177	0,84	
	znotraj	33,39	9	3,71			
	skupna	34,71	11				
<sup>95</sup> Mo * lokacija-lega	med skupinami	2,34	2	1,17	1,219	0,34	
	znotraj	8,63	9	0,96			
	skupna	10,96	11				
<sup>118</sup> Sn * lokacija-lega	med skupinami	3,33	2	1,66	1,027	0,396	
	znotraj	14,58	9	1,62			
	skupna	17,90	11				
<sup>121</sup> Sb * lokacija-lega	med skupinami	0,28	2	0,14	0,599	0,57	
	znotraj	2,13	9	0,24			
	skupna	2,41	11				
<sup>137</sup> Ba * lokacija-lega	med skupinami	580,63	2	290,32	3,237	0,087	
	znotraj	807,10	9	89,68			
	skupna	1,39E+03	11				
<sup>146</sup> Nd * lokacija-lega	med skupinami	0,25	2	0,13	2,171	0,17	
	znotraj	0,53	9	0,06			
	skupna	0,78	11				

se nadaljuje

nadaljevanje priloge E

<sup>182</sup> W * lokacija-lega	med skupinami	0,18	2	0,09	6,557	0,018	*
	znotraj	0,13	9	0,01			
	skupna	0,31	11				
<sup>208</sup> Pb * lokacija-lega	med skupinami	11,08	2	5,54	0,84	0,463	
	znotraj	59,38	9	6,60			
	skupna	70,46	11				

## Priloga F: Statistična analiza – korelacijska analiza

	leto zasadične vinograda			dodatak bentonita			dodatak žvepla (mg/l)			vsebina cisterne (l)		
N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	
12	,081	-,523	12	,408	,263	12	,056	-,563	12	,056	-,563	vsebina cisterne (l)
12	,273	,344	12	,672	,137	12		1	12		,203	dodatek žvepla (mg/l)
12	,023	-,648*	12		1	12	,672	,137	12	,408	,253	dodatek bentonita
12	1	1	12	,023	-,648*	12	,273	,344	12	,081	,523	leto zasadične vinograda
12	,807	-,079	12	,595	,171	12	,262	,352	12	,053	,570	obremenitev trsov (kg/trs)
12	,000	-,902**	12	,051	,573	12	,124	-,469	12	,031	,622*	datum trzave
12	,033	-,615*	12	,847	,063	12	,487	-,223	12	,641	,150	prisotnost Botrytis cinerea (do %)
12	,761	-,098	12	,994	-,002	12	,258	-,355	12	,033	,615*	sladkorja prosti ekstrakt (g/l)
12	,068	,544	12	,069	-,541	12	,386	-,276	12	,903	,040	alkohol (%)
12	,000	-,918**	12	,059	,558	12	,202	-,396	12	,015	,679*	konzentracija fenolov (mg/l)
12	,963	-,015	12	,826	-,071	12	,206	-,393	12	,947	,022	titrabilne kisline (g/l)
12	,827	-,071	12	,878	-,050	12	,161	-,432	12	,847	,063	skupne kisline (g/l)
12	,703	,123	12	,920	,032	12	,138	,454	12	,711	,120	pH
12	,000	-,901**	12	,003	,773**	12	,801	-,081	12	,257	,356	konc. reducirajočih sladkorjev (g/l)
12	,008	-,724**	12	,013	,692*	12	,258	-,354	12	,005	,754*	Al
12	,070	,541	12	,084	-,518	12	,734	-,110	12	,076	,531	Cu
12	,019	-,663*	12	,050	,577*	12	,072	-,537	12	,002	,799*	Fe
12	,097	,501	12	,441	,246	12	,076	-,530	12	,167	,426	Mn
12	,086	,516	12	,187	-,409	12	,427	,253	12	,063	,551	Zn
12	,016	,676*	12	,094	,506	12	,036	-,609*	12	,032	,617*	Na
12	,083	-,521	12	,086	,516	12	,324	-,312	12	,444	,244	B
12	,009	-,713**	12	,198	,399	12	,171	-,423	12	,318	,316	Mg
12	,002	-,785**	12	,374	,282	12	,004	-,756**	12	,751*	Ca	
12	,859	,058	12	,888	,046	12	,660	,142	12	,904	,904	K
12	,008	-,722**	12	,141	,451	12	,051	-,574	12	,000	,915*	Li
12	,995	,002	12	,148	,444	12	,408	,263	12	,880	,049	<sup>45</sup> Sc
12	,747	,104	12	,833	-,068	12	,195	-,403	12	,071	,538	<sup>47</sup> Ti
12	,469	-,231	12	,142	,450	12	,147	,445	12	,053	,571	<sup>51</sup> V
12	,316	,317	12	,377	-,280	12	,080	-,524	12	,438	,248	<sup>53</sup> Cr
12	,051	-,573	12	,284	,337	12	,062	-,554	12	,068	,543	<sup>59</sup> Co
12	,083	,520	12	,362	-,289	12	,862	,056	12	,634	,153	<sup>60</sup> Ni
12	,818	,075	12	,141	-,451	12	,019	-,662*	12	,862	,056	<sup>69</sup> Ga
12	,430	,252	12	,682	-,132	12	,050	-,576*	12	,637	,152	<sup>72</sup> Ge
12	,427	,253	12	,728	-,112	12	,034	-,613*	12	,342	,301	<sup>75</sup> As
12	,103	-,493	12	,139	,453	12	,771	-,094	12	,161	,432	<sup>82</sup> Se
12	,053	,571	12	,003	,778**	12	,684	-,131	12	,089	,512	<sup>90</sup> Zr
12	,930	,028	12	,451	,240	12	,667	-,139	12	,977	,009	<sup>99</sup> Mo
12	,690	,129	12	,942	,024	12	,210	,390	12	,529	,202	<sup>118</sup> Sn
12	,022	-,652*	12	,460	,236	12	,115	-,479	12	,092	,508	<sup>121</sup> Sb
12	,567	,184	12	,198	-,400	12	,012	-,695*	12	,744	,105	<sup>137</sup> Ba
12	,987	,005	12	,819	-,074	12	,685	-,131	12	,680	,133	<sup>146</sup> Nd
12	,009	-,716**	12	,141	,452	12	,455	-,239	12	,285	,337	<sup>182</sup> W
12	,016	-,676*	12	,080	,524	12	,017	-,672*	12	,002	,791*	<sup>208</sup> Pb

