

THE SURVEY AND MINERALOGICAL ANALYSIS OF VINEYARD SOILS AS A METHOD FOR IMPROVING THE QUALITY OF PRODUCED WINE

Badania mineralogiczne gleb winnic jako narzędzie w podnoszeniu jakości produkowanego wina

Andrzej Broszkiewicz, Maciej Pawlikowski***

**/WineQA Sp. z o.o., Zalesie Dolne 10, 32-700 Bochnia, Poland*

***/Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, AGH University of Science and Technology, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland*

Abstract

The goal of the work is to determine the influence of mineral composition of the vineyard soil on the quality and chemical composition of wine. Petrographic examination of sediments from three Polish vineyards and chemical analysis of elemental composition of wines from respective locations were conducted. Thin sections of the sediment samples were made and hardened with epoxy in order to be used in petrographic examination with a polarizing microscope. The mineral composition analysis was made using leapfrog method, counting out 300 grains in each test. For chemical analysis of the wine samples (ICP-MS) mass spectrometry with inductively coupled plasma was used. Preparation of the wine samples for analysis included measuring out 100-ml samples of wine and introducing them to the device. The end result of the analysis was determined using sample data in a computer program. Acquired results were presented in comparative graphs and related to mineral composition of sediments. A relation between chemical composition of wine and mineral composition of sediments was confirmed. Furthermore, the quality of wine was evaluated, prompting deliberation on the influence of the ambivalent nature of metals on human health. Finally, the direction of further studies was proposed.

Key words: wine quality, vineyard soil, elemental composition, chemical composition, mineral composition, ICP-MS, petrographic examination, Poland

Streszczenie

Celem pracy jest określenie przydatności badań mineralogicznych podłoża winnic w ocenie jakości produkowanego wina. Próbki osadów pobrano z podłoża 3 winnic morawskich, a adekwatne do nich próbki wina pozyskano z zakładów winiarskich. Osady oceniono metodami petrograficznymi, a wyniki badań porównano z wynikami analizy pierwiastkowej win. Z próbek osadów wykonano utwardzane epoksydowo szlify mikroskopowe, które posłużyły do analizy petrograficznej z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego. Oznaczenie składu mineralnego próbek dokonano punktową metodą skokową, zliczając w każdej z prób po 300 ziarn. Do pierwiastkowych analiz próbek wina ICP-MS wykorzystano spektrometr masowy z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Przygotowanie próbek wina do badań polegało na odmierzeniu objętości wynoszącej 100 ml i wprowadzeniu

wina do urządzenia. Otrzymane wyniki, po oznaczeniu z wykorzystaniem danych wzorcowych, zestawiono w wykresy porównawcze i odniesiono do składu mineralnego osadów. Stwierdzono przydatność podjętych badań mineralogicznych podłoża winnic w ocenie jakości produkowanego wina. Wskazano zależności pomiędzy składem mineralnym podłoża a składem pierwiastkowym wina. Ponadto oceniono jakość wina pod kątem zawartości mineralnych składników odżywczych i toksycznych dla organizmu człowieka. Właściwie dopracowane badania mineralogiczne podłoża winnic mogą okazać się ważnym narzędziem do poprawy technologii produkcji wina oraz w znalezieniu właściwego miejsca pod założenie nowej winnicy.

Słowa kluczowe: jakość wina, podłoże winnicy, skład chemiczny, skład pierwiastkowy, skład mineralny, ICP-MS, analiza petrograficzna.

WSTĘP

Pojęcie jakości wytwarzanych win stanowi podstawowy kierunek rozwoju nowoczesnego przemysłu winiarskiego. Jakość gotowego do spożycia wina jest zależna od jego genezy tj. specyfiki mikrobiologicznej przemiany surowych winogron w wino, technologii produkcji, przechowywania, jakości i odmiany samych winogron (Jackson, 2000; Protano i Rossi, 2013), a w efekcie od *terroir* – zespołu cech charakterystycznych dla danej winnicy obejmującego właściwości gleby i skały znajdującej się pod nią (Jackson, 2000; Amorós et al., 2013; Geana et al., 2013). Jakość podłoża można rozpatrywać w dwojaki, odrębny sposób: pierwszy jako cechę wynikającą z jego natury, tj. warunkowania przez procesy glebotwórcze; drugi jako kondycje gleby lub jej „zdrowie” (Karlen et al., 1997). Jakość płodów rolnych zależna jest od cech podłoża (Skłodowski i Bielska, 2009). Gleby położone są na warstwie osadów ulegających procesom wietrzenia, a przemiany minerałów w podłożu owocują wprowadzeniem do roztworu glebowego produktów w postaci różnych jonów (Bolewski i Parachoniak, 1988). Winorośl wykazuje zdolność penetracji substancji mineralnej wspomagając procesy wietrzenia fizycznego i chemicznego, zapuszczając korzenie na głębokość poniżej 6 m (Hellman, 2003; Callejas et al., 2009).

Parametry jakościowe wina można zinterpretować z wykorzystaniem ludzkich sensorów psychofizjologicznych, jak również przez analizę składu chemicznego przy użyciu aparatury laboratoryjnej. (Jackson, 2000; Aceto, 2004; Morozova et al., 2013). W drugim przypadku istnieje możliwość wygenerowania jednorodnych wyników badań oraz ich późniejszej szerokiej interpretacji. Standardowe badania jakości wina dotyczą oznaczania zawartości alkoholu etylowego, cukru, ekstraktu, kwasowości, SO₂ oraz badań mikrobiologicznych. W dotychczasowych badaniach wina nie uwzględnia się analizy składu pierwiastkowego, pomijając fakt jego elementarnego wpływu na jakość wina.

