Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinima uz TISAB

Šimić, Anja

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:605886

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJA

POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U VINIMA UZ TISAB

ZAVRŠNI RAD

Anja Šimić

Matični broj:409

Split,rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJA

POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U VINIMA UZ TISAB

ZAVRŠNI RAD

Anja Šimić

Matični broj:409

Split,rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY CHEMISTRY

POTENTIOMETRIC DETERMINATION FLUORIDE IN WINES ON TISAB

BACHELOR THESIS

Anja Šimić

Parent number: 409

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada

Mentor: Prof.dr.sc. Marija Bralić

Pomoć pri izradi: Josip Radić, mag.chem.

Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinu uz TISAB

Anja Šimić 409

Sažetak:

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u 30 uzoraka crnih i bijelih vina različitih vrsta. Koncentracije fluorida u ispitivanim uzorcima su u području koncentracija od 0,101 mg L^{-1} do 0,302 mg L^{-1}. Najveća masena koncentracija fluorida bez dodatka standarda izmjerena je kod vina Rukatac (0,302 mg/L), a najmanja kod vina Plavac mali s područja Visa (0,101 mg/L). Najveća masena koncentracija uz dodatak 1 mL standarda izmjerena je kod vina Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,950 mg/L), a najmanja kod 70% Kujunđuša,15% Okatica, Maraština s područja Imotskog(0,390 mg/L). Najveća masena koncentracija uz dodatak 2 mL standarda izmjerena je kod vina Plavac mali s područja Visa (0,508 mg/L). Najveća masena koncentracija uz dodatak 3 mL standarda izmjerena je kod Plavac mali s područja Kaštela (0,837 mg/L).Srednje vrijednosti fluorida za sve uzorke su u području koncentracija od 0,116 mg L^{-1} do 0,531 mg L^{-1} . Preporučena vrijednost fluorida je manja od 1 mgL^{-1}.

Ključne riječi: Fluorid, vino, potenciometrija, ion-selektivna elektroda

55 stranica, 19 slika, 9 tablica, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović – predsjednik
2. Doc. Dr. sc. Ante Prkić – član
3. Prof.dr.sc. Marija Bralić- član-mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko tehnološkog fakulteta Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study :Undergraduated study Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field:

Thesis subject

Mentor: PhD, full prof. Marija Bralić

Technical assistance: Josip Radić, master of chemistry

Potentiometric determination fluoride in wines on TISAB

Anja Šimić 409

Abstract:

The aim of the study was to determine the concentration of fluoride in 30 samples of red and white wines of different types. Fluoride concentrations in the test samples range from 0.101 mg L^{-1} to 0.302 mg $^{-1}$. The highest mass concentration of fluoride without the addition of standards was measured with Rukatac wine (0.302 mg / L) and the lowest with Plavac mali wine from the Vis area (0.101 mg / L). The highest mass concentrations with the addition of 1 mL of standard were measured in Babić wines 30%, Plavina 18.6%, Crljenak 5.5%, Syrah 8.9%, Merlot 35.6% (0.950 mg / L), and the lowest in 70 % Kujundjusha, 15% Okatica, Maraština from the Imotski area (0.390 mg / L). The highest mass concentration with the addition of 2 mL of standard was measured for Plavac mali wines from the Vis area (0.508 mg / L). The highest mass concentration with the addition of 3 mL of standard was measured at Plavac mali in the Kaštela area (0.837 mg / L). The mean fluoride values for all samples were in the concentration range from 0.116 mg L^{-1} to 0.531 mg L^{-1}. The recommended fluoride value is less than 1 mgL^{-1}.

Keywords: Fluoride, wine, potentiometry, ion-selective electrodes

Thesis contains: 55 pages, 19 figures, 9 tables, 27 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1.- PhD Josipa Giljanović, associate prof. chair person

2. PhD Ante Prkić, assistant prof. member

3. PhD Marija Bralić, full prof. supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

Završni rad je izrađen u Zavodu za Kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom Prof.dr.sc. Marije Bralić, i mag.chem. Josip Radić, u razdoblju od srpnja do rujna 2019 godine.

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentorici ovoga završnog rada prof.dr.sc. Mariji Bralić , te asistentu Josipu Radiću na pomoći i objašnjenjima prilikom izrade ovoga rada. Zahvaljujem se, i svim djelatnicima Kemijsko tehnološkog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovog Završnog rada, također se zahvaljujem dr. sc. Ireni Budić-Leto, znanstvenoj savjetnici s Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša na prikupljenim uzorcima te dijelu ustupljenih rezultata..

Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija.

Zadatak završnog rada:

1. Potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u različitim vrstama vina

2. Usporediti masene koncentracije fluorida bez dodatka i nakon dodatka standarda

SAŽETAK

Ljudsko tijelo je neprestano izloženo fluoridu zbog konzumacije prehrambenih proizvoda, glavnog izvora ovog elementa za ljude .Značajan dio tog unesenog fluorida sadrže pića, uključujući alkoholna pića dok je najveći izvor fluorida voda. Sadržaj fluorida analiziran je u 30 uzoraka crnih i bijelih vina. Fluoridi su određeni potenciometrijski korištenjem fluorid ionsko-selektivne elektrode .

Koncentracije fluorida u ispitivanim uzorcima su u području koncentracija od 0,101 mg L^{-1} do 0,302 mg L^{-1}.

Najveća masena koncentracija fluorida izmjerena je kod vina Rukatac (0,302 mg/L), a najmanja kod vina Plavac mali s područja Visa (0,101 mg/L).

Najveća masena koncentracija uz dodatak 1 mL standarda izmjerena je kod vina Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,950 mg/L), a najmanja kod 70% Kujunđuša,15% Okatica, Maraština s područja Imotskog(0,390 mg/L).

Najveća masena koncentracija uz dodatak 2 mL standarda izmjerena je kod vina Plavac mali s područja Visa (0,508 mg/L).

Najveća masena koncentracija uz dodatak 3 mL standarda izmjerena je kod Plavac mali s područja Kaštela (0,837 mg/L).

Srednje vrijednosti fluorida za sve uzorke su u području koncentracija od 0,116 mg L^{-1} do 0,531 mg L^{-1}.

SUMMARY

The human body is constantly exposed to fluoride due to the consumption of foodstuffs, the main source of this element for humans. A significant portion of this fluoride ingested is contained in beverages, including alcoholic beverages, while the largest source of fluoride is water. Fluoride content was analyzed in 30 red and white wine samples. Fluorides were determined potentiometrically using a fluoride ion-selective electrode.

Fluoride concentrations in the test samples range from 0.101 mg L^{-1} to 0.302 mg L^{-1}.

The highest mass fluoride concentration was measured in Rukatac wine (0.302 mg / L) and the lowest in Plavac small wine from the Vis area (0.101 mg / L).

The highest mass concentrations with the addition of 1 mL of standard were measured in Babić wines 30%, Plavina 18.6%, Crljenak 5.5%, Syrah 8.9%, Merlot 35.6% (0.950 mg / L), and the lowest in 70 % Kujundjusha, 15% Okatica, Maraština from the Imotski area (0.390 mg / L).

The highest mass concentration with the addition of 2 mL of standard was measured for Plavac mali wines from the Vis area (0.508 mg / L).

The highest mass concentration with the addition of 3 mL of the standard was measured at Plavac mali from the area of Kastela (0.837 mg / L).

The mean fluoride values for all samples are in the concentration range from 0.116 mg L^{-1} to 0.531 mg L^{-1}.

Sadržaj

UVOD 1

Uvod 2

1.. Opći dio 4

1.1. Povijest vinogradarstva na hrvatskome tlu 4

1.2. Dobivanje vina 9

1.2.1 Proizvodnja bijelog vina 10

1.2.3. Proizvodnja ružičastog vina 12

1.2.4. Završne faze proizvodnje vina 12

1.2.5. Vinorodne regije i sorte vina u Republici Hrvatskoj 13

1.3. Ekološki uvjeti uzgoja vinove loze na kršu 18

1.4. Područja uzgoja vinove loze po regijama i proizvodnja vina prepoznatljivih prehrambenih vrijednosti 19

1.4.1. Šibensko područje 19

1.4.2. Vrgoračko područje 20

1.4.3. Pelješko područje 21

1.4.4. Hvarsko područje 22

1.4.5. Bračko područje 23

1.4.6. Viško područje 23

1.4.7. Korčulansko područje 23

1.5. Fluoridi 24

1.5.1. Potenciometrija 25

.5.2. Fluorid ionsko-selektivna elektroda 25

1.5.3. Primjena fluorid ionsko selektivne elektrode (FISE) u praktičnim analizama 26

1.5.4. Vrijeme života FISE 26

1.5.5. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode 27

2. Metodika 29

2.1. Priprava otopina 29

2.1.1. Priprava 5 molL^{-1} otopine NaOH 29

2.1.3. Priprava TISAB pufera pH=5.5 29

2.1.4. Otopina za razrjeđenje 29

2.1.5. Priprava otopine natrijevog fluorida (*c* = 0,1000 mol L^{-1}) u 0,10 mol L^{-1} otopini KNO_3 30

2.2. Mjerni uređaji i pribor 30

3.1.Testiranje odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode 38

3.2. Promjena potencijala FISE u 30 različitih uzoraka bijelog i crnog vina 39

4.Rasprava 47

5. Zaključak 50

6. Literatura 52

UVOD

Uvod

Vino je piće dobiveno potpunom ili djelomičnom alkoholnom fermentacijom svježeg zgnječenog grožđa ili grožđanog soka (mošt). Vino sadrži niz sastojaka: organskih kiselina, mineralnih tvari, vitamina, fenola (obojene i taninske tvari) koje blagotvorno djeluju na organizam. Primijetili su to i stari Egipčani, Sumerani, Grci i Rimljani čijom zaslugom ljudi danas širom svijeta uživaju ovaj proizvod. U proizvodnji vina koristi se preko 800 sorti vrste *Vitis vinifera subspecies vinifera,* vinove loze. Sorte se razlikuju prema fizičkim karakteristikama – boji, obliku i veličini grozda, te prema kemijskom profilu sastavnica, što se najviše očituje kao različit sadržaj šećera i aroma. U Hrvatskoj na izbor sorti i njihovu kakvoću najviše utječe klima, i to prvenstveno kontinentalna i sredozemna klima. Područje Republike Hrvatske dijeli se na dvije velike vinorodne regije: kontinentalnu Hrvatsku i primorsku Hrvatsku. One se dalje raščlanjuju na podregije. Takva podjela izuzetno je važna jer na kakvoću grožđa, a posljedično i vina utječu klima, vremenski uvjeti, sorte, tlo na kojem se uzgaja grožđe, sami proces vinifikacije, uvjeti sazrijevanja vina te skladištenje. Zbog toga vina obično označavamo po sorti vinove loze od koje su dobivena, geografskom porijeklu i godištu berbe. Opisana su područja uzgoja vinove loze na primorskom kršu, te se odredila koncentracija fluorida i pH- vrijednost potenciometrijskom metodom.

1. OPĆI DIO

1.. Opći dio

1.1. Povijest vinogradarstva na hrvatskome tlu

Tradicija uzgoja vinove loze i spravljanje njezinih plodova u vino poznata je već nekoliko tisuća godina, a pretpostavlja se da potječe iz Male Azije. Na našem području nailazimo na fosilne tragove koji su preteča loze, starosti više od 12 milijuna godina (Radoboj kod Krapine), a za koju se drži da pripada izumrlom rodu Cissetes, srodniku roda Vitis, kojem pripada vrsta Vinifera, tj. plemenita vinova loza. Slična otkrića pronalazimo u Istri, kao i nekim drugim mjestima u Hrvatskoj, pa je tako u Podvršju kraj Zadra nađeno više vrsta sjemenki grožđa starijih više od 3800 godina. Ti su nalazi otkriveni u ostatcima ilirskih naselja, što upućuje na to da je i u to doba vinova loza vjerojatno korištena u gospodarske svrhe. Širenje kulture vinove loze na tim prostorima odvijalo se tijekom povijesti u dva pravca. Jedan je pravac išao jadranskom obalom i otocima. Nositelji tog smjera bili su pretpovijesni trgovci mediteranskih zemalja, a potom i kolonizatori obala Sredozemnog mora – Feničani i Grci. Drugi pravac širenja kulture vinove loze ide u kontinentalni dio Hrvatske, gdje ilirskim plemenima vještine uzgoja i prerade grožđa u vino predaju Tračani koji dolaze iz Male Azije.[1]

Primorska Hrvatska

Velik utjecaj na domorodna ilirska plemena ima grčka civilizacija koja osvajanjem nekih krajeva na istočnoj obali Jadranskog mora u 4. st. pr. Kr. osnivaja svoje kolonije (Issa - Vis, Korkyra - Korčula, Tragurion - Trogir, Pharos - Stari Grad / Hvar, Epidaurus - Cavtat). Iz tog vremena postoje mnogi dokazi koji svjedoče o važnosti uzgoja vinove loze i vina na tome području. Primjerice, tu je Lumbardska psefizma, dokument nastao u doba osnivanja grčke kolonije Korkyre, u kojem se određuje način dodjele prikladne zemlje kolonistima za uzgoj vinove loze.[1]

Dolazak Hrvata u 7. stoljeću u ove krajeve dočekali su jako uništeni vinogradi, koje će oni tijekom sljedećeg stoljeća prihvatiti, uključiti se u njihovu obnovu i dalje marno njegovati kulturu uzgoja vinove loze.[1]

Od 8. do 9. stoljeća Hrvati se pokrštavaju, što utječe i na ubrzani razvoj vinogradarstva, posebno kod feudalaca. No ipak u podizanju novih vinogradarskih nasada prednjače samostani i crkvene institucije koje imaju velike zemljišne posjede dobivene raznim

darovnicama. Jedna od njih je darovnica iz 892. godine kojom knez Mutimir dodjeljuje splitskoj crkvi posjed Putalj, s robovima i ropkinjama, oranicama i vinogradima, pašnjacima i šumama. Posebno je značenje te darovnice u tome što je ona prvi pisani spomen o posjedu vinograda u Hrvata.[1]

