

# Potenciometrijsko određivanje fluorida u bijelim vinima sorte pošip

---

Miloloža, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*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:167:947419>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U BIJELIM  
VINIMA SORTE POŠIP**

**DIPLOMSKI RAD**

**ENA MILOLOŽA  
MATIČNI BROJ: 177**

**Split, srpanj 2024.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**  
**SMJER: ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U BIJELIM**  
**VINIMA SORTE POŠIP**

**DIPLOMSKI RAD**

**ENA MILOLOŽA**  
**MATIČNI BROJ: 177**

**Split, srpanj 2024.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY  
STUDY DIRECTION : ORGANIC CHEMISTRY AND  
BIOCHEMISTRY**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN WHITE  
WINES OF THE POŠIP VARIETY**

**GRADUATE THESIS**

**ENA MILOLOŽA  
PARENT NUMBER: 177**

**Split, July 2024.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij Kemije: Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti  
Znanstveno polje: Kemija  
Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

### POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U BIJELIM VINIMA SORTE POŠIP

Ena Miloloža, 177

**Sažetak:** Cilj ovog istraživanja je potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u bijelim vinima sorte pošip s različitih geografskih područja te usporediti i objasniti moguće razlike u koncentracijama fluorida za različite lokacije i sorte vina. Fluoridi u vinu su određeni metodom standardnog dodatka upotrebom fluorid-ionsko selektivne elektrode. Ispitana je koncentracija fluorida u 12 uzoraka vina sa otoka Pelješca, Korčule, Hvara i iz Konavla. Vinarija s najvećom koncentracijom fluorida ( $447,4 \pm 48,98 \mu\text{g L}^{-1}$ ) je smještena na otoku Korčuli, a s najmanjom ( $264,8 \pm 11,47 \mu\text{g L}^{-1}$ ) koncentracijom fluorida smještena je u središnjem dijelu otoka Pelješca. Uzrok različitih koncentracija može biti: geografsko područje, upotreba pesticida i umjetnih gnojiva te tehnološki procesi proizvodnje vina. Koncentracije fluorida uzoraka vina iz središnjeg dijela otoka Pelješca su vrlo slične. Uzorci vina proizvedenih u istoj vinariji na Hvaru značajno se razlikuju zbog upotrebe dvije različite sorte vinove loze (pošip vs. pošip selekcija).

**Ključne riječi:** fluoridi, vino, potenciometrija

**Rad sadrži:** 101 stranica, 73 slika, 64 tablice, 56 literaturnih referenca

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

- |                                    |               |
|------------------------------------|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk | predsjednik   |
| 2. doc. dr. sc. Josip Radić        | član          |
| 3. doc. dr. sc. Maša Buljac        | član – mentor |

**Datum obrane:** 19.7.2024.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## GRADUATE THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate study of Chemistry: Organic chemistry and biochemistry**

**Scientific area:** Natural Science  
**Scientific field:** Chemistry  
**Mentor:** Maša Buljac, PhD, Assistant Professor

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN WHITE WINES OF THE POŠIP VARIETY**  
Ena Miloloža, 177

**Abstract:** The aim of this research is to potentiometrically determine the content of fluoride ions in white wines of the Pošip variety from different geographical areas, and to compare and explain possible differences in fluoride concentrations for different locations and wine varieties. Fluorides in wine were determined by the standard addition method using a fluoride-ion selective electrode. The concentration of fluoride in 12 wine samples from the islands of Pelješac, Korčula, Hvar and Konavle was tested. The winery with the highest fluoride concentration ( $447.4 \pm 48.98 \mu\text{g L}^{-1}$ ) is located on the Korčula Island, and the winery with the lowest ( $264.8 \pm 11.47 \mu\text{g L}^{-1}$ ) fluoride concentration is located in the central part of the Pelješac Island. The cause of different concentrations can be: geographical area, use of pesticides and artificial fertilizers, and technological processes of wine production. Fluoride concentrations of wine samples from the central part of the island of Pelješac are very similar. Samples of wines produced in the same winery on Hvar show significant differences due to the use of two different grape varieties (Pošip vs. Pošip Selection).

**Keyword:** fluorides, wine, potentiometry

**Thesis contains:** 101 pages, 73 figures, 64 tables, 56 references  
**Original in:** Croatian

**Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:**

- |   |                     |
|---|---------------------|
| 1. Marijo Buzuk, PhD, Associate Professor | chair person        |
| 2. Josip Radić, PhD, Assistant Professor  | member              |
| 3. Maša Buljac, PhD, Assistant Professor  | member - supervisor |

**Defence date:** 19.7.2024.

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maša Buljac, uz pomoć doc. dr. sc. Josipa Radića, u razdoblju od travnja 2024. do lipnja 2024.*



## ZAHVALA

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac i doc. dr. sc. Josipu Radiću na pruženoj pomoći i savjetima pri izradi Diplomskog rada.*

*Mojoj obitelji - mami, tati, sestri Ivi i baki, hvala što su vjerovali u mene i bili mi oslonac u svim teškim trenucima.*

*Hvala mojem zaručniku Nikoli i prijateljima na strpljenju, razumijevanju i podršci tijekom studiranja.*

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA**

1. Potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u različitim vrstama bijelog vina sorti pošip s različitih geografskih lokacija
2. Usporediti i objasniti moguće razlike u koncentracijama fluorida za različite lokacije i sorte vina

## SAŽETAK

Cilj ovog istraživanja je potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u bijelim vinima sorte pošip s različitih geografskih područja te usporediti i objasniti moguće razlike u koncentracijama fluorida za različite lokacije i sorte vina. Fluoridi u vinu su određeni metodom standardnog dodatka upotrebom fluorid-ionsko selektivne elektrode. Ispitana je koncentracija fluorida u 12 uzoraka vina sa otoka Pelješca, Korčule, Hvara i iz Konavla. Vinarija s najvećom koncentracijom fluorida ( $447,4 \pm 48,98 \mu\text{g L}^{-1}$ ) je smještena na otoku Korčuli, a s najmanjom ( $264,8 \pm 11,47 \mu\text{g L}^{-1}$ ) koncentracijom fluorida smještena je u središnjem dijelu otoka Pelješca. Uzrok različitih koncentracija može biti: geografsko područje, upotreba pesticida i umjetnih gnojiva te tehnološki procesi proizvodnje vina. Koncentracije fluorida uzoraka vina iz središnjeg dijela otoka Pelješca su vrlo slične. Uzorci vina proizvedenih u istoj vinariji na Hvaru značajno se razlikuju zbog upotrebe dvije različite sorte vinove loze (pošip vs. pošip selekcija).

## SUMMARY

The aim of this research is to potentiometrically determine the content of fluoride ions in white wines of the Pošip variety from different geographical areas, and to compare and explain possible differences in fluoride concentrations for different locations and wine varieties. Fluorides in wine were determined by the standard addition method using a fluoride-ion selective electrode. The concentration of fluoride in 12 wine samples from the islands of Pelješac, Korčula, Hvar and Konavle was tested. The winery with the highest fluoride concentration ( $447.4 \pm 48.98 \mu\text{g L}^{-1}$ ) is located on the Korčula Island, and the winery with the lowest ( $264.8 \pm 11.47 \mu\text{g L}^{-1}$ ) fluoride concentration is located in the central part of the Pelješac Island. The cause of different concentrations can be: geographical area, use of pesticides and artificial fertilizers, and technological processes of wine production. Fluoride concentrations of wine samples from the central part of the island of Pelješac are very similar. Samples of wines produced in the same winery on Hvar show significant differences due to the use of two different grape varieties (Pošip vs. Pošip Selection).

