Dokazivanje zemljopisnog podrijetla odabranih autohtonih sorti vina vinogorja Čazma

Čanađija, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:379087

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ivana Čanađija

DOKAZIVANJE ZEMLJOPISNOG PODRIJETLA ODABRANIH AUTOHTONIH SORTI VINA VINOGORJA ČAZMA

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ivana Čanađija

DOKAZIVANJE ZEMLJOPISNOG PODRIJETLA ODABRANIH AUTOHTONIH SORTI VINA VINOGORJA ČAZMA

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentori:
doc. dr. sc. Jasmina Obhođaš, IRB
prof. dr. sc. Darko Tibljaš

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za nuklearne analitičke metode Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Jasmine Obhođaš s Instituta Ruđer Bošković i u Laboratoriju mineraloško petrografskog zavoda pod vodstvom prof. dr. sc. Darka Tibljaša, u sklopu Sveučilišnog diplomskog studija Mineralogija i petrologija, Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvale...

Zahvaljujem se svojoj komentorici, ***dr. sc., Jasmini Obhođaš****, na povjerenju, velikom strpljenju, razumijevanju i stručnom vođenju. Nesebično je podijelila svoje znanje i iskustvo sa mnom te unatoč svojim obvezama pronašla vrijeme za pomoć pri izradi ovoga rada. Njena upornost i predanost te stalno poticanje uvelike je doprinjelo realizaciji ovoga rada.*

Zahvaljujem se svom mentoru, ***prof. dr. sc. Darku Tibljašu****, na strpljenju, savjetovanju i što je unatoč mnogim obavezama uspijevao naći vremena za pomoć pri izradi rada.*

Zahvaljujem se ***dr. sc. Vladi Valkoviću*** *što mi je omogućio sudjelovanje u ovom projektu, te na ukazanom povjerenju i riječima podrške.*

Zahvaljujem se svim vinarima koji su sudjelovali u prikupljanju uzoraka, nesebično mi dali uzorke za analize, pružili pomoć i informacije koje su mi bile potrebne za izradu ovog rada.

Zahvaljujem se ***tati****, koji je uspio stupiti u kontakt sa svim vinarima i bio uporan dok nisu uspjeli dogovoriti termin uzorkovanja i degustiranja finih vina.*

Zahvaljujem se kolegama ***Mariu Poletu i Andriji Vinkoviću*** *za pomoć oko tehničkih problema i prikupljanja literature.*

Zahvaljujem se prijateljicama ***Emiliji Matanović****,* ***Tihani Kelin*** *i* ***Suzani Antolin****, te dečku* ***Ivanu Jungeru*** *zato što su bili tu, slušali moje kukanje, imali glavobolje skupa sa mnom i pomagali riječima podrške, slatkišima i hranom u kriznim situacijama.*

Zahvaljujem se ***mami*** *jer je mama i sve zna!*

Zahvaljujem se svojoj obitelji jer su mi cijeli život podrška i bez njih ovo ne bi bilo moguće. I na kraju svima njima se neizmjerno zahvaljujem što su vjerovali u mene kada ja to nisam*!*

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

DOKAZIVANJE ZEMLJOPISNOG PODRIJETLA ODABRANIH AUTOHTONIH SORTI VINA VINOGORJA ČAZMA

Ivana Čanađija

Rad je izrađen: Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb

Sažetak:

Utvrđeno je da grožđe različitih sorti vinove loze uspjeva bolje na određenom tipu tla. Takav odnos između tla, vinove loze i vina temeljni je dio koncepta "terroir" (okoliš u kojem se proizvodi određeno vino, uključujući čimbenike kao što su tlo, topografija, klima itd.). Cilj ovog istraživanja bio je ispitati povezanost između kemijskih elemenata u tlu i vinu na različitim sortama vina iz moslavačke vinogorske regije, vinogorje Čazma i okolica, te ustanoviti kako se određeni okoliš odražava na različite sorte vina, naročito u odnosu na škrlet kao autohtonu sortu Moslavine. Uzorkovani su mali i srednji vinogradi, sorte: škrlet, graševina, chardonnay, frankovka te rajnski rizling. Kemijski elementi u tlu i vinu analizirani su metodom energetsko disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka (EDXRF) i metodom rendgenske difrakcije (XRD), a rezultati interpretirani pomoću GIS-a, ispitivanjem statističkim metodama koje povezuju tlo i vino, te multivarijatnom statističkom metodom koja analizira glavne komponente između grupa (BG-PCA, eng. „Between-Group Principal Components Analysis–).
Upotrebom multivarijantne statističke metode BG-PCA bazirane na log (c_{vino}) / log (c_{tlo}) pokazano je da je moguće dokazati geografsko podrijetlo vina. Samim time dokazano je da se najpoznatija vina s područja Moslavine, odnosno vinogorja Čazma, janso odvajaju od vina iz Ivanićko-voloderskog vinogorja.

Ključne riječi: geografsko podrijetlo vina, EDXRF, BG-PCA, autohtona sorta

Rad sadrži: 50 + V stranica, 29 slika, 9 tablica i 33 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica Geološkog odsjeka PMF-a, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Mentori: doc. dr. sc. Jasmina Obhođaš; prof. dr. sc. Darko Tibljaš

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Darko Tibljaš
doc. dr. sc. Jasmina Obhođaš, IRB
doc. dr. sc. Đurđica Pezelj

Datum diplomskog ispita: 21.02.2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

AUTHENTICATION OF THE GEOGRAPHICAL ORIGIN OF THE SELECTED AUTOCHTHONOUS WINES OF ČAZMA WINE REGION

Ivana Čanađija

Thesis completed in: Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb

Abstract:

It was found that grapes of different grape varieties are better suited to a certain type of soil. Such a relationship between soil, grapevine and wine is the fundamental part of the concept of "terroir" (where certain wine is produced, including factors such as soil, topography, climate, etc.). The purpose of this study was to autenticate the geographical origin of wines from Čazma wine area of the Moslavina region by ralating the concentration measured in wines and responding soils. Small and meddle vineyards with the most famous varieties of Čazma vineyards were sampled: škrlet, graševina, frankovka, chardonnay and rajnski rizling. Chemical elements in soil and wine were analyzed by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) method and by X-Ray diffraction (XRD), and the results were interpreted using GIS, by studying statistically significant correlations linking soil and wine, and by a multivariate statistical method that analyzed major components between groups (BG -PCA, "Between-Group Principal Components Analysis").
By using multivariate statistical method BG-PCA based on log (c_{wine}) / log (c_{soil}) is possible to prove the geographical origin of the wine. It has been proved that the most famous wines of the Moslavina region, in Čazma vineyards, are separated from wines from the Ivanič-voloder wine area.

Keywords: geographical origin of wine, EDXRF, BG-PCA, autochthonous variety

Thesis contains: 50 + V pages, 29 figures, 9 tables, 33 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Supervisor: doc. dr. sc. Jasmina Obhođaš; prof. dr. sc. Darko Tibljaš

Reviewers: prof. dr. sc. Darko Tibljaš

doc. dr. sc. Jasmina Obhođaš, IRB

doc. dr. sc. Đurđica Pezelj

Date of graduation exam: February 21, 2019.

Sadržaj

1. Uvod ... 3
   1.2 Teorijska osnovica ... 4
   1.3 Pregled prethodnih istraživanja ... 4
   1.4 Sorte vina ... 6
      1.4.1 Škrlet ... 7
      1.4.2 Graševina (talijanski rizling, laški rizling) ... 7
      1.4.3 Chardonnay bijeli ... 7
      1.4.4 Rajnski rizling ... 8
      1.4.5 Frankovka ... 8
2. Istraživano područje i geološki smještaj ... 9
3. Materijali i metode ... 12
   3.1 Primjena GIS-a ... 12
   3.2 Metoda mjerenja koncentracije kemijskih elemenata ... 14
      3.2.1 Analiza vina ... 14
      3.2.2 Analiza tla ... 18
   3.3 Difrakcija rendgenskih zraka ... 21
      3.3.1 Priprema uzoraka ... 21
   3.4 Statističke metode ... 22
      3.4.1 Deskriptivna statistika ... 22
      3.4.2 Analiza glavnih komponenti (PCA, eng. „Principal Components Analysis“) ... 22
      3.4.3 BG-PCA ... 23
4. Rezultati ... 25
   4.1 GIS ... 25
   4.2 Rezultati kemijske analize (EDXRF) ... 29
   4.3 Rezultati difrakcije rendgenskih zraka ... 34
   4.4 Statističke metode ... 36
      4.4.1 Prikaz deskriptivne (osnovne) statistike ... 36
      4.4.2 Faktorska analiza ... 37
      4.4.3 Analiza glavnih komponenti (PCA) ... 38
   4.5 BG-PCA ... 40
5. Diskusija ... 44
6. Zaključak ... 47
7. Popis literature ... 48

1. Uvod

Tradicija uzgoja vinove loze i spravljanje vina od njezinih plodova poznata je već nekoliko tisuća godina. Kako piše Gašparec-Skočić (2015) vinova loza najvjerojatnije potječe iz Male Azije. U našim krajevima nailazi se na fosilne tragove, preteče loze, starosti više od 12 milijuna godina (kod Radoboja, Krapina). U okolici Zadra, Istri i na drugim lokacijama u ostacima ilirskih naselja, također su pronađeni fosilni otaci, starost pronađenih sjemenki grožđa procjenjuje se i na više od 3800 godina.

Tijekom stoljeća, europski vinari utvrdili su koje vrste tla najbolje odgovaraju za uzgoj pojedinih sorti vinove loze. Neka tla mogu proizvesti bolju vinovu lozu od ostalih, a razne sorte vinove loze daju najbolje rezultate na određenim vrstama tla. Taj odnos vina i tla temeljni je dio koncepta *"terroira"* (kompletan prirodni okoliš u kojem se određeno vino proizvodi, uključujući čimbenike kao što su tlo, topografija i klima). Koncept i uloga terroira u vinogradarstvu su dobro poznati, ali temeljna znanost se tek počinje shvaćati (Mackenzie & Christy, 2005).

1.1 Opći i specifični ciljevi rada

Cilj ovog rada bio je ispitati povezanost između kemijskih elemenata u tlu i vinu na različitim sortama vina iz moslavačke vinogorske regije, vinogorje Čazma i okolica, te ustanoviti kako se određeni okoliš odražava na različite sorte vina, naročito u odnosu na škrlet kao autohtonu sortu Moslavine. Za ovaj rad uzorkovani su mali i srednji vinogradi s nekim najpoznatijim sortama tog područja: škrlet, graševina, chardonnay, rajnski rizling i frankovka.

Geografski informacijski sustav (GIS) korišten je za unos i vizualizaciju lokacija uzorkovanja na odabrane listove Osnovne geološke karte Socijalističe Federativne Republike Jugoslavije (OGK SFRJ), te kako bi se pomoću toga odredila geološka podloga uzorkovanih vinograda. Elementni sastav vina podvrgnut je multivarijatnoj statističkoj analizi za razlikovanje vina prema geografskom porjeklu. Kako bi se ustanovilo jesu li pojedini elementi u vino dospjeli iz geološke podloge, odnosno minerala, ili iz kemijskih dodataka prilikom obrade vinograda, korištena je metoda difrakcije rendgenskih zraka (XRD).

Ovaj rad može se upotrijebiti kako bi pomogao u vođenju uspostave novih vinograda, pomoći pri donošenju odluka o raznovrsnoj strukturi postojećih vinograda i pomaže u pružanju odgovarajuće znanstvene osnove za održivo gospodarenje tlima u vinogradima. Također, saznanja o geografskom porijeklu daju dodatnu kvalitetu vinu.

1.2 Teorijska osnovica

Zbog uporabe raznih kemijskih sredstava za sprječavanje bolesti loze, dolazi do visokog stupnja kontaminacije tla teškim metalima, u najvećoj mjeri teškim metalima. Dodatni izvor teškim metalima su različiti aditivi koji se dodaju u tlo u svrhu povećanja prinosa. Teški metali antropogenog porijekla nalazit će se pretežno u adsorbiranoj frakciji tla, odnosno u biodostupnom obliku. Iz takvog tla će najvećim dijelom biti apsorbirani sistemom kapilarnih sila u korijen loze odakle će se distribuirati u ostale dijelove biljke uključijući i plod što će rezultirati povećanim koncentracijama metala u vinu dobivenom iz grožđa uzgojenog na takvom tlu. Ti razlozi mogu smanjiti kvalitetu vina, a zbog ovih razloga koji bi izazvali visoke ekonomske gubitke kako za proizvođače tako i za lokalne zajednice potrebno je pronaći način uzgajanja vinove loze bez primjene kemijskih sredstava. Svi ti kemijski tretmani značajno opterećuju biljku/trs i tlo oko nje, a s vremenom će i narasti koncentracije različitih kemijskih elementa u biljci i tlu.

Utvrđivanje geografskog porijekla vina je od velike važnosti za proizvođače i potrošače s obzirom da to može biti odlučujući kriterij koji garantira kvalitetu (Suhaj & Korenovska, 2005). Nekoliko faktora kao što su zagađenje okoliša, poljoprivredna tehnologija, klimatske promjene i procesi vinifikacije mogu drastično promijeniti multielementni sastav vina i ugroziti relaciju između kemijskog sastava vina i tla vinograda. Na određenim mjestima grožđe se može uzgajati bez uporabe kemijskih pripravaka. Takva područja su rijetka i moraju ispuniti vrlo specifične uvjete. Nagib i orijentacija odabranih mjesta moraju biti odabrani na način da sunčeve zrake mogu ispariti vlagu prije podizanja temperature zraka, čime se sprječava razvoj mikroorganizama. Također, tla ne smiju sadržavati teške metale i druge opasne kemikalije u bioraspoloživom obliku u koncentracijama većim od dopuštenih.

Trenutno je autentifikacija hrane, a time i vina od velikog interesa za moderno društvo koje sve više promiče zdravu i kvalitetnu prehranu.

1.3 Pregled prethodnih istraživanja

U zadnjih desetak godina u svijetu su rađene mnoge studije koje su nastojale razviti različite metode za utvrđivanje geografskog porijekla vina.

Utvrđivanje geografskog porjekla vina je od velike važnosti za potrošače i proizvođače budući da to može biti odlučujući kriterij koji garantira kvalitet (Suhaj and Korenovska 2005). Analiza sadržaja elemenata u tragovima i omjera stabilnih izotopa se je pokazala kao vrijedan alat u diskriminaciji vina s obzirom na njihovo porjeklo. Nekoliko faktora,

uključujući zagađenje okoliša, poljoprivredna tehnologija, klimatske promjene i procesi vinifikacije mogu drastično promjeniti multielementni sastav vina i ugroziti relaciju između kemijskih sastava vina i tla vinograda. Članak (Suhaj & Korenovska, 2005) donosi informacije o tehnološkim i okolišnim aspektima geografske provjera autentičnosti porjekla vina i prikazuje radove koji koriste elemente u tragovima, omjer radioizotopa, multivarijantne statističke metode, ili nekoliko tih metoda skupa, za tu svrhu.

Capron et al. (2007) analizirali su uzorke vina iz četiri različite zemlje, odnosno Mađarske, Rumunjske, Češke i Južne Afrike, kako bi se utvrdila mogućnost identifikacije i porijekla vina iz njegovog kemijskog sadržaja. Rezultati su pokazali da je moguće dobiti odlične klasifikacijske rezultate na temelju kemijskog sadržaja samo nekoliko parametara, kao što su primjerice izotopski omjeri ili koncentracija elemenata u tragovima.

Bukovčan et al. (2009) rade istraživanje u kojem se je utvrđen sadržaj Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn i Zn, u 43 odabrana uzorka bijelog vina iz kontinentalnog vinogorja Republike Hrvatske metodom ICP-OES. Dobiveni rezultati u svim ispitivanim slučajevima bili su niži od graničnih vrijednosti propisanih službenim propisima koji ukazuju na primjenu dobre vinarske prakse u tom području. To je dovelo do zaključka da se na tom području ne zloupotrebljavaju organska i mineralna gnojiva, anorganski pesticidi i druga sredstva vinogradarstva i vinarstva.

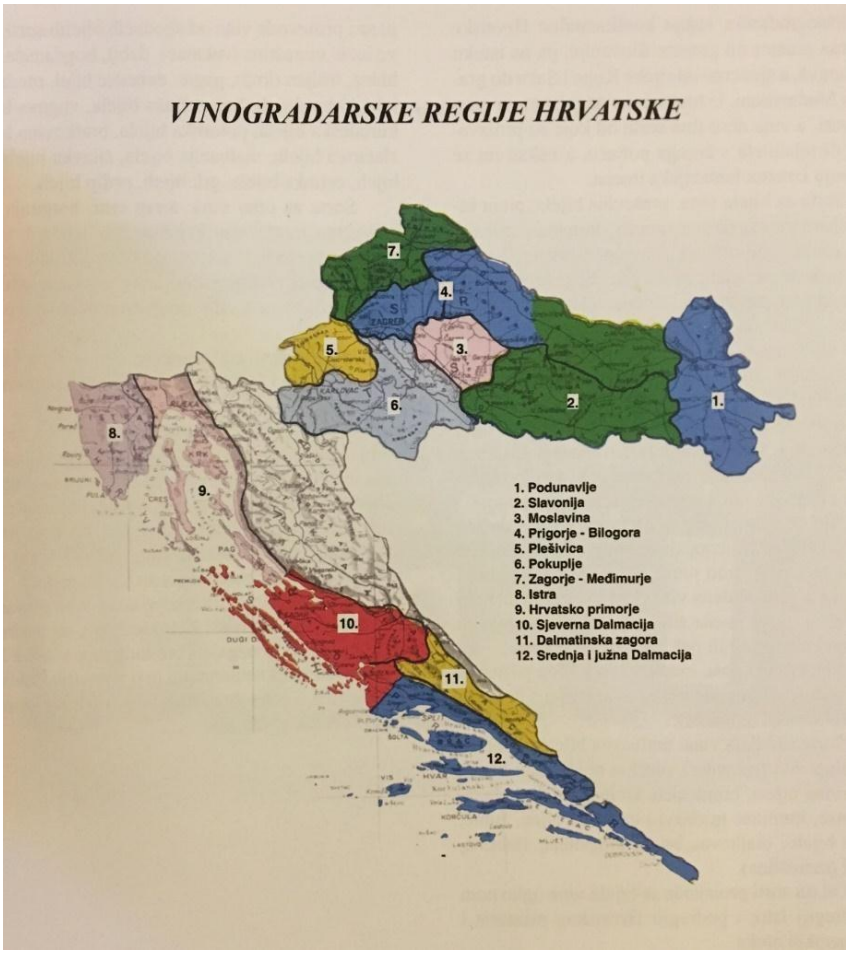
Fiket et al. (2011) u svom radu prikazuju rezultate ispitivanja razine arsena i drugih elemenata u tragovima (Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V i Zn) u vinima Slavonije. Za usporedbu korištena su vina s dva druga vinogradarska područja, Istre (zapadna Hrvatska) i Vojvodine (sjeverna Srbija). Dobiveni rezultati pokazuju da je sadržaj elemenata u tragovima ispitivanih vina ponajprije prirodnog podrijetla. Samo mali broj elemenata djelomično je antropogenog podrijetla i odražava vinogradarsku praksu ili zagađenje okoliša na okolnom području.