U drugoj polovici 19. stoljeća europske zemlje zahvaća filoksera, uništava vinograde i uzrokuje nestašicu vina u Europi. Upravo takvo stanje pogoduje razvoju dalmatinskog vinogradarstva, koje doživljava procvat prodajom vina u Francusku i Italiju. Taj razvoj vinogradarstva Dalmacije traje dvadesetak godina, sve do obnove francuskih i talijanskih vinograda. Slijedom toga dolazi do velikih tržišnih viškova vina, pada cijena i gubi se tržište. A godine 1894. prvi se put uočava pojava filoksere na otocima Olibu i Silbi. Dolazi do masovnog propadanja vinograda, velike vinske krize i do iseljavanja otočnog stanovništva u prekomorske zemlje, u potrazi za boljim životom.[1]

Obnova vinograda u Dalmaciji i na otocima nikad više nije dosegnula vinogradarske površine prije filoksere kao ni tadašnju demografsku sliku sve do današnjih dana.[1]

Kontinentalna Hrvatska

U 3. st. pr. Kr. u kontinentalni dio Hrvatske dolaze Kelti, koji ovdje nalaze panonska plemena (Ilire), nailaze na proizvodnju grožđa i vina, koje prihvaćaju kao omiljeno piće. Zapisom to potvrđuje i grčki komediograf Aristofan (446–339. pr. Kr.). O tome piše i rimski pisac Strabon (63. pr. Kr. – 19.), koji navodi da je panonsko vinogradarstvo bilo razvijeno i prije rimskog osvajanja. Iz toga proizlazi kako se vinova loza u kontinentalnom dijelu, posebice u Panoniji, uzgajala i prije dolaska Rimljana. Širenjem Rimskog Carstva sve do Dunava, unaprjeđuje se proizvodnja grožđa i njegova prerada u vino, čemu bitno pridonose upravo Rimljani. [1]

Tako u doba rimske epohe nalazimo razvijeno vinogradarstvo u Srijemu, Baranji, Požeštini, Đakovštini, Moslavini, Hrvatskom zagorju i okolici Varaždina. To nam pokazuju i mnogi arheološki predmeti nađeni na lokalitetima Krapine, Lobora, Vinagore, Volodera, Kutjeva, Đakova, Iloka i drugih lokaliteta. U to vrijeme vinogradarska područja dobivaju i svoja imena pa se tako Požeška kotlina naziva Vallis aurea, Banska kosa (ili Bansko brdo) koja seže od Belog Manastira do Batine je Mons aureus, a Moslavačka gora u doba Rimljana postaje Mons Claudius. [1]

Na vinogradarstvo u ovim krajevima znatno utječu ratovi, promjene vladara i pokoravanje naroda. Pod turskom vladavinom vinogradarstvo vrlo brzo propada. Sortiment se mijenja u stolno grožđe jer otomanska vjera zabranjuje uživanje vina. Gotovo potpuno uništenje vinograda u Slavoniji dogodilo se u oslobodilačkim bitkama s Osmanlijama.[1]

Nakon oslobođenja od osmanlijskih osvajača (kraj 17. st.) stvaraju se velika feudalna gospodarstva koja sade nove sorte vinove loze (traminac, pinot, rizling rajnski). Te površine prati i izgradnja vinskih podruma. Na području istočne Hrvatske formira se nekoliko vlastelinstava koja bitno utječu na obnovu vinogradarsko-vinarske proizvodnje.[1]

Tako u Kutjevu, gdje su cisterciti još 1232. godine imali vinograde i podrum, godine 1882. dolazi obitelj Turković, koja kupuje imanje od 25 000 katastarskih jutara, među kojima i 25 katastarskih jutara vinograda. Novi gospodari Kutjeva ubrzo proširuju nasade pod vinovom lozom te unaprjeđuju proizvodnju grožđa i njegovu preradu.[1]

Na području Đakovštine nakon odlaska Turaka uništene vinograde obnavljaju biskupi Bakić, Čolnić, Mandić, a posebno Josip Juraj Strossmayer.[1]

Slika 1.1. Josip Juraj Strossmayer[1]

Na daruvarskom području obnovu vinograda nakon Turaka vodi grof Antun Janković, koji je 1777. godine izgradio i dvorac s velikim vinskim podrumom. [1]

Iz pojedinih povijesnih podataka vidimo kako je razvoj vinogradarstva i vinarstva nakon protjerivanja Turaka doživio snažan napredak, a o tome svjedoči i izgradnja niza podrumskih kapaciteta. [1]

Treba istaknuti da su se o unaprjeđenju proizvodnje grožđa i vina skrbili uglednici toga vremena pa se već u 18. stoljeću izdaju priručnici, svojevrsni katekizmi vinogradarstva i vinarstva kojima se u edukaciji služe putujući učitelji. U sjevernim krajevima prosvjetiteljsku su ulogu imali preporoditelji ilirci, koji su prije svojeg sloma utemeljili, pod pažnjom grofa Janka Draškovića (1841), Hrvatsko-slavonsko gospodarsko društvo. [1]

Druga polovica 19. stoljeća vrijeme je prosperiteta vinogradarstva. Vinogradarske površine, primjerice, godine 1885. dosežu čak 170 000 ha na prostoru današnje kontinentalne i primorske Hrvatske s otocima.[1]

Međutim, već potkraj 19. st. pojavljuje se filoksera (propast europske vinove loze) i to u Francuskoj 1868. godine, a u Istri 1880. godine Iz dostupnih podataka može se zaključiti kako je filoksera uništila više od 60 posto vinogradarskih nasada. [1]

U obnovu vinograda nakon filoksere ulažu se golemi napori pa je već 1923. godine u Hrvatskoj pod vinovom lozom bilo 36 850 ha, a proizvedeno je 1 555 000 hl vina. U primorskoj Hrvatskoj mnogobrojne su terase zidane suhozidom, a potom punjene zemljom i zasađene vinovom lozom na američkoj podlozi. Najveći spomenici takve vrste su bakarske terase i primoštenske terase.[1]

U obnovi vinograda uništenih filokserom Austro-Ugarska Monarhija primjenjuje već pronađeno rješenje za filokseru u cijepljenju na otporne američke podloge, a za prateće bolesti vinove loze, plamenjaču i pepelnicu, zaštitu sredstvima na bazi bakra i sumpora.[1]

U tom smislu u našim krajevima posebnu prosvjetiteljsku ulogu imaju Stanko Ožanić i Dragutin Stražimir. Treba istaknuti da su u obnovi vinograda nakon filoksere izgubljene mnoge sorte, napušteni mnogi kvalitetni vinogradarski položaji, te više nikada nisu dosegnute površine vinograda kao što su bile prije filoksere. [1]

Obnovu vinograda ubrzo prekida Prvi svjetski rat, a nakon toga i Drugi svjetski rat. Nažalost, svaki rat pridonio je uništenju vinogradarskih površina kao i smanjenju sposobnoga ljudskoga radnog potencijala, koji su postali žrtve tih ratova. [1]

Završetkom Drugoga svjetskog rata mijenja se politički sustav, koji ukida privatno vlasništvo, konfiscira privatnu imovinu, osniva zadruge i velike poljoprivredne kombinate. U to vrijeme podižu se veliki kompleksi vinograda (1945.–1955.), čak 95 000 ha, grade i opremaju golemi suvremeni podrumi, nastoji se što više proizvoditi pa se tome prilagođavao i sortiment za masovnu proizvodnju vina. Na prostoru tadašnje Hrvatske dolaze nove, introducirane sorte.

Tom politikom na štetu kvalitetnih autohtonih sorata došle su visokoprinosne introducirane sorte u korist pridobivanja velikih količina vina.[1]

Što se tiče kvalitete vina i većeg reda u vinogradsko-vinarskoj proizvodnji događaju se znatne promjene tek 1970-ih godina. Na temelju zakonskih propisa uvodi se zaštita zemljopisnog podrijetla vina, čime se dolazi do boljeg nadzora u proizvodnji i čini korak k većoj kakvoći vina (zaštita vina dingač). Naravno, takvi standardi i razine kvalitete traže i uvođenje novih tehnologija u podrumarstvu i punjenju vina.[1]

Pri tome ne možemo zaobići ni važnu ulogu stručnih i znanstvenih institucija kao što su Visoko gospodarsko učilište u Križevcima, Agronomski fakultet u Zagrebu, Institut za poljoprivredu i turizam u Poreču, Institut za mediteranske kulture u Splitu. [1]

Sadašnjost

Osamostaljenjem Republike Hrvatske mijenja se politički sustav kao i status dotadašnjih poljoprivrednih kombinata te drugih do tada društvenih vinarskih subjekata. Dolazi do privatizacije, koja je donijela pozitivne kao i negativne posljedice razvoju vinogradarstva i vinarstva (1990. godine imamo 68 000 ha vinograda). [1]

Dolazi Domovinski rat, u kojem su velike površine vinograda devastirane i mnoge vinarije stradale. U takvim okolnostima 1995. godine Hrvatski sabor donosi Zakon o vinu, koji određuje standarde kvalitete vina. Vlada Republike Hrvatske 1996. godine donosi Pravilnik o vinu te osniva Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo, koji je imao ključnu ulogu u provedbi zakona, posebno u području kvalitete vina. Godine 1995. pod vinogradima se nalazi 50 000 ha.[1]

Republika Hrvatska 2001. godine postaje članicom OIV-a (Međunarodne organizacije za lozu i vino), što znači poštivanje svih svjetskih mjerila za vinogradarstvo i vinarstvo. Potpisivanjem Sporazuma o pridruživanju Republike Hrvatske Europskoj uniji (2002. godine) hrvatski vinari dobivaju snažniju konkurenciju stranih vina na hrvatskom tržištu. Zahvaljujući tom nadmetanju na tržištu, pozitivnim zakonskim propisima o kakvoći i praćenju kakvoće vina, povećanim državnim potporama i poticajima, vinogradarstvo se oporavlja. Uspostavljaju se novi vinogradi u okviru obiteljskih mješovitih gospodarstava ili pak vinogradarskih gospodarstava. [1]

Kakvoća vina podiže se na europsku razinu, vinogradarske posjede preuzimaju školovani vinogradari i vinari koji su ujedno i poduzetnici. Danas tako Hrvatska ima niz mladih

visokoobrazovanih agronoma koji uspješno vode svoje vinograde i vinarije, a kvalitetom vina natječu se za bolji položaj na tržištu. Nažalost, unatoč pozitivnim mjerama Hrvatska prema službenim statistikama u 2013. godini ima samo 28 000 ha vinograda, što je znatan pad u odnosu na 1990. godinu, a što je vidljivo u grafičkom prikazu vinogradarskih površina za razdoblje od 1885. do 2013. godine. [1]

Značajke koje obilježavaju hrvatsko vinogradarstvo i vinarstvo danas:

• prosječna starost vinograda > 25 godina

• usitnjenost površina (85 % vinogradarskih površina manja je od 1 ha)

• brojnost sorata vinove loze (ukupno oko 200 sorata, od toga približno 120 autohtonih)

Najzastupljenije sorte vinove loze u Hrvatskoj jesu: graševina, malvazija istarska i plavac mali, koje čine 46 % nasada.[1]

Suvremeni hrvatski vinogradari i vinari izloženi su najoštrijoj konkurenciji i stoga moraju ulagati mnogo znanja, truda i umijeća kako bi se mogli nositi s konkurencijom na domaćem i stranom tržištu.[1]

Slika 1.2. Vinograd, Primorska Hrvatska [1]

1.2. Dobivanje vina

Vino se definira kao alkoholno piće dobiveno potpunom ili djelomičnom fermentacijom soka plemenite vinove loze ili nekog drugog voća. Sam proces alkoholne fermentacije je objasnio Luis Pasteur (1882.-1895). Objašnjenje alkoholne fermentacije pripomoglo je izumom mikroskopa, a time i otkrićem do tada nevidljivih mikroorganizama. Pasteur je svojim radom : „O organiziranim česticama koje postoje u atmosferi“ iznio dokaze da su mikroorganizmi živa bića, nastala od drugih živih bića i da pretvaraju šećer u alkohol. U moštu i vinu nalazi se

veliki broj mikroorganizama. Ti mikroorganizmi u odgovarajućim uvjetima se aktiviraju i započinju fermentaciju (pretvaranje šećera u alkohol). Muljanjem grožđa kvasci i druga mikroflora dolaze u mošt i izazivaju vrenje. Tijekom fermentacije djeluje nekoliko vrsta kvasaca. Tako npr. pri fermentaciji svježeg grožđa s lokaliteta Dingač u spontanoj fermentaciji djeluju sojevi kvasaca vrste Klockera apiculata. Kada sadržaj alkohola dođe do 5% navedeni sojevi kvasca prestaju djelovati, a kvasci roda Saccharomyces nastavljaju, a pri kraju fermentacije kvasci Saccharamyces oriforunis. Fermentacija je najvažniji čimbenik u procesu dobivanja vina.[2]

Slika 1.3. Louis Pasteur[3]

1.2.1 Proizvodnja bijelog vina

Općenito se vina prema načinu proizvodnje dijele na ružičasto (rosé), bijelo i crno vino. Bijelo vino se proizvodi uglavnom od bijelog grožđa. Za njegovo dobivanje koristi se samo mošt bez čvrstih dijelova grožđa.

Prva faza u tehnološkom procesu proizvodnje bijelog vina je ruljanje, to jest, odstranjivanje peteljki. Potom slijedi muljanje; postupak koji opisuje pucanje pokožice bobice grožđa. Na taj način omogućava se lakše prodiranje kvaščevih gljivica u sami plod grožđa. Na kraju se dobiva muljano grožđe koje se, zajedno sa njegovim sokom, naziva masulj.[4]

U idućoj fazi masulj podliježe ocijeđenju i tiješnjenju, odnosno, tim se postupkom dobiva mošt – sok odvojen od sjemenki i pokožice grožđa.