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. Povijesni aspekt proizvodnje vina .....	3
1.2. Uzgoj vinove loze i proizvodnja vina.....	5
1.3. Uzgoj vinove loze u Republici Hrvatskoj .....	8
1.3.1. Uzgoj vina na području Dalmacije – Pelješac, Hvar, Korčula i Konavle .....	9
1.4. Kemijski sastav vina i njegovi zdravstveni benefiti .....	13
1.5. Fluoridi .....	14
1.6. Određivanje fluorida.....	15
1.6.1. Potenciometrija .....	15
1.6.2. Fluorid ionsko – selektivna elektroda i njezina primjena.....	15
1.6.3. Dosadašnja istraživanja o određivanju fluoridnih iona u vinu .....	17
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	19
2.1. METODIKA .....	20
2.2. MJERNI UREĐAJI I PRIBOR.....	20
2.3. PRIPRAVA OTOPINA.....	23
2.3.1. Priprema 0,03 mol L <sup>-1</sup> EDTA 1 L.....	23
2.3.2. Priprema otopine pufera (TISAB).....	23
2.3.3. Priprema 0,10 mol L <sup>-1</sup> otopine NaF .....	23
2.3.4. Mjerenje potencijala za konstrukciju krivulje umjeravanja .....	23
2.3.5. Određivanje koncentracije fluoridnih iona metodom standardnog dodatka .....	25
2.3.6. Određivanje udjela fluorida u uzorcima vina .....	26
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	28
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	92
<b>5. LITERATURA</b> .....	94

## UVOD

Vinova loza (lat. *Vitis vinifera*) jedna je od najstarijih kultiviranih biljaka čiji dokazi o uzgoju sežu čak u razdoblje neolitika. Posebnu važnost proizvodnji vina davali su Grci i Rimljani, a njihovom kolonizacijom na području Mediterana započinje povijest hrvatskog vinarstva. Kao posljedica adaptabilnosti, radi niskih zahtjeva za vodom i hranjivim tvarima, vinova loza se uzgaja gotovo na svim kontinentima (osim Antarktike) te je poznato više od 10 000 sorti. Kvaliteta vina definirana je nizom agroekoloških mjera (tlo, klima, opskrbljenost vodom, gnojidba, vrijeme i način uzgoja i berbe), tehnološkim procesima koji slijede nakon berbe te genetskim predispozicijama određene sorte. Iako se u Republici Hrvatskoj već niz godina bilježe negativni trendovi u vinarstvu, ipak se vinari iz Dalmacije mogu pohvaliti svjetskim uspjesima i bogatom vinskom ponudom i tradicijom. Kako bi se utvrdila kvaliteta vina, potrebno je utvrditi kemijski sastav. Dosadašnja istraživanja su pokazala kako potencijometrija pokazuje veliki potencijal u detektiranju iona prisutnih u malim količinama, posebice fluorida u vinu.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Povijesni aspekt proizvodnje vina

Smatra se kako je vinova loza (lat. *Vitis Vinifera*) jedna od najstarijih kultiviranih biljaka, iako postoji nesuglasje između povjesničara o egzaktnom prvom materijalnom dokazu proizvodnje vina. Prvi pisani dokazi o proizvodnji i konzumaciji vina datiraju otprilike 10 000 godina unazad kada se prvi puta vino spominje u Bibliji (Stari zavjet, 9, 20-21) <sup>[1]</sup>. Točnije, Noa je nakon potopa zasadio vinovu lozu te se opio konzumacijom fermentiranog soka od grožđa. Nadalje, kralj Salomon u Pjesmi nad pjesmama navodi kako su dva najveća užitka za čovječanstvo poljubac ljubavnika i vino. U Epu o Gilgamešu (3 – 4000 god. pr. Kr.), bog Utanapištim savjetuje preživjelima potopa da posade vinovu lozu <sup>[1]</sup>. Babilonska pločica iz Nippura, koja datira iz 2200 god. pr. Kr., spominje mast pomiješanu s vinom protiv kožnih bolesti.

Arheološki ostatci ukazuju na „upoznavanje“ ljudi s euroazijskom divljom vinovom lozom (lat. *Vitis vinifera sylvestris*), na području današnjeg Libanona, čak prije 60 000 do 100 000 godina, odnosno tijekom paleolitika <sup>[2]</sup>. Zanimljivo je kako prvi početci proizvodnje vina i skladištenja datiraju iz razdoblja neolitika (8 5000 god. pr. Kr.) <sup>[3]</sup>. Ostatci ukazuju na razvoj vinarstva u Gruziji, Grčkoj, Armeniji i Siciliji. Posebno su poznate velike, glinene amfore jajolikog oblika iz Gruzije, tzv. „kvevri“ (slika 1). Koristile su se za fermentaciju i skladištenje tradicionalnog gruzijskog vina <sup>[4]</sup>, a volumen je iznosio od 20 do 10 000 litara. Sam proces započinje od pažljivog biranja glinene amfore zbog njezina utjecaja na mineralni sastav vina. Nakon prešanja grožđa, cjelokupni sadržaj se prenosi u glinenu kvevri te se ona zakopava u potpunosti u zemlju. Maceracija se odvija nekoliko mjeseci, a zatim slijedi dekantiranje dok se kruti ostatak naziva „čača“. Ona se destilira u rakiju te predstavlja poznato gruzijsko alkoholno piće <sup>[4,5]</sup>. Gruzijsko vino, proizvedeno u glinenim kvevri amforama, karakterizira prirodna stabilnost (bez potrebe za aditivima) te visok udio tanina. U prilog važnosti tradicionalnog vinarstva Gruzije govori činjenica kako je navedeno uvršteno u UNESCO listu nematerijalne kulturne baštine <sup>[6]</sup>.





**Slika 1.** Tradicionalne gruzijske glinene posude Kvevri za proizvodnju vina <sup>[5]</sup>

Tradicionalno poimanje vinarstva najčešće asocira na razdoblje antičke Grčke i Rima. Koliko je bilo važno vinarstvo u grčkoj povijesti govori činjenica o postojanju boga Dioniza (bog vina) u grčkoj mitologiji <sup>[1]</sup>. Mnogobrojni festivali i gozbe organizirani su upravo njemu u čast. Najvažniji dokazi o važnosti vinarstva antičke grčke su mnogobrojne freske, oslikane vaze (slika 2.), skulpture, ikone, mozaici, ali i pisana djela <sup>[7]</sup>. U mnogim antičkim djelima Homera, Vergilija, Horacija su opisane boje grožđa, vina i vinarske tehnike <sup>[8]</sup>. Širenjem grčke civilizacije na Mediteran, odnosno stvaranjem kolonija u Italiji, Siciliji, južnoj Francuskoj i Španjolskoj, širi se tradicija vinarstva <sup>[9]</sup>. Rimljani nastavljaju s njegovanjem tradicije i daljnjim razvojem. Posebno je važno otkriće pozitivnog učinka vina u medicini. Vojni kirurg Dioskorid koristio je vino za dezinfekciju rana i anesteziju <sup>[1]</sup>. U navedenom periodu Rimljani pripremaju razne ljekovite pripravke miješanjem vina sa raznim začinima; tamjanom, ružmarinom, mirtom i sl.



**Slika 2.** Grčka amfora sa likom Dioniza <sup>[10]</sup>

Tradicija vinogradarstva i vinarstva na području Mediterana nastavlja se i danas. Najbolje rangirana vina svijeta upravo potječu iz Francuske, Italije, Španjolske, Sicilije, Makedonije i Grčke <sup>[11]</sup>.