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

koncentracija fenolov (mg/l)	alkohol (%)				sladkorja prosti ekstrakt				prisotnost Botrytis cinerea (do %)				datum trgatve				obremenitev trgov (kg/trs)				
	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r
12 ,015	,679*	12 ,903	,040	12 ,033	,615*	12 ,641	,150	12 ,031	,622*	12 ,053	,053	,053	-,570								
12 ,202	-,396	12 ,386	-,276	12 ,258	-,355	12 ,487	-,223	12 ,124	-,469	12 ,262	,352	,352									
12 ,059	,558	12 ,069	-,541	12 ,994	-,002	12 ,063	,063	12 ,051	,573	12 ,595	,171	,171									
12 ,000	-,918**	12 ,068	,544	12 ,761	,098	12 ,033	-,615*	12 ,000	-,902*	12 ,807	,079	,079									
12 ,579	-,179	12 ,038	-,602*	12 ,000	-,960**	12 ,600	,169	12 ,369	-,285	12 ,12 ,1	,1	,1									
12 ,000	,855**	12 ,490	-,221	12 ,154	,439	12 ,105	,491	12 ,12 ,1	,369	,285											
12 ,096	,502	12 ,117	-,477	12 ,904	,039	12 ,12 ,1	,105	,491	12 ,600	,169											
12 ,307	,322	12 ,146	,446	12 ,1	,146	12 ,446	,12 ,117	,039	12 ,154	,439	12 ,000	-,960**									
12 ,164	-,429	12 ,1	,12 ,1	,307	,322	12 ,096	,502	12 ,000	,855**	12 ,579	,179	,179									
12 ,1	,12 ,164	-,429	,12 ,1	,938	,025	12 ,532	,201	12 ,714	,118	12 ,953	,019	,019									
12 ,761	-,099	12 ,894	-,043	12 ,196	,034	12 ,445	,244	12 ,618	,161	12 ,950	,021	,021									
12 ,910	-,037	12 ,810	-,078	12 ,918	,034	12 ,487	-,223	12 ,376	,281	12 ,696	,126	,126									
12 ,908	-,038	12 ,928	,029	12 ,602	,168	12 ,012	,018	12 ,668*	,12 ,004	12 ,760**	,231	,231									
12 ,003	,769**	12 ,012	-,698*	12 ,970	,012	12 ,261	,353	12 ,901	-,040	12 ,003	,773**	,773**									
12 ,002	,793**	12 ,611	-,164	12 ,196	,402	12 ,355	,293	12 ,058	,561	12 ,387	,275	,275									
12 ,025	-,639*	12 ,373	,283	12 ,297	,328	12 ,953	,019	12 ,016	,677*	12 ,395	,270	,270									
12 ,003	,777**	12 ,767	-,096	12 ,091	,12 ,702	,124	,762	,098	12 ,113	,482	,762	,762									
12 ,101	,496	12 ,779	,091	12 ,065	,12 ,070	,540	,902	12 ,040	,732*	12 ,092	,508	,508									
12 ,051	-,574	12 ,841	,065	12 ,102	,363	,289	,849	12 ,062	,749**	12 ,472	,230	,230									
12 ,013	,692*	12 ,753	,166	12 ,774	,093	12 ,556	,189	12 ,179	,416	12 ,536	,199	,199									
12 ,193	,404	12 ,299	-,327	12 ,767	-,096	12 ,217	,385	12 ,019	,662*	12 ,574	,181	,181									
12 ,075	,533	12 ,790	-,086	12 ,278	,341	12 ,260	,353	12 ,001	,819**	12 ,374	,282	,282									
12 ,001	,832**	12 ,948	,021	12 ,603	,168	12 ,527	,203	12 ,952	,020	12 ,751	,103	,103									
12 ,356	-,293	12 ,481	-,225	12 ,290	,333	12 ,364	,288	12 ,015	,680*	12 ,454	,239	,239									
12 ,002	,795*	12 ,567	-,184	12 ,491	,221	12 ,939	-,025	12 ,873	,052	12 ,789	,087	,087									
12 ,631	,155	12 ,133	,460	12 ,059	,558	12 ,787	-,087	12 ,819	,074	12 ,074	,534	,534									
12 ,968	-,013	12 ,831	,069	12 ,636	,152	12 ,199	,399	12 ,454	,239	12 ,591	,173	,173									
12 ,268	,348	12 ,448	-,243	12 ,999	,000	12 ,147	,445	12 ,621	,159	12 ,992	,003	,003									
12 ,125	,468	12 ,712	,119	12 ,421	,257	12 ,936	-,026	12 ,042	,592*	12 ,423	,255	,255									
12 ,014	,687*	12 ,985	-,006	12 ,998	,001	12 ,844	,064	12 ,519	,207	12 ,890	,045	,045									
12 ,183	-,412	12 ,781	,090	12 ,222	,384	12 ,889	,045	12 ,793	,085	12 ,760	,099	,099									
12 ,712	-,119	12 ,218	,585	12 ,176	,135	12 ,565	-,185	12 ,030	,623*	12 ,788	,087	,087									
12 ,729	,112	12 ,772	,094	12 ,576	,180	12 ,658	,143	12 ,374	,282	12 ,644	,149	,149									
12 ,324	,312	12 ,985	-,006	12 ,998	,001	12 ,844	,064	12 ,519	,207	12 ,890	,045	,045									
12 ,203	,396	12 ,467	-,233	12 ,760	,099	12 ,330	,308	12 ,316	,317	12 ,468	,232	,232									
12 ,080	,524	12 ,453	-,240	12 ,677	,135	12 ,565	-,185	12 ,030	,623*	12 ,788	,087	,087									
12 ,505	,214	12 ,631	-,155	12 ,607	,166	12 ,470	-,231	12 ,990	-,004	12 ,607	,166	,166									
12 ,861	-,057	12 ,354	-,294	12 ,489	-,222	12 ,754	-,101	12 ,287	-,335	12 ,551	,191	,191									
12 ,089	,511	12 ,614	-,162	12 ,996	,002	12 ,309	,321	12 ,034	,612*	12 ,904	,039	,039									
12 ,485	-,223	12 ,029	,628*	12 ,637	,152	12 ,816	-,075	12 ,991	,004	12 ,501	-,216	,216									
12 ,927	,030	12 ,458	,237	12 ,028	,631	12 ,675	,135	12 ,309	,321	12 ,043	,591	,591									
12 ,023	,648*	12 ,436	-,249	12 ,108	,487	12 ,519	,657*	12 ,020	,000	12 ,852*	,281	,281									
12 ,004	,766*	12 ,955	-,018	12 ,202	,397	12 ,952	,020	12 ,005	,749*	12 ,267	,348	,348									