Sumporenje mošta idući je korak u proizvodnji vina. U vino se dodaje sumporov dioksid kako bi se spriječilo oksidacijsko obezbojenje, rast neželjenih mikroorganizama te kako bi se ubrzalo taloženje nekih sastojaka mošta. Postoje tri forme sulfita u vinima: molekularni sumporov dioksid SO_2, bisulfitni ion HSO_3^- te sulfitni ion SO_3^{2-} . Antimikrobno djelovanje zasniva se na tome da molekularni nenabijeni sumporov dioksid može difundirati kroz membranu mikroorganizama. Unutar stanice mikroorganizama pH je visok (približno pH 6), stoga sumporov dioksid disocira na SO_3^{2-} koji veže proteine i enzime potrebne za preživljavanje stanice mikroorganizama. Na taj način sprječava se kontaminacija vina mikroorganizmima .Sumporov dioksid se smatra učinkovitim zbog svoje antioksidativne aktivnosti, to jest, sposobnosti da se preferirano oksidira umjesto komponenti vina čija oksidacija nije poželjna u tehnološkom procesu izrade vina. [4]

Nakon što se bistar mošt pretoči, započinje postupak vrenja ili fermentacije. Alkoholno vrenje ili fermentacija je biokemijski proces kojim vinski kvasci pretvaraju šećere u etanol i ugljikov dioksid. Glukoza se konvertira u piruvat u procesu glikolize, dok se piruvat pretvara u etanol i ugljikov dioksid uz pomoć enzima piruvat dekarboksilaze i alkohol dehidrogenaze[4]:

$$\text{glukoza} + 2ADP + 2Pi \rightarrow 2EtOH + 2CO_2 + 2ATP + 2H_2O \quad (1)$$

Početak vrenja može biti spontan zahvaljujući prisutnosti različitih poželjnih tipova vinskih kvasaca, te divljih tipova kvasaca na površini grožđa. Divlji tip uključuje *Saccharomyces apiculatus i Saccharomyces exiguus,* dok se selekcionirani vinski kvasci dobivaju iz *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoides ili pastorianus*.[4]

Željeni soj vinskih kvasaca dodaje se moštu, koji potom fermentira sporo do dvadeset i prvog dana ispod 20°C. Po završetku primarnog, glavnog vrenja, koje traje 5 do 7 dana, šećer je pretežito pretvoren u alkohol, dok se proteini, pektini, ostaci stanica, trjeslovine te vinski kvasci talože na dno bačve u kojoj se provodi vrenje .[4]

Tijekom procesa alkoholnog vrenja, stvara se mnogo ugljikovog dioksida koji svojim širenjem uzrokuje takozvano "burno" vrenje, to jest, izaziva podizanje i šum vina u bačvama. Po završetku "burnog" slijedi "tiho" vrenje zbog sve manje količine nastalog ugljikovog dioksida.[4]

1.2.2. Proizvodnja crnog vina

Za proizvodnju crnog vina koriste se crne sorte grožđa. Sam tehnološki proces izrade vrlo je sličan procesu izrade bijelog vina. Ključna razlika između crnog i bijelog vina je u tome da se u proizvodnji crnog vina ne odvajaju čvrsti dijelovi grozda, već i oni podliježu fermentaciji. Kad dođe do faze "burnog" vrenja, stvoreni ugljikov dioksid podiže klobuk (neodvojene pokožice, sjemenke i peteljke) na površinu, što povećava mogućnost kiseljenja i kvarenja vina. Zbog toga vinari potapaju klobuk u mošt nekoliko puta dnevno, kako vi obojene tvari iz klobuka prešle u grožđani sok.

Nakon "burnog" vrenja, kao i u proizvodnji bijelog vina, slijedi "tiho" vrenje koje traje dva do tri tjedna. Po završetku, slijedi bistrenje i sazrijevanje mladog vina. U toj fazi sitne čestice poput uginulih gljivica, netopljivih bjelančevina, ostataka sjemenki i pokožica se talože na dnu bačve.[4]

1.2.3. Proizvodnja ružičastog vina

Ova posebna vrsta vina, prema karakteristikama, nalazi se između crnih i bijelih vina, dok se proizvodi od crnih sorti grožđa. Za dobivanje svjetloružičastih vina primjenjuje se tehnološki postupak za proizvodnju bijelih vina, dok se za tamnije varijante mošt ostavlja zajedno sa čvrstim dijelovima približno 12 sati.[4]

1.2.4. Završne faze proizvodnje vina

Po završetku alkoholnog vrenja, vino je potrebno više puta dekantirati, kako bi se uklonio sediment nastao taloženjem. Cilj skladištenja i starenja vina je postizanje određene arome i mirisa vina.[4]

Slika 1.4.Rosé, crno i bijelo vino[5]

1.2.5. Vinorodne regije i sorte vina u Republici Hrvatskoj

Primorska se Hrvatska dijeli na tri veće regije, pet podregija i 31 vinogorje[6] :

• Istra

• Hrvatsko primorje

• Dalmacija:

– sjeverna Dalmacija

– srednja i južna Dalmacija

– Dalmatinska zagora

<u>Južna Dalmacija</u>

Tipični predstavnici crnih sorti

- plavac mali

Tipični predstavnici bijelih sorti

- pošip, grk, malvasija dubrovačka, maraština ili rukatac

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Pelješac,vinogorje Korčula, vinogorje Konavle

Srednja Dalmacija

Tipični predstavnik crnih sorti

- plavac mali

Tipični predstavnik bijelih sorti

- vugava

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Hvar, vinogorje Vis, vinogorje Brač

Sjeverna Dalmacija

Tipični predstavnici crnih sorti

- babić, syrah, grenache, plavina

Tipični predstavnici bijelih sorti

- debit, maraština

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Primošten, vinogorje Pirovac Skradin, vinogorje Promina, vinogorje Benkovac Stankovci

Dalmatinska zagora

Tipični predstavnik bijele sorte

- kujundžuša

Tipični predstavnici crne sorte

- trnjak , merlot

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Imotski, vinogorje Vrgorac

Hrvatsko primorje

Tipični predstavnici bijelih sorti

- žlahtina, gegić

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Krk, vinogorje Pag

<u>Istra</u>

Tipični predstavnici bijelih sorti

- malvazija, muškat

Tipični predstavnici crnih sorti

- teran, merlot, cabernet sauvignon

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Zapadna Istra; Buje, Umag, Poreč, vinogorje Centralna Istra; Pazin, Motovun

Slika 1.5. Podregije u primorskoj Hrvatskoj[6]

Kontinentalna se Hrvatska dijeli na četiri veće regije, sedam podregija i 35 vinogorja[6] :

• Podunavlje

• Slavonija

• Središnja Hrvatska

– Moslavina

– Pokuplje

– Plešivica

• Sjeverozapadna Hrvatska

– Zagorje i Međimurje

– Prigorje i Bilogora

Podunavlje

Tipični predstavnici bijelih sorti

- graševina, traminac

Tipični predstavnici crnih sorti

- frankovka, cabernet sauvignon, merlot

Vinogorja

- vinogorje Srijem, vinogorje Erdut, vinogorje Baranja

Slavonija

Tipični predstavnici bijelih sorti

- graševina, chardonnay, pinot gris, sauvignon blanc, rajnski rizling, silvanac zeleni

Tipični predstavnici crnih sorti •

- pinot crni sinonim Pinot Noir, frankovka, merlot, cabernet sauvignon

Istaknuta vinogorja

- vinogorje Daruvar, vinogorje Đakovo, vinogorje Feričanci, vinogorje Kutjevo, vinogorje Orahovica, vinogorje Slavonski Brod

Moslavina

Tipični predstavnici bijelih sorti

- škrlet , dišeća ranina

Vinogorje

- vinogorje Voloder – Ivanićgrad

Plešivica

Tipični predstavnici bijelih sorti

- rajnski rizling, sauvignon blanc, chardonnay

Tipični predstavnici crnih sorti

- portugizac, pinot crni sinonim Pinot Noir

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Plešivica, vinogorje Sveta Jana, vinogorje Vivodina

Međimurje i Varaždin

Tipični predstavnici

- sauvignon blanc, muškat žuti

Najbolja vinogorja

- vinogorje Međimurje, vinogorje Varaždin

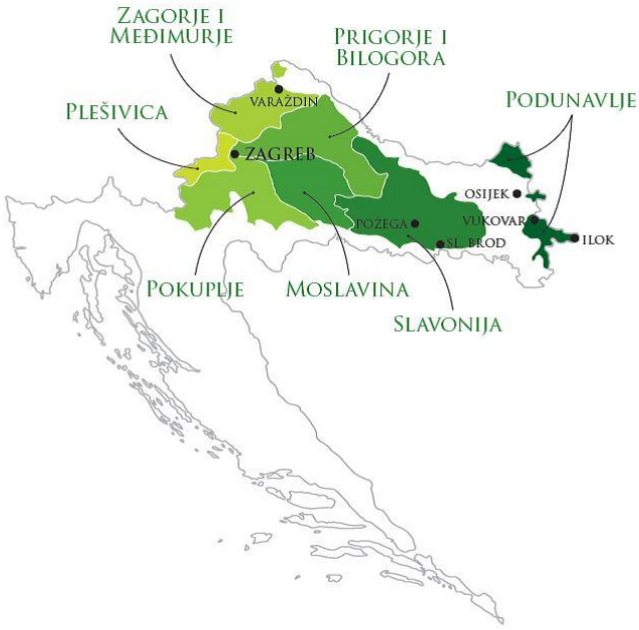
Hrvatsko Zagorje

Tipični predstavnici bijelih sorti

- kraljevina, silvanac, pinot bijeli sinonim Pinot Blanc

Najvažnija vinogorja

- vinogorje Zelina, vinogorje Pregrad



Slika 1.6. Podregije u kontinentalnoj Hrvatskoj[6]

1.3. Ekološki uvjeti uzgoja vinove loze na kršu

Za optimalni rast i razvoj vinove loze, dozrijevanje grožđa, redovitu i visoku rodnost, te dobru kvalitetu grožđa i vina, potrebni su povoljni elementi klime i tla. Glavni klimatski čimbenici za uspješnu vinogradsku proizvodnju su toplina-temperatura, svjetlost i oborine.Za uzgoj vinove loze najvažnija je toplina u vrijeme vegetacije kao i svi temperaturni ekstremi u svim fazama razvoja. Sunčeva svijetlost utječe povoljno na dozrijevanje i kvalitetu grožđa. [7]

Vinova loza se smatra jednom od najotpornijih poljodjelskih kultura na sušu, ali ima određene zahtjeve radi dobivanja redovitog i kvalitetnog priroda, također tlo je značajni čimbenik veličine priroda, a posebice kvalitete grožđa. Korijen vinove loze osim zadaće pričvršćenja biljke za tlo (mehanička funkcija), ima i fiziološku: iz tla apsorbirati vodu i mineralne tvari otopljene u vodi. Obavlja i sintezu 5 organskih tvari, aminokiseline, nukleoproteine i akumulira količine rezervnih tvari: škrob, šećer, bjelančevine, koje vinova loza koristi u vrijeme proljetnog rasta nadzemnih organa. Pogodna tla za razvoj vinove loze su pjeskovito-šljunkovita tla, crvenice i svi tipovi litogeno-karbonatnih tala.[2]

Vina koja se danas proizvode u dalmatinskim vinogradima su uglavnom sortna vina. Naziv vina vezan je uz sortu ili kraj u kojem je vino proizvedeno. Sorte su odabrane prema svojstvima koje posjeduju, kao npr. sadržaj šećera i ukupnih kiselina u grožđu, otpornost na bolesti, vrijeme dozrijevanja te drugi sastojci u grožđu: aromatskih, mineralnih, taninskih i dušičnih koje imaju veliku važnost kod formiranja okusa, mirisa i harmoničnosti vina.[2]

Preradom grožđa dalmatinska vina ističu se originalnošću koja je posljedica udomaćenih sorata, utjecaja prirodnih čimbenika područja, kao što su specifična fizikalno-kemijska svojstva tla, specifičnost reljefa, nadmorske visine, blizina morske površine, izloženost suncu, zatim klimatski elementi koji se ističu obiljem svjetla i topline. Ta se energija putem procesa fotosinteze i asimilacije ugrađuje u bobicu grozda biokemijske spojeve: šećer, kiseline, aromatske tvari, vitamine i dr. [2]

1.4. Područja uzgoja vinove loze po regijama i proizvodnja vina prepoznatljivih prehrambenih vrijednosti

1.4.1. Šibensko područje

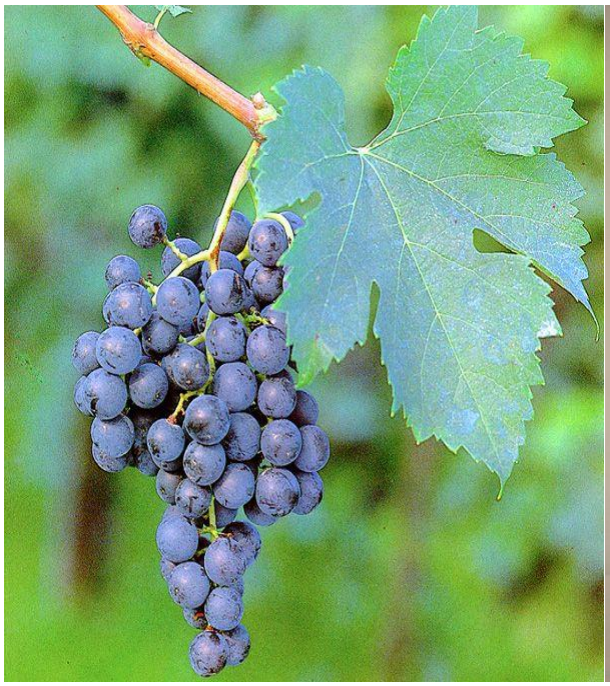
Vrhunsko vino „ Primoštenski Babić “ proizvodi se u podrumu u Primoštenu Burnom. Jedan dio dorade i buteljiranje vina obavlja se u vinariji „Vinoplod-vinarija“ d.d. Šibenik. Vino „Primoštenski Babić“ razlikuje se od ostalih vrhunskih vina proizvedenih na dalmatinskom kršu. Vino sadrži 12-14 vol % alkohola, suhog ekstrakta od 26-30 g/L i oko 5,5 g/L ukupnih kiselina. Lijepu tamno crvenu boju postiže sazrijevanjem u hrastovim bačvama. Vino se poslužuje na temperaturi od 18 °C, uz pečenu ribu, prvoklasne sireve i divljač.[2] [4]