## 1.2. Uzgoj vinove loze i proizvodnja vina

Vinova loza (lat. *Vitis vinifera* L.) je drvnasta kultura iz porodice lozica (lat. *Vitaceae*) te adaptabilna biljka koja se uzgaja se na svim kontinentima (izuzev Antarktike). Do sada je poznato više od 10 000 različitih sorti vinove loze diljem svijeta <sup>[12]</sup>. Penjačica je, a njezine stabljike mogu narasti čak i do 20 metara. Plod vinove loze je grožđe; bobice žute, ljubičaste ili tamnocrvene boje <sup>[13]</sup>. Ovisno o namjeni korištenja plodova, sorte vinove loze se dijele na <sup>[13]</sup>:

1. sorte za proizvodnju vina
2. sorte za konzumaciju u svježoj formi
3. sorte za proizvodnju mošta, sokova i različitih koncentrata
4. sorte za proizvodnju suhih grožđica

5. sorte za pripremu marmelada i kompota
6. sorte za destilaciju
7. sorte za dekoraciju



**Slika 3.** Vinova loza (lat. *Vitis vinifera* L.)<sup>[13]</sup>

Posljednjih nekoliko desetaka godina provedeno je mnoštvo istraživanja o upotrebi nusproizvoda prerade grožđa: sjemenki, komine, kožice, melase te vinovnice<sup>[14]</sup>. Istraživanja ukazuju na mogućnost korištenja komine kao funkcionalnog sastojka u prehrambenom proizvodu, odnosno kefiru kravljeg mlijeka<sup>[15]</sup>. Navedenim obogaćivanjem kefira, znatno je povećan udio bioaktivnih sastojaka – polifenola, a samim time i antioksidativna aktivnost. Nadalje, komina se nerijetko koristi i u hranidbi životinja zbog pozitivnog učinka na njihovo zdravlje<sup>[16]</sup>. Sjemenke grožđa, osim polifenola, sadrže visok udio esencijalnih masnih kiselina te se koriste u prehrambenim i kozmetičkim proizvodima<sup>[17]</sup>. Kožice grožđa su također izvor polifenola, ali se mogu koristiti kao prirodna bojila (zbog antocijana). Peteljke grožđa pokazuju potencijal primjene u biogorivima. Provedeno je nekoliko istraživanja s ciljem utvrđivanja energetske učinkovitosti i tehnoloških mogućnosti za njihovu pretvorbu u biogoriva. Eksperimentalni rezultati su pokazali kako se iz jedne tone peteljki grožđa može

proizvesti čak 270 litara biogoriva <sup>[18]</sup>. Melasa, osim u prehrambenoj industriji kao zaslađivač, koristi se u hranidbi životinja za povećanje palatabilnosti silaža <sup>[19]</sup>.

Kvaliteta vina definirana je ne samo tehnološkim postupcima obrade grožđa već i nizom agroekoloških mjera. Prema Hrvatskoj agenciji za poljoprivredu i hranu (HAPIH) <sup>[20]</sup>, postoji niz tehnoloških mjera čije pridržavanje rezultira visokim i stabilnim prinosima u vinogradarstvu. Preporuča se sadnja na brežuljkastim terenima čime je omogućena izloženost vinove loze sunčevim zrakama te brzo otjecanje oborinskih voda. Važno je, prije same sadnje, provesti temeljitu analizu tla te utvrditi strukturu, pH vrijednost, sadržaj humusa i mineralni sadržaj. Od klimatskih faktora, najvažniji su temperatura, svjetlost i vlaga. HAPIH <sup>[20]</sup> navodi kako bi srednja godišnja temperatura trebala biti između 9 i 21 °C. Tijekom vegetacije potrebno je između 1500 i 2500 sunčanih sati, a 150 do 170 mješovitih dana. Izloženost sunčevoj svjetlosti ne samo da utječe na rast i razvoj već i na kemijski sastav grožđa; s većom izloženosti sunčevim zrakama povećava se akumulacija šećera, razgradnja kiselina (jabučna) te sinteza polifenola. Optimalna količina oborina iznosi od 600 – 800 mm godišnje.

Prerada grožđa u mošt, odnosno proizvodnja vina tehnološki je zahtjevan proces. Započinje berbom u tehnološkoj zrelosti grožđa <sup>[21]</sup>. Zatim slijedi postupak runjenja, odnosno uklanjanja peteljki od bobica. Navedeni postupak je vrlo važan kako bi se spriječila ekstrakcija tanina iz peteljki u vino tijekom vrenja. Slijedi prešanje, koje se odvija u dvije faze; u prvoj fazi se oslobađa sok iz sredine bobice, a u drugoj fazi sok iz periferne zone koja ima nizak udio šećera, a visok udio polifenola. Sljedeći postupak je sumporenje čime se spriječava oksidacija i spontana fermentacija, a potiče se taloženje. Mošt je tada spreman na najzahtjevniji proces – vrenje. Tijekom alkoholnog vrenja, kvasci *Saccharomyces cerevisiae* (u anaerobnoj fazi) razlažu šećer na etanol, CO<sub>2</sub>, glicerol, te niz organskih kiselina <sup>[21]</sup>. Varijacije u kvaliteti i okusima vina nisu samo uzrokovane genetskim predispozicijama sorte već i sojevima *Saccharomyces cerevisiae* koji tijekom fermentacije stvaraju različite aromatične sekundarne metabolite i druge aromatične spojeve iz neaktivnih prekursora u soku. Posebno se izdvajaju tioli koji daju citrusni okus Sauvignon Blancu <sup>[22]</sup>. Nakon fermentacije slijedi dekantiranje, odnosno odlijevanje mladog vina od taloga sa dna posude. Preporuča se izvršiti dekantiranje u tri navrata tijekom hladnijih dana (studeni, siječanj, ožujak). Ukoliko je zaostalo šećera, izvršava se naknadno vrenje iz taloga. Pretposljednji korak obuhvaća čišćenje vina od nečistoća, a može se izvršiti na dva načina; filtriranjem i

bistrenjem <sup>[21]</sup>. Filtriranje je mehanički postupak u kojem se pomoću filter papira (ili nekog sloja) čestice odvajaju od vina taloženjem na tom sloju. Bistrenje je ponajviše kemijski postupak zbog upotrebe određenih sastojaka, kao što su želatina, kaolin, ugljen i sl. Ti spojevi se spajaju s neželjenim tvarima/ nečistoćama te stvaraju talog koji zaostaje na dnu bačve. Posljednja faza proizvodnje vina obuhvaća punjenje u boce te čuvanje i starenje. Iako proces punjenja u boce naizgled zvuči jednostavno, potrebno je pažljivo zagrijati boce u toploj vodi, isprati 2 %-tnom otopinom sode te ponovno isprati toplom pa hladnom vodom. Boce se zatvaraju plutenim čepovima. Kvalitetna vina se skladište i zriju nekoliko godina na optimalnoj temperaturi od 12 °C, vlažnosti od 65 do 70 % te u tamnom prostoru.

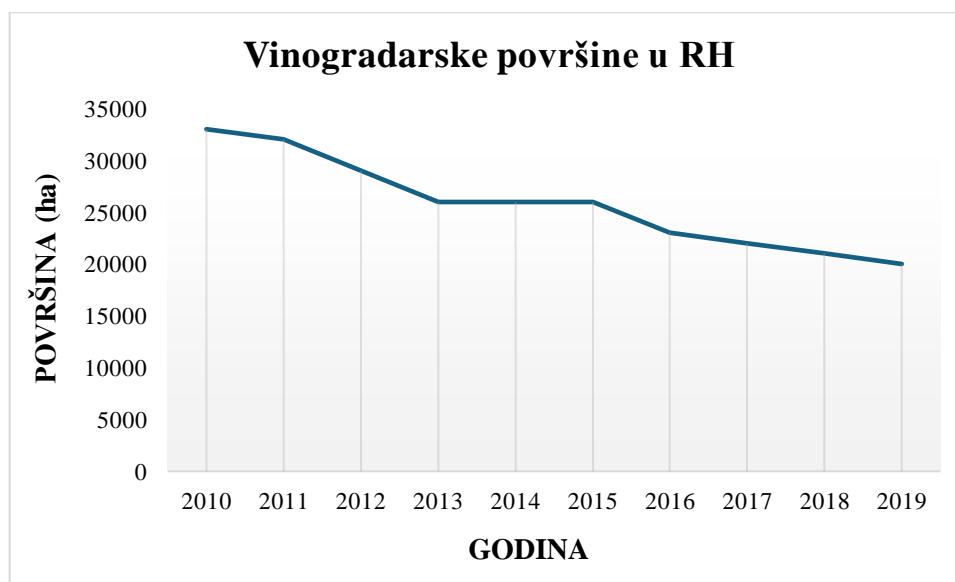
### 1.3. Uzgoj vinove loze u Republici Hrvatskoj

Vinova loza, uz maslinu, najvažnija je drvenasta kultura koja se uzgaja na području Republike Hrvatske <sup>[23]</sup>. Zbog visoke adaptabilnosti, malih zahtjeva za vodom i mineralnim tvarima rasprostranjena je diljem Dalmacije, Kvarnera, Istre pa sve do sjevernih predjela i Slavonije. Usprkos znatno manjoj površini uzgoja vinove loze od većine zemalja EU, vinari Republike Hrvatske mogu konkurirati europskim vinski silama (Francuska, Italija, Španjolska) upravo zbog postojanja pet klimatskih zona na malom geografskom prostoru <sup>[24]</sup>. Najveći prinosi vinove loze postižu se uzgojem od 25° do 52° sjeverne geografske širine te 30° do 45° južne geografske širine, odnosno u područjima s jasno odvojenim izmjenama 4 godišnja doba <sup>[25]</sup>.