Piper & Bau (2013) u svom istraživanju došli su do normalizirane krivulje elemenata rijetkih zemalja koji su ispitani u nekoliko sorti južnoameričkih vina i mogu se tumačiti tako da odražavaju litologiju podloge na kojoj su vinogradi možda uzgojeni, što upućuje na ograničeno frakcioniranje podloge tijekom razvoja tla.

1.4 Sorte vina

Prema Zoričić (2009) vinova loza pripada porodici vitacea s 11 rodova i preko 600 vrsta, od kojih se samo 20-ak iskorištava za plodove, podloge ili kao ukrasna biljka. Križanjem vinove loze mogu se stvoriti nove sorte. Danas je poznato preko 5000 sorata vinove loze. Hrvatska je podijeljena na dvije regije, odnosno dva vinogradska područja, Primorsku i Kontinentlnu Hrvatsku. Predmet istraživanja ovog rada su neke od najpoznatijih autohtonih sorti Kontinentalne Hrvatske, škrlet, graševina, chardonnay, frankovka i rajnski rizling. Kontinentalna Hrvatska podijeljena je u 7 podregija i 35 vinogorja. Slika 1 prikazuje regije Primorske i Kontinentalne Hrvatske. Podregije Kontinentalne Hrvatske označene su brojevima 1-7. Za svako vinogorje u Hrvatskoj regionalizacijom su određene sorte vinove loze koje su dozvoljene za sadnju (Zoričić, 2009).

Kvaliteta vina ponajprije potječe iz geoloških i reljefnih uvjeta kao što su geološka podloga, sastav tla, nagib te okrenutost terena prema suncu.



Slika 1. Vinogradske regije Hrvatske. Podregije Kontinentalne Hrvatske označene su brojevima 1-7 (Zoričić, 2009.)

Vinogradska regija kontinentalne Hrvatske zauzima prostor od granice sa Slovenijom, na istoku do Dunava, a sjeverno od rijeke Save i Kupe do granice s Mađarskom. Na području Moslavine uzgajaju se mnoge sorte, a vina nose ime sorte od koje su proizvedena, lokaliteta s kojeg potječu, a ponekad mogu dobiti i razna fantazijska imena (Zoričić, 2009).

Podregija Moslavina dijeli se na dva vinogorja: volodersko-ivanićgradsko i čazmansko, a najzastupljenija sorta je škrlet.

1.4.1 Škrlet

Škrlet je autohtona sorta podregije Moslavina. Vina ove sorte danas su prepoznatljivi znak regije i nekolicine vinara tog područja.

Vinogradi se nalaze na blago položenim jugoistočnim i jugozapadnim padinama Moslavačke gore, na nadmorskim visinama od 120 do 200 metara. Ime vjerojatno potječe jer grožđe ima škrletne, odnosno crvenkasto zelenkaste bobice. Prvi zapisi o ovoj sorti objavljeni su u gospodarkom listu još davne 1856. godine (pročitano na informacijskoj tabli u Ivanić-Gradu).

1.4.2 Graševina (talijanski rizling, laški rizling)

Najvjerojatnije potječe iz Francuske i pretpostavke su da je u 18. st. prenesena u Njemačku, zatim u Švicarsku, Austriju, a potom u Hrvatsku i to između 1850. i 1860. godine u okolicu Zagreba i dalje prema istoku (Zoričić, 2009).

To je jedna od najotpornijih sorti, sigurne i dobre rodnosti. Graševina je vino idealno usklađenih sastojaka, a na mnogobrojnim položajima u većini vinogorja sjeverne Hrvatske, geografski je zaštićena u kategoriji vrhunskog ili kvalitetnog vina (Zoričić, 2009).

1.4.3 Chardonnay bijeli

Potječe iz sjeveroistočne Francuske, a pripada zapadnoeurpskoj skupini sorata. Dugo je smatrano mutantom bijelog pinota, ali dokazano je da nije ista sorta, bez obzira na velike sličnosti. Križanac je najverojatnije pinota crnog i sorte gaius blanc (Zoričić, 2009).

Chardonnay je rasprostranjen po cijelom svijetu i može se pronaći u svim klimatskim zonama zbog izuzetne prilagodljivosti. Na području Hrvatske je najzastupljenija sorta u mladim vinogradima i to najviše u kontinentalnoj regiji (Zoričić, 2009).

1.4.4 Rajnski rizling

Potječe iz Njemačke. Vrlo je stara i jedna od najpoznatijih sorti vina na svijetu. Na području Hrvatske se nešto više počeo širiti zadnjih 20-ak godina, a visokokvalitetno vino te sorte je iz kontinentalne Hrvatske (Zoričić, 2009).

1.4.5 Frankovka

Podrijetlo joj nije utvrđeno, a smatra se da potječe iz Austrije ili Hrvatske. Rasprostranjena je u većini vinorodnih zemalja Europe, a najpoznatija u Hrvatskoj je ona iz feričansko-našičko-orahovačkog vinogorja (Zoričić, 2009).

2. Istraživano područje i geološki smještaj

U ovom radu uzorkovani su vinogradi i vina s područja Moslavine, okolica grada Čazme Moslavačke gore (slika 2).



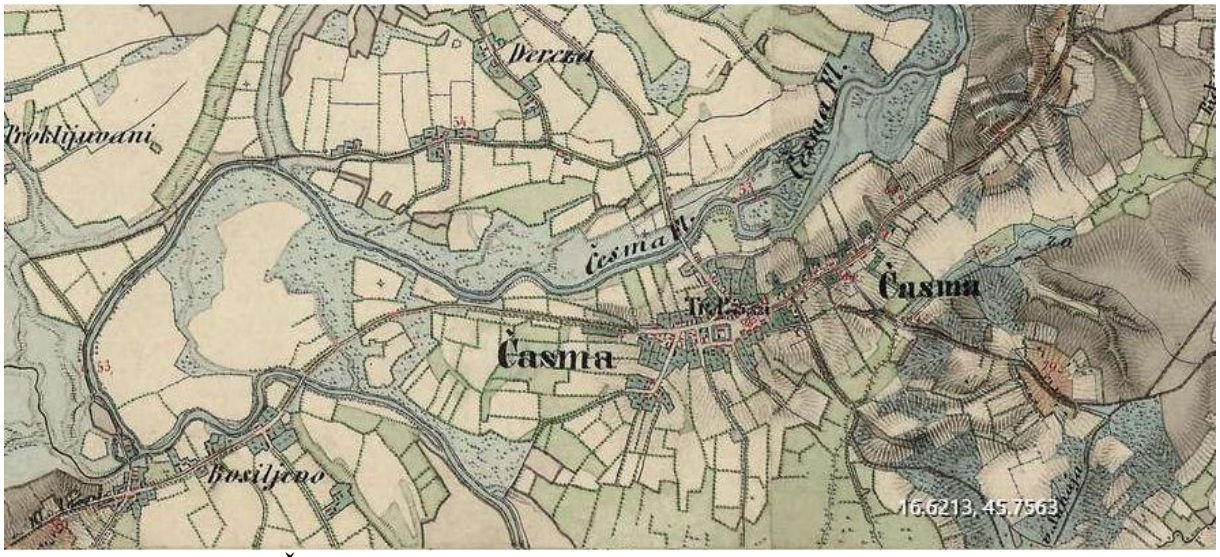
Slika 2. Geografska karta okolice grada Čazme i Moslavačke gore (https://earth.google.com)

Moslavačka gora nalazi se u središnjoj Hrvatskoj na granici Bjelovarsko-bilogorske i Sisačko-moslavačke županije. Najviši vrh je — Humka 489 m n.v. Površina Moslavačke gore iznosi oko 1350 km². Moslovačka gora građena je od kristalinih stijena na površini od oko 130 km^2. Pretežno je izgrađuju tzv. moslavački graniti (prekrivaju 2/3 ukupne površine) te metamorfne stijene srednjeg do visokog stupnja metamorfizma. Magmatske stijene javljaju se u jezgri kristalinog kompleksa gdje izrazito prevladavaju granitoidne stijene dok se podređeno javljaju neutralne i bazične stijene u obliku manjih tijela unutar metamorfnog plašta. Metamorfne se stijene javljaju uglavnom nepravilno unutar kristalina kao manje zone ili nepravilna tijela različitih veličina dok na jugoistočnoj strani čine nejednoliko široku i necjelovitu zonu . Prema mineralnom sastavu, strukturi i teksturi mogu se izdvojiti: muskovit-biotitni paragnajsevi, kordijeritski škriljavci, kvarciti, mramori, amfiboliti, amfibolski škriljavci, ortognajsevi i migmatiti (Crnko, 1998). Metamorfizam Moslavačke gore odvijao se u dvije faze: prva faza karakterizirana je višim tlakom i temperaturom (regionalni metamorfizam), a druga faza niskim tlakom i povišenom temperaturom (kontaktni metamorfizam, retrogradni metamorfizam). Starija je faza pretpostavljeno regionalna,

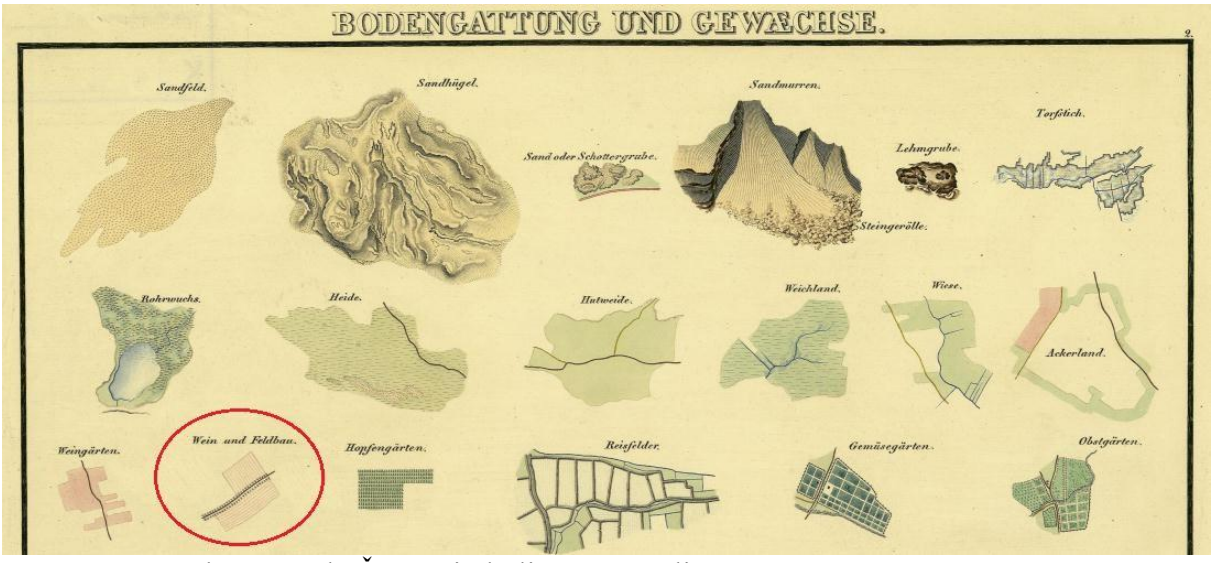
predvariscijske do variscijske starosti, u P-T uvjetima od 7,3 do 9,6 kbar i temperaturom od 550–820°C. Mlađa alpinska faza s dvije podfaze vezana je uz kredne magmatske procese. Karakteriziraju je niski tlakovi (5,2–5,8 kbar i 1,8–2,5 kbar) i visoke temeperature (550–660°C) (Balen, 1999). S obzirom da su stijene supstrat iz kojeg nastaje tlo, njihov mineralni sastav i zastupljenost elemenata odražava se i na sastav tla.

„Između Ivanić Grada i Bjelovara prolazi cesta brežuljkastim krajem, da se uzdigne na jedan od izdanaka Moslavačke gore gdje se smjestila Čazma, odakle je prostran pogled na kraj uz rijeku Česmu (…)“ – ulomak iz teksta Anđele Horvat, *Pogled na značenje Čazme i čazmanskog kraja u minulim vjekovima.* Čazma je staro naselje koje je u prošlosti imalo širok značaj, u njoj su svojevremeno rado boravili ljudi visokog položaja, a tu se nalazio i Čazmanski kaptol. Na temeljima burne i sjajne prošlosti, Čazma se izgradila u regionalno središte tog dijela Moslavine, s privrednim, kulturnim, gospodarskim i turističkim značajkama. Čazma je danas poznata po svojoj netaknutoj prirodi, a bogata je i kulturnim nasljeđem (http://www.cazma.hr/).

Iz karte Hrvatske iz 1865.godine (slika 3) i pripadajučeg tumača (slika 4) može se vidjeti kako je još u to vrijeme prevladavala vinogradarska kultura (https://mapire.eu/en/).



Slika 3. Prikaz grada Čazme i okolice u 19.stoljeću (https://mapire.eu/en/).



Slika 4. Tumač karte grada Čazme i okolice u 19.stoljeću (https://mapire.eu/en/).

3. Materijali i metode

3.1 Primjena GIS-a

GIS je pojednostavljeno definiran kao bilo koji skup informacija povezan s prostorom, najčešće geografskim. GIS softverski paketi u vektorskom sistemu pohranjuju i upravljaju prostornim podacima u obliku točaka, linija i poligona vodeći računa o njihovom prostornom odnosu. Svaki od tih elemenata sadrži informaciju o lokaciji, presjecanju, te veličini i obliku. Također, GIS softveri pružaju mogućnost povezivanja atributnih informacija s određenim prostornim podatkom. Tako se olakšava pregled i upravljanje podacima, njihovo ažuriranje i prezentacija. Jedna baza podataka može sadržavati primjerice podatke o geološkim i pedološkim svojstvima terena dok druga može sadržavati podatke kemijskih analiza. Ti podaci mogu biti prikazani kao tematske mape koje preklapanjem mogu generirati nove informacije.

Ukratko, svaki objekt prikazan u GIS-u može odgovoriti na pitanja „Tko ili što sam?“, „Gdje sam?“ i „Gdje su drugi u odnosu na mene?“, što GIS-u daje široku primjenu, naročito u područjima s velikim brojem informacija koje moraju biti brzo dostupne i vizualno jasne. Potencijalno velika primjenjivost GIS-a u znanstvenim istraživanjima je prepoznata i o tome postoje mnogobrojne publikacije (Cromley & McLafferty, 2002; Facchinelli et al., 2001; Feoli et al., 2002).

Uzorkovano je vinogorje Čazma, a za usporedbu je prikupljeno nekoliko uzoraka iz volodersko-ivanićgradskog vinogorja.

Prilikom uzorkovanja 13 vinograda bilježene su geografske koordinate pomoću kojih su locirani vinogradi na geološkoj podlozi u računalnom programu QGIS, Mercatorov projekcijski koordinatni sustav HTRS96/TM, središnji meridijan 16°30', linearno mjerilo 0.9999, konstanta 500000. U Tablici 1 su prikazane sve lokacije uzorkovanja s opisom sorte, vinarijom i geografskim koordinatama.

Tablica 1. Lokacije uzorkovanja s opisom sorte vina, oznakom uzorka, vinarijom i geografskim koordinatama.

Sorta vina	**ID vina**	**Vinarija**	**Geografska širina**	**Geografska dužina**
Škrlet	V5	Piršljin	45°43'35.00" N	16°37'55.00" E
	V8	Katalenić	45°44'50.00" N	16°31'1.00" E
	V11	Dabac	45°44'10.00" N	16°33'40.00" E
	V14	Miklaužić	45°34'11.25" N	16°38'38.86" E
	V20	Huđber	45°46'7.00" N	16°37'49.00" E
	V26	Horvatić	45°46'21.00" N	16°37'46.00" E
	V30	Brnjanec	45°43'42.00" N	16°38'09.00" E
	V31	Ilovčak	45°28'29.28" N	16°50'19.50" E
Graševina	V1	Furmek	45°43'41.00" N	16°42'42.00" E
	V3	Piršljin	45°43'16.00" N	16°38'10.00" E
	V7	Katalenić	45°44'51.00" N	16°31'0.00" E
	V10	Dabac	45°44'9.00" N	16°33'40.00" E
	V18	Stankić	45°48'28.00" N	17° 8'34.00" E
	V28	Horvatić	45°46'24.00" N	16°37'45.00" E
	V29	Brnjanec	45°43'38.00" N	16°37'56.00" E
Chardonnay	V4	Piršljin	45°43'17.00" N	16°38'09.00" E
	V12	Dabac	45°44'9.00" N	16°33'40.00" E
	V21	Huđber	45°46'7.00" N	16°37'48.00" E
	V25	Horvatić	45°46'5.00" N	16°37'47.00" E
Rajnski rizling	V9	Katalenić	45°44'52.00" N	16°30'57.00" E
	V15	Blagaj	45°44'3.00" N	16°26'26.00" E
	V27	Horvatić	45°46'37.00" N	16°37'49.00" E
Frankovka	V6	Piršljin	45°43'35.00" N	16°37'54.00" E
	V13	Mihaljević	45°44'53.00" N	16°31'10.00" E
	V16	Blagaj	45°44'2.00" N	16°26'25.00" E
	V19	Stankić	45°48'27.00" N	17° 8'33.00" E
	V23	Rabuzin	45°46'6.00" N	16°37'49.00" E

3.2 Metoda mjerenja koncentracije kemijskih elemenata

Koncentracije kemijskih elemenata analizirane su metodom energetsko disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka (engl. „Energy Dispersive X-ray Fluorescence–, EDXRF) u Laboratoriju za nuklearne analitičke metode Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. EDXRF metoda zasniva se na tome da se snop rengenskih zraka koristi za pobudu atoma koji se nalaze u ispitivanom uzorku. Oni tom prilikom emitiraju svoje karakteristično rendgensko zračenje čijom se detekcijom može utvrditi i izmjeriti koncentracija određene vrste kemijskog elementa u ispitivanom uzorku.

EDXRF analiza liofiliziranih uzoraka čuva hlapljive spojeve koji se nalaze u vinu i omogućuje jednostavno, osjetljivo i precizno određivanje širokog raspon elemenata na relativno velikom broju uzoraka. EDXRF je također vrlo učinkovita metoda za analizu tla što je pogodno za procjenu utjecaja tla na vino i omogućuje razvoj metode za dokazivanje geografskog podrijetla vina.

3.2.1 Analiza vina

3.2.2.1 Uzorkovanje i priprema vina za analizu

Uzorci vina od 50 ml izliveni su u plastične posudice dimenzija 58x58x40 mm. U tako pripremljene uzorke dodano je 10 µg selena kao interni standard. Uzorci su zatim zaleđeni u tekućem dušiku i liofilizirani cca 40 sati u „Labconco - FreeZone 2.5 L– liofilizitoru na -80°C i tlaku od 0.015 mbar. (Slika 6 lijevo). Nakon liofilizacije ostalo je cca 1.5 g suhog uzorka (slika 7), cca 1 g tog uzorka prenešen je u plastične obruče s dnom od mylar folije debljine 3 µm. Uzorci su izvagani i prekriveni mylar folijom i s gornje strane (Slika 6 desno). Od svakog vina napravljena su po 2 uzorka.