Slika 1.7. Primoštenski Babić[8]

1.4.2. Vrgoračko područje

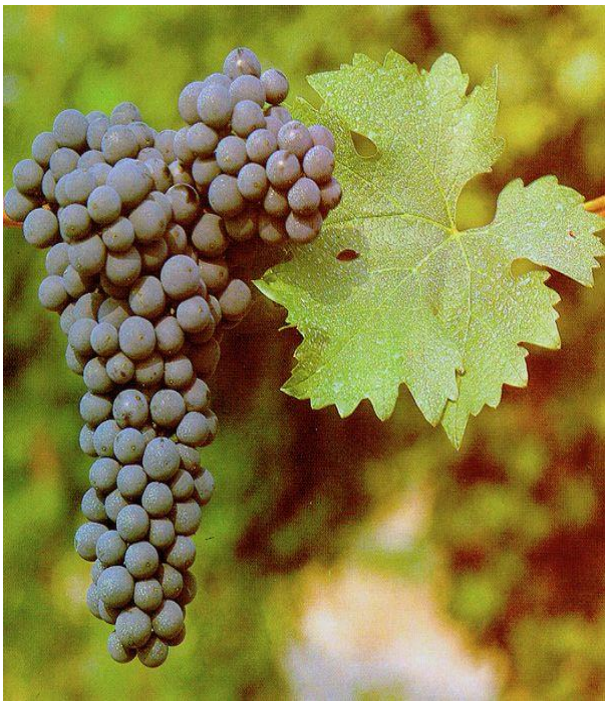
Merlot je srednje bujna sorta, morfološki i funkcionalno hermafroditnog (dvospolnog) cvijeta, bobica srednje veličine, okrugla i tamnoplave boje. Početak pupanja 5. travnja, cvatnja 25. svibnja, a tehnološka zrelost grožđa nastupa krajem rujna. Uspijeva na plodnom tlu s umjerenom vlagom i otpornost prema niskim temperaturama mu je dobra. Vino sadrži 11-13 vol % alkohola i 6-7 g/L kiselina i prikladno je za kupažiranje s crvenim vinima.

Cabernet sauvignon je porijeklom iz Francuske, ali u Dalmaciju je introduciran. Sorta je srednje bujnog rasta, morfološki i funkcionalno hermafroditnog cvijeta. Bobice su sitne a pokožica debela. Sok bezbojan. Prikladan je za duboka, plodna ali suha tla. Ima visoku otpornost prema bolestima. Vino je obojeno i visoke kvalitete. O uzgoju i proizvodnji grožđa se brinu stručnjaci vinarije „Vrgorka“ d.d. Vrgorac. Prema osnovnim kemijskim sastojcima vino cabernet sauvignon je slično vinu merlot, ali cabernet sauvignon je suptilnije vino, izražajnijeg bukea i kiselijeg okusa. Poslužuje se na temperaturi od 17-18°C uz bolja jela tamnog mesa.[2]



Slika 1.8. Grozd sorte merlot[9]

Slika 1.9. Boca vrhunskog vina "Merlot"[10]



Slika 1.9. Grozd sorte cabernet sauvignon[11]

1.4.3. Pelješko područje

Vina sorte plavac mali tamnocrvene su boje s vrlo izraženim bouquetom i specifičnom aromom. Tehnologija prerade grožđa plavac zasniva se na principu brzog izlučivanja boje i sprječavanja prekomjernog izlučivanja fenolnih spojeva. Genetski uvjetovani potencijal

plavca malog najprikladnije dolazi do izražaja na poluotoku Pelješcu, na jugozapadnim područjima poluotoka lokaliteta Dingač i Postup. Na tim položajima koristi se grožđe sorte plavac za proizvodnju vrhunskih vina „Dingač“ i „Postup“ . [2]

Dingač je najslavnije i u svijetu najpoznatije naše vino. Dobiva se od prezreloga i suvicama prošaranog grožđa plavca malog. Svojstvena mu je rubinskocrvena boja, raskošan bouquet protkan plavčevom aromom i topao, pun i profinjen okus. Mali ostatak neprovrela šećera po čemu je katkad polusuho ublažava mu trpkoću. Snažno i vatreno vino može stići i do 17,6 vol. % alkohola, ali se proizvodi u rasponu od 14 do 15,5 vol. %. [2]

Postup Potomje je vrhunsko suho do polusuho vino plavca malog s poznatog položaja dingačko - postupskog vinogorja. Sortna aroma mu je naglašena i izražajna, a okus pun i baršunasto mek. Sadrži 13-15 vol % alkohola. Vrhunska vina „Dingač“ i „Postup“ proizvodi PZ „Potomje“ poluotok Pelješac. Poslužuju se uz najbolja jela, tamno meso, divljač a serviraju se na temperaturi od 18°C.[2]

1.4.4. Hvarsko područje

Zahvaljujući blagoj klimi i čistom moru, otok Hvar se orijentirao na vinogradarsko-vinarsku proizvodnju. Zlatan Plenković je nositelj zaštite kontroliranog podrijetla i proizvođač vina „Zlatan plavac“ odnosno „Zlatan rose“. Razlike kod ovih vina su u sadržaju alkohola, ekstrakta, pepela a i u samoj berbi grožđa za proizvodnju vina. Berba grožđa Zlatan rose počinje 5-6 dana ranije od berbe grožđa za proizvodnju vina Zlatan plavac. Zlatan rose je vrhunsko vino ružičaste boje, pitko i skladno, srednje je jako do jako, tipično za ružičasta vina južnih područja krša proizvedeno od sorte plavac mali. Poslužuje se na temperaturi od 15°C, uz tamna i bijela mesa. Zlatan plavac je vrhunsko vino crvene boje, čistog i ugodnog mirisa. Vino je jako do vrlo jako, ali je ugodno i pitko, zbog visoke koncentracije tvari. Izražene je punoće, suho do polusuho. Poslužuje se na temperaturi od 17°C, uz bijelo i tamno meso, pikantne sireve i divljač.[2]

Na strminama položaja sv. Nedjelje, Ivan Dolca, uzgaja se sorta plavac mali za proizvodnju vrhunskog vina „Faros“. Berba se obavlja kad se u grozdovima pojave suvice pa se u pojedinim godinama glede ostataka ne provrelog šećera pojavljuje kao polusuho vino. [2]

1.4.5. Bračko područje

Na tlima trošnih vapnenačkih stijena, nagnutih prema moru pružaju se od Bola do Murvice nasadi sorte plavac mali. Od grožđa sorte plavac mali proizvodi se vrhunsko vino „Bolski plavac“ koje spada u najbolja vina dalmatinskog krša. Ističe se tamnocrvenom bojom, punom, bogatom sortnom aromom i razvijenim bukeom. Sadrži 12-13 vol % alkohola, 26-30g/L suhog ekstrakta i 4,5-6,0 g/L ukupnih kiselina. Poslužuje se na temperaturi od 18 °C uz najbolja jela od tamnog mesa i prvoklasne sireve. [2]

1.4.6. Viško područje

Glavna naselja na otoku su Vis i Komiža, a po unutrašnjosti se ističe naselje Podšpilje koje uglavnom radi na proizvodnji grožđa. Najstarije pisano svjedočanstvo o proizvodnji grožđa na Visu je zapis u kamenu od pisca Atenea koji citira Agatharhida „na otoku Visu na Jadranskom moru proizvodi se vino koje je bolje od svih vina na svijetu ako se s njime usporedi“.

Porijeklo sorte Vugava je nepoznato i raširena je samo na posebnim lokalitetima na Visu. Zahtijeva suha, duboka i neplodna tla i to na izrazito sunčanim ekspozicijama. Na peronosporu nije osjetljiva dok je na lug izrazito osjetljiva sorta. Berba grožđa se obavlja u gajbama, kako bi bobice grožđa neoštećene dolazile na preradu. Zelenksatožute do zelenožute je boje. Okus je srednje do jak i vrlo ugodne svježine. Vino sadrži 12-13,5 vol % alkohola, 21,0-26,5 g/L ukupnog ekstrakta, a ukupnih kiselina 5,0-6,5 g/L. Poslužuje se na temperaturi od 12°C uz masna jela od bijelog mesa i morskom ribom. [4] Na Visu je poznat i plavac mali. Viški plavac je jedini plavac mali koji raste i rađa u pijesku. Po tome je specifičan. Njegovi korijeni su u pijesku i ima izvanrednu kombinaciju dubinske vlage u tlu i osunčanosti loze. Na Visu od šestog mjeseca do jeseni ne padne ni kap kiše, ali pjeskovito tlo lozi daje dovoljno vlage što daje izvanrednu kvalitetu grožđa. [2]

1.4.7. Korčulansko područje

Od davnina se vinogradilo u području Čara-Smokvica s izrazitom pažnjom uzgoja sorte Pošip i Maraštine - Rukatac, čiji su se vinogradi smjestili u polju istoimenih naselja. Grozd sorte Pošip je srednje veličine i težine oko 220 grama a bobica je žute boje i jajasta. Na području srednje Dalmacije imamo nekoliko vrsta Pošipa koji se međusobno razlikuju po grozdu a time i prirodima po trsu. Boja vrhunskog vina Pošip je svijetlozelenkaste boje, intezivnog mirisa i

lagane gorčine pri kraju okusa. Vino sadrži 11,5-13,0 vol % alkohola, ukupnog ekstrakta 23-27 g/L a ukupnih kiselina od 5,5 do 7,5 g/L. Vino se poslužuje s temperaturom 12°C, uz ribu i bijelo meso. Sorta Maraština-rukatac je prikladna za sadnju na reljefnim terenima koja imaju suho ili umjereno vlažno tlo. Od grožđa se dobiva desertno vino s ugodnim okusom i sortnim mirisom. Vino sadrži 11,5- 13,0 vol % alkohola, ukupni ekstrakt 22-26 g/L a ukupnih kiselina od 5,5-6,5 g/L. Vino se poslužuje s temperaturom od 10°C uz ribu i prvoklasna jela od bijelog mesa.

U svojem znanstvenom radu „Povijest vina kao terapija“ doktor Salvatore Lucia navodi: „Pronicljiv liječnik je uvijek svjestan vrijednosti vina. Ako se dobro „tempira“ vrijeme i količina uzimanja, vino može biti korisnije od svih tableta kojima kljukamo naše pacijente. [2]

1.5. Fluoridi

Fluorid (F^-) je važan anion koji je prisutan u raznim okolišnim, kliničkim te uzorcima hrane. Male količine fluorida su vitalne za ljudski organizam, ali u većim količinama su toksične. Za odrasle je smrtonosna doza je 0,20–0,35 g F^- po kg tjelesne težine.

Prekomjerne količine fluorida u obliku različitih spojeva mogu ući u ljudsko tijelo pomoću zagađenog zraka, vode i hrane. Dodatni izvor fluorida za ljude su paste za zube koje sadrže ca. 0,1% fluorida (NaF, SnF_2, Na_2PO_3F) i fluoridiranja vode (dodavanje fluorida u obliku NaF u pitku vodu). Mala količina fluorida blagotvorno djeluje na prevenciju zubnog karijesa. Fluor se koristi i za liječenje osteoporoze. Vrlo je karakteristično da fluorid sprečava propadanje zuba na oko 1 mg L^{-1}. [11]

Stijene, tlo, voda, zrak, biljke, životinje i hrana sadrže fluor u široko raznim koncentracijama. Listovi čaja obično su vrlo bogati fluoridom, a čaj (*Camellia sinensis*) uzima fluor iz tla i nakuplja ga u svom lišću; smatra se glavnim izvorom fluorida. Znatna količina fluorida oslobađa se tijekom infuzije čaja i gotovo sva (oko 94,9%) oslobođenog fluorida je dostupna potrošačima. Česti minerali koji sadrže fluorid u tlu su fluorospar (CaF_2), kriolit (Na_3AlF_6) i hiolit ($Na_5Al_3F_{14}$). Mobilnost fluorida u tlu određena je količinom minerala gline, pH tla, adsorpcijom pozitivno nabijenih kompleksa i koncentracijama Ca, Fe, Al i P u tlu. Velika topivost F^- u tlu u kiselim uvjetima (pH <6) odgovara prisutnosti kationskih AlF_2^+ i AlF^{2+}

kompleksa. U svim se slučajevima fluor nalazi na niskim razinama, a njegovo određivanje zahtijeva vrlo osjetljive metode. U tu svrhu koriste se ionske selektivne elektrode (ISE), zamjenjujući skupe i dugotrajne kromatografske metode. ISE-ovi su jednostavni za korištenje i stoga su prikladni za stalno praćenje. Oni su isplativi, kao i dovoljno osjetljivi, selektivni i precizni. Selektivna elektroda fluorida koristi se za određivanje fluorida u pitkoj vodi, industrijskim otpadnim vodama, morskoj vodi, zraku, aerosoli, dimnim plinovima, tlima i mineralima, urinu, serumu, plazmi, biljkama, hrani, pićima, čaju i drugim biološkim materijalima. Ako uzorak sadrži organske tvari topive u vodi i / ili suspendirane organske tvari kao i njihove metalne katione (npr. Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, koji tvore stabilne komplekse s CDTA), sadržaj fluorida može biti nešto niži od razine u stvarnim uzorci zbog adsorpcije i / ili kompleksiranja slobodnog fluorida. [12][13]

1.5.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-odnosno p-Ionmetar. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Mjerenja se provode uz upotrebu dviju elektroda. Jedna od njih je referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji.[14]