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

Cu	Al	konc. reducirajočih sladkorjev (g/l)				pH				skupne kisline (g/l)				titrabilne kisline (g/l)			
		N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	
12 ,076	-,531	12 ,005	,754 <sup>**</sup>	.12	,257	,356	.12	,711	-,120	,847	,063	.12	,947	,022			
12 ,734	-,110	12 ,258	,692 <sup>*</sup>	.12	,801	,081	.12	,138	,454	.12	,161	-,432	.12	,206	-,393		
12 ,084	-,518	12 ,013	,343	.12	,003	,773 <sup>**</sup>	.12	,920	,032	.12	,878	-,050	.12	,826	-,071		
12 ,070	,541	12 ,008	,724 <sup>**</sup>	.12	,000	,901 <sup>**</sup>	.12	,703	,123	.12	,827	-,071	.12	,963	-,015		
12 ,387	,275	12 ,343	,300	.12	,469	,231	.12	,696	,126	.12	,950	,021	.12	,953	,019		
12 ,058	,561	12 ,003	,773 <sup>**</sup>	.12	,004	,760 <sup>**</sup>	.12	,376	-,281	.12	,618	,161	.12	,714	,118		
12 ,355	-,293	12 ,901	,040	.12	,018	,668 <sup>*</sup>	.12	,487	-,223	.12	,445	,244	.12	,532	,201		
12 ,196	-,402	12 ,261	,353	.12	,970	,012	.12	,602	-,168	.12	,918	,034	.12	,938	,025		
12 ,373	,283	12 ,611	,164	.12	,012	,698 <sup>*</sup>	.12	,928	,029	.12	,810	-,078	.12	,894	-,043		
12 ,025	-,639*	12 ,002	,793 <sup>**</sup>	.12	,003	,769 <sup>**</sup>	.12	,908	-,038	.12	,910	-,037	.12	,761	-,099		
12 ,691	,129	12 ,649	-,147	.12	,796	,084	.12	,000	-,964 <sup>**</sup>	.12	,000	,997 <sup>**</sup>	.12	,1			
12 ,732	,111	12 ,736	-,109	.12	,690	,129	.12	,000	-,963 <sup>**</sup>	.12	,000	,1	.12	,000	,997 <sup>**</sup>		
12 ,1,000	,0,000	12 ,971	,012	.12	,691	-,129	.12		1	.12	,000	-,963 <sup>**</sup>	.12	,000	-,964 <sup>**</sup>		
12 ,038	-,603*	12 ,069	,541	.12		1	.12	,691	-,129	.12	,690	,129	.12	,796	,084		
12 ,070	,539	12 ,1	,070	,539	.12	,038	,603 <sup>*</sup>	.12	,1,000	,000	.12	,736	-,109	.12	,649	-,147	
12 ,066	,547	12 ,000	,900 <sup>**</sup>	.12	,097	,501	.12	,811	-,077	.12	,939	,025	.12	,954	-,019		
12 ,944	,023	12 ,058	,561	.12	,424	,255	.12	,247	,362	.12	,198	-,400	.12	,155	,438		
12 ,073	,536	12 ,013	,690 <sup>*</sup>	.12	,246	,363	.12	,102	,495	.12	,317	,316	.12	,339	,303		
12 ,307	,322	12 ,001	,829 <sup>**</sup>	.12	,125	,468	.12	,930	-,029	.12	,965	,014	.12	,870	-,053		
12 ,739	,108	12 ,154	,439	.12	,124	,469	.12	,910	-,037	.12	,906	,038	.12	,991	,004		
12 ,391	-,108	12 ,102	,494	.12	,063	,552	.12	,295	-,330	.12	,392	,272	.12	,451	,241		
12 ,551	,273	12 ,004	,768 <sup>**</sup>	.12	,101	,496	.12	,485	-,224	.12	,602	,168	.12	,733	,110		
12 ,130	,463	12 ,002	,803 <sup>**</sup>	.12	,049	,579 <sup>*</sup>	.12	,890	-,045	.12	,894	,043	.12	,969	-,013		
12 ,159	-,433	12 ,813	,077	.12	,420	,257	.12	,481	,226	.12	,551	-,192	.12	,537	-,198		
12 ,815	,076	12 ,602	,168	.12	,763	-,098	.12	,861	,057	.12	,956	,018	.12	,978	,009		
12 ,604	,167	12 ,014	,684 <sup>*</sup>	.12	,688	,129	.12	,782	,090	.12	,799	-,082	.12	,744	-,105		
12 ,969	,013	12 ,828	,070	.12	,742	,106	.12	,991	,004	.12	,977	-,009	.12	,846	-,063		
12 ,558	-,188	12 ,004	,766 <sup>**</sup>	.12	,395	,270	.12	,446	,243	.12	,324	,312	.12	,257	,355		
12 ,150	,442	12 ,405	-,265	.12	,076	,531	.12	,379	,280	.12	,580	-,178	.12	,601	-,168		
12 ,117	,477	12 ,688	-,130	.12	,430	-,252	.12	,745	-,105	.12	,532	,201	.12	,561	,187		
12 ,059	,559	12 ,832	,069	.12	,973	-,011	.12	,418	-,258	.12	,472	,230	.12	,510	,211		
12 ,178	,416	12 ,402	,267	.12	,956	-,018	.12	,489	-,222	.12	,389	,274	.12	,469	,232		
12 ,359	-,291	12 ,204	,395	.12	,058	,561	.12	,190	,406	.12	,364	-,288	.12	,309	-,321		
12 ,155	,438	12 ,000	,857 <sup>**</sup>	.12	,088	,514	.12	,562	-,186	.12	,690	,129	.12	,727	,113		
12 ,154	,439	12 ,725	,114	.12	,957	,017	.12	,504	-,214	.12	,429	,252	.12	,416	,259		
12 ,409	-,263	12 ,934	-,027	.12	,962	-,015	.12	,466	,233	.12	,630	-,155	.12	,634	-,154		
12 ,907	,038	12 ,066	,547	.12	,175	,419	.12	,776	-,092	.12	,786	,088	.12	,879	,049		
12 ,228	,377	12 ,740	-,107	.12	,326	-,311	.12	,286	-,336	.12	,240	,368	.12	,232	,373		
12 ,733	-,110	12 ,996	,002	.12	,968	-,013	.12	,039	-,600 <sup>*</sup>	.12	,124	,469	.12	,112	,483		
12 ,044	-,590*	12 ,194	,403	.12	,732 <sup>**</sup>	-,007	.12	,162	-,431	.12	,327	,310	.12	,372	,283		
12 ,205	,394	12 ,000	,914 <sup>**</sup>	.12	,138	,455	.12	,626	-,157	.12	,800	,082	.12	,908	,038		