Slika 6. Liofilizator s uzorcima zaleđenim u tekućem dušiku (lijevo).Obruči s uzorcima vina nakon liofilizacije (desno).


Slika 7. Ostatak suhog uzorka nakon liofilizacije (lijevo), u obruču (desno).

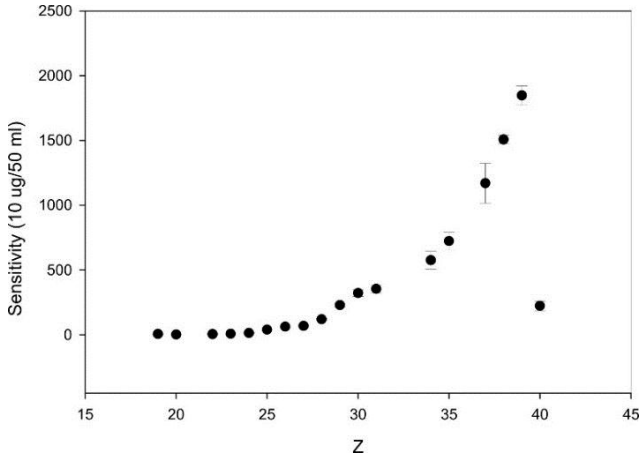
3.2.2.2 Analiza uzoraka vina

Uzorci vina analizirani su energetsko disperzivnom fluorescencijom rendgenskih zraka (EDXRF metodom) kao i uzorci tla, ali bez vakuma (radi volatilnosti uzorka). Analizirani su sljedeći elementi: K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb.

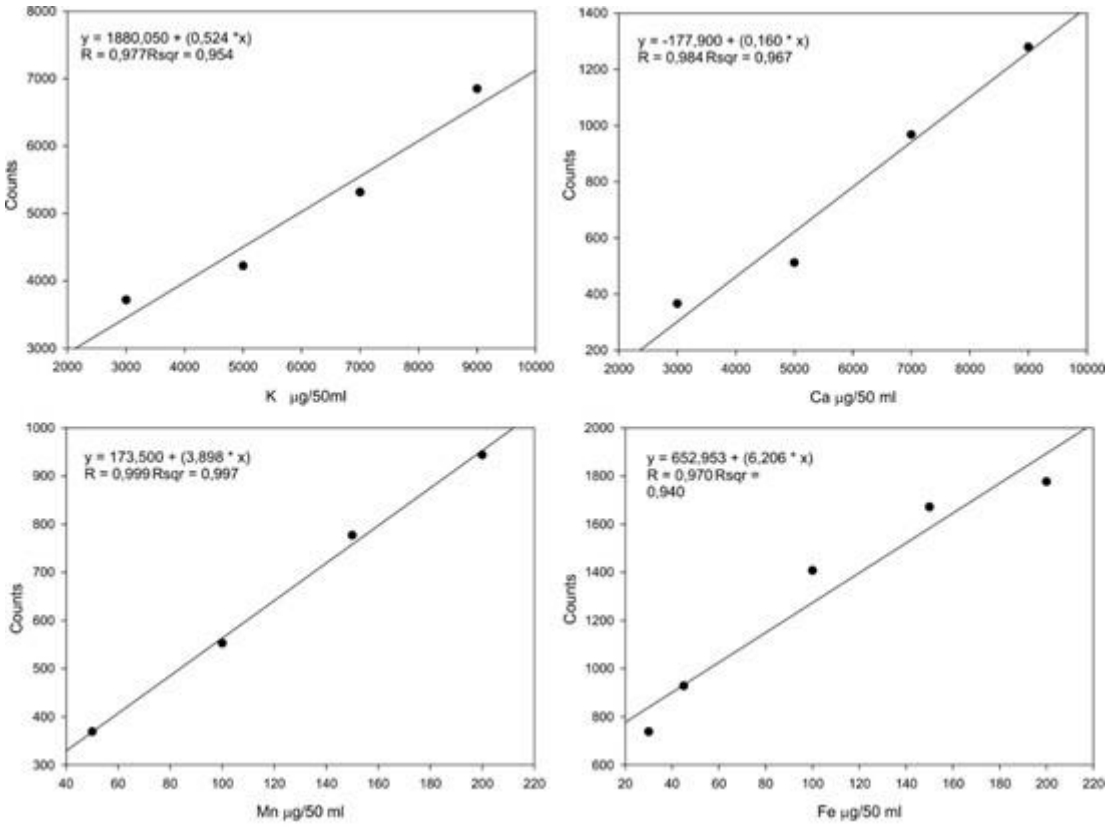
Za određivanje inteziteta karakterističnih x-linija elemenata korišten je QXAS paket programa (IAEA 1995). Usklađivane su K_α linije osim za Pb gdje zbog intereferencija s As korištena linija $L_{\beta 2}$. Koncentracije su izračunate iz krivulje senzitivnosti (Slika 8) te dodatkom 10 µg selena kao internog standarda. Kao referentni materijal korištene su standardne nerazrijeđene otopine od 1000 mg/l proizvođača Fluka TraceCERT. Senzitivnosti elemenata

su izračunate iz kalibracijskih pravaca (Slike 9-11). Pogreške mjerenja izračunate su kao greške koeficijenta nagiba kalibracijskih pravaca i iznosile su: K: 15,55 %, Ca: 12,94 %, Mn: 3,77 %, Fe: 14,57 %, Cu: 5,56 %, Zn: 8,12 %, Rb: 13,09 %, Sr: 2,14 % i Pb: 19,87 %.

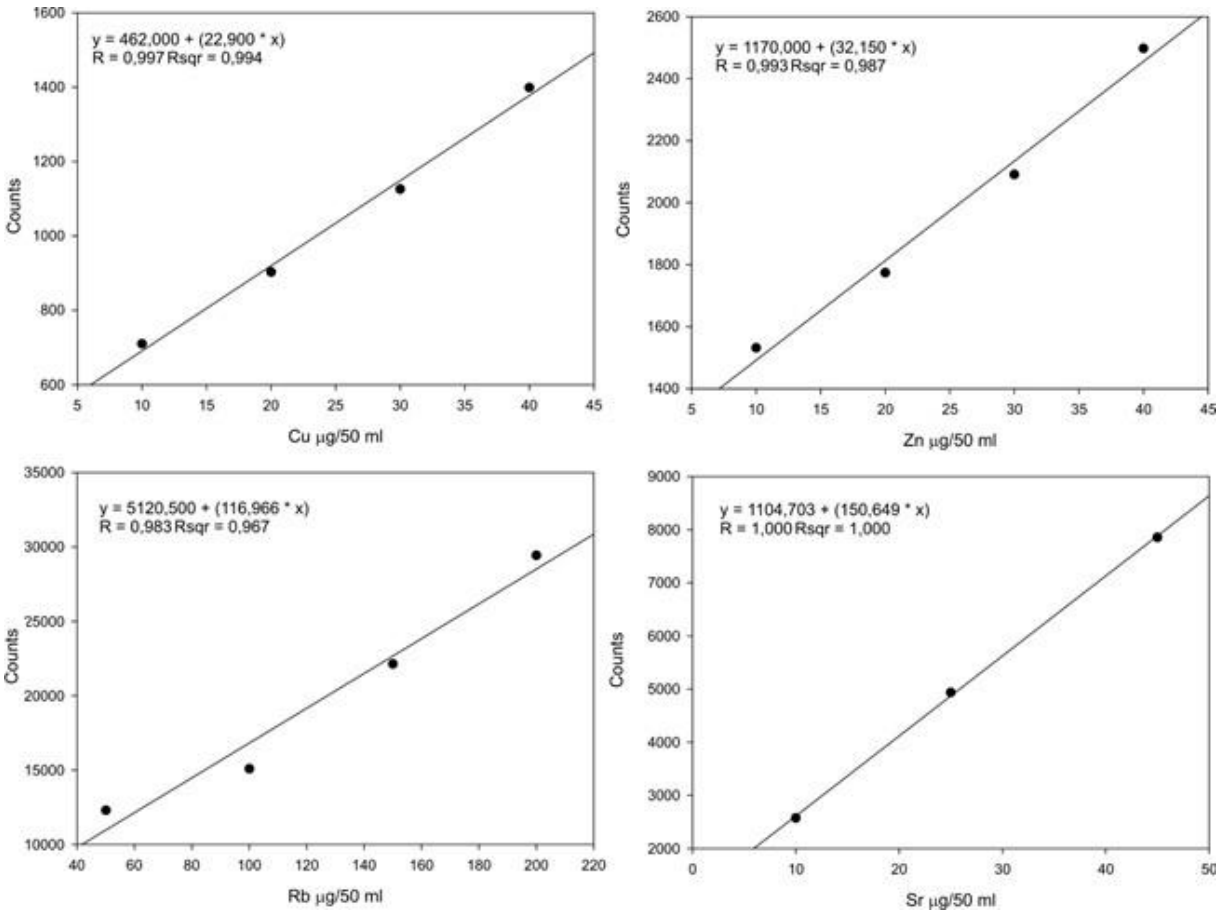
Minimalni detekcijski limiti (MDL) izračunati su iz nasumice izabranog uzorka vina, V18_2, i iznosili su: 96 ppm za K; 331 ppm za Ca; 11 ppm za Mn; 7 ppm za Fe; 2 ppm za Cu; 1,3 ppm za Zn; 0,5 ppm za Rb i Sr i 0,867 ppm za Pb. Slika 12 prikazuje spektar uzorka vina za sortu škrlet.



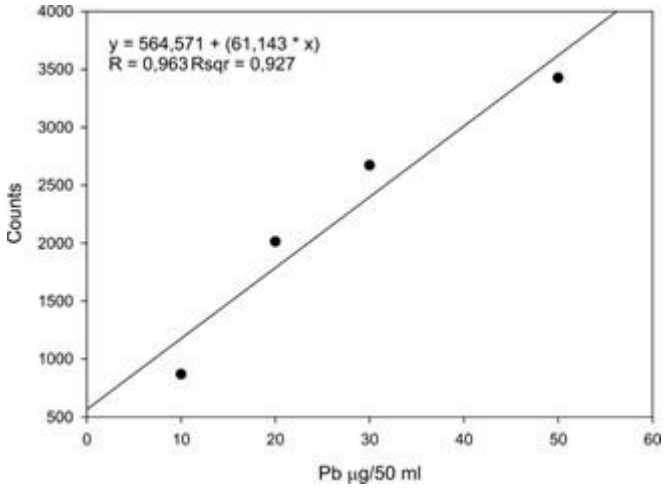
Slika 8. Krivulja senzitivnosti za vina.



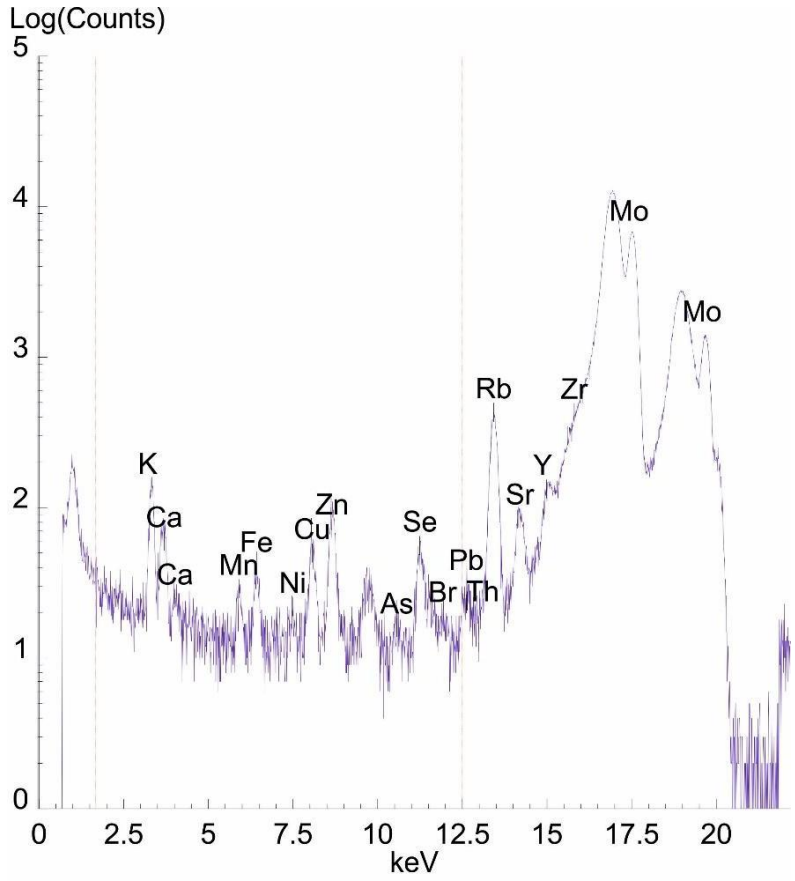
Slika 9. Kalibracijski pravci za elemente K, Ca, Mn i Fe.



Slika 10. Kalibracijski pravci za elemente Cu, Zn, Rb i Sr.



Slika 11. Kalibracijski pravac za element Pb.



Slika 12. Spektar uzorka vina sorte škrlet, Huđber (uzorak V20_01).

3.2.2 Analiza tla

3.2.2.1 Uzorkovanje i priprema tla za analizu

Za svaku sortu vinove loze uzimana su po 2 uzorka tla s površine do cca 20 cm dubine. Oko 1 kg uzorka je osušeno na 105°C, zatim su uzorci prosijani (ϕ= 2 mm), homogenizirani, smrvljeni u tarionku i opet prosijani (ϕ= 45 μm). Tako pripremljeno tlo prešano je u kalupima, promjera 2,5 cm, pod tlakom od 9 tona. Izvađene tablete iz kalupa teže cca 2 g.

Za neke uzorke vina uzeto je i više od 2 uzorka tla, ako se vino radi od grožđa s dva odvojena vinograda, ili ako je vidno različita podloga.

3.2.1.2 Analiza uzoraka tla

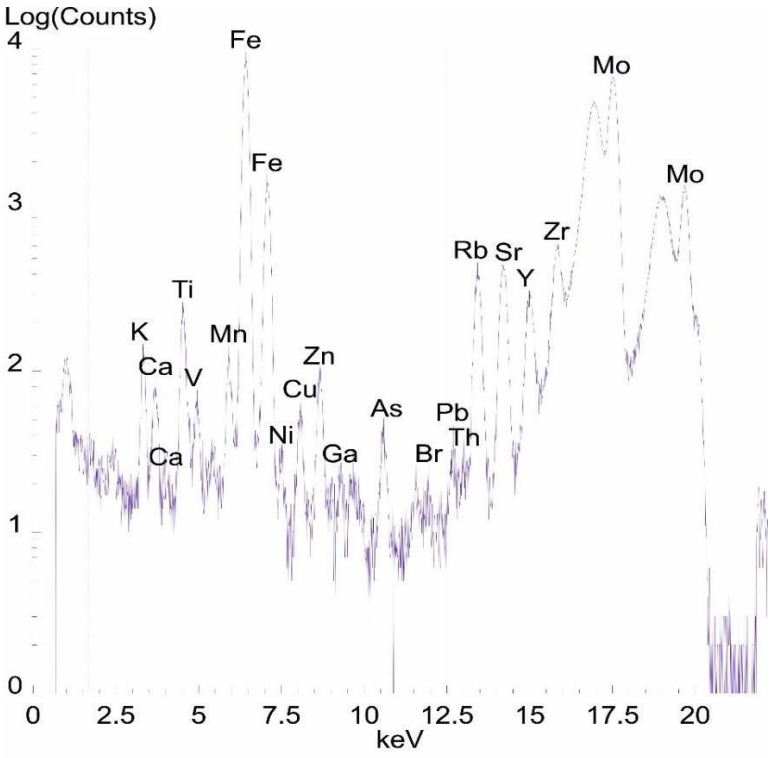
Kao izvor pobude za EDXRF metodu korištena je Philipsova W rendgenska cijev. Uzorci su ozračivani sekundarnim Mo zračenjem u pravokutnoj geometriji. Korišten je poluvodički SiLi detektor (proizvođač Camberra), aktivne površine 30 mm^2 i debljine 3 mm

čija debljina berilijevog prozora iznosi 0,025 mm, a rezolucija na 5,9 keV iznosi 170 eV (FWHM). Radni parametri za ozračivanje meta iznosili su 35 kV i 35 mA uz vakum od 100 bara. Trajanje ozračivanja iznosilo je 1000 s.

Analizirani su sljedeći elementi: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr,Th i Pb.

Za određivanje inteziteta karakterističnih rendgenskih zraka i koncentracija elemenata K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Th i Pb korišten je QXAS paket programa, metoda „Direct comperison of count rates‖. Kao referentni materijal korišten je IAEA standard Soil-7 (IAEA, 1984). Usklađivane su K_α linije osim za Pb gdje zbog intereferencija s As korištena linija $L_{\beta 2}$.

Relativne pogreške mjerenja iznosile su: K: 5,8 %, Ca: 5,2 %, Ti: 18,3 %, V: 10,6 %, Cr: 20,8 %, Mn: 3,7 %, Fe: 2,1 %, Ni: 30,7 %, Cu: 22 %, Zn: 5,75 %, Ga: 10,0 %, As: 6,3 %, Br: 42,86 %, Rb: 8,8 %, Sr: 5,1 %, Y: 28,6 %, Zr: 5,7 % i Pb: 26,6 %.Minimalni detekcijski limiti (MDL) iznosili su: 1 mg/kg za As, i Pb, 1,5 mg/kg za Sr, 2 mg/kg za Cu, Rb i Y, 3 mg/kg za Zn, 5 mg/kg za Ga, Br i Zr, 13 za Cr, Ni i Fe, 20 mg/kg za Mn, 100 mg/kg za Ti i 270 mg/kg za Ca i 660 mg/kg za K. Relativne pogreške mjerenja i MDL su izračunati pomoću standardnog referentnog materijala Soil-7, a na njih utječu efekti kao što su blizina linija, odnosno interferencija vezanih uz elemente visokih koncentracija i efekti matrice. Slika 5 prikazuje spektar uzorka tla za sortu škrlet. U Tablici 2 prikazane su certificirane referentne vrijednosti za Soil-7.



Slika 5. Spektar uzorka tla za sortu škrlet, Huđber (uzorak 45D).

Tablica 2. Certificirane vrijednosti za standardni referentni materijal IAEA Soil-7 (IAEA, 1984).