Wiele czynników decyduje o zawartości metali w winie (Aceto, 2004). Rozpatrzono dwa etapy produkcji związane zmianą składu chemicznego wina tj. etap uprawy winorośli – do momentu zbioru owoców oraz etap procesu produkcji wina – kończący się butelkowaniem. Pierwszy dotyczy geologicznego podłoża winnicy, które przez rozpuszczone sole mineralne, znajdujące się w glebie i zwietrzelinie skały macierzystej, stanowi główne źródło związków nieorganicznych winorośli. Tymczasem, wskutek stosowania nawozów sztucznych, środków ochrony roślin, nawadniania oraz postępującego zanieczyszczenia, zmienia się zawartość poszczególnych elementów w winogronach, wchodzących do procesu winifikacji. (Geana et al., 2013; Protano i Rossi, 2013; Coetzee et al., 2014; Hopfer et al., 2014). Technologia produkcji wina jest różnorodna, ale każdy z jej wariantów wymaga zastosowania zbiorników, pras i innych podstawowych urządzeń, które przy kontakcie z winem uwalniają pewną ilość jonów metali, w następstwie oddziałując na skład chemiczny wina (Jackson, 2000; Aceto, 2004; Geana et al., 2013; Ivanova-Petropulos et al., 2013). W trakcie procesu fermentacji dochodzi

do znacznego obniżenia stężenia związków nieorganicznych w winie, czego przyczyną jest aktywność biologiczna drożdży i bakterii, posiadających zdolność biosorpcji, zarówno pierwiastków koniecznych fizjologicznie, jak również tych przypadkowych (Aceto, 2004; Schut et al., 2010; Geana et al., 2013; Ivanova-Petropulos et al., 2013). Rozpatrując proces odżywiania latorośli związany z przepływem jonów roztworu glebowego do rośliny, a w efekcie do winogron wykorzystywanych w produkcji wina gronowego, nasuwają się oczywiste wnioski dotyczące zależności wpływu podłoża mineralnego na skład chemiczny wina oraz zależności jakość podłoża – jakość wina. Celem pracy jest określenie przydatności badań mineralogicznych podłoża winnic w ocenie jakości produkowanego wina.

MATERIAŁY I METODY

Materiał badawczy pobrano z 3 winnic należących do różnych zakładów winiarskich:

1. Winnica Golesz w Jaśle, 49°46'53.4"N 21°25'25.9"E
2. Winnica Nad Dworskim Potokiem w Łazach (WNDP), 49°58'04.2"N 20°29'55.7"E
3. Winnica Agat w Sokolowcu, 51°01'53.2"N 15°49'36.3"E

Winnice znajdują się na terenie trzech różnych województw według kolejności: podkarpackim, małopolskim i dolnośląskim.

Procesy technologiczne produkcji wina w omawianych winnicach są bardzo zbliżone. W winnicach wykorzystano środki do ochrony roślin na bazie związków organicznych, minimalizujących szansę zanieczyszczenia winnicy szkodliwymi metalami ciężkimi. We wszystkich przypadkach wzrost winorośli wspomagany był nawozami mineralnymi oraz sporadycznie nawozem kurzym.

Wykonano szybiki geologiczne, których głębokość wynosiła 0,9 m – 1,2 m i była zależna od warunków terenowych oraz poziomu skał macierzystych. Miejsce dobrano w bezpośrednim sąsiedztwie latorośli. Przygotowane profile obmierzone, udokumentowano i nakreślono ich schematy (rysunek 1). Próbkę gruntu pozyskano ze ścian każdego profilu, możliwie blisko dna. Otrzymane od poszczególnych zakładów próbki wina, ściśle dotyczą niewielkich obszarów winnic, stanowiących wyłączone źródło surowca do produkcji wina, i odnoszą się do pobranych próbek podłoża.

Prezentowane badania wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Wstępnie oceniono pobrane próbki osadów, przy użyciu lupy binokularnej L 20, firmy PZO – Polskie Zakłady Optyczne, Polska. Po obserwacjach materiał typowano do dalszych badań. Z osadów wykonano szlify mikroskopowe do badań przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego. Próbkę utwardzono przy pomocy żywicy epoksydowej, a następnie cięto na pile diamentowej i szlifowano przy pomocy proszków szlifierskich. W końcowej fazie preparaty polerowano do grubości 0,02 mm i nakrywano szkiełkiem nakrywkowym, wykorzystując do cięcia prób piłę 500, firmy Masonery, Włochy. Analizę petrograficzną przeprowadzono przy pomocy mikroskopu M, firmy Motic, Chiny. Oznaczenie składu mineralnego próbek dokonano punktową metodą skokową, zliczając w każdej z prób po 300 ziarn. W analizach korzystano z półautomatycznego urządzenia liczącego M230062, firmy Eltinor, DDR. Otrzymane wyniki przeliczono na procenty oraz przedstawiono w tabelach i na wykresach.

Do pierwiastkowych analiz próbek wina (ICP-MS) wykorzystano spektrometr masowy z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ELAN 6100, firmy Perkin Elmer, Anglia. Przygotowanie próbek wina do badań polegało na odmierzeniu objętości wynoszącej 100 ml i wprowadzeniu wina do urządzenia. Końcowy rezultat analiz oznaczono z wykorzystaniem danych wzorcowych z użyciem programu komputerowego Microsoft Office Excel, firmy Microsoft, USA.