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

	Mg	B	Na	Zn	Mn	Fe					
N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r
12	,318	,316	,444	,244	,032	,617 <sup>*</sup>	,063	-,551	,12	,167	,426
12	,423	,423	,324	,312	,036	,509 <sup>*</sup>	,427	,253	,12	,076	,530
12	,198	,399	,086	,516	,12	,094	,187	-,409	,12	,441	,246
12	,009	-,713 <sup>**</sup>	,083	,521	,12	,016	,676 <sup>*</sup>	,086	,516	,097	,501
12	,574	,181	,536	,199	,12	,472	-,230	,092	,508	,12	,762
12	,019	,662 <sup>*</sup>	,12	,179	,416	,12	,005	,749 <sup>**</sup>	,007	-,732 <sup>**</sup>	,12
12	,217	,385	,12	,556	,189	,12	,849	,062	,902	,040	,762
12	,767	-,096	,12	,774	-,093	,12	,363	,289	,070	,540	,12
12	,299	-,327	,12	,166	-,427	,12	,753	,102	,841	,065	,12
12	,075	,533	,12	,193	,404	,12	,013	,692 <sup>*</sup>	,12	,051	-,574
12	,451	,241	,12	,991	,004	,12	,870	-,053	,12	,339	-,303
12	,392	,272	,12	,906	,038	,12	,965	-,014	,317	-,316	,12
12	,295	,330	,12	,910	-,037	,12	,930	-,029	,102	,495	,12
12	,063	,552	,12	,124	,469	,12	,125	,468	,12	,246	-,363
12	,102	,494	,12	,154	,439	,12	,001	,829 <sup>**</sup>	,12	,013	,690 <sup>*</sup>
12	,739	-,108	,12	,739	,108	,12	,307	-,322	,12	,073	,536
12	,122	,471	,12	,195	,402	,12	,001	,847 <sup>**</sup>	,12	,078	-,527
12	,089	,511	,12	,028	,631 <sup>*</sup>	,12	,012	,694 <sup>*</sup>	,12	,985	-,006
12	,160	,432	,12	,709	-,121	,12	,153	-,439	,12	1	,12
12	,142	,450	,12	,312	,319	,12	1	,12	,153	-,439	,12
12	,006	-,742 <sup>**</sup>	,12		1	,12	,312	,319	,12	,709	-,121
12		1	,12		,742 <sup>**</sup>	,12	,142	,450	,12	,160	,432
12	,036	,608 <sup>*</sup>	,12	,196	,402	,12	,001	,823 <sup>**</sup>	,12	,055	-,567
12	,215	,386	,12	,302	,326	,12	,619	-,160	,12	,672	,137
12	,103	,493	,12	,113	,481	,12	,008	,719 <sup>**</sup>	,12	,185	-,410
12	,425	-,254	,12	,773	,094	,12	,966	-,014	,12	,705	,122
12	,449	-,242	,12	,964	,015	,12	,343	,300	,12	,827	,071
12	,697	,126	,12	,236	,370	,12	,016	,676 <sup>*</sup>	,12	,627	,157
12	,726	,113	,12	,665	,140	,12	,643	,149	,12	,805	,080
12	,134	,459	,12	,160	,433	,12	,000	,857 <sup>**</sup>	,12	,323	-,313
12	,675	-,135	,12	,603	,167	,12	,296	-,329	,12	,072	,536
12	,950	-,020	,12	,767	-,096	,12	,298	,328	,12	,234	,372
12	,091	,509	,12	,191	,405	,12	,274	,344	,12	,855	-,059
12	,112	,483	,12	,134	,458	,12	,310	,320	,12	,589	-,174
12	,443	,245	,12	,290	,333	,12	,109	,486	,12	,504	,214
12	,215	,386	,12	,346	,298	,12	,017	,672 <sup>*</sup>	,12	,013	-,692 <sup>*</sup>
12	,546	,194	,12	,073	,535	,12	,953	,019	,12	,998	,001
12	,915	-,035	,12	,972	-,011	,12	,253	-,338	,12	,654	,145
12	,001	,808 <sup>**</sup>	,12	,032	,620 <sup>*</sup>	,12	,076	,530	,12	,283	-,338
12	,805	-,080	,12	,592	-,173	,12	,272	,345	,12	,637	,152
12	,535	,199	,12	,962	-,016	,12	,714	-,118	,12	,030	,624 <sup>*</sup>