Element	**Certificirana referentna vrijednost (mg/kg)**
K	12100* ± 702
Ca	163000* ± 8476
Ti	3000* ± 549
V	66 ± 7
Cr	60 ± 12
Mn	631 ± 23
Fe	25700* ± 540
Ni	26* ± 8
Cu	11 ± 2,5
Zn	104 ± 6
Ga	10* ± 1
As	13.4 ± 0,8
Br	7* ± 3
Rb	51 ± 4,5
Sr	108 ± 5,5
Y	21 ± 6
Zr	185 ± 10,5
Pb	60 ± 16
Th	8.2 ± 13,41

3.3 Difrakcija rendgenskih zraka

Mineralni sastav uzoraka tla određe je metodom difrakcije rendgenskih zraka na prahu (engl. X-Ray Powder Diffraction, XRPD). Metoda se temelji na činjenici da rendgenske zrake difraktiraju u interakciji s pravilnom strukturom čije se ravnine ponavljaju na udaljenostima koje odgovaraju valnoj duljini rendgenskih zraka. Pri tome se zrake difraktiraju u određenim smjerovima što se može pojednostavljeno interpretirati i kao refleksija upadne rendgenske zrake od unutrašnje ravnine kristala. Iz tako dobivenog ponavljajućeg uzorka reflektiranih zraka moguće je istraživati strukture. W. L. Bragg je to zamjetio još 1912. godine, dajući relaciju poznatu kao Bragg-ov zakon:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta_n),$$

gdje je n – red refleksije, λ – valna duljina upadne zrake, – međumrežni razmak, a je kut refleksije ili Bragg-ov kut, definiran kao kut između upadne zrake i reflektirajuće ravnine kristala. Do difrakcije dolazi u određenim uvjetima, odnosno kada je razlika u hodu između zraka raspršenih na susjednim mrežnim ravninama jednaka cijelom broju valnih duljina. Instrument bilježi na kojem je kutu došlo do difrakcije s određene mrežne ravnine i intezitet difraktiranog zračenja.

Rendgenska difrakcija je provedena na uređaju Philips PW3040/60 X'Pert PRO koji kao izvor zračenja koristi bakrenu cijev koja je radila pod naponom od 40 kV i pri jakosti struje od 40 mA, a za analizu je grafitnim monokromatorom izdvojeno CuKα1,2 zračenje valne duljine 1,54178 Å. Za registraciju zračenja korišten je proporcionalni brojač. Snimanje je bilo kontinuirano brzinom 0,02°2θ/s. Pukotine na instrumentu bile su kako slijedi: maska 10 mm, divergentna pukotina 1/2°, pukotine za sprječavanje raspršenja od 1° na strani cijevi odnosno 2° ispred brojača te prijamna pukotina 0,2 mm. Određivan je mineralni sastav cjelovitog uzorka.

Za obradu dobivenih rendgenograma korišten je program X'Pert high score (PANalytical, 2004).

3.3.1 Priprema uzoraka

Mineralni sastav određen je za tako 13 pripremljenih uzoraka tla, osam iz vinograda u kojima se uzgaja sorta škrlet, četiri uzorka frankovke i jedan uzorak graševine. Uzorci pripremljeni za kemijsku analizu dodatno su ručno drobljeni u ahatnom tarioniku te tako smrvljeni stavljeni u klasične A1-nosače.

3.4 Statističke metode

3.4.1 Deskriptivna statistika

Geokemijska mjerenja često daju podatke koji odudaraju od normalne raspodjele. Ti su podaci uglavnom pozitivno asimetrični (engl. positively skewed data), a ponekad i jako pozitivno asimetrični (engl. highly skewed data). Za pozitivno asimetrične raspodjele podataka, iznad srednje vrijednosti može se nalaziti manje od 50%, ili čak manje od 25% podataka. U tom slučaju srednja vrijednost nije dobra procjena podataka i umjesto toga je bolje uzeti u obzir medijan. Prema definiciji, medijan je vrijednost u sredini serije, odnosno postoji 50% izmjerenih vrijednosti iznad i 50% ispod medijana. Odstupajuće vrijednosti ne utječu snažno na medijan kao što utječu na srednju vrijednost. Odstupanje od 0 u analizi asimetrije ukazuje na veličinu odstupanja od simetrične distribucije podataka u odnosu na normalnu raspodjelu, dok u analizi zaobljenosti, vrijednosti različite od nule ukazuju na odstupanje izgleda vrha u odnosu na normalnu raspodjelu.

Za izračunavanje deskriptivne statistike koncentracija 9 elemenata u vinu i 19 elemenata u tlu, korišten je softver Statistica 6.

3.4.2 Analiza glavnih komponenti (PCA, eng. „Principal Components Analysis“)

To je projekcijska metoda koja reducira dimenziju matrice, maksimalno zadržavajući što je eviše moguće varijabilnosti podataka.

Prva glavna komponenta predstavlja jednu linearu kombinaciju originalnih varijabli koja opisuje najveći dio varijance podataka (odnosno prolazi kroz podatke s namanjom kvadratnom greškom). U tom smislu je prva glavna komponenta PCA metode najinformativnija. Točke opisane višedimenzionalnim prostorom na ovaj se način svode na dvodimenzionalni odnosno trodimenzionalni prostor.

3.4.3 BG-PCA

Analizom glavnih komponenti između grupa (engl. „Between-Group Principal Components Analysis–, BG-PCA) traže se nekolerirane linearne transformacije zadržavajući maksimalnu varijancu među već unaprijed definiranim grupama. Za *N* grupa računa se *N-1* vlastitih vektora ili osi koje razmještaju grupe na način da maksimiziraju varijancu između grupa. Svaki vlastiti vektor može se koristiti kao diskriminator koji odvaja jednu od ostalih grupa. Individualni uzorci razmještaju se uzduž tih osi oko centroida izračunatih za svaku grupu. Na taj se način može provjeriti da li su grupe dobro predefinirane i pripisati nepoznati uzorak određenoj grupi (Obhođaš, 2007). BG-PCA primjenjuje se i u svrhu utvrđivanja varijabli koje će najbolje razlučiti između dviju ili više prirodnih grupa. Za grupiranje se upotrebljavaju varijable čije se srednje vrijednosti statistički značajno razlikuju između različitih grupa. Za razlikovanje dviju grupa podataka koristimo se metodom višestruke regresije (utvrđivanje odnosa između zavisne varijable i više nezavisnih varijabli), a za određivanje više od dviju grupa kanoničkom korelacijskom analizom (utvrđivanje odnosa između dvaju skupova varijabli, npr. utvrđivanje veze između različitih faktora i grupe različitih simptoma). Kanonička analiza se općenito može provesti ako su uključene najmanje dvije varijable i tri grupe podataka. Rezultat kanoničke analize jesu kanonički korijeni, odnosno diskriminantne funkcije. BG-PCA je metoda koja omogućava ispitivanje pripadnosti uzoraka unaprijed zadanim grupama, a koristi se nakon bilo koje „eigenvalue‖ analize da bi se ustanovila značajnost varijacija među grupama. BG-PCA metodi se daje prednost kad se razmatra velik broj varijabli. Metoda je neosjetljiva kako na broj varijabli, tako i na broj grupa i broj mjerenja unutar grupe. BG-PCA je u načelu slična diskriminantnoj analizi (DA) uz tu razliku što se DA provodi uz generalno pravilo 20 uzoraka (svakako ne manje od 5) po varijabli. Naime, "corresponding" koeficijenti (canonical weight of variable) su nestabilni kad je broj statističkih jedinica u odnosu na broj varijabli nedovoljan kao i u multi regresijskoj analizi ili analizi glavnih komponenti (engl. „Principal Components Analysis–, PCA) (Culhane et al., 2002).

BG-PCA provedena je pomoću otvorenog koda Ade4 (Thioulouse J. et al.,1997) na log (c_{vino}) / log (c_{tlo}) omjerima elemenata K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. Uzorci su grupirani u predefinirane grupe prema vinogradarima ili prema sortama. Za povezivanje koncentracija elemenata izmjerenih u vinu i odgovarajućem tlu, uvedena je matematička veličina definirana jednadžbom (1):

$$x_{ji} = \frac{log(c_{vino})}{log(c_{tlo})} \quad (1),$$

gdje su c_{tlo} i c_{vino} koncentracije analiziranih elemenata u tlu i vinu, j je red i i je stupac. Sve kombinacije izmjerenih koncentracija uzete su u obzir, npr. dva uzorka svakog vina i odgovarajuća dva uzorka tla proizveli su četiri retka (Sudac et al., 2019).

Logaritamske vrijednosti korištene su kako bi se normalizirala distribucija i minimizirao učinak outliera, odnosno ekstremnih vrijednosti. Omjeri odabranih elemenata izražavaju odnos kemijskih i fizičkih sojstava tla i karakteristike sorte vinove loze koja se odražava na sastav vina(Obhođaš et al., 2019).

4. Rezultati

4.1 GIS

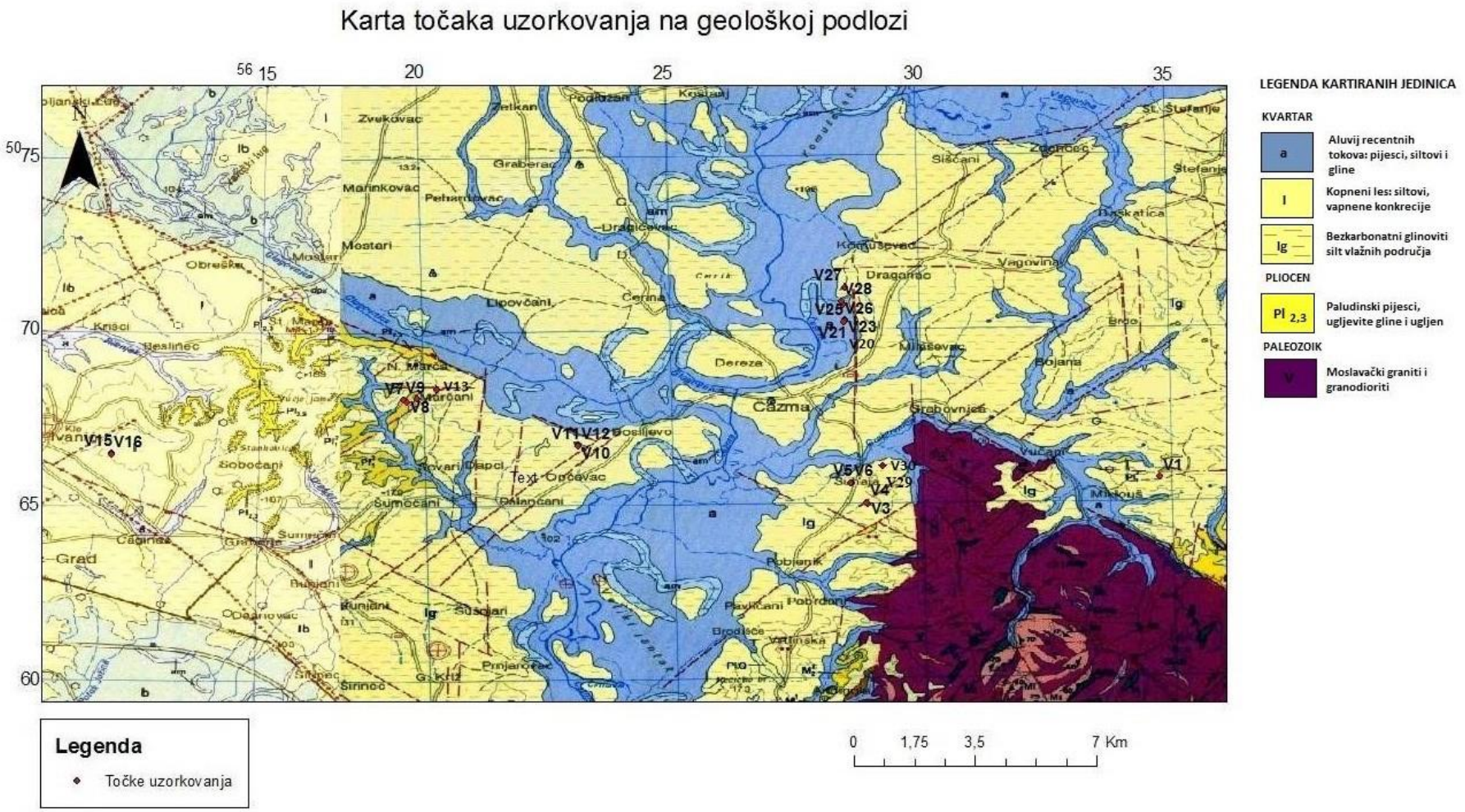
GIS je korišten za lociranje uzorkovanih vinogrda na listovima Osnovne geološke karte Socijalističke Federativne Republike Jugoslavije (OGK SFRJ), M 1:100.000 u svrhu povezivanja sorte vinove loze i geološke podloge na kojoj se uzgaja. Koordinate su zabilježene na terenu tijekom uzorkovanja. Lokacije vinograda na geološkoj podlozi prikazane su na Slici 13. U tablici 5 navedeni su podaci o geološkoj podlozi, iščitani iz listova Bjelovar i Ivanić Grad (Basch, 1981, Korolija & Crnko, 1985). Za vinograde Ilovčak i Miklaužić nije moguće unjeti točke jer list Kutina nije izdan, a vrsta geološke podloge određena je po Geološkoj karti Republike Hrvatske, M 1:300.000 (HGI, 2009), iako nije detaljno vidljivo pojedino područje.

Tblica 5. Prikaz podataka iz GIS-a. Tablica prikazuje geološku starost i vrstu geološke podloge (vrsta stijena) na kojoj je uzgajana vinova loza.

Sorta vina	ID vina	Vinarija	Geološka starost	Vrsta stijena
Škrlet	V5	Piršljin	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V8	Katalenić	$Pl_{2,3}$ (pliocen)	Paludinski pijesak, ugljevite gline i ugljen
	V11	Dabac	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V14	Miklaužić	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V20	Huđber	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
	V26	Horvatić	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
	V30	Brnjanec	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V31	Ilovčak	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
Graševina	V1	Furmek	I (pliocen)	Bezkarbonatni kopneni prapor; zaglinjeni siltovi
	V3	Piršljin	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V7	Katalenić	$Pl_{2,3}$ (pliocen)	Paludinski pijesak, ugljevite gline i ugljen
	V10	Dabac	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V18	Stankić	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
	V28	Horvatić	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V29	Brnjanec	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja

Sorta vina	ID vina	Vinarija	Geološka starost	Vrsta stijena
Chardonnay	V4	Piršljin	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V12	Dabac	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V21	Huđber	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
	V25	Horvatić	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
Rajnski rizling	V9	Katalenić	$Pl_{2,3}$ (pliocen)	Paludinski pijesak, ugljevite gline i ugljen
	V15	Blagaj	I (pliocen)	Bezkarbonatni kopneni prapor; zaglinjeni siltovi
	V27	Horvatić	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
Frankovka	V6	Piršljin	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V13	Mihaljević	Ig (kvartar)	Bezkarbonatni glinoviti silt vlažnih područja
	V16	Blagaj	I (pliocen)	Bezkarbonatni kopneni prapor; zaglinjeni siltovi
	V19	Stankić	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)
	V23	Rabuzin	a (kvartar)	Aluvij recentnih tokova (pijesci, siltovi i gline)

.



Slika 13. Geološka karta okolice Čazme (prema označenim lokacijama prikazani su uzorkovani vinogradi) (Basch, 1981, Korolija & Crnko, 1985,).

4.2 Rezultati kemijske analize (EDXRF)

U tablicama 3 i 4 prikazane su koncentracija kemijskih elemenata u uzorcima vina i tla, metodom energetsko disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka. Iz tih rezultata rađene su sve daljnje analize statističkim metodama.

Tablica 3. Koncentracije kemijskih elemenata u vinu.

		K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
	UZO-RAK	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Graševina, Furmek	V1_01	48	35	760	1898	426	919	1561	229	62
Graševina, Furmek	V1_02	49	40	764	1841	481	919	1563	221	27
Syrah, Furmek	V2_01	58	39	930	2944	459	501	2357	370	80
Syrah, Furmek	V2_02	60	38	864	2564	327	419	2237	365	34
Graševina, Piršlin	V3_01	71	36	349	5176	561	995	1811	184	72
Graševina, Piršlin	V3_02	75	53	326	5086	459	853	1714	174	22
Chardonnay, Piršlin	V4_01	80	60	908	6137	487	960	1743	220	34
Chardonnay, Piršlin	V4_02	83	87	469	5958	336	719	1563	208	54
Škrlet, Piršlin	V5_01	57	54	666	3931	1243	1825	676	119	130
Škrlet, Piršlin	V5_02	58	33	754	4229	1406	1976	801	136	128
Frankovka, Piršlin	V6_01	106	75	828	7131	982	1228	817	354	94
Frankovka, Piršlin	V6_02	105	78	1077	7312	938	1220	899	389	102
Graševina, Katalenić	V7_01	36	37	668	1424	919	2309	565	103	39
Graševina, Katalenić	V7_02	28	27	576	1255	758	1934	522	90	46
Škrlet, Katalenić	V8_01	29	22	358	1473	499	2119	523	86	53
Škrlet, Katalenić	V8_02	41	30	553	1719	653	2797	757	116	81
Rajnski rizling, Katalenić	V9_01	41	34	687	3046	411	2487	570	141	58
Rajnski rizling, Katalenić	V9_02	36	36	523	3438	471	2716	601	143	48
Graševina, Dabac	V10_01	46	39	410	3763	423	819	727	82	30
Graševina, Dabac	V10_02	30	36	471	2620	344	2095	484	105	59
Škrlet, Dabac	V11_01	29	24	260	1097	595	1007	965	67	65
Škrlet, Dabac	V11_02	31	26	266	1146	672	1038	1130	70	61
Chardonnay, Dabac	V12_01	57	31	240	949	304	778	1301	77	40
Chardonnay, Dabac	V12_02	45	35	416	1207	392	943	836	84	21
Frankovka, Mihaljević	V13_01	52	45	1094	6381	711	1194	1034	263	130
Frankovka, Mihaljević	V13_02	75	80	749	9659	699	1255	1349	298	173
Škrlet, Miklaužić	V14_01	60	16	616	517	196	450	707	144	22
Škrlet, Miklaužić	V14_02	72	52	821	614	202	538	853	184	60
Rajnski rizling, Blagaj	V15_01	57	133	1677	9196	427	1776	800	301	100
Rajnski rizling, Blagaj	V15_02	39	191	1117	6366	319	1399	513	218	28
Frankovka, Blagaj	V16_01	151	30	1431	3217	332	1374	558	182	40
Frankovka, Blagaj	V16_02	96	36	1803	2920	402	1509	616	173	34
Traminac, Stankić	V17_01	27	16	319	692	95	239	491	56	23
Traminac, Stankić	V17_02	60,97	31,03	527,0	1510,9	208,8	530,9	984	112,2	13,8

		K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
	UZO-RAK	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Graševina, Stankić	V18_01	60	40	752	1672	358	775	988	124	99
Graševina, Stankić	V18_02	58	50	630	1614	421	826	1027	137	27
Frankovka, Stankić	V19_01	114	97	732	4010	344	407	1603	274	16
Frankovka, Stankić	V19_02	83	77	977	3312	278	363	1345	226	27
Škrlet Huđber	V20_01	42	43	760	883	511	648	969	137	67
Škrlet Huđber	V20_02	43	38	853	725	493	624	1023	127	48
Chardonnay, Huđber	V21_01	64	41	1042	1161	1429	1743	1120	166	44
Chardonnay, Huđber	V21_02	48	55	711	771	1160	1312	878	129	48
Zwigelt, Huđber	V22_01	81	58	1124	2795	368	578	1198	277	77
Zwigelt, Huđber	V22_02	87	33	1156	2930	361	597	1330	301	15
Frankovka, Rabuzin	V23_01	73	41	1338	1624	437	506	1428	316	45
Frankovka, Rabuzin	V23_02	73	28	1787	1834	537	576	1564	359	68
Sivi pinot, Horvatić	V24_01	61	26	1281	1185	469	895	1485	134	7
Sivi pinot, Horvatić	V24_02	64	28	1644	1360	494	912	1596	119	41
Chardonnay, Horvatić	V25_01	64	35	811	2908	291	759	1613	171	41
Chardonnay, Horvatić	V25_02	56	39	1110	2815	292	731	1722	185	2
Škrlet, Horvatić	V26_01	14	10	209	932	219	336	521	71	6
Škrlet, Horvatić	V26_02	45	28	564	2777	628	916	1337	180	33
Rajnski rizling, Horvatić	V27_01	55	188	967	5137	663	638	585	300	85
Rajnski rizling, Horvatić	V27_02	59	96	1285	6007	677	612	617	237	66
Graševina, Horvatić	V28_01	72	59	1156	4959	486	1144	1352	144	44
Graševina, Horvatić	V28_02	70	57	947	5141	504	1227	1348	146	64
Graševina, Brnjanec	V29_01	58	42	629	473	659	1103	907	183	74
Graševina, Brnjanec	V29_02	64	55	762	561	650	1097	928	197	36
Škrlet 2017., Brnjanec	V30_01	30	45	643	467	415	847	834	152	39
Škrlet 2017., Brnjanec	V30_02	36	35	697	446	360	820	835	154	25
Škrlet Ilovčak	V31_01	40	28	954	1081	218	538	891	127	19
Škrlet Ilovčak	V31_02	39	54	893	1244	255	558	897	205	13

Tablica 4. Koncentracije kemijskih elemenata u tlu.