.5.2. Fluorid ionsko-selektivna elektroda

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) spada u grupu elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Staklena elektroda također spada u ovu grupu, iako ima svojstva slična onima u tekućoj fazi . Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar

membrane i da ne pokazuju pokretljivost[15,16] .Potencijal fluoridne elektrode kod temperature eksperimentalnog rada (25 °C) dat je Nernstovim izrazom[17]:

$$E = E^{\circ} - 59.16 \times \log a_{F^-} \quad (1)$$

Iz izraza je vidljivo da potencijal elektrode slijedi aktivitet slobodnih iona F- u otopini. U određenom pH području nastaje slaba fluorovodična kiselina koja je u ravnoteži sa svojim ionima prema relaciji[18]:

$$HF \leftrightarrows H^+ + F^- \quad (2)$$

Ravnotežu možemo izraziti preko konstante disocijacije kiseline[19]:

$$K_k = (a_{H^+} \times a_{F^-}) / a_{HF} \quad (3)$$

1.5.3. Primjena fluorid ionsko selektivne elektrode (FISE) u praktičnim analizama

U praktičnom radu FISE ima mnogostruku primjenu:

- Određivanje iona F^- u anorganskim tvarima dimećoj HNO3, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama,
- Određivanje iona F^- u organskim tvarima ili spojevima,
- Određivanje iona F^- u okolišu: zraku, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi,
- Određivanje iona F^- u biologiji, medicini i industriji prerade i proizvodnji hrane u različitim uzorcima kao što su: kosti, zubi, urin, biljke, pića…[20]

1.5.4. Vrijeme života FISE

Tijekom vremena upotrebe elektrodni odziv slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se uočiti već nakon jednog do šest mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđivanja ili ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog, elektroda ponovo pokazuje teorijski odziv.[21]

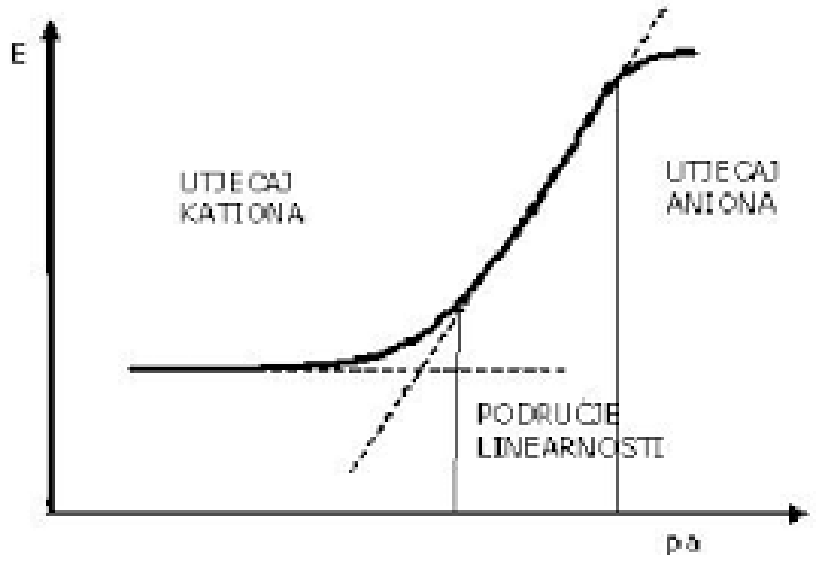
1.5.5. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode

Granica detekcije (GD) predstavlja koncentraciju kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala, odnosno kao što slika 3 ilustrira, to je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarene krivulje[22] .

Nagib pravca (s) u području linearnosti predstavlja promjenu potencijala po log *c* [23] :

$$\mathbf{d}E \,/\, \mathbf{d}\log c = 0.059 \,/\, zj = s \qquad (4)$$

Za ione koji imaju $z = 1$, nagib pravca iznosi $s = 0{,}059$.



Slika 1.10. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta- granica detekcije[20]

2. METODIKA

2. Metodika

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su slijedeće kemikalije p.a. čistoće:

- Natrijev fluorid, (NaF), Kemika, Zagreb
- Natrijev hidroksid, (NaOH), Kemika, Zagreb
- EDTA, (Kompleksal III, C10H14N2Na2O8 x H2O), Kemika, Zagreb
- Octena kiselina, (CH3COOH), Kemika, Zagreb

2.1. Priprava otopina

2.1.1. Priprava 5 molL^{-1} otopine NaOH

Za pripravu otopine natrijevog hidroksida, *c* (NaOH) = 5 molL^{-1} izvaže se 10 g NaOH (M(NaOH) = 40,00 g mol^{-1}). Odvagana masa se otopi u destiliranoj vodi, prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL te se sve nadopuni do oznake destiliranom vodom.

2.1.3. Priprava TISAB pufera pH=5.5

U 300 mL 0,1M EDTA otopi se 58 g natrijevog klorida (NaCl) i 37g natrijevog hidroksida (NaOH) te doda 57 mL octene kiseline (CH3COOH). Izmjerena vrijednost pH otopine je iznosila 6,03. Dokavanjem ledene octene kiseline podesi se vrijednost na pH 5,5. Otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 1L nadopuni destiliranom vodom do oznake.

2.1.4. Otopina za razrjeđenje

Za pripravu otopine za razrjeđenje otpipetira se 250,0 mL TISAB pufera pH =5,5, prenese u odmjernu tikvicu od 500 mL te se sve nadopuni do oznake destiliranom vodom.

.

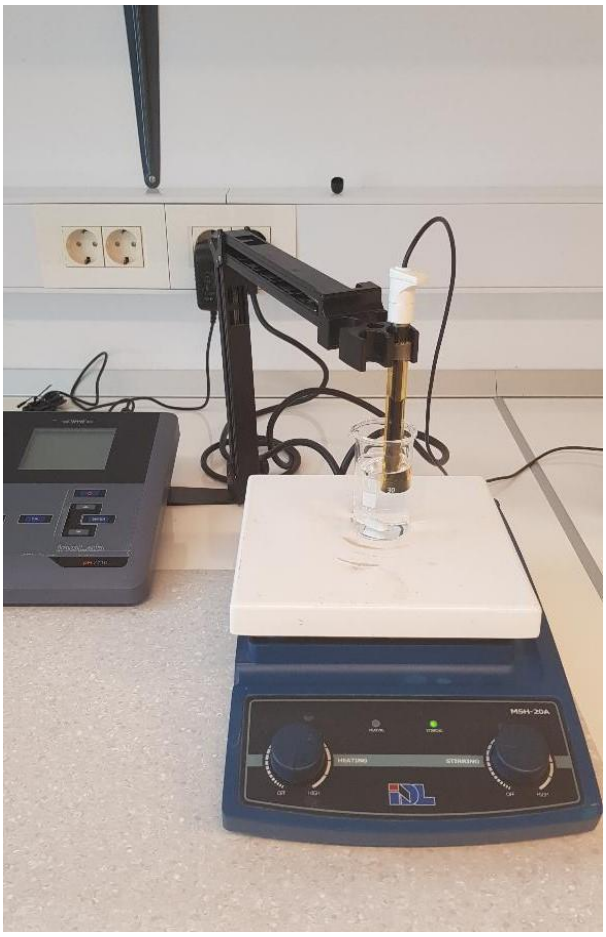
2.1.5. Priprava otopine natrijevog fluorida (c = 0,1000 mol L^{-1}) u 0,10 mol L^{-1} otopini KNO_3

NaF se prvo suši u sušioniku 1,5-2 h pri temperaturi od 110°C. Nakon sušenja hladi se u eksikatoru na sobnoj temperaturi. Za pripravu otopine NaF, c(NaF)= 0,1000 mol L^{-1} izvaže se 1,05 g prethodno osušenog NaF (Mr(NaF) = 41,99 g mol^{-1}). Odvagana masa se otopi u 200 mL otopine za razrjeđenje. Pripravljena otopina natrijevog fluorida čuva se u polietilenskoj boci. Otopine nižih koncentracija pripremaju se dodatkom otopine za razrjeđenje.

2.2. Mjerni uređaji i pribor

Za ispitivanja provedena u ovom završnom radu korišteni su sljedeći mjerni uređaji i pribor:

1. Kombinirana komercijalna FISE elektroda, Metler Toledo, Switzerland
2. pH-metar InoLab pH 7110 WTW, Njemačka
3. Analitička vaga, Mettler, AT 261, (preciznost 0.00001 g), Švicarska
4. Magnetska mješalica, Železnik; MM 510, Slovenija
5. Sušionik, ST-01/02, Zagreb, Hrvatska



Slika 2.1. Uređaj za potenciometrijska određivanja[20]

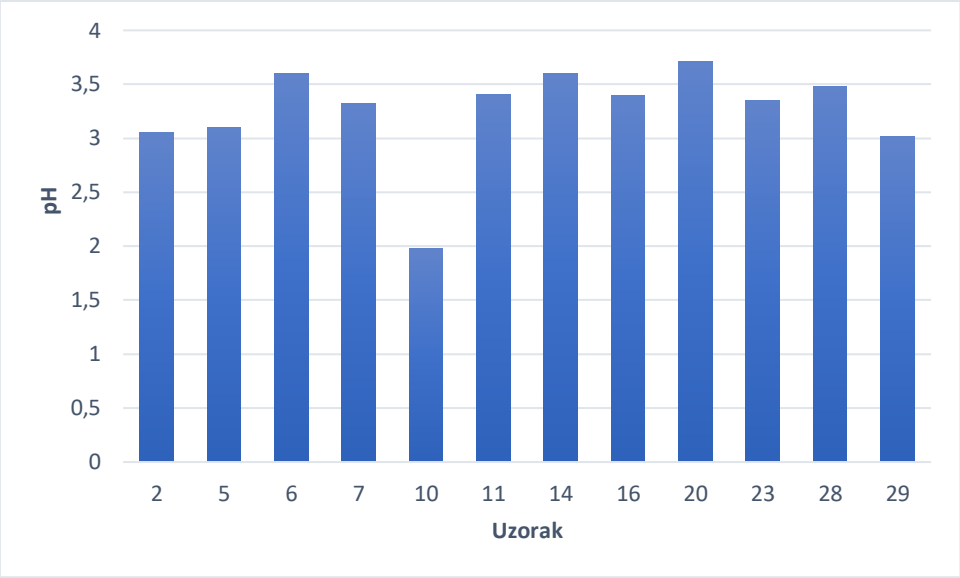
3. REZULTATI MJERENJA

3. Rezultati mjerenja

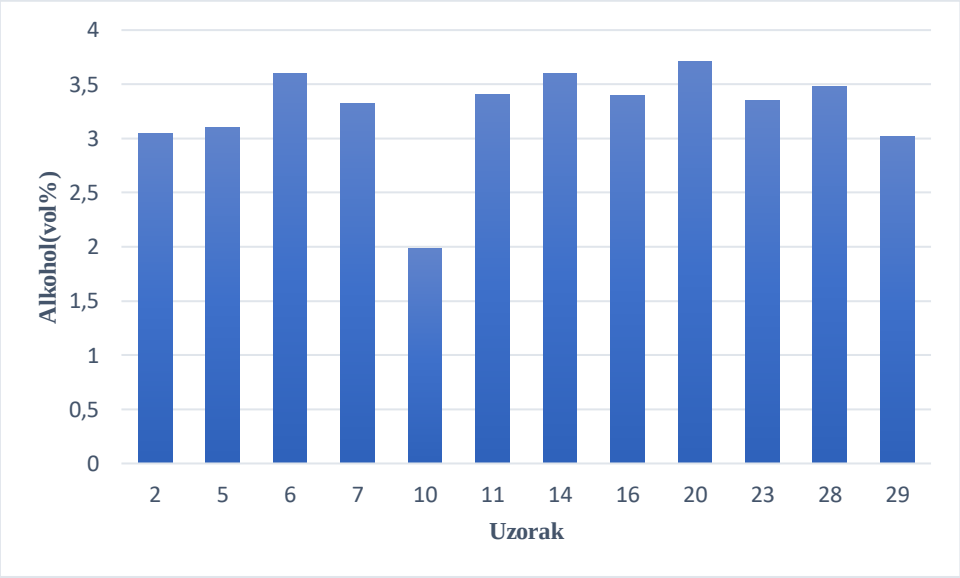
U sljedećim tablicama i slikama prikazani su rezultati volumnog udjela alkohola, masene koncentracije pepela te pH vina koje određuju karakteristike ispitivanih vina.