Širenje vinove loze u RH odvijalo se u dva pravca; kontinentalni i primorski. Feničani, Grci i potom Rimljani širili su vinovu lozu diljem jadranske obale kao trgovci, osvajači i kolonizatori. Razvoj vinogradarstva u kontinentalno dijelu je započeo 232. godine kada je car Proba naredio uzgoj na području Hrvatskog Zagorja, Međimurja, Slavonije i Moslavine <sup>[24]</sup>. Osnaživanje tradicije nastavlja se širenjem kršćanstva i korištenjem vina u crkvenim obredima.

Prema podacima HAPIH-a <sup>[26]</sup>, od 2010. do 2019. godina uočava se negativan trend u vinogradarstvu, a ogleda se u smanjenju vinogradarskih površina za gotovo 40 % (slika 4.). U 2019. godini proizvedeno je ukupno 109 138 tona grožđa te 732 578 hL vina, a broj proizvođača je iznosio 3 820. Najviše vina proizvedeno je u Istarskoj županiji (122 412 hL),

Vukovarsko – srijemskoj (115 472 hL) te Osječko – baranjskoj (110 627 hL). Gledajući statistiku proizvodnje na području Dalmacije, u Splitsko – dalmatinskoj županiji proizvedeno je 28 347 hL kod 501 proizvođača, u Dubrovačko – neretvanskoj 86 944 hL – 294 proizvođača, u Šibensko – kininskoj 22 292 hL – 311 proizvođač, a najmanje u Zadarskoj 6 206 hL kod njih 196 [26].



**Slika 4.** Vinogradarske površine u Republici Hrvatskoj od 2010. do 2019. godine [26]

Od sorti dominiraju Graševina (31,57 %), Malvazija istarska (11,37 %) te Plavac mali (10,20 %). U razdoblju od 2010. do 2019. godine uvoz vina je porastao sa 148 374 hL na 248 779 hL. U izvozu se također opažaju pozitivni trendovi; porast sa 24 250 hL (2010) na 52 539 hL [26].

### 1.3.1. Uzgoj vina na području Dalmacije – Pelješac, Hvar, Korčula i Konavle

Vinogradarstvo RH je podijeljeno na 4 regije i nekoliko podregija s ciljem zaštite zemljopisnog porijekla [24]. Vinogradarska regija Dalmacije obuhvaća 3 podregije: Sjevernu Dalmaciju, Dalmatinsku Zagoru te Srednju i Južnu Dalmaciju. Pelješac, kao drugi najveći

hrvatski poluotok, proizvodi najbolja crna vina sorte mali plavac – „Dingač“ i „Postup“ [9, 24].



**Slika 5.** Boce najpoznatijih crnih vina Pelješca „Dingač“ (lijevo) i „Postup“ (desno) [27]

Navedena vina se proizvode na jugozapadnim područjima poluotoka Pelješca, brdovitim predjelima koja su usmjerena k jugozapadu s inklinacijom  $10^{\circ}$  -  $60^{\circ}$  [24]. Odlika oba vina je tamnocrvena boja s izraženim tzv. „bouquetom“. Kod „Dingača“ udio alkohola se kreće u rasponu od 14 – 15,5 vol. %, a kod Postupa 13 – 15 vol. %. Odlika „Dingača“ je proizvodnja iz prezrelog grožđa te profinjen okus sorte plavac. Vino „Postup“ je suho do polusuho vino uz naglašenu sortnu aromu [9].

Hvar je najsunčaniji hrvatski otok s godišnjim prosjekom od 2 274 sunčana sata. Strmi reljef južnog dijela Hvata te otvorenost k moru rezultiraju proizvodnjom nekoliko sorti: autohtona Bogdanuša, Pošip, Plavac te Prč [28]. Hvarska vinska tradicija seže u davnu 384. god. pr. Kr. osnivanjem grčke kolonije Faros. Lokalno stanovništvo od tada njeguje tradiciju te uz bogatu vinsku ponudu, organiziraju razne vinske manifestacije te sajmove. Ističe se nekoliko najpoznatijih vinarija; Zlatan Otok čija vina se čuvaju pod morem i 70 m pod zemljom, zatim Hvar Hills – najveći vinograd na Mediteranu, Luviji – obiteljska vinarija, Tomić sa kušaonicom izgrađenom po uzoru na Dioklecijanove podrumne i dr. [29]. U 2020. godini nastalo je vino Levant napravljeno iz 4 sorte: Bogdanuša, Trbljan, Prč i Žilavka. Ponos hvarskog vinarstva su autohtona sorta Prč te Plavac kao najvažnija i najpoznatija sorta.



**Slika 6.** Uzgoj vinove loze vinarije Zlatan Otok na Hvaru <sup>[29]</sup>

Korčula njeguje iznimno dugu vinarsku tradiciju još iz razdoblja antičke Grčke. Naime, smatra se da je prva zasađena vinova loza bila upravo na području Korčule <sup>[30]</sup>. Rezultat toga je, osim što je Korčula turistička atrakcija, također je i svjetski poznata vinska lokacija. Čuvenom otoku se pripisuje prvo bijelo vino sorte pošip. Ono potječe od riječi „po šipku“ jer je, po legendi, sorta bila samonikla te je rasla s grmom divljeg šipka <sup>[30]</sup>. Najpoznatije vinarije su u Čari, Smokvici te Lombardi. Čara je malo mjesto od 700-tinjak žitelja, a nalazi se u središnjem dijelu otoka. Podno brijega prostiru se vinogradi na kojima se uzgaja čuvena sorta i vino Pošip. Nedaleko od Čare, smjestilo se i mjesto Smokvica u kojem se također uzgaja vino sorte pošip <sup>[31]</sup>. Na istočnoj strani otoka, izdvaja se mjesto Lombarda u kojem se uzgaja sorta grk i istoimeno vino. Specifičnost navedenog vina proizilazi iz uzgoja na pješćanim vinogradima te postojanju samo funkcionalnog ženskog cvijeta zbog čega se sorta grk uzgaja uz neku drugu sortu vinove loze kako bi došlo do oplodnje. Najčešće se zajedno uzgaja s plavcem malim. Od grka i plavca malog proizvodi se i desertno vino Prošek <sup>[32]</sup>.





**Slika 7.** Uzgoj sorte pošip u mjestu Čara na otoku Korčuli <sup>[31]</sup>



**Slika 8.** Uzgoj sorte grk u mjestu Lumbarda na otoku Korčuli <sup>[32]</sup>

U zaleđu Cavtata, smjestilo se ruralno mjesto Konavle zavidne vinske ponude i višestoljetne tradicije. Za razliku od dalmatinskih otoka, vinova loza u Konavlima uzgaja se na plodnom tlu bogatom vodom, zaštićenom od mora te okruženom planinom Sniježnicom <sup>[33]</sup>. Od sorte malvasije dubrovačke proizvodi se slatko vino Zoro, kojeg karakteriziran

svježina i bogata aroma zrelog voća. Nadalje, u vinogradima Konavla dominira sorta maraština koju često uspoređuju sa slavonskom graševinom po okusu [34]. Od crnih sorti se izdvajaju plavac, vranac i merlot. Stanovnici Konavla posebno se diče slatkom Karamanovom malvazijom koja je proglašena jednom od najboljih hrvatskih desertnih vina te crni cuvee Vilin ples koji je 2021. godine osvojio zlatnu nagradu na Decenterovim Svjetskim vinskim nagradama [34].