Ze względu na koszty i konieczność ich pokrycia z własnych funduszy badania nie mają charakteru statystycznego, dając jedynie wstępne rozpoznanie interesujących nas problemów. Ich publikacja pozwoli innym osobom wykonać podobne badania, przyczyniając się do

poprawienia technologii produkcji i jakości wina. Próbki przeznaczone do badań zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie próbek podłoża przeznaczonych do analizy petrograficznej

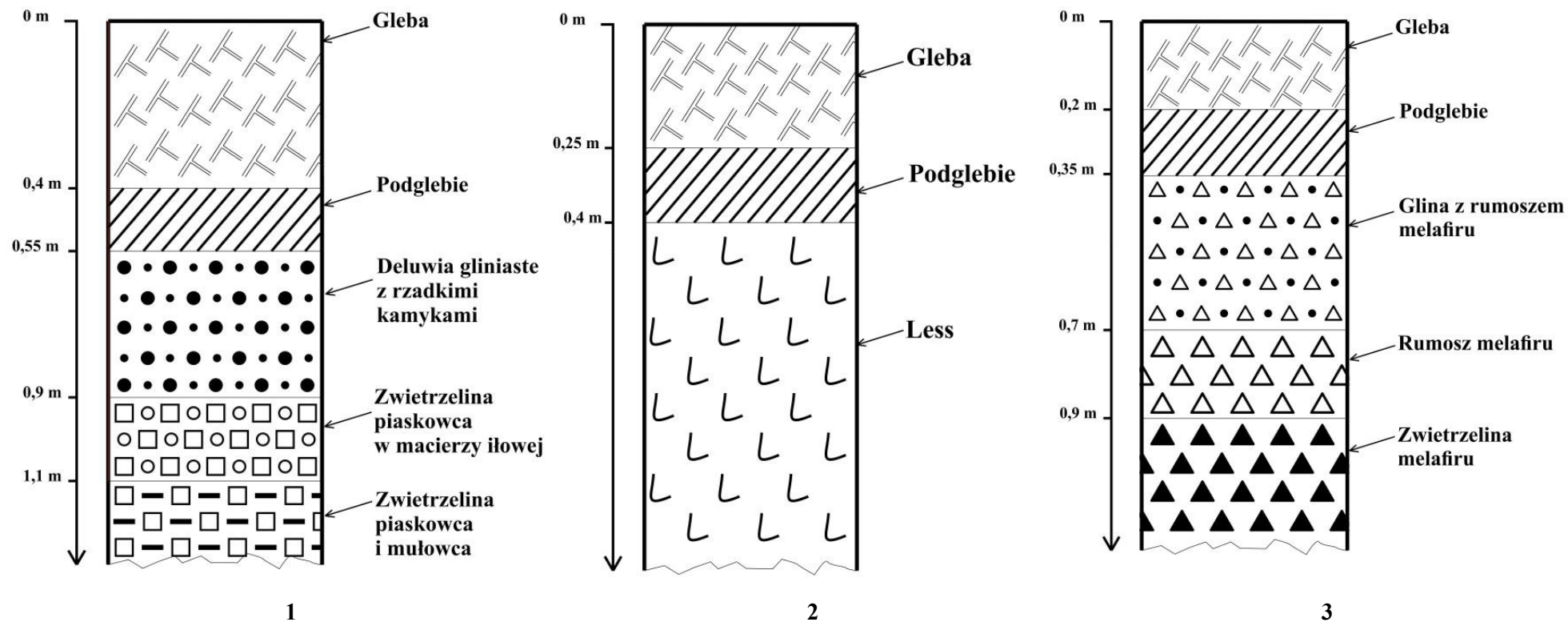
Table 1. Statement of soil samples for petrographic analysis

Miejsce pobrania – Sampling location	Nazwa próbki – Sample Name	Głębokość pobrania [m] – Sampling depth [m]	Data pobrania – Date of sampling
Winnica Goleisz	Ps.1	1,20	21.03.2014
WNDP	Ps.2	1,05	25.06.2014
Winnica Agat	Ps.3	1,20	10.05.2014

Tabela. 2 Zestawienie próbek wina przeznaczonych do badań ICP-MS

Table 2. Statement of wine samples for ICP-MS

Miejsce pobrania – Sampling location	Nazwa próbki – Sample Name	Odmiana, rocznik/Variety and vintage	Wiek winorośli [lata] – Age of the vines
Winnica Goleisz	Pw.1 (czerwone)	Cuvee, 2013	15-20
WNDP	Pw.2 (białe)	Sevval blanc, 2008	2
Winnica Agat	Pw.3 (czerwone)	Rondo, 2013	5



Rys 1. Schematy profilów gruntu wykonanych dla podłoży: 1 – winnicy Goleisz, 2 – Winnicy Nad Dworskim Potokiem, 3 – winnicy Agat
Fig 1. Schemes of soil profiles made for areas: 1 – vineyard Goleisz, 2 – Winnica Nad Dworskim Potokiem, 3 – vineyard Agat

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA
Analiza osadów mineralnych

Dzięki analizie petrograficznej określono procentową zawartość składników mineralnych podłoża fliszowego Winnicy Goleisz i przedstawiono ją w tabeli 3. Flisz zdefiniowano jako zespół głębokomorskich osadów okrucowych o dużej miąższości, powstałych w wyniku działalności prądów zawieszinowych, składających się najczęściej z występujących naprzemianlegle zlepieńców, piaskowców, mułowców i łupków ilastych (Mizerski i Sylwestrzak, 2002). Badane osady zalicza się do utworów fliszu Karpat Zewnętrznych, których formowanie nastąpiło w okresie trzeciorzędu. Do złożoności budowy geologicznej omawianego obszaru przyczynił się proces fałdowania (Bolewski i Parachoniak, 1988). Trudno jest jednoznacznie określić do jakiego typu piaskowca należałoby przydzielić badaną zwierzelinę. W związku z danymi geologicznymi, oceną makroskopową oraz analizą petrograficzną szlifów Ps.1, zdecydowano o jej zaklasyfikowaniu do piaskowca ciężkowickiego.

Tabela 3. Skład mineralny osadu – próbka Ps.1
Table 3. Mineral composition of sediment – sample Ps.1

Składnik mineralny – Mineral component	Zawartość (%) – Content (%)
Minerały ilaste	35,6
Kwarc	44,7
K-skalenie	0,7
Plagioklasy	5,4
O. skały osadowej	1,5
O. skały magmowej	4,8
Muskowit	6,2
Biotyt	0,5
Węglany	0,5
Minerały ciężkie	0,1

Skład mineralny piaskowca ciężkowickiego może być zróżnicowany. Poza frakcją kwarcu, która najczęściej jest gruboziarnista, wskazuje się na dwa możliwe spoiwa: ilaste lub wapienne, a sama geneza skały osadowej dopuszcza do rozważań wiele modyfikacji (Bolewski i Parachoniak, 1988). W przypadku innych warstw osadów fliszowych, występujących cyklicznie, również zakłada się różnorodność składu mineralnego.