12	,131	,462	,12	,533	,200	,12	,210	,390	,12	,022	,650 <sup>*</sup>
12	,074	,534	,12	,109	,486	,12	,000	,898 <sup>**</sup>	,12	,045	-,587 <sup>*</sup>

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

<sup>51</sup> V		<sup>47</sup> Ti		<sup>45</sup> Sc		<sup>7</sup> Li		K		Ca	
N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r
12	.053	.571	12	.071	.538	12	.049	.12	.904	-.039	.12
12	.445	.195	-403	.12	.408	.263	.12	.051	.915**	.005	.751**
12	.147	.450	.833	-.068	.12	.148	.444	.12	.574	.660	.004
12	.142	.469	.747	.104	.12	.995	.002	.12	.451	.888	.12
12	.231	.591	.173	.074	.12	.789	.087	.12	.008	.722**	.046
12	.454	.239	.819	.074	.12	.873	.052	.12	.454	.239	.058
12	.199	-.399	.12	.787	.12	.939	-.025	.12	.680*	.680*	.12
12	.636	.152	.059	.558	.12	.491	.221	.12	.364	.288	.12
12	.831	.069	.133	.460	.12	.567	-.184	.12	.290	.333	.12
12	.268	.348	.968	-.013	.12	.631	.155	.12	.002	.795**	.12
12	.744	-.105	.12	.978	.009	.12	.537	-.198	.12	.969	-.013
12	.799	-.082	.12	.956	.018	.12	.551	-.192	.12	.894	.043
12	.782	.090	.12	.861	.057	.12	.481	.226	.12	.890	-.045
12	.688	.129	.12	.763	-.098	.12	.420	.257	.12	.049	.579*
12	.014	.684*	.12	.602	.168	.12	.813	.077	.12	.002	.803*
12	.604	-.167	.12	.815	.076	.12	.159	.433	.12	.130	-.463
12	.002	798**	.12	.498	.217	.12	.451	.241	.12	.000	.866**
12	.075	.532	.12	.411	.262	.12	.857	-.058	.12	.045	.586*
12	.627	-.157	.12	.827	.071	.12	.705	.122	.12	.185	-.410
12	.016	.676*	.12	.343	.300	.12	.966	-.014	.12	.008	.719**
12	.236	.370	.12	.964	.015	.12	.773	.094	.12	.113	.481
12	.697	.126	.12	.449	-.242	.12	.425	-.254	.12	.103	.493
12	.150	.442	.12	.476	.228	.12	.424	-.255	.12	.001	.829**
12	.775	-.092	.12	.851	-.061	.12	.102	-.494	.12	.817	-.075
12	.024	.643*	.12	.170	.424	.12	.810	.078	.12	1	.102
12	.384	.276	.12	.792	.086	.12	1	.12	.810	.078	.12
12	.194	.403	.12	1	.12	.792	.086	.12	.170	.424	.12
12	1	.12	.194	.403	.12	.384	.276	.12	.024	.643*	.12
12	.743	.106	.12	.772	-.094	.12	.723	-.114	.12	.267	.348
12	.029	.627*	.12	.651	.146	.12	.939	.025	.12	.023	.647*
12	.364	.288	.12	.933	-.027	.12	.572	.181	.12	.744	-.106
12	.432	.251	.12	.270	.346	.12	.131	-.461	.12	.673	.136
12	1,000	.000	.12	.657	-.143	.12	.049	-.577*	.12	1,000	.000
12	.520	.206	.12	.724	.114	.12	.271	-.346	.12	.195	.402
12	.202	.396	.12	.175	.419	.12	.547	.193	.12	.025	.640*
12	.045	.586*	.12	.781	.090	.12	.967	.013	.12	.054	.568
12	.326	.311	.12	.360	.290	.12	.430	-.252	.12	.753	.102
12	.897	.042	.12	.835	-.067	.12	.451	.241	.12	.558	.188
12	.586	.175	.12	.626	.157	.12	.098	-.499	.12	.023	.648*
12	.404	.266	.12	.099	.499	.12	.257	-.355	.12	.874	.051
12	.216	-.386	.12	.872	.052	.12	.828	-.070	.12	.732	-.111
12	.635	-.153	.12	.886	-.046	.12	.730	.112	.12	.293	.331
12	.003	783**	.12	.380	.279	.12	.798	.083	.12	.000	.850**