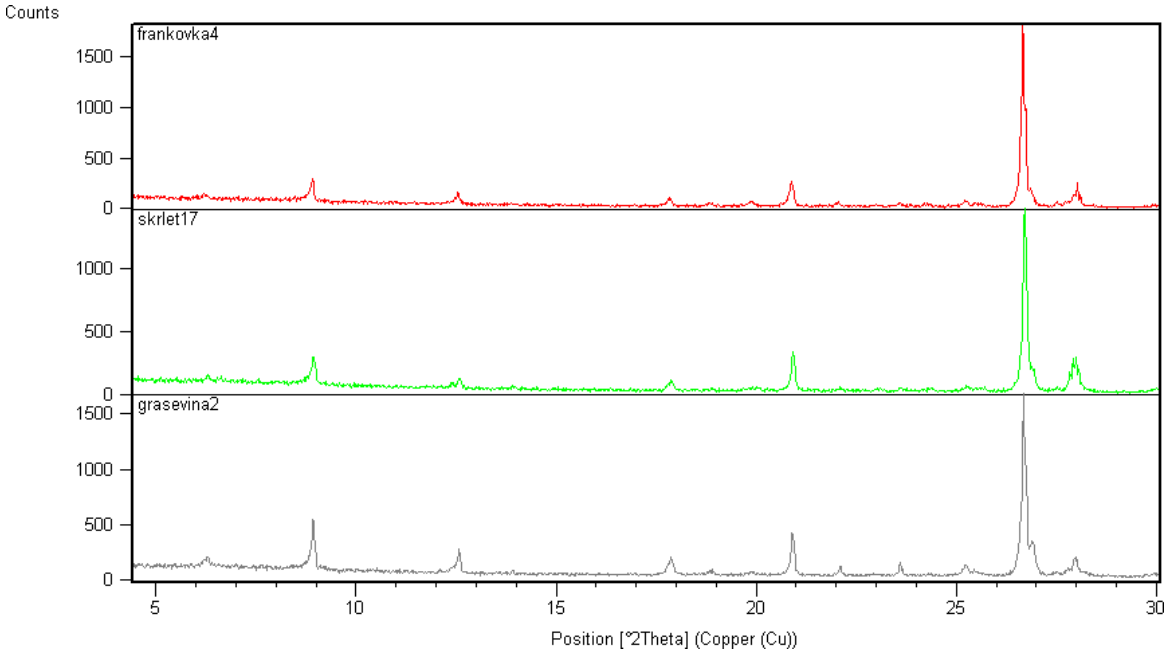
		K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb	Th
	UZO-RAK	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Graševina, Furmek	1D	1,7	4262	10460	229	79	815	4,7	47	31	117	27	8,1	3,3	135	159	56	796	24	10,1
Graševina, Furmek	2D	1,6	3857	9262	231	130	817	4,8	45	37	129	31	7,1	3	145	159	52	751	32	9,5
Syrah, Furmek	3D	1,8	4801	9216	211	143	828	5,3	41	91	144	28	8,7	4	145	148	49	571	25	8,9
Syrah, Furmek	4D	1,9	4218	9571	242	132	893	5,0	48	56	144	31	8,3	4	160	152	52	586	29	9,3
Graševina, Furmek	5D	1,7	4973	8724	225	116	759	5,6	51	33	114	31	9,2	2	150	142	53	611	25	9,9
Graševina, Furmek	6D	1,7	4768	8765	208	159	702	5,6	51	29	106	30	9,9	1,9	143	150	53	606	29	11,8
Graševina, Piršlin	9D	1,7	4695	9254	202	93	808	4,5	35	28	106	25	8,7	4,6	141	146	54	743	28	11,8
Graševina, Piršlin	10D	1,8	4309	9121	193	103	893	4,7	33	30	119	23	8,6	4,9	149	149	51	720	30	6,6
Chardonnay, Piršlin	11D	1,7	4472	8706	202	147	774	5,0	35	26	111	20	8,5	2,7	133	155	50	696	23	7,5
Chardonnay, Piršlin	12D	1,8	4892	9230	186	164	823	5,3	39	28	116	24	9,1	4,1	140	150	51	680	24	5,5
Škrlet, Piršlin	13D	1,8	6183	8519	175	131	718	4,9	60	104	142	20	9,3	3,6	149	144	50	666	28	6,9
Škrlet, Piršlin	14D	2,2	4619	7638	173	142	691	5,2	51	94	163	19	9,2	3,6	152	135	48	531	37	8,3
Frankovka, Piršlin	15D	2,0	4973	8476	182	135	693	5,3	46	100	135	23	8,6	2,4	155	141	51	626	29	4,6
Frankovka, Piršlin	16D	1,9	4423	8579	177	125	707	5,1	49	87	164	22	8,2	4,3	153	151	47	650	31	10
Graševina, Katalenić	21D	2,0	19070	7761	177	99	1184	5,2	44	32	154	21	8,8	1,1	148	208	49	543	23	17,1
Graševina, Katalenić	22D	1,8	5987	8670	202	71	878	5,5	27	33	169	22	8,9	2,6	142	155	50	558	27	20,4
Škrlet, Katalenić	17D	2,1	5224	8508	185	139	759	5,9	39	86	166	25	9,3	4,6	153	147	50	520	27	7,9
Škrlet, Katalenić	18D	1,9	8264	8920	185	167	834	5,4	39	51	142	20	8,7	2,3	138	160	51	648	24	6,5
Rajnski rizling, Katalenić	19D	1,9	8536	8773	214	112	1290	5,2	37	29	157	26	8,6	2,6	146	171	49	581	27	17,4
Rajnski rizling, Katalenić	20D	1,8	6609	9094	226	79	884	5,3	44	36	142	23	8,5	2	135	152	49	615	25	27,7
Graševina, Dabac	23D	1,8	4884	8590	180	67	691	5,6	41	55	159	23	8,8	3,8	135	143	48	523	26	19,6
Graševina, Dabac	24D	2,2	6807	8665	187	99	686	5,8	36	56	161	23	9	1,3	140	147	48	604	27	17,5
Škrlet, Dabac	25D	1,9	5987	8898	207	85	833	5,9	37	45	150	24	8,5	1,7	141	147	50	604	30	20,4

		K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb	Th
	UZO-RAK	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Chardonnay, Dabac	28D	1,8	5168	9077	188	115	727	5,8	39	84	159	30	8,4	2,2	148	149	51	487	30	23
Frankovka, Mihaljević	7D	1,8	5367	9552	225	127	803	5,9	47	38	124	28	10,3	2,7	144	145	56	562	30	12,4
Frankovka, Mihaljević	8D	1,7	5051	8856	197	86	844	5,5	53	34	118	25	9,8	3,8	130	137	50	519	26	7,9
Škrlet, Miklaužić	29D	2,1	84970	4393	94	69	659	4,1	41	80	126	28	5,6	2,7	116	155	31	173	19	17,2
Škrlet, Miklaužić	30D	2,0	85730	4357	94	62	619	4,1	34	80	125	24	4,9	2,6	115	159	32	202	25	6,9
Rajnski rizling, Blagaj	31D	1,6	12680	8605	193	79	822	4,4	39	142	198	39	9,6	2,7	150	184	55	520	32	19,3
Rajnski rizling, Blagaj	32D	1,5	6510	9214	193	59	796	4,1	38	111	147	27	8	2,7	125	158	48	694	27	13,9
Rajnski rizling, Blagaj	43D	1,7	8807	9542	221	114	1096	4,6	46	158	216	22	9,8	4,2	158	164	53	777	46	33,1
Rajnski rizling, Blagaj	44D	1,8	7178	9706	246	105	1036	4,8	42	159	171	22	9,1	3,1	150	157	51	774	42	25
Frankovka, Blagaj	33D	1,6	7461	9491	223	69	905	4,3	35	198	187	37	8,8	2,6	151	160	51	561	32	17,3
Frankovka, Blagaj	34D	1,7	7070	8851	205	74	1095	4,5	37	146	211	37	8,6	4,6	159	157	52	568	36	31,2
Traminac, Stankić	35D	1,9	3978	8395	174	93	846	5,8	43	29	136	43	10	5,7	162	141	52	473	29	29,5
Traminac, Stankić	36D	1,9	4510	8579	189	63	834	5,8	47	31	142	34	10,2	3,1	149	144	49	460	33	19,4
Traminac, Stankić	37D	1,6	4859	9239	241	120	756	4,3	45	25	126	19	6,5	4,1	141	164	50	861	31	21,7
Traminac, Stankić	38D	2,0	4412	8511	221	97	927	5,0	57	24	131	20	8,3	4,2	154	151	51	688	29	27,8
Graševina, Stankić	41D	1,8	4565	8717	244	97	824	4,8	44	27	123	19	6,7	4	143	151	49	732	31	24,8
Graševina, Stankić	42D	2,0	4836	8862	226	88	970	4,7	48	26	129	23	7,5	4,6	151	157	48	701	31	26,9
Frankovka, Stankić	39D	2,0	4497	9125	213	96	850	5,3	54	30	127	19	8,4	3,9	152	154	51	731	34	21,8
Frankovka, Stankić	40D	2,0	4407	9149	238	107	822	5,3	38	24	124	22	7,9	3,2	149	149	48	771	25	4,4
Škrlet Huđber	45D	2,1	4819	8432	222	117	800	5,4	55	38	133	17	7,3	2,9	155	149	51	739	28	24,3
Škrlet Huđber	46D	1,9	3430	8250	210	76	608	5,5	41	38	140	18	9,6	4,1	164	123	53	570	33	19,9
Chardonnay, Huđber	47D	1,9	5029	8723	230	86	834	4,8	33	30	136	17	7,1	5,1	149	145	50	586	28	15,1
Chardonnay, Huđber	48D	1,9	4183	8335	229	85	808	4,8	40	31	138	18	8,4	7,2	160	148	49	564	32	21,3
Zwigelt, Huđber	49D	1,9	3293	8345	206	91	768	5,3	45	31	139	18	8,9	4,4	168	121	50	579	36	10,2

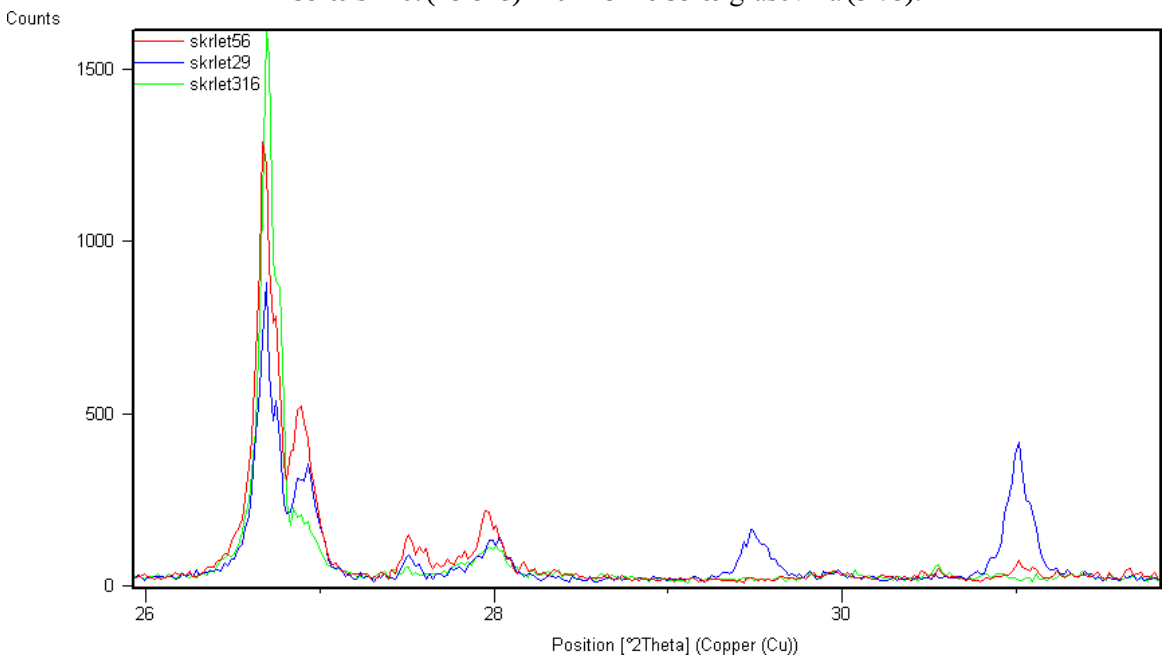
		K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb	Th
	UZORAK	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Zwigelt, Huđber	50D	1,9	3034	8240	212	68	640	4,9	42	32	126	17	8,8	3,9	152	121	48	618	31	14,5
Frankovka, Rabuzin	61D	2,1	5199	8576	206	61	869	4,8	39	51	154	25	7,2	4,1	169	161	51	605	32	14,9
Frankovka, Rabuzin	62D	2,1	6245	8098	198	61	849	5,0	45	50	169	19	8,5	2,6	163	166	51	583	32	22,2
Sivi pinot, Horvatić	51D	1,7	4480	8161	209	98	572	5,5	42	33	148	17	8,6	3,9	148	139	46	505	29	15,2
Sivi pinot, Horvatić	52D	1,9	5502	8081	195	56	785	5,1	41	31	132	17	8	4,4	149	154	50	554	27	14
Chardonnay, Horvatić	53D	1,9	4035	8803	221	95	830	4,7	38	30	136	16	8,1	4,5	158	129	53	652	34	18,3
Chardonnay, Horvatić	54D	1,6	4125	9570	199	93	689	4,1	36	32	104	17	7,9	3,2	143	133	51	925	28	15,4
Škrlet, Horvatić	55D	1,8	4655	9026	217	114	911	6,0	45	28	123	21	10,5	3,1	133	151	53	683	28	16,4
Škrlet, Horvatić	56D	1,9	5655	9053	204	96	857	6,1	58	30	119	21	9,7	2,5	142	146	52	530	30	15,4
Rajnski rizling, Horvatić	57D	1,7	5019	8939	212	87	817	5,1	33	17	116	20	8,6	4,4	147	156	51	634	30	22,3
Rajnski rizling, Horvatić	58D	1,8	4366	8533	219	75	821	5,4	44	18	119	19	8,4	3,3	144	145	48	545	28	22,2
Graševina, Horvatić	59D	1,7	4760	8189	221	99	809	5,1	38	18	100	19	7,2	1,1	132	142	46	542	19	16
Graševina, Horvatić	60D	1,7	4383	9126	218	95	860	5,7	52	21	114	22	9,3	1,7	151	151	51	558	29	30,8
Graševina, Brnjanec	63D	1,8	4292	9218	185	170	844	5,4	54	26	111	24	9,4	2,9	142	147	51	637	27	33,8
Graševina, Brnjanec	64D	1,9	5115	9946	191	128	900	5,3	50	28	130	19	9,4	2,1	147	157	55	735	31	49,9
Škrlet, Brnjanec	65D	1,9	5754	8981	177	146	794	5,5	54	37	123	21	9,6	4,2	144	153	54	611	28	25,2
Škrlet, Brnjanec	66D	1,8	4810	8548	157	167	789	5,1	59	34	119	19	8,3	1,8	125	146	49	601	23	24,4
Škrlet Ilovčak, Voloder	67D	1,6	5183	8310	160	118	708	5,0	43	40	132	28	7,4	0,9	149	160	59	604	26	6,1
Škrlet Ilovčak, Voloder	68D	1,8	5356	8934	167	93	698	4,9	37	29	119	23	7,1	0,6	136	165	57	667	28	20,3
Škrlet Ilovčak, Voloder	69D	1,4	5928	8762	169	48	652	4,3	35	26	106	24	6,3	1	111	163	46	650	20	10,5
Škrlet Ilovčak, Voloder	70D	1,6	5281	8424	147	75	790	4,8	39	38	116	23	8,1	0,5	124	151	50	627	22	13,2
Škrlet Ilovčak, Voloder	71D	1,3	4912	8571	165	64	598	3,6	32	85	120	14	6	3,9	116	152	49	883	25	10,2
Škrlet Ilovčak, Voloder	72D	1,4	4463	8957	177	64	742	4,3	33	75	119	24	7,2	2,6	132	150	49	684	24	12,4

4.3 Rezultati difrakcije rendgenskih zraka

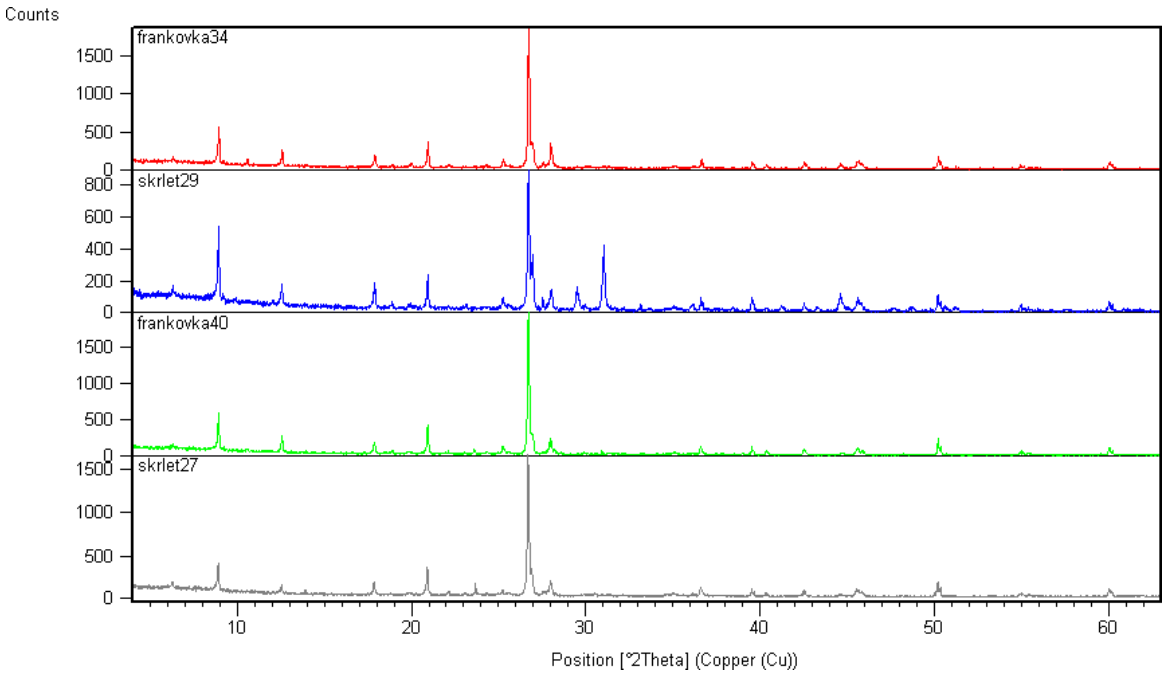
Rendgenska difrakcija na polikristalnim uzorcima pokazala je da su uzorci tala iz vinograda Čazme i okolice svi međusobno vrlo slični. U uzorcima su prisutni kvarc, kloriti, muskovit i/ili ilit i feldspati, s tim da njihov udio u pojedinim uzorcima neznatno varira (slika 14). Za razliku od toga, uzorak tla iz vinograda Miklaužid za sortu škrlet uz navedene minerale sadrži i karbonate, odnosno kalcit i dolomit (slike 15-17).