W nawiązaniu do powyższych treści, tabela 3 ukazuje bardzo bogaty skład mineralny szlifów Ps.1. Największy udział w zawartości procentowej mają kwarc: 44,7% oraz minerały ilaste 35,6%. Kwarc uznany jako minerał odporny na wietrzenie, w efekcie niewiele wnosi do roztworu glebowego, natomiast minerały ilaste charakteryzujące się stabilnością, wykazują zdolność sorpcji jonów roztworu glebowego, podwyższając przy tym żyzność podłoża (Stoch, 1974; Bolewski

i Parachoniak, 1988). Na zwiększenie dostępności jonów Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} oraz krzemionki wpływ mogą mieć podatne na wietrzenie: plagioklasy – 5,4%, K-skalenie – 0,7%, węglany – 0,5%, biotyt – 0,5. Ponadto zauważalny udział okrucowych skał magmowych – 4,8% oddziałuje addytywnie na ilość wymienionych jonów. Muskowit i minerały ciężkie nie są istotne w dynamizmie roztworu glebowego (Książkiewicz, 1959; Bolewski i Żabiński, 1987; Bolewski i Parachoniak, 1988).

Następnie dokonano analizy petrograficznej szlifów Ps.2 odpowiadającego podłożu Winnicy Nad Dworskim Potokiem. Wyniki przedstawiono w tabeli 4. Lessy są osadami eolicznymi, w których dominuje frakcja pyłowa i mają zasadnicze znaczenie w tworzeniu się gleb (Bolewski i Parachoniak, 1988; Zawadzki, 1999). Różnorodność warunków klimatycznych na przestrzeni lat oraz różnorodność rzeźby terenu w okolicach miejsc powstawania lessu były powodem modyfikacji jego struktury i składu mineralnego, w efekcie determinując charakter odmian lessu. Dodatkowo bardzo istotnym czynnikiem, współgrającym z wymienionymi przyczynami modyfikacji jest zjawisko wietrzenia (Bolewski i Parachoniak, 1988; Maruszczak, 2000). Wysoka zawartość kwarcu – 74,5%, niewielka minerałów ilastych – 18,2% oraz deficyt węglanów, charakterystycznych dla lessów właściwych, klasyfikują badany osad Ps.2 jako less przemyty. Nieobecność węglanów w badanym osadzie ma prawdopodobnie przyczynę w synergicznym oddziaływaniu dwóch lub więcej czynników, gdzie jednym wydaje się być

Tabela 4. Skład mineralny osadu – próbka Ps.2
Table 4. Mineral composition of sediment – sample Ps.2

Składnik mineralny – Mineral component	Zawartość (%) – Content (%)
Minerały ilaste	18,2
Kwarc	74,5
K-skalenie	1,5
Plagioklasy	2,1
Muskowit	3,1
Biotyt	0,6

konkrecji wapiennych, będących typowymi utworami dla skały lessowej. Osady lessowe bywają często rozgraniczone warstwą gleby kopalnej, ale i w tym przypadku wykonany profil o głębokości 1 m nie przejawiał tych cech (Bolewski i Parachoniak, 1988). K-skalenie 1,5%, plagioklasy 2,1% i biotyt 0,6% są skałami podatnymi na wietrzenie i mogą zwiększyć dystrybucję jonów K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oraz krzemionki SiO_2 (Książkiewicz, 1959; Lottermoser, 2010). Skała lessowa ma bogaty skład mineralny, ponieważ jej frakcja pyłowa posiada dużą lotność, co można powiązać z występowaniem niewielkich udziałów bardzo różnorodnych grup minerałów np. minerały ciężkie. (Bolewski i Żabiński, 1987; Bolewski i Parachoniak, 1988; Zawadzki, 1999)

Wyniki z ostatniego analizowanego szlif osadu, odpowiadającemu podłożu Winnicy Agat, przedstawiono w tabeli 5. Melafiry wraz z bazaltami są najczęściej występującymi formami skał

Tabela 5. Skład mineralny osadu – próbka Ps.3
Table 5. Mineral composition of sediment – sample Ps.3

Składnik mineralny – Mineral component	Zawartość (%) – Content (%)
Minerały ilaste	12,3
O. skały magmowej	87,3
Węglany	0,2
Inne	0,2

wylewnych o charakterze zasadowym (Bolewski i Parachoniak, 1988). Dominującym udziałem procentowym składu mineralnego próbki Ps.3 są okruchowe skały magmowe, stanowiąc 87,3%. Zawartość minerałów ilastych to zaledwie 12,3%. Odnotowano udziały po 0,2% węglanów oraz innych minerałów. Melafir jest uznawany za skałę o umiarkowanej odporności na wietrzenie, co jest bezpośrednio związane z podatnością na wietrzenie części budujących ją minerałów. Zalicza się do nich: oliwiny, pirokseny, i hornblendy. W skład grupy minerałów o średniej rezystancji wchodzi plagioklasy sodowo-wapniowe, natomiast minerałami odpornymi są magnetyt i ilmenit (Książkiewicz, 1959; Bolewski i Parachoniak, 1988; Chrzan i Zaworska, 2013). Obecność minerałów ilastych w próbce Ps.1 tłumaczy się procesami wietrzenia fizycznego i chemicznego omawianej skały (Stoch, 1974). Ponadto istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że w wyniku przemian chemicznych w roztworze glebowym pojawią się jony Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} oraz krzemionka (Książkiewicz, 1959; Bolewski i Żabiński, 1987).