Tablica 3.1. Bijela vina i njihove karakteristike

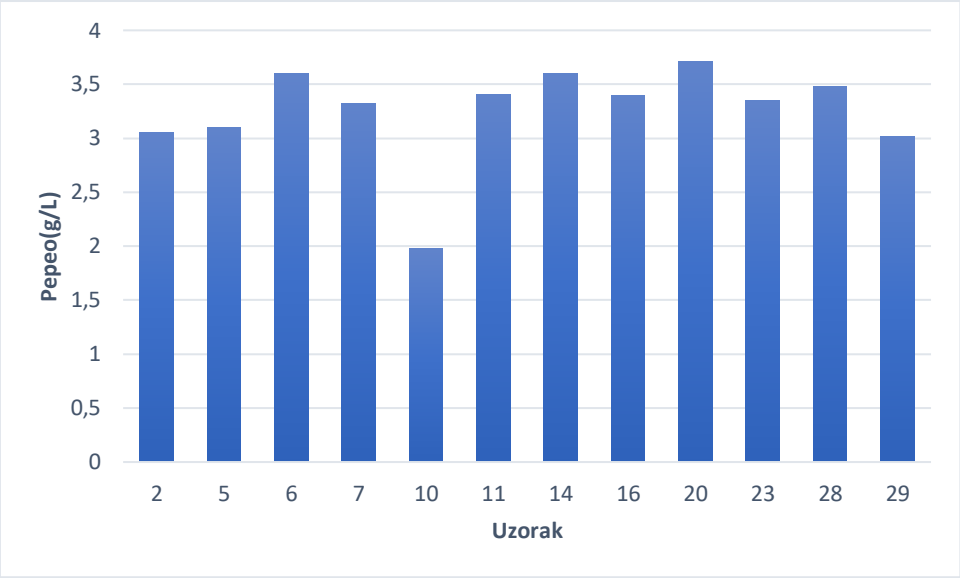
Uzorak	**Sorta**	**Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)**	**Vinogorje**	**Alkohol, vol%**	**Pepeo, g/L**	**pH**
2	Mješavina bijelih sorata	bez ZOI	Sinj	11.9	1.26	3.05
5	Debit	bez ZOI	Vrgorac	12.2	1.6	3.1
6	Pošip	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.3	2.15	3.6
7	Debit	Dalmatinska zagora	Drniš	14.4	2.02	3.32
10	Rukatac	Dalmatinska zagora	Vrgorac	12.6	1.98	1.98
11	70% Kujunđuša,15% Okatica, Maraština	bez ZOI	Imotski	11.7	2.09	3.41
14	Pošip	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.4	2.17	3.6
16	Debit 56%, Maraština 44%	bez ZOI	Šibenik	11.5	2.07	3.4
20	Vugava	Srednja i južna Dalmacija	Vis	14.3	2.29	3.71
23	Kujunđuša	Dalmatinska zagora	Imotski	11.5	1.68	3.35
28	Kujunđuša	bez ZOI	Imotski	11.6	2.42	3.48
29	Kuč	bez ZOI	Brač	12.9	1.43	3.02



Slika 3.1. Vrijednost pH u ispitivanim uzorcima bijelih vina



Slika 3.2. Vrijednosti volumnog postotka alkohola u uzorcima bijelih vina

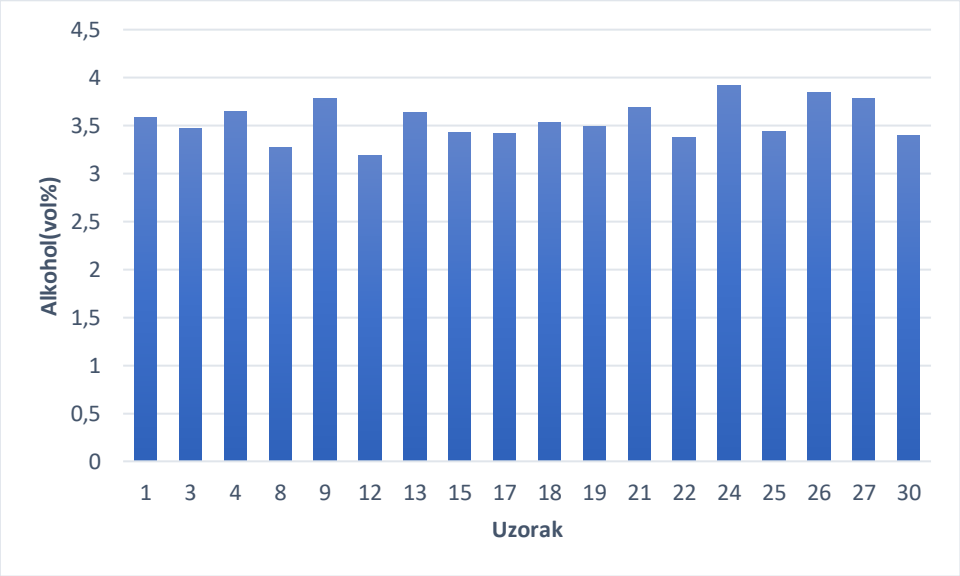


Slika 3.3. Količina pepela u ispitivanim uzorcima bijelih vina

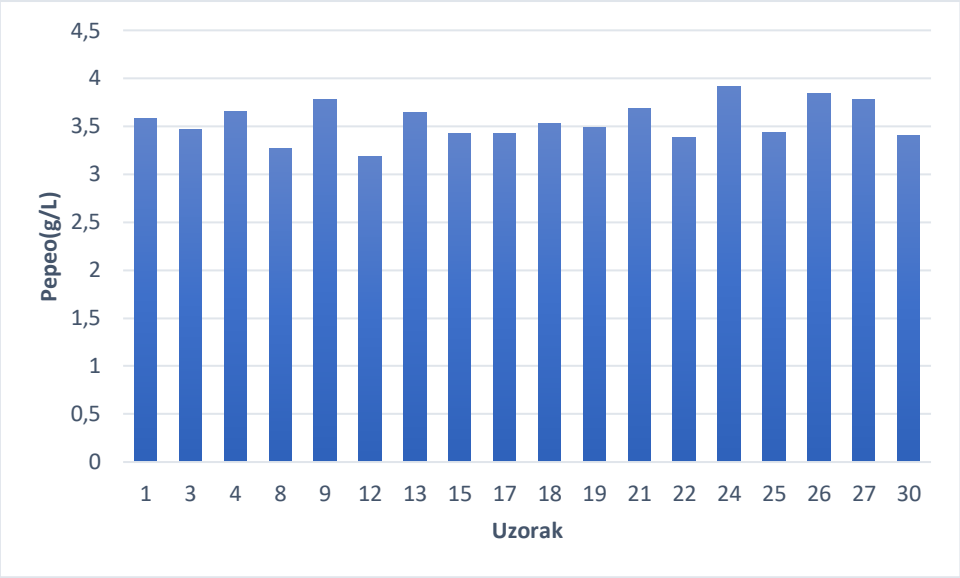
Tablica 3.2. Crna vina i njihove karakteristike

Uzorak	**Sorta**	**Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)**	**Vinogorje**	**Alkohol, vol%**	**Pepeo, g/L**	**pH**
1	Plavac mali, Babica, Ljutun	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.9	2.62	3.58
3	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	12.3	2.2	3.47
4	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	15.4	2.83	3.65
8	Trnjak	Dalmatinska zagora	Vrgorac	11.4	1.67	3.27
9	Trnjak	Dalmatinska zagora	Vrgorac	13.4	3.51	3.78
12	više crnih sorti	bez ZOI	Imotski	11.7	2.15	3.19
13	Plavac mali, Babica, Crljenak	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	12.7	2.83	3.64
15	Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6%	Sjeverna Dalmacija	Šibenik	12.3	2.58	3.43
17	Plavina 70%, Merlot 13%, Cabernet Sauvignon 17%	bez ZOI	Šibenik	12.8	2.57	3.42
18	Plavina 70%, Merlot 30%	Dalmatinska zagora	Drniš	12.1	2.52	3.53

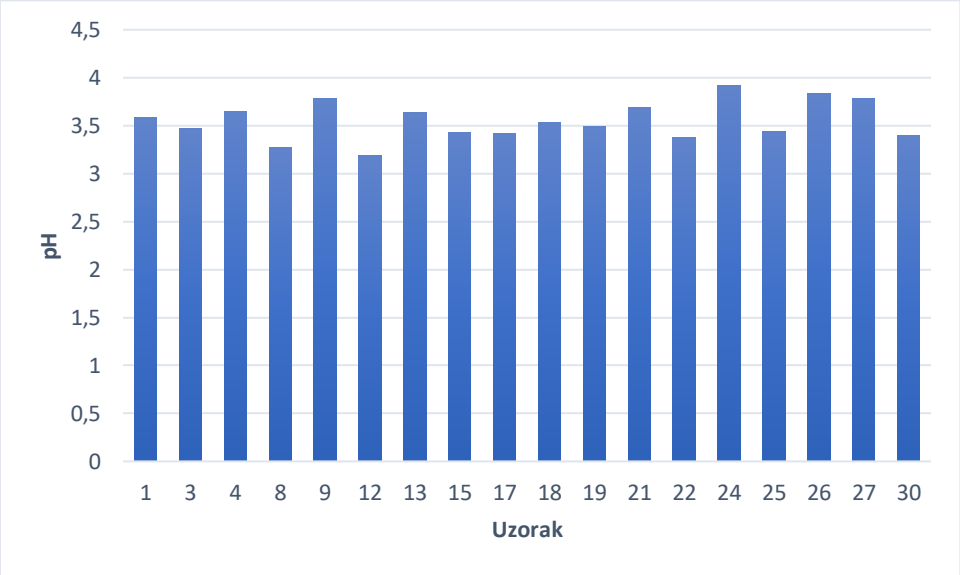
19	Lasina	Sjeverna Dalmacija	Skradin	12.8	2.69	3.49
21	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	14.9	3.04	3.4
22	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	12.6	2.55	3.38
24	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.5	4.32	3.92
25	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.4	2.27	3.44
26	Babica	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.4	3.64	3.84
27	Babić	Sjeverna Dalmacija	Primošten	13.7	3.33	3.78
30	Plavac mali 52%, Syrah 35%, Cabernet Sauvignon 13%	bez ZOI	Brač	13.0	2.05	3.40



Slika 3.4. Vrijednosti volumnog postotka alkohola u uzorcima crnih vina



Slika 3.5. Količina pepela u ispitivanim uzorcima crnih vina



Slika 3.6. Vrijednosti pH u ispitivanim uzorcima crnih vina

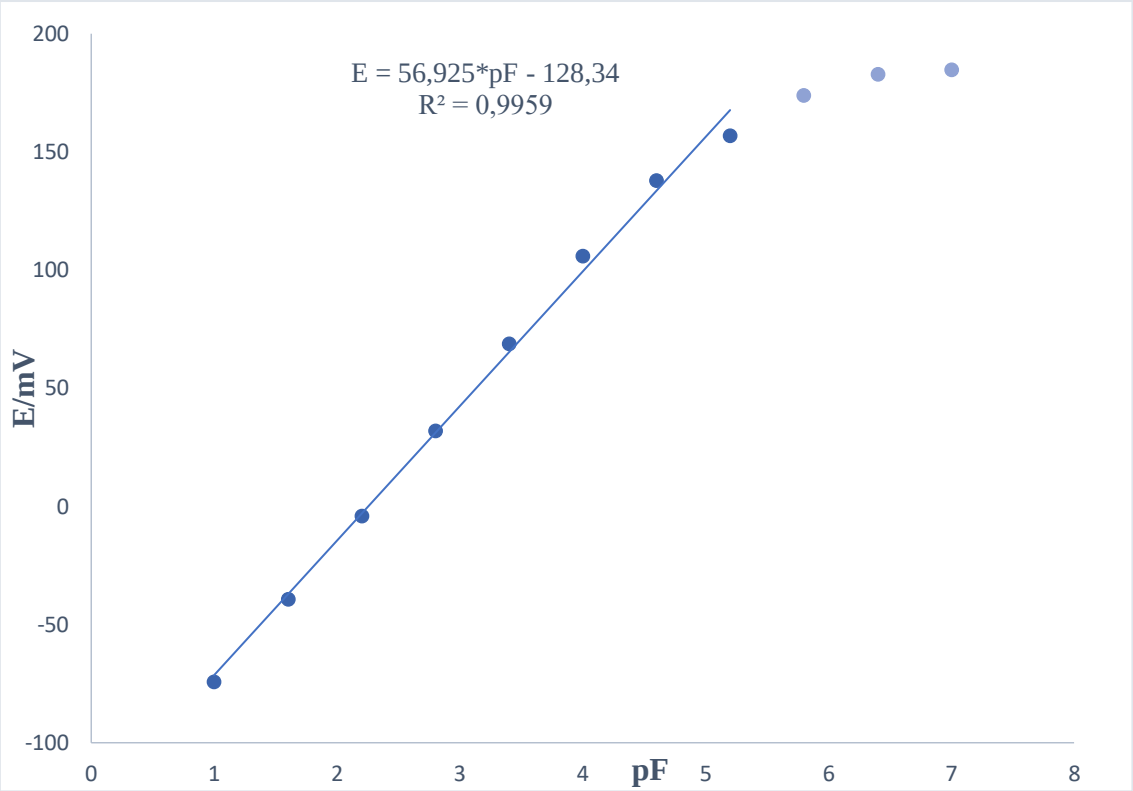
Naprijed prikazani rezultati dobiveni su od Zavoda za biljne znanosti (laboratorij za vinogradarstvo i vinarstvo) Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša.

3.1.Testiranje odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode

Ispitivan je odziv fluorid ionsko selektivne elektrode prema fluoridnim ionima metodom slijednog razrjeđenja. Početna koncentracija fluorida je 10^{-1} mol L^{-1} , a ispitivanje odziva vršeno je do $c(F^-)= 10^{-7}$mol L^{-1}. Niže koncentracije postignute su dodatkom otopine za razrjeđenje. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Podatci mjerenja prikazani su u sljedećim tablicama.

Tablica 3.3. Promjena potencijala s promjenom koncentracije F^- za fluorid ionsko selektivnu elektrodu

***V*(otopine za razrijeđenje) NaF**	**E/mV**	***c* (F^-)/ mol/L**	**pF**
40	-74	10^{-6}	1
±30	-39	2.5×10^{-2}	1.6
±30	-4	6.3×10^{-3}	2.2
±30	32	1.58×10^{-3}	2.8
±30	69	3.98×10^{-4}	3.4
±30	106	10^{-4}	4
±30	138	2.5×10^{-5}	4.6
±30	157	6.3×10^{-6}	5.2
±30	174	1.58×10^{-6}	5.8
±30	183	3.98×10^{-7}	6.4
±30	185	1×10^{-7}	7



Slika 3.7. Ovisnost promjene potencijala s promjenom koncentracije F^- za FISE metodom slijednog razrjeđenja

3.2. Promjena potencijala FISE u 30 različitih uzoraka bijelog i crnog vina

U odmjernu tikvicu od 10 mL doda se 5 mL uzorka vina i nadopuni do oznake otopinom za razrjeđenje te se mjeri razlika potencijala, prethodno testirane, FISE. Isti postupak se ponavlja za svaki od 30 uzoraka vina, nakon izmjerenog potencijala u istu otopinu se doda 1 mL standarda NaF koncentracije 1×10^{-4} $molL^{-1}$, izmjeri se potencijal. U isti uzorak se doda još 2 mL istog standarda ali svaki put po 1 mL.