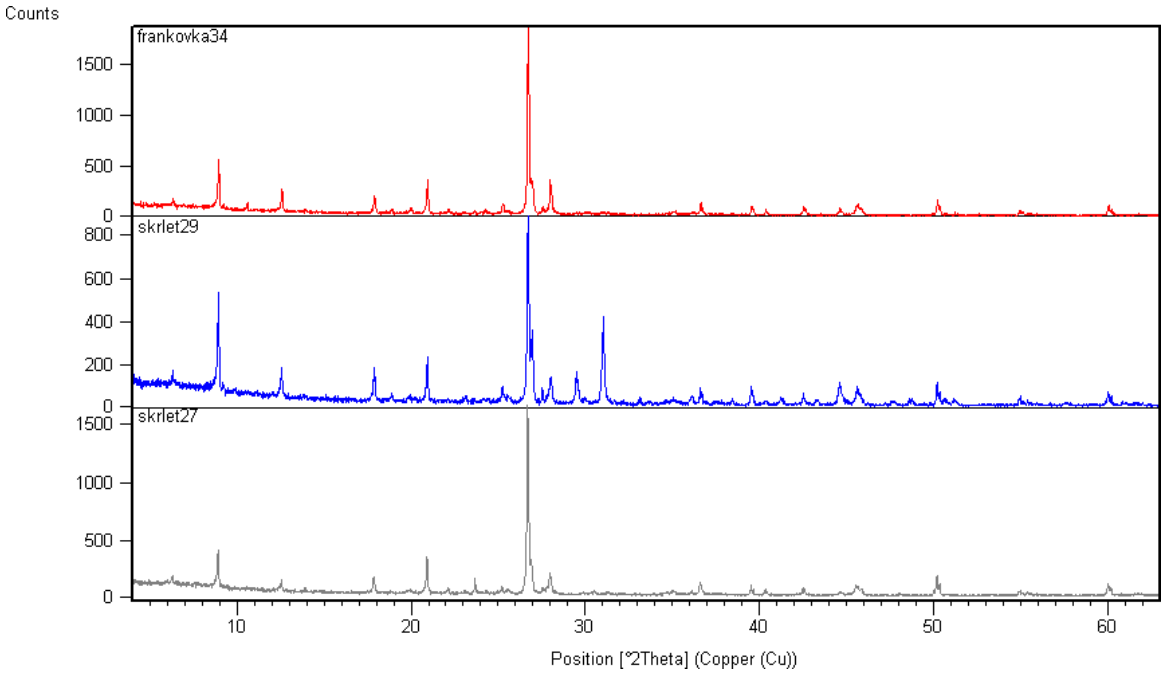
Slika 14. Rendgenogrami za uzorke tla iz vinograda Blagaj za sortu frankovka (crveno), Katalenić za sortu škrlet (zeleno) i Furmek za sortu graševina (sivo).



Slika 15. Rendgenogrami za uzorke tla, sorte škrlet, iz vinograda Horvatić (crveno), Miklaužić (plavo) i Brnjanec (zeleno).



Slika 16. Rendgenogrami za uzorke tla vinograda Blagaj za sortu frankovka (crveno), Miklaužić za sortu škrlet (plavo), Stankić za sortu frankovka (zeleno) i Ilovčak za sortu škrlet (sivo).



Slika 17. Rendgenogrami za uzorke tla vinograda Blagaj, za sortu frankovka (crveno), Miklaužić za sortu škrlet (plavo) i Ilovčak za sortu škrlet (sivo).

4.4 Statističke metode

4.4.1 Prikaz deskriptivne (osnovne) statistike

Deskriptivna statistika izračunata je za 9 kemijskih elemenata izmjerena u 54 uzorka vina, te za 19 kemijskih elemenata u 72 uzorka tla (Tablice 6 i 7).

Tablica 6. Osnovna statistika za kemijske elemente izmjerene u uzorcima vina vinogorja Čazma.

	Srednja vrijednost	Medijan	Min.	Max.	Stand. devijacija	Asimetrija	Zaob.
K ppm	59,2	58,1	14,9	151,1	23,9	1,16	2,71
Ca ppm	49,9	39,4	10,6	191,3	33,7	2,7	8,64
Mn ppb	818	760	209,2	1803,1	376,6	0,73	0,42
Fe ppb	2891,3	2231,4	446,8	9659,1	2247,4	1,13	0,74
Cu ppb	518,5	459,7	95,9	1429,6	278,4	1,6	2,79
Zn ppb	1063,8	914,6	239,5	2797,9	603,7	1,2	0,91
Rb ppb	1074,2	967,3	484,2	2357,9	446,8	0,73	0,044
Sr ppb	183,3	160	56,7	389,1	85,4	0,76	-0,2
Pb ppb	52,7	44,8	2,4	173,1	33,9	1,23	1,9

Tablica 7. Osnovna statistika za kemijske elemente izmjerene u uzorcima tla vinogorja Čazma.

	Srednja vrijednost	Medijan	Min.	Max.	Stand. devijacija	Asimetrija	Zaob.
K %	1,8	1,8	1,3	2,1	0,2	-0,21	0,35
Ca ppm	7685,7	4942,5	3034,1	85730	13395,1	5,65	31,53
Ti ppm	8708,9	8769,3	4356,9	10460	883,9	-3,21	15,06
V ppm	199,3	203	93,6	245,8	28,7	-1,32	3,4
Cr ppm	100,3	95,7	48,3	169,7	30,1	0,58	-0,38
Mn ppm	809,8	811,8	571,5	1290,2	125,5	1,2	3,19
Fe %	5,1	5,1	3,6	6,1	0,5	-0,41	-0,13
Ni ppm	42,7	41,4	26,7	60,4	7,3	0,49	-0,27
Cu ppm	51,6	33,3	17,4	197,5	38,1	1,94	3,49
Zn ppm	136,9	132,3	100,2	216,3	23,9	1,21	1,77
Ga ppm	23,3	22,6	13,6	43,1	5,7	1,27	1,91
As ppm	8,4	8,6	4,9	10,5	1,1	-0,75	0,88
Br ppm	3,2	3,1	0,5	7,2	1,3	0,17	0,43
Rb ppm	144,3	146,5	111,4	169	12,3	-0,59	0,42
Sr ppm	151,1	150,5	120,7	207,9	12,6	1	5,86
Y ppm	50,1	50,4	31,1	58,8	4	-2,45	11,19
Zr ppm	621	611,2	173,1	925,2	120,7	-0,77	3,67
Th ppm	17,1	16,3	4,4	49,9	8,4	0,95	1,86
Pb ppm	28,5	28,2	18,4	45,6	4,7	0,82	2,41

4.4.2 Faktorska analiza

Fakstorska analiza tla prikazana je za 54% i 58% ukupne varijabilnosti za vino.

Tablica 8. Pregled rezultata faktorske analize za tlo (crvenim brojevima označeni su statistički značajne varijable)

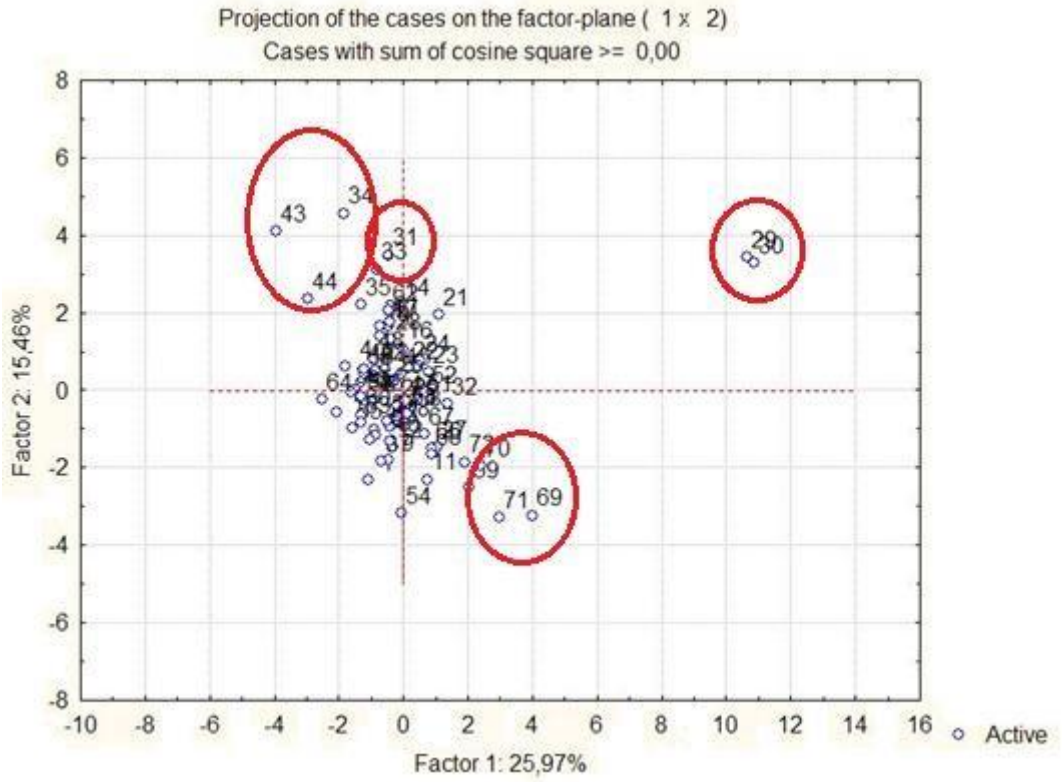
	Factor1	Factor2	Factor3
K %_T	-0,004049	0,508823	0,638997
Ca ppm_T	0,819237	0,393651	0,076828
Ti ppm_T	-0,815843	-0,367373	-0,306253
V ppm_T	-0,752924	-0,140682	-0,155225
Cr ppm_T	-0,330422	-0,136323	0,400415
Mn ppm_T	-0,445195	0,369912	-0,260381
Fe %_T	-0,414623	0,029307	0,712832
Ni ppm_T	-0,331840	0,032143	0,536581
Cu ppm_T	0,004231	0,619250	-0,473461
Zn ppm_T	-0,244018	0,806435	-0,312760
Ga ppm_T	-0,047228	0,403562	-0,193023
As ppm_T	-0,678801	0,193447	0,337661
Br ppm_T	-0,281358	0,229120	0,063976
Rb ppm_T	-0,674425	0,432487	0,197406
Sr ppm_T	0,116075	0,232716	-0,495280
Y ppm_T	-0,808498	-0,233517	-0,136330
Zr ppm_T	-0,521001	-0,546504	-0,430910
Th ppm_T	-0,313690	0,247782	-0,053835
Pb ppm_T	-0,589866	0,518336	-0,111387
Expl.Var	4,934572	2,936983	2,537482
Prp.Totl	0,259714	0,154578	0,133552

Tablica 9. Pregled rezultata faktorske analize za vino tlo (crvenim brojevima označeni su statistički značajne varijable)

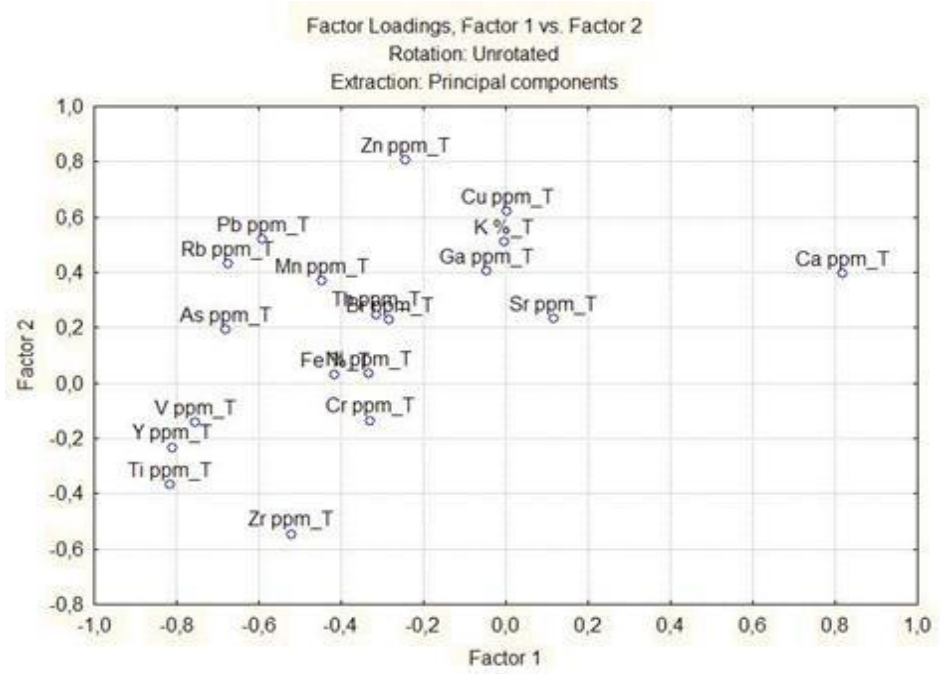
	Factor1	Factor2
K ppm_V	-0,686607	-0,279338
Ca ppm_V	-0,635822	0,129047
Mn ppb_V	-0,622114	-0,207713
Fe ppb_V	-0,800361	0,250221
Cu ppb_V	-0,246210	0,706248
Zn ppb_V	0,052967	0,822504
Rb ppb_V	-0,320093	-0,602183
Sr ppb_V	-0,850151	-0,255356
Pb ppb_V	-0,512621	0,620779
Expl.Var	3,054726	2,188935
Prp.Totl	0,339414	0,243215
Expl.Var	3,054726	2,188935
Prp.Totl	0,339414	0,243215

4.4.3 Analiza glavnih komponenti (PCA)

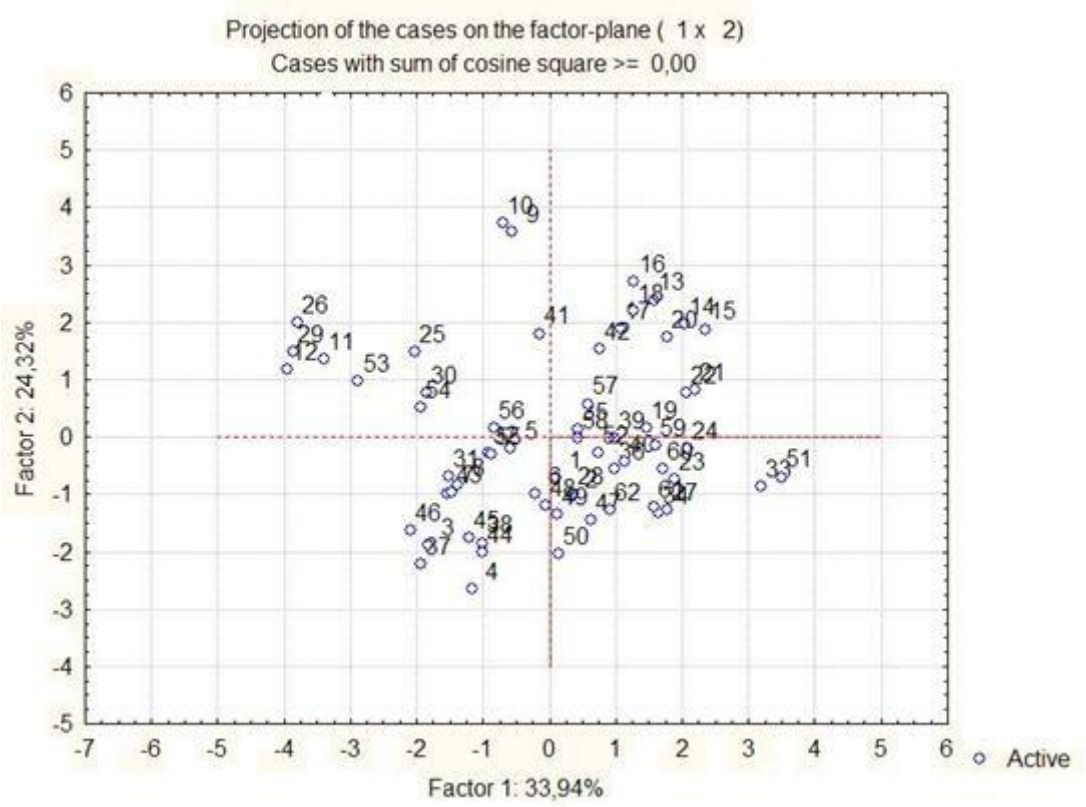
Rezultati faktorske analize prikzani su grafički PCA analizom. Slike 18 i 20 su prikaz svih izmjerenih uzoraka u dvodimenzionalnom prostoru najznačajnijih faktorskih osi F1 i F2 za tlo i vino, a raspored varijabli za nalizu prikazan je na slikama 19 i 21.