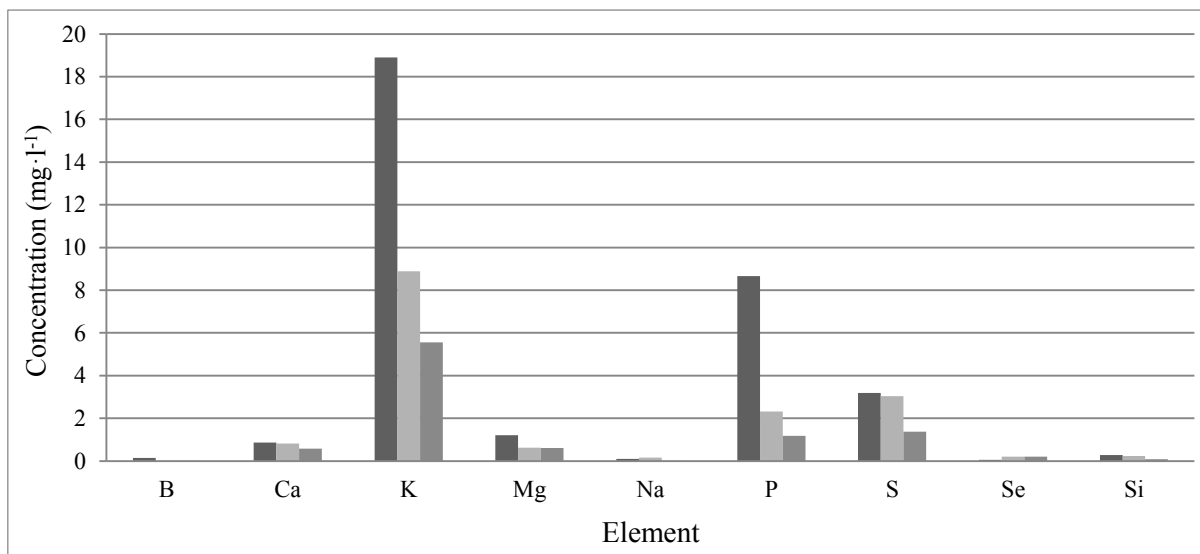
Analiza pierwiastkowa wina

Wyniki badań analizy ICP-MS dot. zakresu stężeń pierwiastków powyżej $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ zestawiono na rysunku 2. Porównując stężenia pierwiastków w poszczególnych próbkach oceniono, że próbka Pw.1 posiada najwyższą koncentrację elementów w założonym przedziale

wpływ ablacji deszczowej na podłoże Winnicy, a drugim lokalizacja Winnicy na wzniesieniu, co mogło spowodować przyspieszone ługowanie łatwo rozpuszczalnych składników skały (Książkiewicz, 1959; Bolewski i Parachoniak, 1988; Maruszczak, 2000).

Kwarc, muskowit i minerały ilaste cechują się wyjątkowo wysoką odpornością na wietrzenie (Książkiewicz, 1959; Lottermoser, 2010). Minerały ilaste dzięki wysokiej pojemności sorpcyjnej, przechwytyują kationy z roztworu glebowego, przyczyniając się do kondensacji substancji mineralnej (Stoch, 1974). W związku z niedoborem węglanu wapnia, w badanym osadzie nie zaobserwowano

melafir jest uznawany za skałę o umiarkowanej odporności na wietrzenie, co jest bezpośrednio związane z podatnością na wietrzenie części budujących ją minerałów. Zalicza się do nich: oliwiny, pirokseny, i hornblendy. W skład grupy minerałów

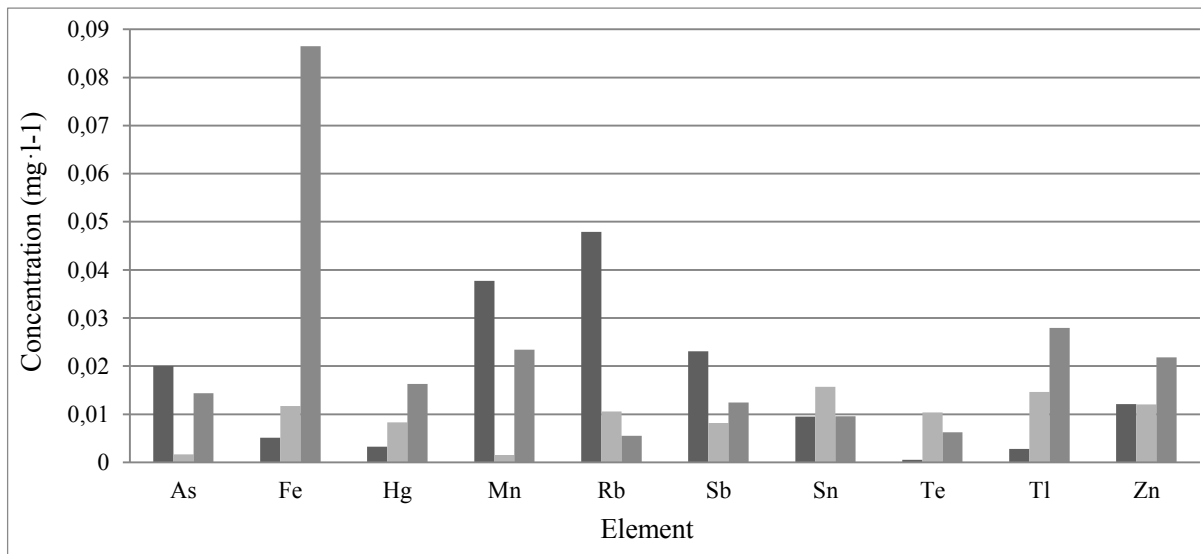


Rys. 2. Porównanie wyników analizy ICP-MS dla określonego zakresu stężeń, kolejno w próbkach Pw.1, Pw.2, Pw.3, gdzie w przynajmniej jednej próbce stężenie pierwiastka spełnia $C > 0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Fig. 2. Comparison of the results of the ICP-MS for the specified range of concentrations, shown in the sequence of samples Pw.1, Pw.2, Pw.3, wherein the at least one sample element concentration matches the $C > 0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