**Slika 9.** Slatka Karamanova malvazija iz Konavla [34]

#### 1.4. Kemijski sastav vina i njegovi zdravstveni benefiti

Kvaliteta proizvedenog vina ovisi o sastavu i sorti grožđa, tehnološkim procesima obrade, ali i svim agroekološkim postupcima koji su prethodili berbi [35]. Autori navode kako je vino, gledajući kemijski sastav, kompleksna mješavina nekoliko stotina različitih sastojaka. Prosječan kemijski sastav vina iznosi: 86 % vode, 12 % etanola, 1 % glicerol i polisaharida, 0,5 % različitih kiselina te 0,5 % hlapljivih sastojaka [36]. Zdravstveni benefiti vina ponajviše proizilaze iz prisutnosti polifenola, spojeva koji imaju antioksidativna

svojstva. Crveno vino sadrži 2567 mg/ekvivalent galna kiselina/L ukupnih polifenola dok bijelo vino sadrži 239 mg/ekvivalent galna kiselina/L ukupnih polifenola. Čak 85 % od ukupnih polifenola crvenog vina čine flavonoidi. Prisutnost pojedinih polifenola ovisi o dijelu grožđa <sup>[35]</sup>. Npr. antocijani, koji su odgovorni za crvenu boju vina, se nalaze u kožici grožđa. Resveratrol, katehini i epikatehini se nalaze i u kožici i sjemenkama. Mnogobrojna znanstvena istraživanja su pokazala antioksidativna, protuupalna i antikancerogena svojstva polifenola te redukciju pojave kardiovaskularnih bolesti <sup>[35]</sup>. Vino je bogato mineralima kao što su kalij, kalcij, magnezij, natrij, mangan, željezo bakar, aluminij, cink, kobalt, fluor, krom i silicij <sup>[37]</sup>.

## 1.5. Fluoridi

Fluor je najelektronegativniji element periodnog sustava, a samim time i najreaktivniji <sup>[38]</sup>. Ubraja se u skupinu halogenih elemenata te se pri sobnoj temperaturi nalazi u plinovitom agregatnom stanju. S obzirom na izraženu reaktivnost, rijetko kada se pojavljuje u elementarnom stanju već u formi anorganskog aniona – fluorida <sup>[39]</sup>. Ima snažan afinitet k siliciju, aluminiju, kalciju i magneziju. Po zastupljenosti, 13. ti je element u zemljinoj kori. Koristi se u proizvodnji teflona (politetrafluoretilen) i drugih fluoropolimera <sup>[40]</sup> te u anesteziologiji (halotan, sevofluran) <sup>[41]</sup>.

Čovjek unosi fluor putem vode, biljne hrane te alkoholnih pića (pivo, vino) <sup>[38,42]</sup>. Uobičajena koncentracija fluorida u vinu je 1 mg/L <sup>[43]</sup>. Prema zdravstvenim organizacijama, preporučeni dnevni unos fluora za odraslu osobu je od 3 – 4 mg dnevno <sup>[39]</sup>. Nakon apsorpcije fluorida u organizmu, dolazi do njegove akumulacije u kostima (spriječava osteoporozu). Također, reakcijom hidroksiapatita iz zubi sa fluorom, dolazi do nastajanja fluorapatita. Navedeni spoj je rezistentan na kiseline koje proizvode kariogene bakterije stoga je nužan za dentalnu higijenu <sup>[44]</sup>.

## 1.6. Određivanje fluorida

### 1.6.1. Potencimetrija

Potencimetrija je metoda elektroanalize koja se koristi za određivanje razlike električnog potencijala između dviju elektroda smještenih u elektrokemijskoj ćeliji, uz održavanje ravnotežnih uvjeta. Za navedenu metodu je karakteristično mjerenje napona na način da kroz ćeliju prolazi iznimno mala struja ili se čak napon mjeri u odsutnosti struje. Time je osigurana ravnoteža na elektrodama. Za mjerenje razlika potencijala koriste se potenciometri i voltmetri – instrumenti s visokim ulaznim otporom, a nazivaju se još i pH – metrima ili p-ionmetrima. Spomenuti instrumenti omogućuju preciznost u bilježenju potencijala s minimalnim protokom struje kroz ćeliju, što je preduvjet za stabilnost i točnost mjerenja <sup>[45]</sup>.

U potencimetrijskom mjerenju se koriste dvije specifične elektrode; referentna i indikatorska. Razlikuju se u tome što referentna elektroda ima konstantan potencijal koji je neovisan o kemijskim procesima ili koncentracijama unutar ćelije što je ključno za točnost mjerenja. Indikatorska elektroda reagira na promjene u koncentraciji, a time je omogućeno praćenje promjena putem promjena u njezinom potencijalu <sup>[46]</sup>.

Potencimetrija je metoda koja omogućuje visoku osjetljivost i pouzdanost rezultata te se, shodno tome, često koristi u znanstvenim istraživanjima te industriji. Idealna je za mjerenja koncentracije iona, odnosno podatke o kemijskim sastavima i koncentracijama.

### 1.6.2. Fluorid ionsko – selektivna elektroda i njezina primjena

Fluorid ionsko – selektivna elektroda (FISE) je specifična elektroda koja se ubraja u skupinu elektroda s membranom u čvrstom stanju, odnosno razlikuju se u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze.

Jedan od najpoznatijih primjera elektrode s membranom u čvrstom stanju je staklena elektroda, čije određene odlike nalikuju elektrodama u tekućoj fazi.

Glavna odlika FISE elektrode je prisutnost aktivnih centara ionske izmjene koji su smješteni unutar membrane, a ne pokazuju pokretljivost <sup>[47]</sup>. Odgovorni su za selektivno prepoznavanje fluoridnih iona (F<sup>-</sup>). Pri sobnoj temperaturi od 25 °C, potencijal fluoridne elektrode je opisan Nernstovim izrazom <sup>[48]</sup>:

$$E = E^{\circ} - 59,16 \times \log a_{F^-} \quad (1)$$

Jednadžba prikazuje kako potencijal FISE elektrode ovisi o aktivnosti (koncentraciji) slobodnih fluoridnih iona u otopini. Pri određenim pH vrijednostima, fluoridni ioni mogu biti u ravnoteži sa slabom fluorovodičnom kiselinom (HF) iz koje potječu, što je opisano sljedećim izrazom <sup>[48]</sup>:



Ravnoteža se može iskazati i pomoću konstante disocijacije kiseline <sup>[49]</sup>:

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

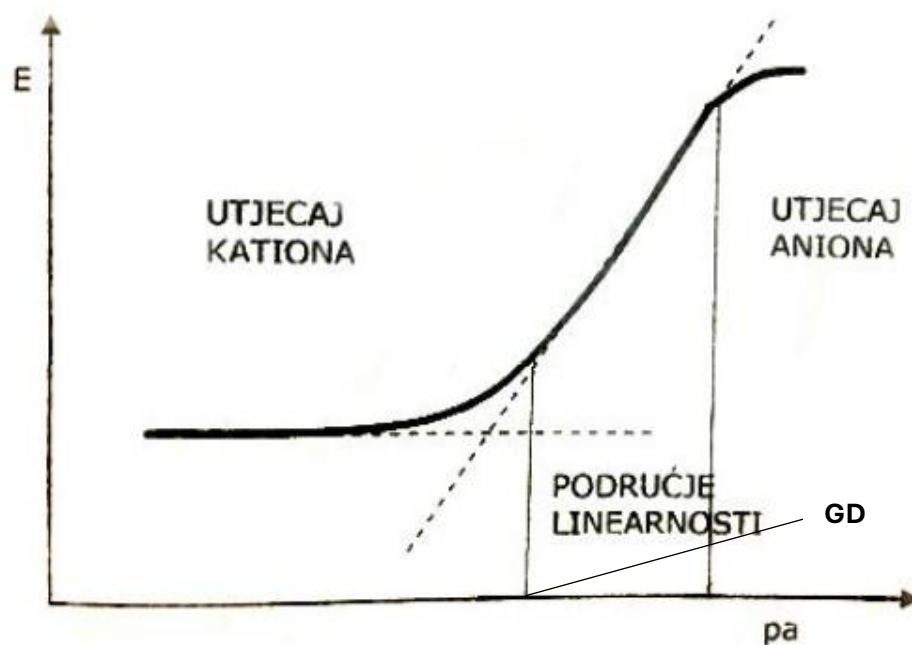
FISE elektroda ima ograničeno vrijeme trajanja. Tijekom uporabe, odziv elektrode se smanjuje i postaje sve sporiji zbog čega elektroda može postati neprikladna za daljnju upotrebu. Ova degradacija odziva često se može primijetiti već nakon nekoliko mjeseci korištenja kao rezultat isparavanja ili iscjeđivanja unutarnjeg elektrolita. Obnavljanjem unutarnjeg elektrolita, elektroda može povratiti svoju funkcionalnost <sup>[46]</sup>.