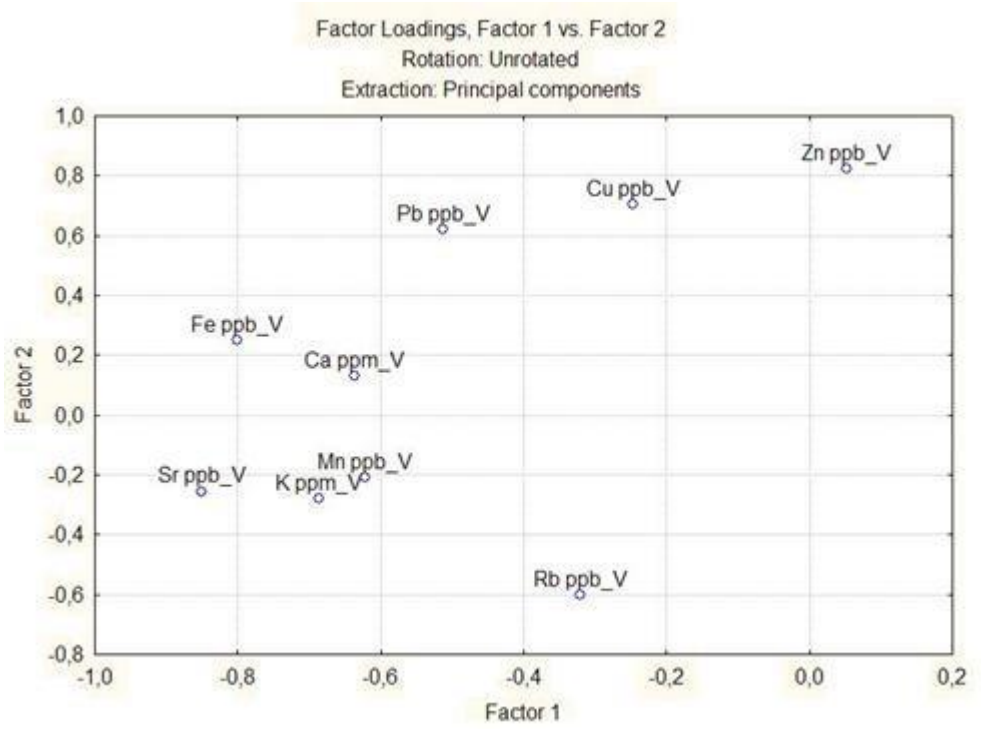
Slika 18. Dijagram faktorskog prikaza za uzorke tla.



Slika 19. Dijagram faktorskog prikaza za varijable uzoraka tla.



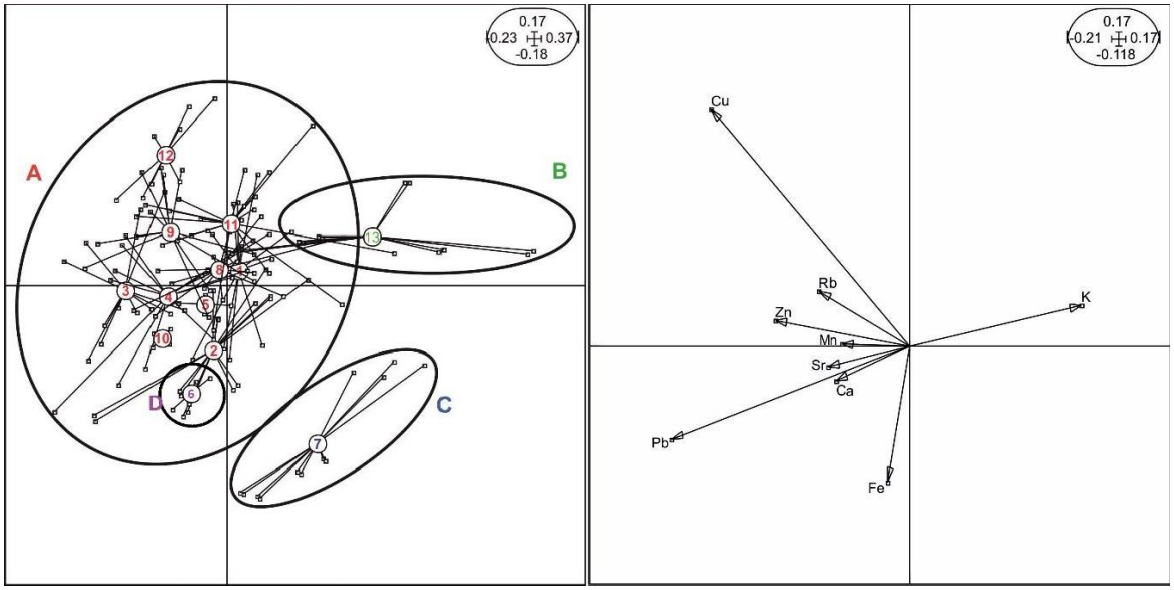
Slika 20. Dijagram faktorskog prikaza za uzorke vina.



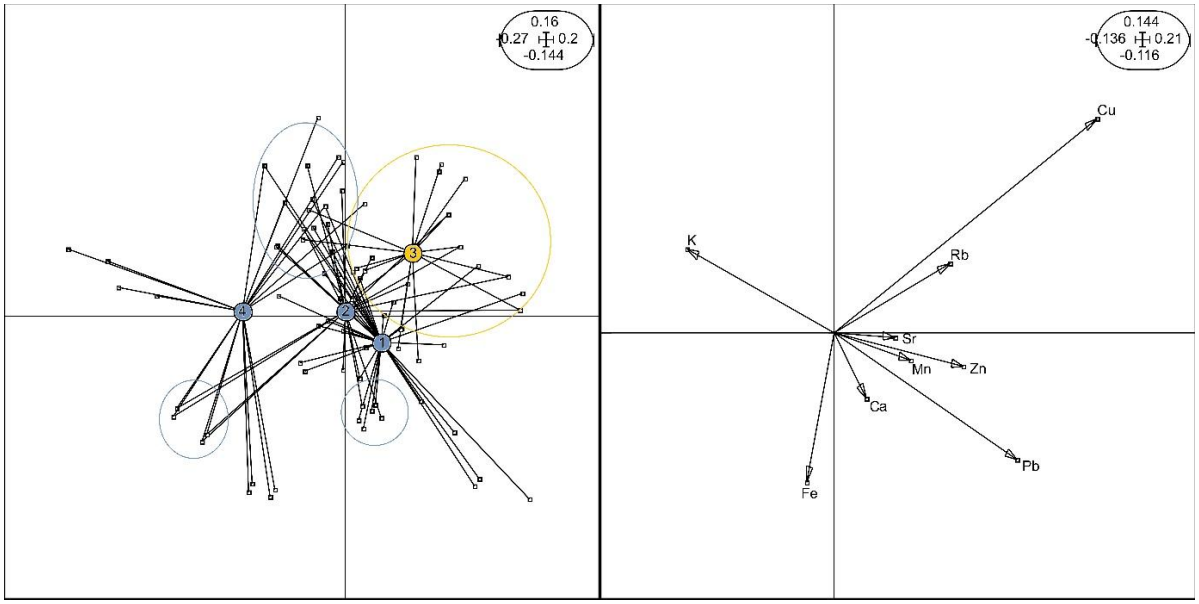
Slika 21. Dijagram faktorskog prikaza za varijable uzoraka vina.

4.5 BG-PCA

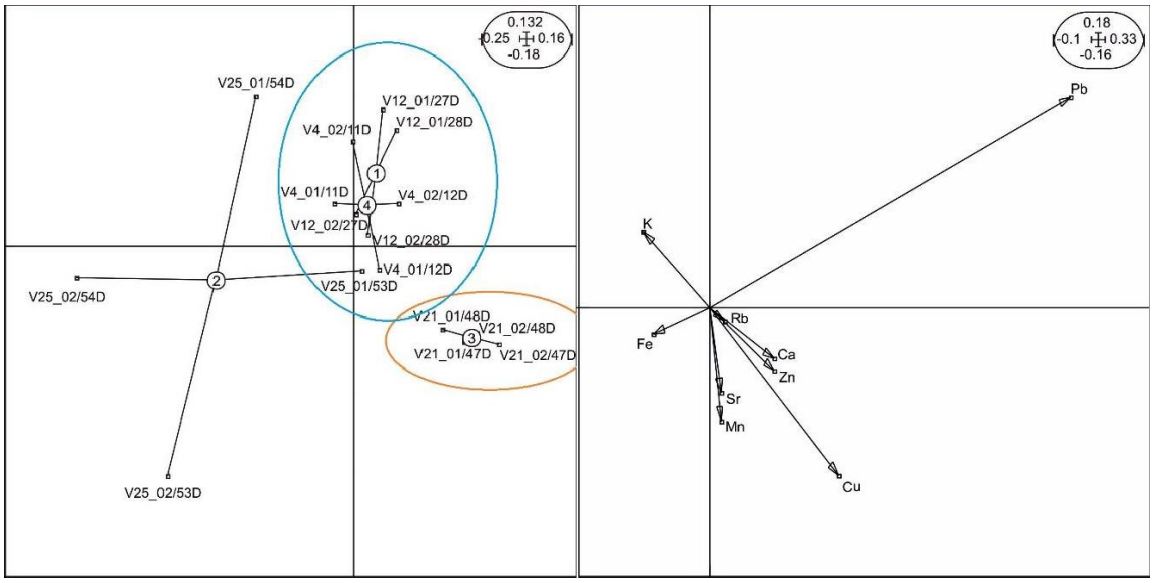
Na slikama 24-28 prikazani su rezultati BG-PCA metode za grupe određene prema sortama vina, za grupe određene prema vinarima, odnosno lokaciji vinograda na slici 22, za grupe određene prema geološkoj podlozi na slici 23, te za grupe određene po boji sorte, odnosno crna i bijela vina na slici 29.



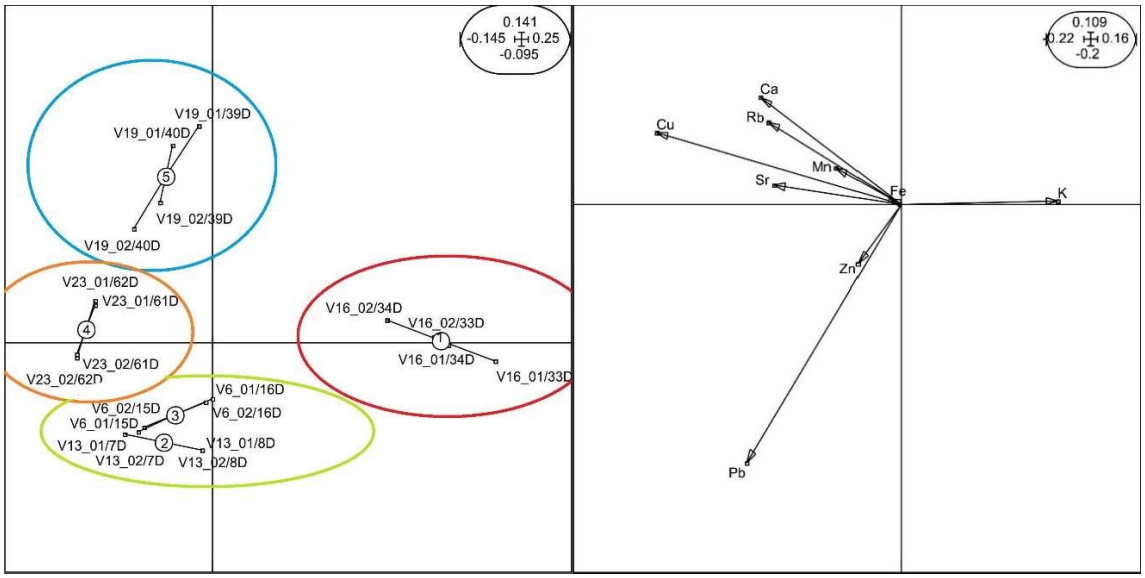
Slika 22. BG-PCA za vina podeljena po vinarima, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-Furmek, 2-Piršlin, 3-Katalenić, 4-Dabac, 5-Mihaljević, 6-Miklaužić, 7-Blagaj, 8-Stankić, 9-Huđber, 10-Rabuzin, 11- Horvatić, 12- Brnjanec, 13-Ilovčak), koji su i međusobno sortirani zbog jasnog izdvajanja (A-vinogorje Čazma, B, C i D -vinogorje Ivanićgradsko-volodersko). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



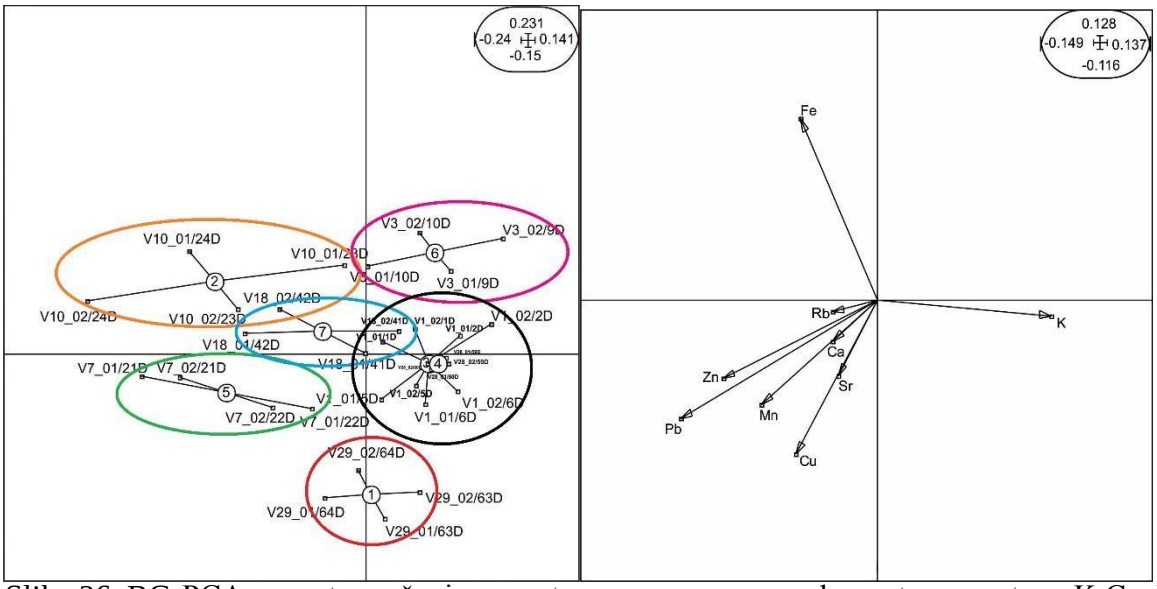
Slika 23. BG-PCA za vina podeljena po geološkoj podlozi, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1- Ig (kvartar), 2- a (kvartar), 3- $Pl_{2,3}$ (pliocen), 4- I (kvartar)). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



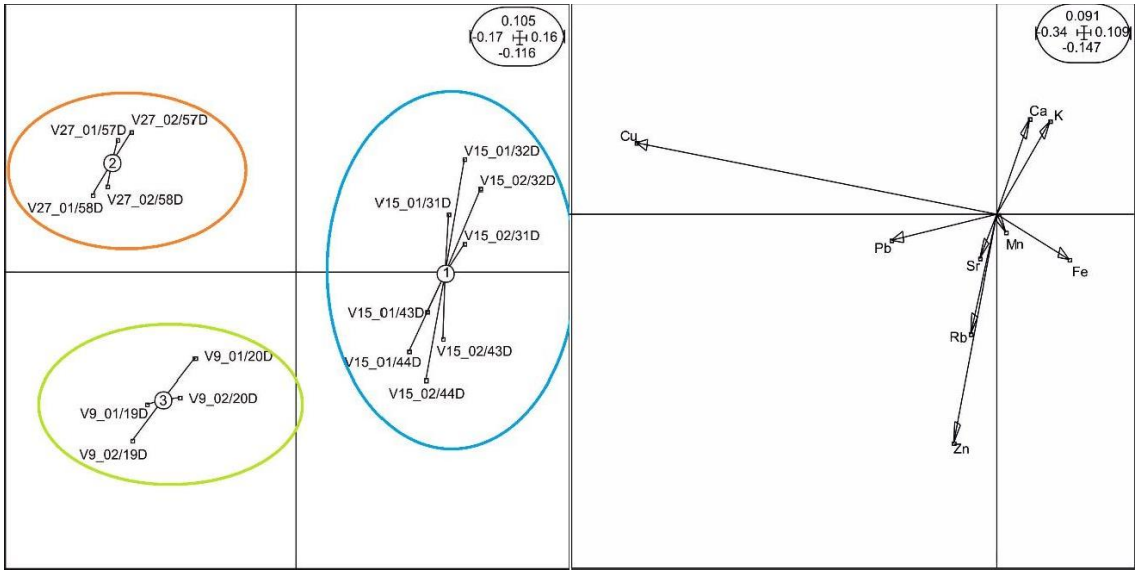
Slika 24. BG-PCA za sortu chardonnay, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-Dabac, 2-Horvatić, 3-Huđber, 4-Piršlin). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



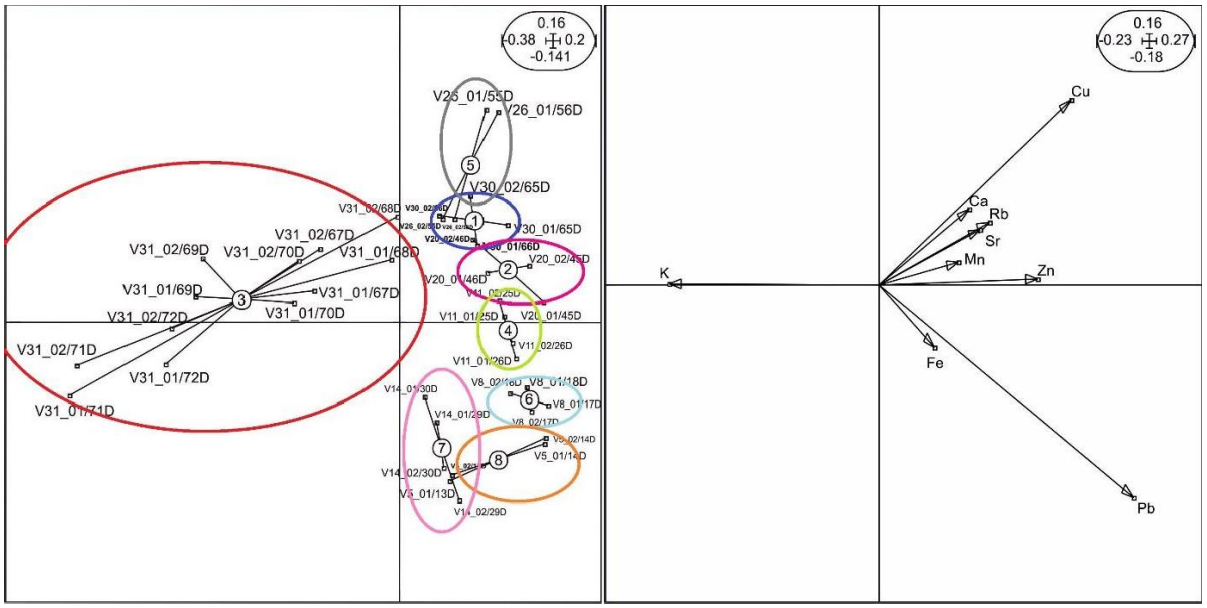
Slika 25. BG-PCA za sortu frankovka, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-Blagaj, 2-Mihaljević, 3- Piršlin, 4-Rabuzin, 5-Stankić). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