za wyjątkiem Na i Se, co związane jest z największym udziałem frakcji minerałów ilastych wśród badanych skał oraz bogatą zasobnością w elementy złożonych skał osadowych fliszu Karpat Zewnętrznych. Wśród wszystkich elementów w próbce Pw.2 dominuje wyłącznie stężenie Na. Zasolenie terenu jest związane z występowaniem Morza Miocenijskiego na terenie winnicy. W okolicy powstało wiele złóż ewaporatów, w tym soli kamiennej (Kopalnia Soli w Bochni). Zaobserwowano zbliżone wartości Se w próbkach Pw.2 i Pw.3, na korzyść podłoża melafirowego. Se jest elementem, który często występuje w skałach pochodzenia wulkanicznego (Merian et al., 2004), co tłumaczyłoby największą ilość tego pierwiastka w winie wyprodukowanym na podłożu melafirowym. Ponadto większość gleb w Polsce zawiera deficytowe stężenia Se, a jego wyraźna obecność w dwóch próbkach w stosunku do zapotrzebowania organizmu, świadczy o winie jako dobrym źródle tego elementu. Zalecane dzienne spożycie to $45 \mu\text{g}/\text{L}$ (Piotrowska, 1984; Institute of Medicine, 2011). Stężenia pozostałych pierwiastków odżywczych z zakresu powyżej $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nie posiadają istotnie wysokich wartości w relacji z zapotrzebowaniem organizmu człowieka. Stosowanie nawozów w winnicach jednoznacznie nie rozwiązało problemu braku dostępności składników odżywczych dla latorośli. Świadczą o tym m.in. niskie stężenia K i P próbki Pw.3 pomimo zastosowanego nawozu wieloskładnikowego (K, P, N). Dlatego rodzaj podłoża mineralnego określa się jako naturalny i podstawowy rezerwuar substancji odżywczych rośliny. W związku z tym zastosowane nawozy miały minimalny wpływ na wykazany poziom stężeń pierwiastków w winie. Pomimo znacznej geologicznej różnorodności przebadanych podłoży w winnicach, stężenie Ca i Mg w odpowiadających im podłożach są zrównoważone w stosunku do stężeń innych pierwiastków z zakresu $C > 0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Może mieć to związek z biologią winorośli – wchłanianie i dystrybucja, procesem winifikacji lub częściowo nawozami (Aceto, 2004). Podczas klarowania wino ulega procesom przemian chemicznych, które w części polegają na łączeniu się kwasów organicznych z metalami, głównie K i Ca, doprowadzając do powstania osadu. Procesy te zachodzą, dopóki w winie znajduje się wystarczająca ilość jonów metali zdolnych do wejścia w reakcje, skutkując redukcją poziomu stężeń Ca do zbliżonych wartości w gotowym produkcie. Po wyklarowaniu wina dochodzi do powstania równowagi w roztworze (Jackson, 2000; Kędzierski, 2013).

Analiza wartości stężeń zakresu $0,1 - 0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, przedstawionego na rysunku 3 wskazuje, że największy udział stężeń elementów przypada próbce Pw.3, głównie z powodu bardzo wysokiej zawartości Fe. Obecność żelaza w próbce Pw.3 jest potwierdzeniem słuszności założeń oceny petrograficznej prezentowanej w pracy. Poziom As w winie jest doskonałym wskaźnikiem jego zawartości w podłożu winnic, ponieważ związki arsenu przez rośliny pobierane są łatwo. Przy dużym poziomie As tkankach rośliny następuje zaburzenie

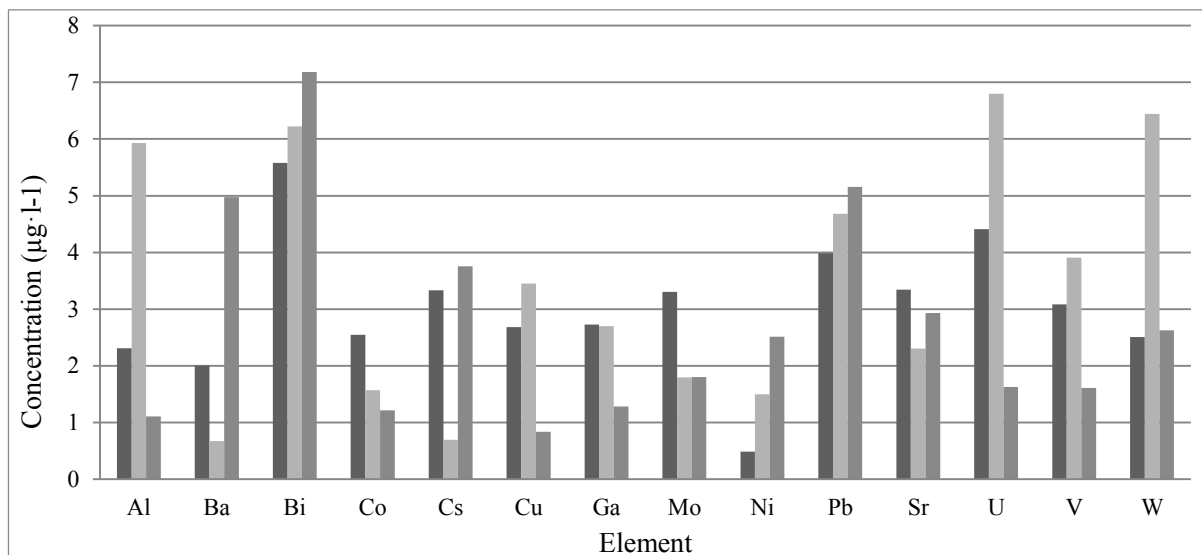


Rys. 3. Porównanie wyników analizy ICP-MS dla określonego zakresu stężeń, kolejno w próbkach Pw.1, Pw.2, Pw.3, gdzie w przynajmniej jednej próbce stężenie pierwiastka spełnia $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \geq C > 0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Fig. 3. Comparison of the results of the ICP-MS for the specified range of concentrations, shown in the sequence of samples Pw.1, Pw.2, Pw.3, wherein the at least one sample element concentration matches the $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \geq C > 0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