Granica detekcije (GD) za FISE elektrodu je koncentracija pri kojoj elektroda više ne može učinkovito pratiti promjenu potencijala. Ova granica je tipično oko 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> za fluoridne ione te može biti pod utjecajem faktora kao što je otapanje LaF<sub>3</sub> u membrani <sup>[50]</sup>. Nagib pravca u linearnom dijelu baždarene krivulje, koji predstavlja promjenu potencijala po logaritmu koncentracije, za ione s z = 1 iznosi 0,059 V po dekadi koncentracije. Izraz koji opisuje navedenu tvrdnju glasi <sup>[50]</sup>:

$$dE / d \log c = 0.059 / z_j = s \quad (4)$$

Na slici 10. prikazan je grafički prikaz ovisnosti potencijala o negativnom logaritmu aktiviteta.

FISE elektroda ima širok spektar primjene: od određivanja iona F<sup>-</sup> u organskim tvarima/spojevima, u zraku, vodi za piće, otpadnim vodama i moru pa do primjene u medicini (uzorci kostiju, zubi, urina i sl.) <sup>[37]</sup>.



**Slika 10.** Grafički prikaz ovisnosti potencijala o negativnom logaritmu aktiviteta – granica detekcije [9]

### 1.6.3. Dosadašnja istraživanja o određivanju fluoridnih iona u vinu

Posljednjih nekoliko desetaka godina, sve je veća osvještenost (na globalnoj razini) prema sigurnosti hrane zbog upotrebe raznih pesticida i gnojiva u poljoprivredi te industrijskih onečišćenja zraka, tla i vode [51]. Stoga, važno je sustavno kontrolirati prisutnost patogena i kemijskih spojeva u hrani i vodi. Veliki je izazov precizno detektirati analite niske koncentracije kao što su ioni u složenim matricama - hrani i piću zbog mogućih interferencija s drugim elementima/ spojevima. Dosadašnji standardi za kvantifikaciju iona u prehrambenoj industriji odnose se na upotrebu optičke emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom i atomsku apsorpcijsku spektrometriju [51]. Iako su navedene metode vrlo točne i detektiraju analite niske koncentracije, skupe su te zahtijevaju dugotrajnu pripremu. Stoga su ograničene na analize u laboratoriju. Potenciometrija pokazuje nekoliko značajnih prednosti prema ostalim elektrokemijskim tehnikama: niža cijena, dugotrajnost, niska potrošnja struje i širok raspon detekcije [52]. Stoga, potenciometrija pokazuje veliki potencijal detektiranja teških metala i važnih aniona u prehrambenoj industriji.

Rodríguez Gómez i sur. <sup>[42]</sup> određivali su koncentracije fluorida na 50 uzoraka vina sa Kanarskih otoka (Španjolska) potenciometrijom, odnosno FISE elektrodom. Od analizirana 24 uzoraka crvenog vina, prosječna koncentracija fluorida je iznosila 0,15 mg L<sup>-1</sup>. Kod 17 uzoraka bijelih vina, zabilježena je prosječna koncentracija fluorida iznosa 0,16 mg/L, a kod 9 rose uzoraka vina 0,13 mg L<sup>-1</sup>. Iz navedenog je vidljivo kako su najviše vrijednosti fluorida zabilježene u uzrocima bijelog vina, a najmanje kod rose vina. Usprkos tome, nije zabilježena statistički značajna razlika. Također, sve vrijednosti su ispod maksimalnih preporučenih vrijednosti. U istraživanju Buljac i sur. <sup>[39]</sup> određivala se koncentracija fluorida u 30 različitih Dalmatinskih vina FISE elektrodom korištenjem TISAB (*Total ionic strength adjustment buffer*) i acetatnog pufera kako bi se usporedio njihov utjecaj na determiniranje fluorida. TISAB se pokazala efikasnijom metodom. Raspon koncentracija fluorida u crvenim vinima je bio od 0,10 do 0,24 mg L<sup>-1</sup> dok je kod bijelih vina iznosio od 0,13 do 0,23 mg L<sup>-1</sup>. Iako nije utvrđena statistički značajna razlika u koncentracijama fluorida između različitih vina, autori su napravili svojevrsnu grupaciju. Vina sa Brača, Visa i Kaštela imaju najveću prosječnu koncentraciju fluorida, a vina iz Primoštena najmanju. Navedeno je posljedica davnog korištenja kriolita u zaštiti vinove loze. Bačić <sup>[37]</sup> je također određivao fluoride u Dalmatinskim vinima, točnije sa područja Vrgorca, Imotskog, Drniša, Visa, Kaštela i Brača. Najveća koncentracija fluorida je zabilježena kod crvenog vina iz Kaštela (371,09 µg fluorida/mL uzorka), a najmanje u crnom vinu sa Brača (297,92 µg fluorida/mL uzorka).

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



## 2.1.METODIKA

Laboratorijski dio istraživanja je proveden na Zavodu za Kemiju okoliša, Kemijsko – tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu.

U provođenju pokusa korištene su kemikalije p.a. čistoće:

1. Natrijev fluorid (NaF) – Kemika, Zagreb
2. Octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH) - Kemika, Zagreb
3. Natrijev hidroksid (NaOH) - Kemika, Zagreb
4. EDTA (Komplekson III, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> × H<sub>2</sub>O) – Kemika, Zagreb
5. Natrijev klorid (NaCl) – Kemika, Zagreb

## 2.2.MJERNI UREĐAJI I PRIBOR

U eksperimentu su korišteni sljedeći uređaji:

1. Kombinirana komercijalna FISE elektroda - Metler Toledo (Švicarska)
2. pH metar – InoLab pH 7110 (Njemačka)
3. Analitička vaga – Mettler AT 261 (preciznost 0,00001 g) (Švicarska)
4. Magnetska mješalica- MS-H-S DLAB (SAD)
5. Sušionik - ST-01/02 (Hrvatska)



**Slika 11.** Uređaj za potenciometriju

U laboratoriju je testirano ukupno 12 uzoraka vina iz 11 vinarija, a detaljan popis je prikazan u tablici 1. Testirane su 3 sorte vinove loze: pošip, pošip šegović i pošip selekcija. Od ukupnih 11, šest vinarija je sa otoka Pelješca, dvije su s otoka Hvara, dvije s otoka Korčule i jedna s područja Konavla.