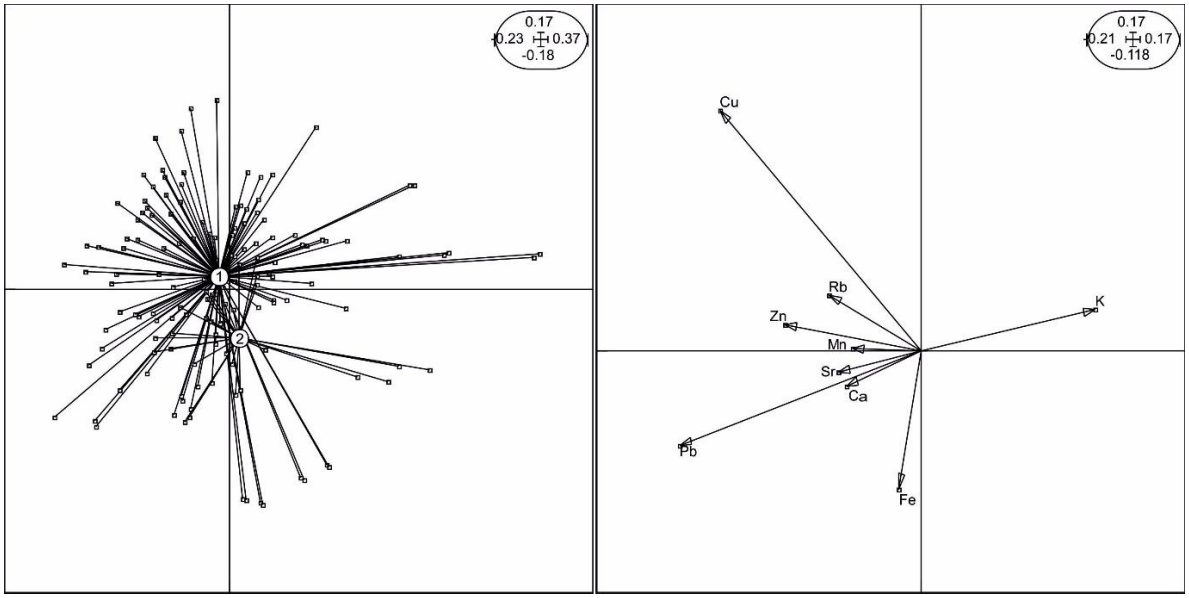
Slika 26. BG-PCA za sortu graševina, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-Brnjanec, 2-Dabac, 3- Furmek, 4-Horvatić, 5-Katalenić, 6- Piršlin, 7-Stankić). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



Slika 27. BG-PCA za sortu rajnski rizling, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-Blagaj, 2-Horvatić, 3-Katalenić). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



Slika 28. BG-PCA za sortu škrlet, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-Brnjanec, 2-Huđber, 3-Ilovčak, 4-Dabac, 5-Horvatić, 6-Katalenić, 7-Miklaužić, 8-Piršlin). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.



Slika 29. BG-PCA za vina podeljena po boji sorte, svrstana u grupe prema elementnom sastavu K,Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr i Pb. S lijeve strane prikazana je projekcija uzoraka s gravitacijskim centrima grupa (1-bijela vina, 2-crna vina). S desne strane je grafički prikaz korelacija varijabli s prve dvije osi koje ujedno objašnjavaju najviše varijance.

5. Diskusija

Na listu Bjelovar najrasprostranjeniji su kvartarni sedimenti i pokrivaju 90% površine lista. Iako su vina uzorkovana u blizini Moslavačke gore, nanošenjem koordinata na geološku kartu u programu QGIS možemo primjetiti da se niti jedan vinograd ne nalazi na podlozi izgrađenoj od moslavačkog granita ili neke metamorfne stijene tog kompleksa. Krajem pliocena i početkom kvartara dolazi do snažnog izdizanja kojim su stvoreni novi kopneni prostori izloženi pojačanoj eroziji, što se odrazilo na sastav novonastalih sedimenata (Korolija & Crnko, 1986). U manjim slatkovodnim bazenima odlažu se nesortirani šljunci, pijesci i gline, kao ekvivalentni član paludinskih naslaga s mogućim prijelazom u kvartar, a na takvoj podlozi rađeno je uzorkovanje.

Iz rezultata faktorske analize za tlo možemo primjetiti kako su za faktor 2 korelirane koncentracije Cu i Zn. To je najvjerojatnije antropogeni utjecaj, što je karakteristično za vinograde zbog korištenja zaštitnih kemijskih sredstava koja se tradicionalno temelje na smjesi Cu i Zn (bakrov(II) sulfat pentahidrat, poznatiji kao modra galica i zelena galica). Također, i u rezultatima analize vina vidljiva je povećana korelacija između Cu i Zn za faktor 2. Prema Oreščanin et al. (2003) godine, ukupni Cu u tlu je razmjenjiv, i tako dostupan biljkama. Iz toga slijedi da plod uzima Cu i druge bitne elemente u količinama potrebnim za njegov rast do određene razine koncentracije.

Za faktor 1 u tlu vidljivo je kako s porastom koncentracije Ca obrnuto proporcionalno pada koncentracija Ti, V i Y. Isto su pokazali rezultati PCA analize, što na kraju pokazuju i rezultati rendgenske difrakcije za tlo vinograda Miklaužić za sortu škrlet. Rezultati rendgenske difrakcije pokazuju da se samo navedeni vinograd izdvaja po mineralnom sastavu, odnosno sadrži karbonate (kvarc i dolomit). To je moguće povezati s geološkom podlogom s obzirom da se vinograd nalazi na kvartarnim pijescima, siltovima i glini koji u svom mineralnom sastavu moguimati navedene minerale, a samim time i Ca.

Na BG-PCA grafu za sve uzorkovane vinograde podijeljene po vinarima (slika 22), vidljivo je međusobno grupiranje vinograda vinogorja Čazma (A) i jasno odvajanje vinograda Blagaj (7) i Ilovčak (13) koji spadaju pod Ivanićgradsko-volodersko vinogorje. Takvo grupirnje vidljivo je i iz PCA analize za tlo, gdje su se još dodatno izdvojili i vinogradi Miklaužić i Stankić, koji su ujedno i najudljeniji od svih. Iz PCA rezultata je vidljivo da se tlo u vinogradima prvenstveno razlikuje po udjelu elemenata Ca, K, Rb, Pb i Zn. Kao što je već navedeno, tlo u vinogradu Miklaužić sadrži više Ca od ostalih vinograda zbog same minarogije, odnosno sastava geološke podloge.

BG-PCA rezultati jasno ukazuju na to da se pomoću analize koncentracije elemenata tla i vina može odrediti zemljopisno podrijetlo autohtonih sorti za područje vinogorja Čazma. Vinograd Stankić (8) koji pripada vinogorju Čazma, također je udaljen od ostalih vinograda u Čazmi i bližoj okolici, ali prema BG-PCA analizi ničim se ne izdvaja od drugih uzorkovanih vinograda, kao što se izdvajaju vinogradi Blagaj, Ilovčak i Miklaužić.

S obzirom na geološku podlogu (slika 23) vidljivo relativno je dobro grupiranje. Vinogradi s kvartarnom podlogom prelaze i u druge grupe, npr. vinogradi grupe 2 podudaraju se s vinogradima grupe 1 i 4, isto tako se podudaraju vinogradi grupe 1 i 4, dok se vinogradi grupe 3 (pliocen) uglavnom ne podudaraju s ostalima i posebno su grupirani.

Iz BG-PCA analize za sortu chardonnay (slika 24) vidljivo je loše grupiranje grupe 2 (Horvatić), ali ne može se jasno zaključiti zbog čega. Grupe 1 (Dabac) i 4 (Piršlin) imaju istu geološku podlogu pa je moguće da je to razlog njihovog međusobnog grupiranja. Iz BG-PCA i PCA grafa idljivo je da se vinograd 3 više izdvojio zbog veće koncentracije Cu u vinu.

Za sortu frankovka (slika 25) uzorci su dobro grupirani i jasno je vidljivo odvajanje grupe 1, odnosno vino vinara Blagaja. Iz rezultata PCA analize vidljivo je izdvajanje grupe zbog većeg udijela K u tlu, a izdvajanje vinograda Blagaj dobiveno je BG-PCA analizom. Uzrok dobrog grupiranja mogao bi biti i to što je vinograd geografski odvojen od ostalih, tj. nalazi se u drugoj vinogradarskoj podregiji, Ivanić Grad. Grupe 4 i 5 dobro su grupirane. U rezultatima BG- PCA i PCA analiza grupa 5 (Stankić) se izdvaja , iako se nalazi u istoj podregiji, geografski je najudaljenija od svih vinograda pa je to mogući razlog dobrog grupiranja. U tlu ima puno Mn, Pb, Rb i Zn, dok u vinu nema, što je vjerojatno posljedica manje biodostupnosti tih elemenata. Grupe 2 i 3 međusobno su blizu, a uzrok tome bi mogao biti veći udio Fe i Ca u vinu, što prikazuju rezultati PCA analize za vino.

Grupe sorte graševina (slika 26) su sve dobro grupirane. Štoviše, grupe 3 (Furmek) i 4 (Horvatić) međusobno se skoro preklapaju, a razlog tome bi mogao biti što prema rezultatima PCA analize imaju manji udio Fe, Sr i Zn.

Za sortu rajnski rizling (slika 27) jasno se vidi odvajanje grupa, što se može povezati i s geografskim položajem jer su svi vinogradi međusobno udaljeni, a isto tako sva 3 vinograda imaju različitu geološku podlogu. Vino Blagaj ima vći udio Ca i Fe, vino Horvatić ima veći udio Cu, a vino Katalenić veći udio Zn.

Za sortu škrlet (slika 28) vidi se jasno odvajanje grupe 3, vinograd Ilovčak, za koji rezultati pokazuju da sadrži manji udio Cu i Pb i u vinu i u tlu. Dobro izdvajanje je očekivano i zbog samog geografskog područja jer kao vinograd Blagaj, i ovaj vinograd nalazi se u drugoj vinogradarskoj podregiji. Prema geološkoj podlozi, razlikuje se samo vinograd Katalenić (6), iako nije vidljivo posebno odvajanje grupe od ostalih.

Prema broju uzoraka, sorte frankovka, rajnski rizling i škrlet su se 100% dobro grupirale, dok je sorta chardonnay 75% dobro grupirana, a graševina 62,5%.

Na slici 29 prikazani su rezultati BG-PCA analize za vina bijele i crne sorte. Centri se razdvajaju, ali postoje preklapanja što je vjerojatno posljedica male razlike u geokemijskom sastavu podloge.

Iz rezultata analize difrakcije rendgenskih zraka (XRPD) vidljivo je podudaranje gotovo svih vinograda, odnosno podloge svih vinograda imaju gotovo isti mineralni sastav. Podloge sadrže kvarc, klorite, muskovit i/ili ilit, te feldspate (najčešće albit), što je bilo za očekivati s obzirom da je iz geološke karte vidljivo da je podloga glinoviti silt, pijesci i gline. Po mineralnom sastavu izdvojila se jedino podloga vinograda Miklaužić, u kojoj uz sve navedeno ima i karbonata, tj. kalcita i dolomita te se za taj vinograd s velikom sigurnošću može pretpostaviti izdvajanje zbog utjecaja geološke podloge.

Iz rezultata XRPD-a može se zaključiti da veća koncentracija Ca, Fe i Zn u tlu, odnosno Cu i Zn u vinu, koja je prikazana u rezultatima faktorske analize (tablice 8 i 9), nije uvjetovana geološkom podlogom, već je rezultat antropogenog faktora, odnosno čovjeka. Postoji mogućnost da se sastav tla može promijeniti tijekom vremena pod intenzivnom poljoprivrednom aktivnosti vinara (Obhođaš et al., 2019).

Ovi rezultati su pokazali da je BG-PCA bazirana na log (c_{vino}) / log (c_{tlo}) omjerima koncentracija Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr i Pb koje analizira EDXRF vrlo korisna metoda za dokazivanje zemljopisnog podrijetla vina. A rezultati mogu biti jasniji ako se metoda upotpunjuje analizom glavnih komponenti, te difrakcijom rendgendkih zraka.

6. Zaključak

U ovom radu je prikazana metoda za analizu vina u kojem se uzorci vina prekoncentriraju upotrebom liofilizitora, odnosno sublimacijom leda u vakuumu eliminira se alkohol i voda iz vina, nakon čega slijedi EDXRF analiza. Na taj način moguće je analizirati K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, i Pb u vinu. Upotrebom multivarijantne statističke metode BG-PCA bazirane na log (c_{vino}) / log (c_{tlo}) pokazano je da je moguće dokazati geografsko podrijetlo vina. Samim time dokazano je da se najpoznatija vina s područja Moslavine, odnosno vinogorja Čazma, janso odvajaju od vina iz Ivanićko-voloderskog vinogorja.

U radu su predstavljeni rezultati analize tla i vina najpoznatijih sorti za područje Moslavine, odnono vinogorja Čazma: škrlet, graševina, frankovka, chardonnay i rajnski rizling. Ustanovljeno je da te sorte rastu na sličnim geološkim podlogama koje čine paludinski pijesci, ugljevite gline, prapor te glinoviti siltovi vlažnih područja.

Iz rezultata faktorske analize i XRPD analize u tlu i vinu vidljivo je da je koncentracija određenih elemenata u tlu povezana s koncentracijom istih u vinu, odnosno, može se prikazati utjecaj geološke podloge na vino, ali od značaja je i antropogeni faktor, odnosno čovjekov utjecaj kojim se mijenja sastav tla.

7. Popis literature

Balen, D. (1999). Metamorfne reakcije u amfibolskim stijenama Moslavačke gore. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 264 str.

Basch, O. (1983.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Ivanić-Grad, L33-81, Savezni geološki zavod, Beograd.

Basch, O. (1983.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Ivanić-Grad, L33-81, 5-61, Savezni geološki zavod, Beograd.

Bukovčan, R., Kubanović, V., Banović, M., Vahčić, N. & Gašparec-Skočić, Lj.: Determination of sellected metalic ions in Croatian white wines by ICP-OES method. 2009. 32nd World Congress Of Vine and Wine Final papers-7 (IVA01).

Capron, X., Smeyers-Verbeke, J. & Massart, D. L. (2007): Multivariate determination of the geographical origin of wines from four different countries. Food Chemistry, 101, 1608–1620.

Crnko, J. (1998). Vodič geološke ekskurzije na Moslavačku goru. Hrvatsko geološko društvo, Zagreb, 6+11 str.

Cromley, E. K. & Mclaffert, S. L. (2002): GIS and public health. Guilford Press, New York, 340.

Culhane, A.C., Perriere, G., Considine, E.C., Cotter, T.G. & Higgins, D.G. (2002): Between-group analysis of microarry data. Bioinformatics, 18, 1600-1608.

Fiket, Ž., Mikac, N. & Kniewald, G. (2011): Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. Food Chemistry, 126, 941-947.

Facchinelli, A., Sacchi, E. & Mallen, L. (2001): Multivariate and GIS-based approach to indentify heavy metal sources in soil. Environmetal Pollution, 114, 313-324.

Feoli, E., Veurich, L. G. & Zerihun, W. (2002): Evaluation of environmental degradation in northern Ethiopia using GIS to integrate vegetation, geomorphological, erosion and socio-economic factors. Agriculture, Ecosystems and Environment, 91, 313–325.

Gašparec-Skočić, Lj. (2015): Vinova loza i vino u povijesti, sadašnjosti i budućnosti Hrvata. Hrvatska revija, 4, 39-43.

Horvat, A. (2001): Pogled na značenje Čazme i čazmanskog kraja u minulim vjekovima, Čazma u prošlom mileniju, Disput, Zagreb

Hrvatski geološki institut (2009): Geološka karta Republike Hrvatske 1:300 000, Zavod za geologiju, Zagreb

IAEA (1984): Certified reference material SOIL-7. Internacional Atomic Energy Agency, Wiena, Austria, 5 str.

IAEA (1995): User manual on Quantitative X-Ray Analysis System. Internacional Atomic Energy Agency, Wiena, Austria, 226 str.

Korolija, B. & Crnko, J. (1986): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Bjelovar, L33-82, Savezni geološki zavod, Beograd.

Korolija, B. & Crnko, J. (1986): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Bjelovar, L33-82, 5-41, Savezni geološki zavod, Beograd.

Mackenzie, D.E. & Christy, A.G. (2005): The role of soil chemistry in wine grape quality and sustainable soil management in vineyards. Water Sci. Technol., 51, 27-37.

Obhođaš, J. (2007): Prostorno-vremenske promjene svojstava tla i njihov ujecaj na mogućnost detekcije minsko-eksplozivnih naprava, disertacija. Prirodoslovno-matematički fakultet, geološki odsjek. Sveučilište u Zagrebu.

Oreščanin, V., Katunar, A., Kutle, A. i Valković, V. (2003): Heavy metals in soil, grape and 301 wine. Journal of trace and microprobe techniques. 21/1, 171-180.

PANalytical (2004): X'PERT High Score – Softwre for qualitative mineralogical analysis of x-ray diffraction spectres obtainedfor powder samples. Phočops analyticalB.V., Almelo, Nizozemska

Piper, D. Z. & Bau, M. (2013): Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. American Journal of Analytical Chemistry, 4, 69-83.

Statsoft (1984): Statistica 6 – Statistical analysing software. StatSoft, Tulsa, U.S. A.
Suhaj, M. & Koreňovská, M. (2005): Application of elemental analysis for identification of wine origin. Acta Alimentaria, 34, 393–401.

Thioulouse, J., Chessel, D., Dolea Dec, S. & Olivier, J.M. (1997): ADE-4: "Multivariate Analysis of Ecological Data with ade4-Monograf", Springer

Zoričić, M. (2009) : Kultura vina. Bratovština hrvatskih vinskih vitezova, Zagreb, 217-252.

Internetske stranice:

https://earth.google.com (pristupljeno 10.2018.)

https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radius (pristupljeno 26.9.2018.)

https://hr.wikipedia.org/wiki/Moslava%C4%8Dka_gora (pristupljeno 15.11.2018.)

http://www.cazma.hr/ (pristupljeno 15.1.2019.)

https://mapire.eu/en/ (pristupljeno 15.1.2019.)

Neobjavljeni članci:

Obhođaš, J., Čanađija, I., Vinković, A., Sudac, D., Kutle, A., Valković, V.: Authentication of wines' geographic origin by determination of chemical elements in wines and vineyard soil using EDXRF.

Sudac, D., Obhođaš, J., Vinković, A., Kutle, A. & Valković, V.: Authentication of geographic origin of wine by using EDXRF and multivariate statistics.