wchłaniania P, K, Ca, Mg (Niedzielski et al., 2000). Zbliżone wartości As kształtują się w próbkach Pw.1 i Pw.3. Analogiczny układ stężeń As w próbkach zaobserwowano dla Sb. W przypadku tego pierwiastka rośliny również wykazują wysoką przyswajalność. Jednakże dystrybucją Sb w roślinie różni się od As, ponieważ większość substancji zostaje związana w korzeniu. Wzrost stężenia Sb obserwowany jest w glebach ciężkich oraz bogatych w substancję organiczną (Niedzielski et al., 2000). Obecność Mn w próbce Pw.1 oraz Pw.3 potwierdza założenia związane z wietrzeniem substancji mineralnej podłoża i uwalnianiem jonów. Najwyższe stężenia pierwiastków Hg, Tl i Zn przypadły próbce Pw.3. Koncentracja Sn oraz Te jest największa w próbce Pw.2.

Rysunek 4 przedstawia wartości stężeń z zakresu poniżej $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Zbliżone wartości stężeń we wszystkich próbkach zanotowano dla pierwiastków Bi, Pb, Sr. Najwyższe koncentracje elementów Al, U, W wskazano w próbce Pw.2, ponadto obserwuje się porównywalne wartości stężeń Cu, Ga i V w próbkach Pw.1 i Pw.2. Próbką Pw.1 obfita jest w Co i Mo, a próbka Pw.3 w Ba i Ni. Oba wina zawierają Cs w podobnej koncentracji. Pierwiastki metali ciężkich trafiają do wina mimo silnego ich „odchodzenia” w procesie fermentacji i klarowania. (Aceto, 2004) Winorośl wykazuje zdolność bioakumulacji metali ciężkich, które w różnych ilościach trafiają do wina. Kontrola jakości z wykorzystaniem metod mineralogicznych, może pomóc w dopracowaniu technologii produkcji wina podnosząc jego jakość. Z powodu ambiwalentnej natury elementów występujących w winie i ich wpływowi na zdrowie (Aceto, 2004) należałoby przeprowadzić ocenę zawartości składników pod kątem oddziaływania na organizm oraz finalnie określić przeznaczenie lecznicze wina lub zagrożenia związane z jego toksycznością. Stosowanie sorbentów przy klarowaniu wina zmienia jego skład chemiczny, (Aceto, 2004) dlatego dobór odpowiednich surowców powinien zostać poparty badaniami mineralogicznymi. Przebadano jedno wino białe – Pw.2 i dwa czerwone –



Rys. 4. Porównanie wyników analizy ICP-MS dla określonego zakresu stężeń, kolejno w próbkach Pw.1, Pw.2, Pw.3, gdzie w przynajmniej jednej próbce stężenie pierwiastka spełnia $C \leq 0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Fig. 4. Comparison of the results of the ICP-MS for the specified range of concentrations, shown in the sequence of samples Pw.1, Pw.2, Pw.3, wherein the at least one sample element concentration matches the $C \leq 0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Pw.1, Pw.3, a przy analizie nie zauważono szczególnych różnic, które mogłyby być związane ze specyfiką szczepu winogron o odmiennym kolorze, poza uwarunkowaniami glebowymi lub procesem produkcji wina.

Tabela 6. Wartości stężeń pierwiastków zawartych w próbkach: Pw.1, Pw.2, Pw.3; analiza ICP-MS
Table 6. Values of the elements contained in the samples: Pw.1, Pw.2, Pw.3; ICP-MS

Pierwiastek – Element	Stężenie – Concentration			Pierwiastek – Element	Stężenie – Concentration			Pierwiastek – Element	Stężenie – Concentration		
	Pw.1	Pw.2	Pw.3		Pw.1	Pw.2	Pw.3		Pw.1	Pw.2	Pw.3
B ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,139	0,007	0,018	Hg ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,003	0,008	0,016	Co ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2,549	1,571	1,216
Ca ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,871	0,816	0,587	Mn ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,038	0,002	0,023	Cs ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,331	0,691	3,754
K ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	18,898	8,892	5,551	Rb ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,048	0,011	0,006	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2,681	3,448	0,837
Mg ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	1,213	0,632	0,616	Sb ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,023	0,008	0,012	Ga ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2,726	2,697	1,282
Na ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,106	0,165	0,016	Sn ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,010	0,016	0,010	Mo ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,300	1,793	1,798
P ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	8,657	2,325	1,174	Te ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,0005	0,010	0,006	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,485	1,493	2,511
S ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,187	3,042	1,374	Tl ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,003	0,015	0,028	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,987	4,682	5,156
Se ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,059	0,198	0,202	Zn ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,012	0,012	0,022	Sr ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,343	2,305	2,930
Si ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,273	0,240	0,083	Al ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2,307	5,931	1,107	U ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	4,409	6,798	1,625
As ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,020	0,002	0,014	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2,005	0,671	4,977	V ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,085	3,907	1,611
Fe ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,005	0,012	0,086	Bi ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	5,582	6,220	7,182	W ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2,509	6,443	2,626