Tablica 3.4. Promjena potencijala u uzorcima vina

Uzorci vina	**E/mV bez dodatka standarda**	**E/mV Sa dodatkom 1mL 10^{-4} M standarda**	**E/mV Sa dodatkom 2mL 10^{-4} M standarda**	**E/mV Sa dodatkom 3mL 10^{-4} M standarda**
1	174	147	136	127
2	174	147	135	127
3	170	147	131	126
4	173	146	133	126
5	176	147	134	126
6	174	147	134	127
7	167	136	134	126
8	184	150	137	128
9	180	150	135	128
10	177	150	136	129
11	179	149	135	131
12	162	143	133	126
13	180	144	136	129
14	178	149	136	128
15	181	149	136	130
16	179	150	135	128
17	179	150	137	131
18	181	149	138	131
19	179	148	135	128
20	176	149	137	128
21	176	148	135	128
22	176	147	135	127
23	189	158	144	136
24	167	144	133	125
25	173	147	135	127
26	170	145	133	122
27	188	156	142	134
28	175	147	135	127
29	181	148	134	127
30	182	150	136	129

Uvrštavanjem u jednadžbu E = 56,925×pF – 128,34 dobijemo pF. Daljnjom obradom podataka izračunaju se množinske i masene koncentracije fluoridnih iona u svakom uzorku vina, a dobiveni rezultati su prikazani tablicom 4.5.

Tablica 3.5. Masene koncentracije fluoridnih iona

Uzorci vina	**pF u 10 mLotopine**	***c*(F⁻)/ mol/L u 10 mL otopine**	***c*(F⁻)/ mol/L u uzorku**	**γ(F⁻) u uzorku mg/L**
1	5,311	$4,884\times10^{-6}$	$9,768\times10^{-6}$	0,186
2	5,311	$4,884\times10^{-6}$	$9,768\times10^{-6}$	0,186
3	5,240	$5,742\times10^{-6}$	$1,148\times10^{-5}$	0,218
4	5,293	$5,085\times10^{-6}$	$1,017\times0^{-5}$	0,193
5	5,346	$4,504\times10^{-6}$	$9,009\times10^{-6}$	0,171
6	5,311	$4,884\times10^{-6}$	$9,768\times10^{-6}$	0,186
7	5,188	$6,482\times10^{-6}$	$1,296\times10^{-5}$	0,246
8	5,486	$3,259\times10^{-6}$	$6,518\times10^{-6}$	0,124
9	5,416	$3,831\times10^{-6}$	$7,663\times10^{-6}$	0,146
10	5,363	$4,326\times10^{-6}$	$8,652\times10^{-6}$	0,164
11	5,399	$3,989\times10^{-6}$	$7,979\times10^{-6}$	0,152
12	5,100	$7,936\times10^{-6}$	$1,587\times10^{-5}$	0,302
13	5,416	$3,831\times10^{-6}$	$7,663\times10^{-6}$	0,146
14	5,381	$4,154\times10^{-6}$	$8,309\times10^{-6}$	0,158
15	5,434	$3,679\times10^{-6}$	$7,359\times10^{-6}$	0,140
16	5,399	$3,989\times10^{-6}$	$7,979\times10^{-6}$	0,152
17	5,399	$3,989\times10^{-6}$	$7,979\times10^{-6}$	0,152
18	5,434	$3,679\times10^{-6}$	$7,359\times10^{-6}$	0,140
19	5,399	$3,989\times10^{-6}$	$7,979\times10^{-6}$	0,152
20	5,346	$4,504\times10^{-6}$	$9,009\times10^{-6}$	0,171
21	5,346	$4,504\times10^{-6}$	$9,009\times10^{-6}$	0,171
22	5,346	$4,504\times10^{-6}$	$9,009\times10^{-6}$	0,171
23	5,574	$2,662\times10^{-6}$	$5,325\times10^{-6}$	0,101
24	5,188	$6,482\times10^{-6}$	$1,296\times10^{-5}$	0,246
25	5,293	$5,085\times10^{-6}$	$1,017\times10^{-5}$	0,193
26	5,240	$5,742\times10^{-6}$	$1,148\times10^{-5}$	0,218
27	5,557	$2,772\times10^{-6}$	$5,544\times10^{-6}$	0,105
28	5,328	$4,690\times10^{-6}$	$9,381\times10^{-6}$	0,178
29	5,434	$3,679\times10^{-6}$	$7,359\times10^{-6}$	0,140
30	5,451	$3,533\times10^{-6}$	$7,067\times10^{-6}$	0,134

Tablica 3.6. $\gamma(F^-)$ uz dodatak 1mL 10^{-4} M standarda

Uzorak vina	**pF uz dodatak 1mL standarda**	***c*(F⁻)/ mol/L uz dodatak 1mL standarda**	**Ukupni n/ mol**	**n(F⁻) u vinima**	**γ(F⁻) u vinima mg/L**
1	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
2	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
3	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
4	4,819	$1,516\times10^{-5}$	$1,668\times10^{-7}$	$6,675\times10^{-8}$	0,634
5	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
6	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
7	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,499\times10^{-7}$	$1,499\times10^{-7}$	0,950
8	4,890	$1,289\times10^{-5}$	$1,418\times10^{-7}$	$4,184\times10^{-8}$	0,539
9	4,890	$1,289\times10^{-5}$	$1,418\times10^{-7}$	$4,184\times10^{-8}$	0,539
10	4,890	$1,289\times10^{-5}$	$1,418\times10^{-7}$	$4,184\times10^{-8}$	0,539
11	4,872	$1,343\times10^{-5}$	$1,477\times0^{-7}$	$4,770\times10^{-8}$	0,561
12	4,767	$1,712\times10^{-5}$	$1,883\times10^{-7}$	$8,827\times10^{-8}$	0,715
13	4,784	$1,644\times10^{-5}$	$1,808\times10^{-7}$	$8,080\times10^{-8}$	0,687
14	4,872	$1,343\times10^{-5}$	$1,477\times10^{-7}$	$4,770\times10^{-8}$	0,561
15	4,872	$1,343\times10^{-5}$	$1,477\times10^{-7}$	$4,770\times10^{-8}$	0,561
16	4,890	$1,289\times10^{-5}$	$1,418\times10^{-7}$	$4,184\times10^{-8}$	0,539
17	4,890	$1,289\times10^{-5}$	$1,418\times10^{-7}$	$4,184\times10^{-8}$	0,539
18	4,872	$1,343\times10^{-5}$	$1,477\times10^{-7}$	$4,770\times10^{-8}$	0,561
19	4,854	$1,398\times10^{-5}$	$1,538\times10^{-7}$	$5,379\times10^{-8}$	0,584
20	4,872	$1,343\times10^{-5}$	$1,477\times10^{-7}$	$4,770\times10^{-8}$	0,561
21	4,854	$1,398\times10^{-5}$	$1,538\times10^{-7}$	$5,379\times10^{-8}$	0,584
22	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
23	5,030	$9,330\times10^{-5}$	$1,026\times10^{-7}$	$2,628\times10^{-9}$	0,390
24	4,784	$1,644\times10^{-5}$	$1,808\times10^{-7}$	$8,080\times10^{-8}$	0,687
25	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times10^{-7}$	$6,014\times0^{-8}$	0,609
26	4,802	$1,578\times10^{-5}$	$1,736\times10^{-7}$	$7,363\times10^{-8}$	0,660
27	4,995	$1,012\times10^{-5}$	$1,113\times10^{-7}$	$1,128\times10^{-8}$	0,423
28	4,837	$1,456\times10^{-5}$	$1,601\times0^{-7}$	$6,014\times10^{-8}$	0,609
29	4,854	$1,398\times10^{-5}$	$1,538\times10^{-7}$	$5,379\times10^{-8}$	0,584
30	4,890	$1,289\times10^{-5}$	$1,418\times10^{-7}$	$4,184\times10^{-8}$	0,539

Tablica 4.7. $\gamma(F^-)$ uz dodatak 2mL 10^{-4} M standarda

Uzorak vina	**pF uz dodatak 2mL standarda**	***c*(F⁻)/ mol/L uz dodatak 2mL standarda**	**Ukupni n/ mol**	**n(F⁻) u vinima**	**γ(F⁻) u vinima mg/L**
1	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,726\times10^{-7}$	$7,260\times10^{-8}$	0,276
2	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
3	4,556	$2,781\times10^{-5}$	$3,337\times10^{-7}$	$1,337\times10^{-7}$	0,508
4	4,591	$2,565\times10^{-5}$	$3,078\times10^{-7}$	$1,078\times10^{-7}$	0,410
5	4,609	$2,463\times10^{-5}$	$2,956\times10^{-7}$	$9,557\times10^{-8}$	0,363
6	4,609	$2,463\times10^{-5}$	$2,956\times10^{-7}$	$9,557\times10^{-8}$	0,363
7	4,609	$2,463\times10^{-5}$	$2,956\times10^{-7}$	$9,557\times10^{-8}$	0,363
8	4,661	$2,182\times10^{-5}$	$2,618\times10^{-7}$	$6,179\times10^{-8}$	0,235
9	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
10	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,726\times10^{-7}$	$7,260\times10^{-8}$	0,276
11	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
12	4,591	$2,565\times10^{-5}$	$3,078\times10^{-7}$	$1,078\times10^{-7}$	0,410
13	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,726\times10^{-7}$	$7,260\times10^{-8}$	0,276
14	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,726\times10^{-7}$	$7,260\times10^{-8}$	0,276
15	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,726\times10^{-7}$	$7,260\times10^{-8}$	0,276
16	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
17	4,661	$2,182\times10^{-5}$	$2,618\times10^{-7}$	$6,179\times10^{-8}$	0,235
18	4,679	$2,095\times10^{-5}$	$2,514\times10^{-7}$	$5,142\times10^{-8}$	0,195
19	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
20	4,661	$2,182\times10^{-5}$	$2,618\times10^{-7}$	$6,179\times10^{-8}$	0,235
21	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
22	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
23	4,784	$1,644\times10^{-5}$	$1,972\times10^{-7}$	$-2,762\times10^{-9}$	-0,010
24	4,591	$2,565\times10^{-5}$	$3,078\times10^{-7}$	$1,078\times10^{-7}$	0,410
25	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
26	4,591	$2,565\times10^{-5}$	$3,078\times10^{-7}$	$1,078\times10^{-7}$	0,410
27	4,749	$1,782\times10^{-5}$	$2,139\times10^{-7}$	$1,386\times10^{-8}$	0,053
28	4,626	$2,365\times10^{-5}$	$2,839\times10^{-7}$	$8,385\times10^{-8}$	0,319
29	4,609	$2,463\times10^{-5}$	$2,956\times10^{-7}$	$9,557\times10^{-8}$	0,363
30	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,726\times10^{-7}$	$7,260\times10^{-8}$	0,276

Tablica 4.8. $\gamma(F^-)$ uz dodatak 3mL 10^{-4} M standarda

Uzorak vina	**pF uz dodatak 3mL standarda**	***c*(F⁻)/ mol/L uz dodatak 3mL standarda**	**Ukupni n/ mol**	**n(F⁻)/mol u vinima**	**γ(F⁻) u vinima mg/L**
1	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
2	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
3	4,468	$3,404\times10^{-5}$	$4,425\times10^{-7}$	$1,425\times10^{-7}$	0,542
4	4,468	$3,404\times10^{-5}$	$4,425\times10^{-7}$	$1,425\times10^{-7}$	0,542
5	4,468	$3,404\times10^{-5}$	$4,425\times10^{-7}$	$1,425\times10^{-7}$	0,542
6	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
7	4,468	$3,404\times10^{-5}$	$4,425\times10^{-7}$	$1,425\times10^{-7}$	0,542
8	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
9	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
10	4,521	$3,015\times10^{-5}$	$3,920\times10^{-7}$	$9,197\times10^{-8}$	0,350
11	4,556	$2,781\times10^{-5}$	$3,615\times0^{-7}$	$6,151\times10^{-8}$	0,234
12	4,468	$3,404\times10^{-5}$	$4,425\times10^{-7}$	$1,425\times10^{-7}$	0,542
13	4,521	$3,015\times10^{-5}$	$3,920\times10^{-7}$	$9,197\times10^{-8}$	0,350
14	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
15	4,538	$2,896\times10^{-5}$	$3,764\times10^{-7}$	$7,644\times10^{-8}$	0,290
16	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
17	4,556	$2,781\times10^{-5}$	$3,615\times10^{-7}$	$6,151\times10^{-8}$	0,234
18	4,556	$2,781\times10^{-5}$	$3,615\times10^{-7}$	$6,151\times10^{-8}$	0,234
19	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
20	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
21	4,503	$3,140\times10^{-5}$	$4,082\times10^{-7}$	$1,082\times10^{-7}$	0,411
22	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
23	4,644	$2,272\times10^{-5}$	$2,953\times10^{-7}$	$-4,682\times10^{-9}$	-0,018
24	4,450	$3,545\times10^{-5}$	$4,608\times10^{-7}$	$1,608\times10^{-7}$	0,611
25	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
26	4,398	$4,002\times10^{-5}$	$5,203\times10^{-7}$	$2,203\times10^{-7}$	0,837
27	4,609	$2,463\times10^{-5}$	$3,202\times10^{-7}$	$2,020\times10^{-8}$	0,077
28	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
29	4,486	$3,269\times10^{-5}$	$4,250\times10^{-7}$	$1,250\times10^{-7}$	0,475
30	4,521	$3,015\times10^{-5}$	$3,920\times10^{-7}$	$9,197\times10^{-8}$	0,350