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

<sup>75</sup> As				<sup>77</sup> Ge				<sup>69</sup> Ga				<sup>60</sup> Ni				<sup>59</sup> Co				<sup>55</sup> Cr			
N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r	N	Sig.	r			
12	,342	,301	12	,637	-,152	12	,862	,056	12	,634	-,153	12	,068	,543	12	,438	,248						
12	,034	-,613 <sup>*</sup>	12	,050	-,576 <sup>*</sup>	12	,019	-,662 <sup>*</sup>	12	,862	,056	12	,062	,554	12	,080	,524						
12	,728	-,112	12	,682	-,132	12	,141	-,451	12	,362	-,289	12	,284	,337	12	,377	,280						
12	,427	-,253	12	,430	-,252	12	,818	,075	12	,083	,520	12	,051	,573	12	,316	,317						
12	,890	-,045	12	,644	,149	12	,760	,099	12	,457	,238	12	,423	,255	12	,992	,003						
12	,519	,207	12	,374	,282	12	,793	,085	12	,014	-,684 <sup>*</sup>	12	,042	,592 <sup>*</sup>	12	,621	,159						
12	,844	,064	12	,658	,143	12	,889	,045	12	,100	-,497	12	,936	,026	12	,147	,445						
12	,998	,001	12	,576	-,180	12	,585	-,176	12	,222	-,381	12	,421	,257	12	,999	,000						
12	,985	-,006	12	,772	,094	12	,218	,384	12	,781	,090	12	,712	,119	12	,448	,243						
12	,324	,312	12	,729	,112	12	,712	-,119	12	,183	-,412	12	,014	,687 <sup>*</sup>	12	,125	,468						
12	,469	,232	12	,510	,211	12	,561	,87	12	,601	-,168	12	,257	,355	12	,846	,063						
12	,389	,274	12	,472	,230	12	,532	,201	12	,580	-,178	12	,324	,312	12	,977	,009						
12	,489	-,222	12	,418	-,258	12	,745	-,105	12	,379	,280	12	,446	,243	12	,991	,004						
12	,956	-,018	12	,973	-,011	12	,430	-,252	12	,076	-,531	12	,395	,270	12	,742	,106						
12	,402	,267	12	,832	,069	12	,688	-,130	12	,405	-,265	12	,004	,766 <sup>**</sup>	12	,828	,070						
12	,178	,416	12	,059	,559	12	,117	,477	12	,150	,442	12	,558	,188	12	,969	,013						
12	,330	,308	12	,950	,020	12	,844	,064	12	,851	-,061	12	,003	,785 <sup>**</sup>	12	,484	,224						
12	,217	,385	12	,114	,481	12	,285	,336	12	,866	,055	12	,000	,852 <sup>**</sup>	12	,292	,332						
12	,589	-,174	12	,855	-,059	12	,234	,372	12	,072	,536	12	,323	,313	12	,805	,080						
12	,310	,320	12	,274	,344	12	,298	,328	12	,296	-,329	12	,000	,857 <sup>**</sup>	12	,643	,149						
12	,134	,458	12	,191	,405	12	,767	-,096	12	,603	,167	12	,160	,433	12	,665	,140						
12	,112	,483	12	,091	,509	12	,950	-,020	12	,675	-,135	12	,134	,459	12	,726	,113						
12	,033	,617 <sup>*</sup>	12	,140	,452	12	,326	,310	12	,271	-,346	12	,003	,773 <sup>**</sup>	12	,109	,486						
12	,732	-,111	12	,684	,131	12	,633	-,154	12	,939	,025	12	,553	,191	12	,137	,456						
12	,195	,402	12	,1,000	,000	12	,673	,136	12	,744	-,106	12	,023	,647 <sup>*</sup>	12	,267	,348						
12	,271	-,346	12	,049	-,577 <sup>*</sup>	12	,131	,461	12	,572	,181	12	,939	,025	12	,723	,114						
12	,724	,114	12	,657	-,143	12	,270	,346	12	,933	-,027	12	,651	,146	12	,772	,094						
12	,520	,206	12	,1,000	,000	12	,432	,251	12	,364	,288	12	,029	,627 <sup>*</sup>	12	,743	,106						
12	,148	,444	12	,271	,346	12	,184	,411	12	,751	,103	12	,251	,360	12	,1							
12	,106	,489	12	,187	,408	12	,464	,234	12	,928	-,029	12	,1		1	,251	,360						
12	,452	,240	12	,708	-,121	12	,705	,122	12		1	12	,928	-,029	12	,751	,103						
12	,271	,346	12	,075	,533	12		1	12	,705	,122	12	,464	,234	12	,184	,411						
12	,037	,606 <sup>*</sup>	12		1	12	,075	,533	12	,708	-,121	12	,187	,408	12	,271	,346						
12		1	12	,037	,606 <sup>*</sup>	12	,271	,346	12	,452	,240	12	,106	,489	12	,148	,444						
12	,937	-,026	12	,579	-,179	12	,572	,182	12	,889	-,045	12	,258	,355	12	,968	,013						
12	,760	,099	12	,996	,002	12	,570	,183	12	,271	-,346	12	,170	,424	12	,405	,265						
12	,648	,147	12	,363	,288	12	,702	,123	12	,761	,098	12	,704	-,123	12	,488	,222						
12	,815	-,076	12	,013	-,692 <sup>*</sup>	12	,243	,365	12	,070	,540	12	,440	-,247	12	,741	-,107						
12	,028	,631 <sup>*</sup>	12	,102	,495	12	,533	,200	12	,602	-,168	12	,078	,527	12	,636	,153						
12	,636	,152	12	,145	,447	12	,000	,868 <sup>**</sup>	12	,863	-,056	12	,673	,136	12	,705	,122						
12	,753	,102	12	,853	,060	12	,201	,398	12	,171	-,423	12	,584	-,176	12	,402	,267						
12	,831	-,069	12	,717	,117	12	,363	,288	12	,001	,824 <sup>**</sup>	12	,558	,188	12	,910	,037						
12	,168	,425	12	,447	,243	12	,628	,156	12	,651	-,146	12	,001	,837 <sup>**</sup>	12	,414	,260						