**Slika 12.** Uzorci vina na kojima je provedeno istaživanje

**Tablica 1.** Popis testiranih uzoraka vina po vinarijama i njihovim lokacijama

Broj uzorka	Sorta	Godina	Naziv vinarije	Vinogorje	Lokacija
1	Pošip	2022.	Vinarija Carevi podrumi	Zastolje Gruda	Konavle
2	Pošip	2023.	Vinarija Andričević	Potomje	Pelješac
3	Pošip	2021.	Antunović	Oskorušno	Pelješac
4	Pošip	2022.	Bezsek	Janjina	Pelješac
5	Pošip Šegović	2022.	Vinarija Edivo	Smokvica	Korčula
6	Pošip	2023.	Grgić vina	Trstenik	Pelješac
7	Pošip	2023.	Vinarija Matuško	Potomje	Pelješac
8	Pošip	2023.	Vinarija Palihnić	Kuna Pelješka	Pelješac
9	Pošip	2021.	OPG Grljučić- Cma ovca	Smokvica	Korčula
10	Pošip	2023.	OPG Pavičić	Vrbanj	Hvar
11	Pošip selekcija	2022.	OPG Pavičić	Vrbanj	Hvar
12	Pošip	2023.	OPG Svirče		Hvar

## 2.3. PRIPRAVA OTOPINA

### 2.3.1. Priprema 0,03 mol L<sup>-1</sup> EDTA 1 L

Za pripravu 0,03 mol L<sup>-1</sup> EDTA otopljeno je 8,7631 g EDTA u 1 L destilirane vode.

### 2.3.2. Priprema otopine pufera (TISAB)

U 1 L 0,03 mol/L otopine EDTA se otopi 58,06 g NaCl, 37,24 g NaOH te se doda 57 mL CH<sub>3</sub>COOH. Izmjeri se pH pripravljene otopine, a zatim se dodaje octena kiselina. Konačna pH vrijednost podešena je na 5,24 [39]. Otopina se prenese u tikvicu od 2 L i nadopuni destiliranom vodom do oznake.

### 2.3.3. Priprema 0,10 mol L<sup>-1</sup> otopine NaF

NaF (M = 41,99 g mol<sup>-1</sup>) se suši dva sata u sušioniku pri 110 °C, a nakon hlađenja u eksikatoru se izmjerena masa od 0,42 g otopi u 100 mL TISAB-a. Niže koncentracije NaF pripravljane su razrijeđenjem primarne koncentracije NaF.

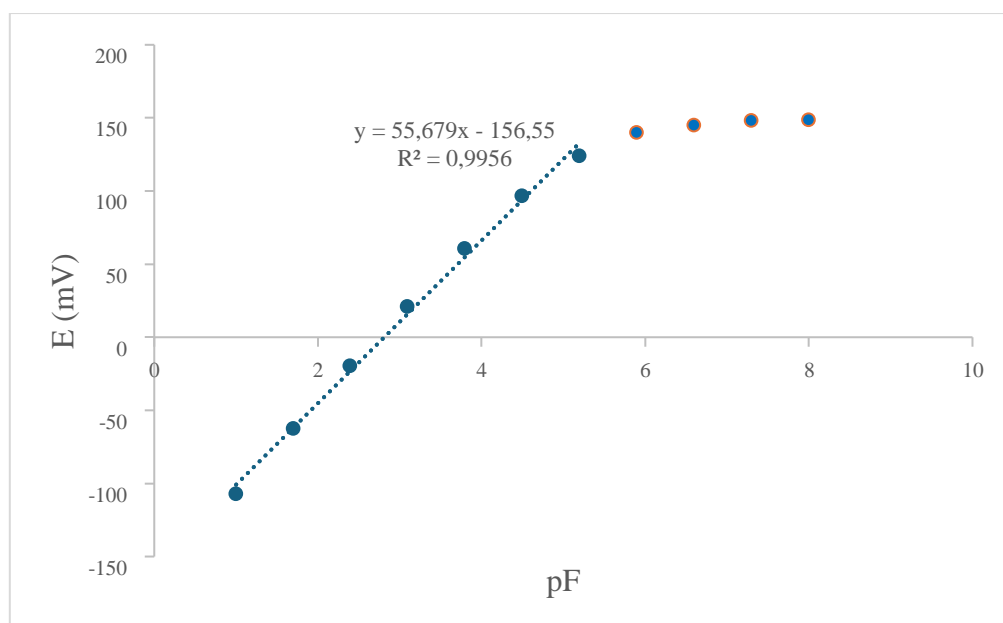
### 2.3.4. Mjerenje potencijala za konstrukciju krivulje umjeravanja

U 25 mL 0,10 M otopine NaF se uroni FISE elektroda, uz očitavanje vrijednosti električnog potencijala. Otpipetirano je 20 mL te otopine i dodano 20 mL TISAB-a, uz ponovno očitavanje vrijednosti električnog potencijala. Isti postupak se ponovio još devet puta. Na ovaj način su zabilježene vrijednosti električnog potencijala u 10 otopina različitih vrijednosti koncentracija fluoridnih iona. U tablici 2. prikazani su podatci koji su korišteni za konstruiranje krivulje umjeravanja standardne otopine NaF te njezin grafički prikaz (slika 12.).

**Tablica 2.** Korišteni podatci za konstruiranje krivulje umjeravanja standardne otopine NaF

<b>c / mol L<sup>-1</sup></b>	<b>pF</b>	<b>E / mV</b>
0,1	1	-107,1
0,02	1,7	-62,4
$4 \times 10^{-3}$	2,4	-19,9
$8 \times 10^{-4}$	3,1	20,9
$1,6 \times 10^{-4}$	3,8	60,4
$3,2 \times 10^{-5}$	4,5	96,6
$6,4 \times 10^{-6}$	5,2	123,9
$1,28 \times 10^{-6}$	5,9	140,1
$2,56 \times 10^{-7}$	6,6	144,9
$5,12 \times 10^{-8}$	7,3	148,2
$1,024 \times 10^{-8}$	8	148,6

*c* - množinska koncentracija standardne otopine NaF; *pF* – negativni logaritam aktiviteta F<sup>-</sup> iona; *E* – izmjereni elektrodni potencijal



**Slika 13.** Krivulja umjeravanja standardne otopine NaF

### 2.3.5. Određivanje koncentracije fluoridnih iona metodom standardnog dodatka

Koncentracija fluorida u realnom uzorku je određena metodom standardnog dodatka. Metoda standardnog dodatka koristi se za ispitivanje točnosti metode. Ovom metodom unaprijed određene količine standardne otopine analita poznate koncentracije dodaju se otopini uzorka nepoznate koncentracije analita <sup>[53]</sup>.

Stoga je uzorcima vina dodano 20 µL standardne otopine NaF koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Prije upotrebe FISE elektroda se kondicionirala u standardnoj otopini NaF koncentracije  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . U čašicu je dodano 5 mL vina i 15 mL TISAB-a te je očitana vrijednost potencijala pomoću FISE elektrode. Zatim je dodano 20 µL standardne otopine NaF koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  i ponovno je očitana vrijednost električnog potencijala. Postupak se ponavljao 8 puta. Za svaki uzorak vina je provedeno 5 mjerenja.

Korišten je segmentni oblik jednadžbe pravca koji glasi <sup>[54]</sup>:

$$\frac{\frac{c_s V_s}{V_A}}{-c_A} + \frac{10^{\left|\frac{\Delta E}{S}\right|} \times \left(1 + \frac{V_s}{V_A}\right)}{1} = 1 \quad (5)$$

$c_s$  – koncentracija standardne otopine

$V_s$  – zbroj volumena standarda

$V_A$  – početni volumen analita

$\Delta E$  – razlika očitano (nultog) potencijala i potencijala nakon sukcesivnog standardnog dodatka

$S$  – nagib krivulje umjeravanja

$c_A$  – nul-točka (jednadžbe pravca)

$\frac{c_s V_s}{V_A}$  - varijabla osi apscisa

$10^{\left|\frac{\Delta E}{S}\right|} \times \left(1 + \frac{V_s}{V_A}\right)$  - varijabla osi ordinata

Negativna vrijednost koncentracije fluorida predstavlja nul-točku pravca u ispitivanom alikvotu.