WNIOSKI

1. Zbadane podłoża winnic położone są w regionach, które podlegały różnym procesom skałotwórczym, czego rezultatem jest powstanie gleb o odmiennych składach mineralnych oraz zróżnicowanych pod kątem naturalnego potencjału odżywczego dla latorośli winnej.
2. Analiza próbek osadów dokonana metodami mineralogicznymi pozwoliła na przeprowadzenie trafnych rokowań zawartości pierwiastków w winach, co poparto badaniami składu pierwiastkowego ICP-MS.
3. Porównanie koncentracji pierwiastków poszczególnych win potwierdziło wpływ dystrybucji jonów w winorośli na ostateczną zawartość pierwiastków w winie. Rezultatem klarowania wina jest obniżenie stężenia niektórych elementów winie do poziomu równowagi, a potwierdza to zbliżona koncentracja Ca.
4. Substancja mineralna osadów w winnicy stanowi naturalne i główne źródło soli mineralnych latorośli winnej. Stosowane nawozy nie są w stanie konkurować z cechami odpowiednio dobranego podłoża, dlatego wyniki badań mineralogicznych byłby cenną informacją w ocenie właściwych miejsc pod założenie nowych upraw.
5. Wyniki analiz próbek wina wykazały zawartość metali ciężkich w winie i stanowi to dowód na zdolność bioakumulacji tych elementów przez latorośl, ponadto wskazuje na istotny wpływ jakości podłoża na skład chemiczny wina.
6. Ocena składu pierwiastkowego może pomóc w doborze odpowiedniej technologii produkcji wina, skutkując podwyższeniem lub obniżeniem koncentracji pierwiastków, poprawiając tym samym jakość produktu końcowego.
7. Badania mineralogiczne okazały się niezwykle użytecznym narzędziem w odpowiedzi na problematykę uprawy winorośli i produkcji wina. Szereg wyników otrzymanych dzięki analizom, może posłużyć do udoskonalenia procesu technologicznego winifikacji, zobrazować stan winorośli w relacji z podłożem oraz końcowo podnieść jakości wina.

LITERATURA

- Aceto, M., Metals in wine. In: Reviews in food and nutrition toxicity. R. Watson & V. Preedy (Eds.). CRC Press, London, 2004, 169-197.
- Amorós, J.A., Pérez-de-los Reyes, C., García Navarro, F.J., Martínez, J., Jiménez Ballesta, R. (2013). Bioaccumulation of mineral elements in grapevine varieties cultivated in "La Mancha". *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176, 843–850.
- Bolewski, A., Parachoniak, W. (Eds.). *Petrografia*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1988.
- Bolewski, A., Żabiński, W. *Zarys mineralogii*. Wydawnictwo AGH, Kraków, 1987.
- Chrzan, T., Zaworska, J. (2013). Mineral composition of melaphyre rocks and durability of a motorway surface. *CEER*, 10, 33-39.
- Callejas, R.R., Canales P., García de Cortázar, V.G. (2009). Relationship between root growth of 'thompson seedless' grapevines and soil temperature. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 69, 4, 496-502.
- Coetzee, P.P., van Jaarsveld, F.P., Vanhaecke, F. (2014). Intra-regional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164, 485-492.
- 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 (2-3), 1125-1134.
- Hopfer, H., Nelson, J., Collins, T.S., Heymann, H., Ebeler, S.E. (2014). The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chemistry*, 172, 486-496.

- Institute of Medicine (US). (2011). Dietary Reference Intakes (DRIs): Recommended Dietary Allowances and Adequate Intakes, Elements. National Academies Press, Food and Nutrition Board.
- Piotrowska, M. (1984). Zawartość selenu w uprawnych glebach Polski. *Roczniki Gleboznawcze*, T. XXXV, 1, 23-31.
- Ivanova-Petropulos, V., Wiltsche, H., Stafilov, T., Stefova, M., Motter, H., Lankmayr, E. (2013). Multi-element analysis of Macedonian wines by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS) and inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (IP–OES) for their classification. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32, 2, 265–281.
- Jackson, R. S. . *Wine Science. Principles and Applications*. 2nd edn., Elsevier, London, 2000.
- Karlen, D.L., Mausbach, M.J., Doran, J.W., Cline, R.G., Harris, R.F, Schuman G.E. (1997). Soil Quality: A Concept, Definition, and Framework for Evaluation (A Guest Editorial). *Soil Science Society of America Journal*, 61, 4-10.
- Kędzierski, Z. *Przemiany fazowe w układach skondensowanych*. UWND AGH, Kraków, 2003, 53-56.
- Książkiewicz, M. *Geologia dynamiczna*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1959.
- Lottermoser, B. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer Science & Business Media, Berlin, 2010.
- Maruszczak, H. (2000). Definicja i klasyfikacja lessów oraz utworów lessopodobnych. *Przegląd Geologiczny*, 48, 580-586.
- Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (Eds.). *Elements and their Compounds in the Environment*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- Mizerski, W., Sylwestrzak, H. *Słownik geologiczny*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- Morozova, K., Schmidt, O., Schwack, W. (2013). Impact of headspace oxygen and copper and iron addition on oxygen consumption rate, sulphur dioxide loss, colour and sensory properties of Riesling wine. *European Food Research and Technology*, 238, 653–663.
- Niedzielski, P., Siepak, M., Siepak J. (2000). Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska naturalnego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 2, 317-341.
- Protano, G., Rossi, S. (2013). Relationship between soil geochemistry and grape composition in Tuscany (Italy). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177, 500–508.
- Schut, S., Zauner, S., Hampel, G., König, H., Claus H. (2010). Biosorption of copper by wine-relevant lactobacilli. *International Journal of Food Microbiology*, 145, 1, 126-131.
- Skłodowski, P., Bielska, A. (2009). Właściwości i urodzajność gleb polski - podstawą kształtowania relacji rolno-środowiskowych. *Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie*, 9, 4, 203-214.
- Stoch, L. *Minerały ilaste*. Wydawnictwa Górnicze, Warszawa, 1974.
- Zawadzki, S. (Eds.). *Gleboznawstwo: podręcznik dla studentów*. Państwowe Wydaw. Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1999.