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

137Ba				173Sb				118Sn				95Mo				82Se			
N	Sig.	r	N	N	Sig.	r	N	N	Sig.	r	N	N	Sig.	r	N	N	Sig.	r	
12	.744	,105	12	,092	,508	12	,529	,202	12	,977	,009	12	,089	,512	12	,161	,432		
12	,012	-,695*	12	,115	-,479	12	,210	,390	12	,667	-,139	12	,684	-,131	12	,771	-,094		
12	,198	-,400	12	,460	,236	12	,942	,024	12	,451	,240	12	,003	,778*	12	,139	,453		
12	,567	,184	12	,022	-,652*	12	,690	,129	12	,930	,028	12	,053	-,571	12	,103	-,493		
12	,501	-,216	12	,904	,039	12	,551	,191	12	,607	,166	12	,788	-,087	12	,468	,232		
12	,991	,004	12	,034	,612*	12	,287	,335	12	,990	,004	12	,030	,623*	12	,316	,317		
12	,816	-,075	12	,309	,321	12	,754	-,101	12	,470	-,231	12	,565	,185	12	,330	,308		
12	,637	,152	12	,996	,002	12	,489	-,222	12	,607	-,166	12	,677	,135	12	,760	-,099		
12	,029	,628*	12	,614	-,162	12	,354	-,294	12	,631	-,155	12	,453	-,240	12	,467	-,233		
12	,485	-,223	12	,089	,511	12	,861	,057	12	,505	-,214	12	,080	,524	12	,203	,396		
12	,232	,373	12	,879	,049	12	,634	-,154	12	,416	,259	12	,727	-,113	12	,309	-,321		
12	,240	,368	12	,786	,088	12	,630	-,155	12	,429	,252	12	,690	,129	12	,364	-,288		
12	,286	-,336	12	,776	-,092	12	,466	,233	12	,504	-,214	12	,562	-,186	12	,190	,406		
12	,326	-,311	12	,175	,419	12	,962	,015	12	,957	,017	12	,088	,514	12	,058	,561		
12	,740	-,107	12	,066	,547	12	,934	-,027	12	,725	,114	12	,000	,857**	12	,204	,395		
12	,228	,377	12	,907	,038	12	,409	-,263	12	,154	,439	12	,155	,438	12	,359	-,291		
12	,836	,067	12	,156	,436	12	,835	,067	12	,909	-,037	12	,012	,694*	12	,140	,452		
12	,500	,216	12	,031	,622*	12	,441	-,246	12	,655	,144	12	,519	,207	12	,077	,529		
12	,637	,152	12	,283	-,338	12	,654	,145	12	,998	,001	12	,013	-,692*	12	,504	,214		
12	,272	,345	12	,076	,530	12	,253	,358	12	,953	,019	12	,017	,672*	12	,109	,486		
12	,592	-,173	12	,032	,620*	12	,972	-,011	12	,073	,535	12	,346	,298	12	,290	,333		
12	,805	-,080	12	,001	,808**	12	,915	-,035	12	,546	,194	12	,215	,386	12	,443	,245		
12	,474	,229	12	,006	,742**	12	,438	-,248	12	,974	,011	12	,079	,526	12	,291	,333		
12	,867	-,054	12	,196	,401	12	,705	,122	12	,040	,598*	12	,549	,193	12	,995	-,002		
12	,874	,051	12	,023	,648*	12	,558	,188	12	,753	,102	12	,054	,568	12	,025	,640*		
12	,257	-,355	12	,098	-,499	12	,451	,241	12	,430	-,252	12	,967	-,013	12	,547	,193		
12	,099	,499	12	,626	,157	12	,835	-,067	12	,360	,290	12	,781	,090	12	,175	,419		
12	,404	,266	12	,586	,175	12	,897	,042	12	,326	,311	12	,045	,586*	12	,202	,396		
12	,705	,122	12	,636	,153	12	,741	-,107	12	,488	-,222	12	,405	-,265	12	,968	-,013		