Tablica 3.9. Usporedba $\gamma(F^-)$ za sva mjerenja i aritmetička sredina

Uzorak vina	**$\gamma(F^-)$/ mg/L u vinima bez dodatka standarda**	**$\gamma(F^-)$/ mg/L u vinima uz dodatak 1ml standarda**	**$\gamma(F^-)$/ mg/L u vinima uz dodatak 2ml standarda**	**$\gamma(F^-)$/ mg/L u vinima uz dodatak 3ml standarda**	**Aritmetička sredina $\gamma(F^-)$/ mg/L**
1	0,186	0,609	0,276	0,475	0,387
2	0,186	0,609	0,319	0,475	0,397
3	0,218	0,609	0,508	0,542	0,469
4	0,193	0,634	0,410	0,542	0,445
5	0,171	0,609	0,363	0,542	0,421
6	0,186	0,609	0,363	0,475	0,408
7	0,246	0,950	0,363	0,542	0,525
8	0,124	0,539	0,235	0,411	0,327
9	0,146	0,539	0,319	0,411	0,354
10	0,164	0,539	0,276	0,350	0,332
11	0,152	0,561	0,319	0,234	0,317
12	0,302	0,715	0,410	0,542	0,492
13	0,146	0,687	0,276	0,350	0,365
14	0,158	0,561	0,276	0,411	0,352
15	0,140	0,561	0,276	0,290	0,317
16	0,152	0,539	0,319	0,411	0,355
17	0,152	0,539	0,235	0,234	0,290
18	0,140	0,561	0,195	0,234	0,283
19	0,152	0,584	0,319	0,411	0,367
20	0,171	0,561	0,235	0,411	0,345
21	0,171	0,584	0,319	0,411	0,371
22	0,171	0,609	0,319	0,475	0,394
23	0,101	0,390	-0,010	-0,018	0,116
24	0,246	0,687	0,410	0,611	0,489
25	0,193	0,609	0,319	0,475	0,399
26	0,218	0,660	0,410	0,837	0,531
27	0,105	0,423	0,053	0,077	0,165
28	0,178	0,609	0,319	0,475	0,395
29	0,140	0,584	0,363	0,475	0,391
30	0,134	0,539	0,276	0,350	0,325

5. RASPRAVA

4.Rasprava

Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, od ploda vinove loze (lat. Vitis Vinifera), ali se može dobiti i od drugog voća. Prerada grožđa u mošt odnosno vino, počinje od same berbe i presudna je za zdravstveno stanje i ostala svojstva vina[24]. Vina se prema načinu proizvodnje dijele na ružičasto (rosé), bijelo i crno vino te se razlikuju ne samo po boji nego i po kemijskom sastavu, okusu i mirisu. U ovom radu analizirana su vina šibenskog, vrgoračkog, pelješkog, hvarskog, bračkog, viškog i korčulanskog područja. Određena je koncentracija fluorida, pH te udio suhe tvari u 30 uzoraka bijelih i crnih vina .

Koncentracije fluorida dobivene direktnom potenciometrijom su u rasponu koncentracija od od 0,101 mg L^{-1} do 0,302 mg L^{-1}.

Međutim, najveća masena koncentracija fluorida izmjerena je kod vina Rukatac (0,302 mg/L), a najmanja kod vina Plavac mali s područja Visa (0,101 mg/L).

Kako je koncentracija fluorida u ispitivanim uzorcima vina na granici detekcije analiza uzoraka je napravljena i metodom dodatka standarda.

Najveća masena koncentracija uz dodatak 1 mL standarda izmjerena je kod vina Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,950mg/L) sa Šibenskog područja, a najmanja kod 70% Kujunđuša,15% Okatica, Maraština s područja Imotskog(0,390mg/L). Najveća masena koncentracija uz dodatak 2 mL standarda izmjerena je kod vina Plavac mali s područja Visa (0,508mg/L),uzorak broj 4., a najmanja kod vina Plavac mali također s otoka Visa(-0,010mg/L), uzorak broj 21. Najveća masena koncentracija uz dodatak 3 mL standarda izmjerena je kod Plavac mali s područja Kaštela (0,837mg/L), a najmanja Plavac mali s otoka Visa(-0,018mg/L) uzorak broj 21.

Razlike u izmjerenim koncentracijama direktnom potenciometrijom i uz dodatak standarda najvjerojatnije su posljedica što smo praktički dodatkom standarda prekrili stvarnu koncentraciju u uzorku, odnosno dodali smo preveliku koncentraciju standarda.

Međutim moguće je da je došlo i do interferencija koje su izražajnije pri nižim koncentracijama. U literaturi[24] je uočeno da ukupna koncentracija različitih iona prisutnih u uzorcima otopina utječe na potencijalnu razliku promjenama aktivnosti fluoridnih iona. Kationi poput kalcija, magnezija, željeza i aluminija mogu uzrokovati smetnje. Za suzbijanje

smetnji uzrokovanim ovim kationima, u pufernu otopinu dodaje se kelatni reagens trans-1,2-diaminocikloheksan N, N, N, N-tetraoctene kiseline monohidrat (CyDTA).

Također u literaturi [25] dobiveni rezultati su pokazali da su s otopinom nosača TISAB I uočeni smanjeni fluoridni signali za povećanje interferentnih kationa te je kod korištenja otopine TISAB IV, opažen manji utjecaj koncentracije interferencija na signal fluorida

Najveća srednja vrijednost (sva 4 mjerenja) dobivena je kod vina Plavac mali s područja Kaštela (0,531 mgL^{-1}) uzorak broj 25, dok je najmanja kod vina Plavac mali s područja Visa (0,116 mg L^{-1}) uzorak broj 21.

Zabilježene srednju vrijednosti, uzimajući u obzir sva četiri mjerenja, za sve uzorke su u području koncentracija fluorida od 0,116 mg L^{-1} do 0,531 mg L^{-1}.

U literaturi[26] je nađeno da su izmjerene koncentracije u vinu u području koncentracija 0,12 mgL^{-1} do 2.02 mgL^{-1}.

Maksimalno dopuštene vrijednosti fluorida npr. u vodi za piće prema važećim normama u Republici Hrvatskoj je 1,5 mg/L, što se slaže s vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), dok je primjerice ta količina preporučena od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (US EPA) 4 mg/L[27]. U mnogim zemljama voda sadrži puno veću razinu fluorida od tih vrijednosti što izaziva niz zdravstvenih problema.

Najveći volumni udio alkohola (14,4%) u bijelim vinima zabilježen je kod vina Debit s područja Drniša, a najmanji udio alkohola (11,5 %) izmjeren je u vinu Kujundžuša s područja Imotskog. Uglavnom su vrijednosti volumnog udjela alkohola kod bijelih vina u rasponu od 11,5% do 14,4%, slika 4.2. Kod crnih vina (slika 4.4.) najveći volumni udio alkohola (15,4 %) nađen je u vinu Plavac mali s područja Visa, a najmanji udio alkohola (11,4%) izmjeren je u vinu Trnjak s Vrgoračkog vinogorja. Vrijednosti volumnog udjela alkohola kod crnih vina su u rasponu od 11,4% do 15,4%. Uočeno je da crna vina imaju veći postotak alkohola. Količina pepela u ispitivanim uzorcima bijelih vina (slika 4.3.) je u rasponu od 1,26 g/L do 2,42 g/L. Najmanji sadržaj pepela dobiven je za mješavinu vina sa Sinjskog područja, a najveći sadržaj pepela dobiven je za vino Kujundžuša s područja Imotskog. Količina pepela u ispitivanim uzorcima crnih vina (slika 4.5.) je u rasponu od 1,67g/L do 4,32 g/L. Najmanja količina pepela sadržana je u vinu Trnjak s Vrgoračkog vinogorja, a najveća količina pepela u vinu Plavac mali sa Kaštelanskog područja. Uočava se da je sadržaj pepela ipak nešto manji u bijelim vinima.

5. ZAKLJUČAK

5. Zaključak

Koncentracije fluorida u ispitivanim uzorcima su u području koncentracija od 0,101 mg L^{-1} do 0,302 mg L^{-1}.

Najveća masena koncentracija fluorida izmjerena je kod vina Rukatac (0,302 mg/L), a najmanja kod vina Plavac mali s područja Visa (0,101 mg/L).

Najveća masena koncentracija uz dodatak 1 mL standarda izmjerena je kod vina Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,950 mg/L), a najmanja kod 70% Kujunđuša,15% Okatica, Maraština s područja Imotskog(0,390 mg/L).

Najveća masena koncentracija uz dodatak 2 mL standarda izmjerena je kod vina Plavac mali s područja Visa (0,508 mg/L).

Najveća masena koncentracija uz dodatak 3 mL standarda izmjerena je kod Plavac mali s područja Kaštela (0,837 mg/L).

Srednje vrijednosti fluorida za sve uzorke su u području koncentracija od 0,116 mg L^{-1} do 0,531 mg L^{-1}

6. LITERATURA

6. Literatura

1. http://www.matica.hr/hr/470/vinova-loza-i-vino-u-povijesti-sadasnjosti-i-buducnosti-hrvata-25304/ Pristupljeno 20.9.2019.

2. *P. Maleš* ,Vino prehrambeni proizvod primorskog krša, Biblioteka tehnološkog fakulteta, Split 1998.

3. https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=662&tbm=isch&sa=1&ei=02lpW7WUCKGr6ATK3LWoBQ&q=LUIS+PASTEWUR&oq=LUIS+PASTEWUR&gs_l=img.3...2360.12774.0.13951.21.18.3.0.0.0.216.1822.0j10j2.12.0....0...1c.1.64.img..6.12.1395.0..0j35i39k1j0i30k1j0i10i19k1j0i30i19k1j0i19k1j0i5i30i19k1.0.0z8YEu8V03s#imgrc=iDfeDyxnNOpPtM: Pristupljeno 21.9.2019.

4. *J.Knapić*, Utjecaj ekološkog načina proizvodnje na antioksidacijsku aktivnost i organoleptička svojstva vina , diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb 2016.

5. https://www.google.com/search?q=ruzicasto+crno+bijelo+vino&safe=active&sxsrf=ACYBGNQGv987PlTzMCB17BHSUShm2SIHow:1569402541325&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=IQTj_Y_kU6EfvM%253A%252C9D-tZqkA9-sGsM%252C_&vet=1&usg=AI4_-kQCB-_VrvKttbN3eKUDyY2NLxU3uQ&sa=X&ved=2ahUKEwjNuvCH0OvkAhX7AxAIHRFpABkQ9QEwAHoECAYQBg#imgrc=IQTj_Y_kU6EfvM: Pristupljeno 21.9.2019.

6. http://vinacroatia.hr/wp-content/uploads/2017/01/vina_hrvatske___mail1.pdf Pristupljeno 20.9.2019.

7. https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=662&tbm=isch&sa=1&ei=q2xpW7OgNcOB6ASm56Fo&q=PRIMO%C5%A0TENSKI+BABI%C4%86&oq=PRIMO%C5%A0TENSKI+BABI%C4%86&gs_l=img.3...0.0.0.19124.0.0.0.0.0.0.0.0..0.0....0...1c..64.img..0.0.0....0.99DClPChxH0#imgrc=wb_ovJC4iS8xlM: Pristupljeno 21.9.2019.

8. https://www.krizevci.net/vinograd/htm/sorte/07_merlot_crni.html Pristupljeno 22.9.2019

9. https://www.google.com/search?safe=active&tbm=isch&sxsrf=ACYBGNT_ELhAhv3047O7v7CXiBJpW7jRtQ:1569404196012&q=BOCA+MERLOT+dalmacijavino&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwjd2vKc1uvkAhWOQUEAHRKSBvQQBQg7KAA&biw=1336&bih=591&dpr=1#imgrc=pTIu90FlKODjQM: Pristupljeno 21.9.2019.

10. https://www.krizevci.net/vinograd/htm/sorte/02_cabernet_sauvignon.html Pristupljeno 22.9.2019

11. *T.Gović*, Citotoksični i genotoksični učinak učinak zubnih pasta d fluorom i bez fluoera na stanicama bukalne sluznice, Sveučilište u Splitu, Medicinski fakultet,Diplomski rad, 2016.

12. *S. Tokalioğlu, S. Kartal, U. Şahin*, Determination of Fluoride in Various Samples and Some Infusions Using a Fluoride Selective Electrode**,** Turk. J. Chem. **28** (2004), 203-212

13. *A.Prkić ,J.Giljanović, A.Jurić, M.Brkljača, V.Sokol, P.Bošković, T.Vukušić*, Determination of Total Fluoride Content in Teas by Using Fluoride Ion-Selective Electrode , Intern. J.Electrochem. Sci. **9** (2014) 5409-5415

14. *N. Đonlagić*, Elektroanalitičke metode, Univerzitet u Tuzli ,Tuzla, 2004.

15. *M. Vudrag*, Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode, Diplomski rad, Tehnološki fakultet Split, 1980.

16. *N. Kujundžić*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2005.

17. *M.S. Frant and J.W. Ross*, Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, Science **154** (1966), 1553-1555.

18. *W. Moritz and L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, Analyst, **116** (1991).589-594

19. *J. Ružička and E. H. Hansen, and E. A. Zagatto*, Flow injection analysis Part VII. Use of ionselective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum, determinatiumof potassium, sodium, and nitrate, Anal. Chim., Acta, **88** (1977). 1-16

20. *M.Bačić*, Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripravu ISFE, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet ,Split,2017.

21. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC, Zagreb, 2010.

22. *E. Linder, K. Toth and E. Pungor*, Analytica Chimica Acta, **59** (1987), 2213.

23. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html Pristupljeno22.9.2019.

24. *K. Itai, H. Tsunoda*, Highly sensitive and rapid method for determination of fluoride ion concentrations in serum and urine using flow injection analysis with a fluoride ion-selective electrode, Clin. Chim. Acta,**308**, 2001,163

25. *J. R. Santos, R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima*, Development of a tubular fluoride potentiometric detector for flow analysis, Anal. Chim. Acta,**583**,2007, 429.

26. *I. Rodríguez, A.Hardisson, A. J Gutiérrez, C. Rubio, S.Paz, J.R.Jaudenes, A.Burgos ,C. Revert*, Potentiometric Determination of Fluoride in Vinegars, J. of Toxicol, **2**, 2018, 2474-7599

27. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 1, Recommendations, 3rd ed., Geneva, 2004. 375-376