12	,673	,136	12	,078	,527	12	,440	-,247	12	,704	-,123	12	,170	,424	12	,258	,355		
12	,863	-,056	12	,602	-,168	12	,070	,540	12	,761	,098	12	,271	-,346	12	,889	-,045		
12	,000	,868**	12	,533	,200	12	,243	-,365	12	,702	,123	12	,570	-,183	12	,572	,182		
12	,145	,447	12	,102	,495	12	,013	-,692*	12	,363	,288	12	,996	,002	12	,579	-,179		
12	,636	,152	12	,028	,631*	12	,815	-,076	12	,648	,147	12	,760	,099	12	,937	-,026		
12	,968	,013	12	,134	,458	12	,402	,267	12	,822	,073	12	,363	,288	12	1	1		
12	,778	-,091	12	,185	,411	12	,912	-,036	12	,281	,339	12	1	1	12	,363	,288		
12	,535	,199	12	,356	,292	12	,645	-,149	12	1	12			,339	12	,822	,073		
12	,075	-,532	12	,977	-,010	12	1	12		,645	-,149	12	,912	-,036	12	,402	,267		
12	,869	,054	12	1	12		,977	-,010	12	,356	,292	12	,185	,411	12	,134	,458		
12	,894	-,043	12	,839	,066	12	,466	-,233	12	,916	-,034	12	,934	-,027	12	,089	-,512		
12	,782	-,089	12	,393	,272	12	,218	-,384	12	,644	-,149	12	,284	,337	12	,804	,080		
12	,547	,194	12	,071	,539	12	,643	-,150	12	,727	,113	12	,011	,704*	12	,250	,360		

se nadaljuje

nadaljevanje priloge F

<sup>208</sup> Pb		<sup>182</sup> W		<sup>146</sup> Nd	
N	Sig.	r	N	Sig.	r
12	.002	.791 <sup>***</sup>	12	.285	.337
12	.017	-.672 <sup>*</sup>	12	.455	-.239
12	.080	.524	12	.141	.452
12	.016	-.676 <sup>*</sup>	12	.009	.716 <sup>**</sup>
12	.267	-.348	12	.376	-.281
12	.005	.749 <sup>***</sup>	12	.000	.852 <sup>**</sup>
12	.952	.020	12	.020	.657 <sup>*</sup>
12	.202	.397	12	.108	.487
12	.955	-.018	12	.436	-.249
12	.004	.766	12	.023	.648 <sup>*</sup>
12	.908	.038	12	.372	.283
12	.800	.082	12	.327	.310
12	.626	-.157	12	.162	.431
12	.138	.455	12	.007	.732 <sup>**</sup>
12	.000	.914 <sup>***</sup>	12	.194	.403
12	.205	-.394	12	.044	-.590 <sup>*</sup>
12	.000	.959 <sup>***</sup>	12	.304	.324
12	.021	.656 <sup>*</sup>	12	.755	.101
12	.045	-.587 <sup>*</sup>	12	.022	-.650 <sup>*</sup>
12	.000	.898 <sup>***</sup>	12	.210	.390
12	.109	.486	12	.533	.200
12	.074	.534	12	.131	.462
12	.000	.857 <sup>***</sup>	12	.112	.483
12	.769	-.095	12	.803	-.081
12	.000	.850 <sup>***</sup>	12	.293	.331
12	.798	.083	12	.730	.112
12	.380	-.279	12	.886	-.046
12	.003	.783 <sup>***</sup>	12	.635	-.153
12	.414	.260	12	.910	.037
12	.001	.837 <sup>***</sup>	12	.558	.188
12	.651	-.146	12	.001	-.824 <sup>**</sup>
12	.628	.156	12	.363	-.288
12	.447	.243	12	.717	.117
12	.168	.425	12	.831	-.069
12	.250	.360	12	.804	.080
12	.011	.704 <sup>*</sup>	12	.284	.337
12	.727	.113	12	.644	-.149
12	.643	-.150	12	.218	-.384
12	.071	.539	12	.393	.272
12	.547	.194	12	.782	-.089
12	.990	.004	12	.053	.569
12	.228	.377	12	1	.053
12	1	1	12	.228	.377