### 2.3.6. Određivanje udjela fluorida u uzorcima vina

Za izračunavanje udjela fluorida u vinu i grafički prikaz dobivenih rezultata, korišten je nagib pravca (S) iznosa 55,679 iz krivulje umjeravanja te su izračunate vrijednosti varijable y. Vrijednosti varijable osi apscise pomnožene su s vrijednosti  $10^{-6}$  u cilju bolje preglednosti rezultata što podrazumijeva da omjer koeficijenta smjera na taj način konstruiranog pravca i koeficijent smjera pravca jednadžbe čije vrijednosti varijable osi apscisa nisu pomnožene faktorom  $10^{-6}$ , iznosi  $10^{-6}:1$ . Nul – točka dobivene jednadžbe množi se s faktorom  $10^{-6}$  kako bi se dobile koncentracije fluorida u ispitivanom alikvotu.

U daljnjem izračunu, korištenjem izraza za izračun razrijeđenja otopina, izračunava se množinska koncentracija fluorida:

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2 \quad (6)$$

gdje je:

$c_1$  (koncentracija fluorida u ispitivanom alikvotu,  $c_A$ )

$V_1$  (volumen alikvota) = 0,02 L

$V_2$  (volumen ispitivanog uzorka vina) = 0,005 L

Izračunava se  $c_2$ , odnosno množinska koncentracija fluorida u vinu:

$$c_2 = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (7)$$

Zatim, dobivena koncentracija fluorida uvrštava se u formulu za izračun masene koncentracije:

$$\gamma (F^-) = c (F^-) \times M (F^-) \quad (8)$$

Primjer izračuna za uzorak vina 2 (Pošip-Vinarija Andričević):

Prema jednadžbi (5) nul – točka za 1. mjerenje iznosi  $c_A = 4,142912012 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Uvrštavanjem u jednadžbu (7) dobiva se:

$$c_2 = \frac{4,885773461 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \times 0,02 \text{ L}}{0,005 \text{ L}}$$

$$= 1,9543 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (1.mjerenje)}$$

Shodno prethodno napisanom izračunate su vrijednosti i za preostala četiri mjerenja:

$$c_2 = \frac{4,083484882 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \times 0,02 \text{ L}}{0,005 \text{ L}}$$

$$= 1,6334 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (2.mjerenje)}$$

$$c_2 = \frac{4,082410849 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \times 0,02 \text{ L}}{0,005 \text{ L}}$$

$$= 1,6330 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (3.mjerenje)}$$

$$c_2 = \frac{3,814210574 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \times 0,02 \text{ L}}{0,005 \text{ L}}$$

$$= 1,5257 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (4.mjerenje)}$$

$$c_2 = \frac{3,942558028 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \times 0,02 \text{ L}}{0,005 \text{ L}} = 1,5770 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (5.mjerenje)}$$

Zatim se izračuna aritmetička sredina množinskih koncentracija  $\pm$  standardna devijacija:

$$\bar{c}_2 = (1,6646 \pm 0,1501) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Vrijednost aritmetičke sredine množinske koncentracije uvrštavamo u jednadžbu (8):

$$\gamma(F^-) = c(F^-) \times M(F^-) = (1,6646 \pm 0,1501) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \times 18,99 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= (3,1611 \pm 0,2850) \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1} \times 10^6 = 316,11 \pm 28,50 \mu\text{g L}^{-1}$$



### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

U tablici 3. prikazane su pH vrijednosti testiranih 12 uzoraka vina sa područja Hvara, Korčule, Pelješca i Konavla.

**Tablica 3.** pH vrijednosti testiranih uzoraka dalmatinskih vina s pripadajućim informacijama o vinarijama i lokaciji

Broj uzorka	Sorta	Godina	Naziv vinarije	Vinogorje	Lokacija	pH
1	Pošip	2022.	Vinarija Carevi podrumi	Zastolje Gruda	Konavle	3,67
2	Pošip	2023.	Vinarija Andričević	Potomje	Pelješac	3,61
3	Pošip	2021.	Antunović	Oskorušno	Pelješac	3,53
4	Pošip	2022.	Bezsek	Janjina	Pelješac	3,77
5	Pošip Šegović	2022.	Vinarija Edivo	Smokvica	Korčula	3,65
6	Pošip	2023.	Grgić vina	Trstenik	Pelješac	3,75
7	Pošip	2023.	Vinarija Matuško	Potomje	Pelješac	3,98
8	Pošip	2023.	Vinarija Palihnić	Kuna Pelješka	Pelješac	3,82
9	Pošip	2021.	OPG Grljušić- Cma ovca	Smokvica	Korčula	3,58
10	Pošip	2023.	OPG Pavičić	Vrbanj	Hvar	3,81
11	Pošip selekcija	2022.	OPG Pavičić	Vrbanj	Hvar	3,71
12	Pošip	2023.	OPG Svirče		Hvar	3,82

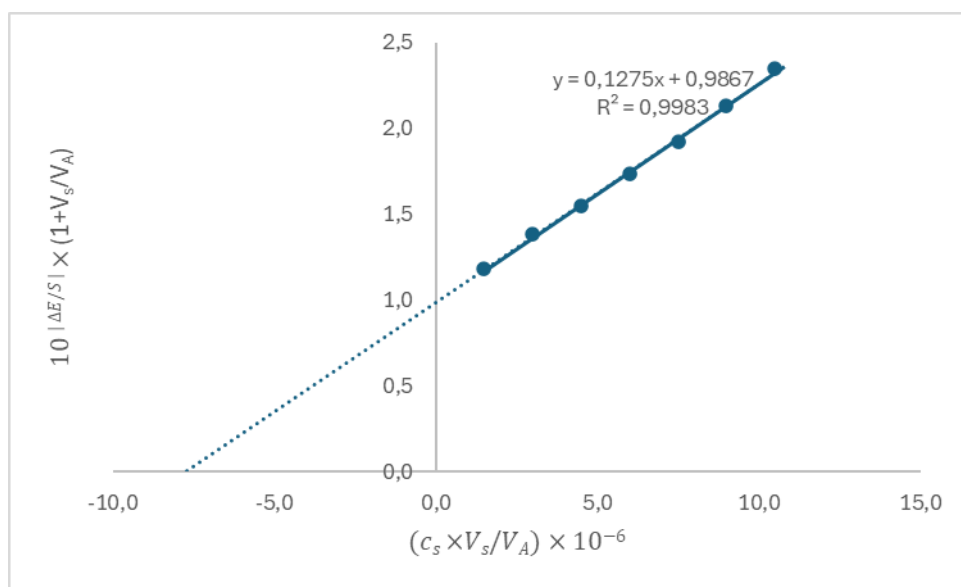
Rezultati određivanja pH vrijednosti pokazuju raspon od 3,53 do 3,98 što je vrlo slično rezultatima istraživanja prezentiranih u završnom radu<sup>[55]</sup> gdje je zabilježena pH vrijednost vina sorte pošip iznosa 3,60. Također, u istraživanju prezentiranom u završnom radu<sup>[9]</sup> za vino pošip, pH vrijednosti vina proizvedenih u Kaštelima su iznosile 3,6. Varijabilnosti rezultata, usprkos istoj sorti, mogu biti objašnjene nizom agroekoloških mjera (gnojidba, sastav tla i sl.) te tehnološkim postupcima proizvodnje vinarije koji značajno utječu na kemijski sastav vina<sup>[35]</sup>. U istraživanju Buljac i sur.<sup>[39]</sup> također su određene pH

vrijednosti bijelih vina sa područja Dalmacije, a prosječna vrijednost je iznosila  $3,43 \pm 0,34$  što je u skladu s vrijednostima dobivenim u ovom istraživanju.

U tablicama 4. – 63. te na slikama 13. – 71. prikazane su koncentracije fluorida u 12 uzoraka vina te pripadajući grafički prikazi.

**Tablica 4.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 1 (Vinarija Carevi podrumi – Konavle - Pošip) – 1.mjerenje

Vino 1	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10^{ \Delta E/S } \times (1+V_s/V_A)$
0,00	138,4	0,0	1,0000
0,03	134,3	1,5	1,1866
0,06	130,6	3,0	1,3848
0,09	127,9	4,5	1,5507
0,12	125,2	6,0	1,7365
0,15	122,8	7,5	1,9205
0,18	120,3	9,0	2,1329
0,21	118	10,5	2,3492



**Slika 14.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 1 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

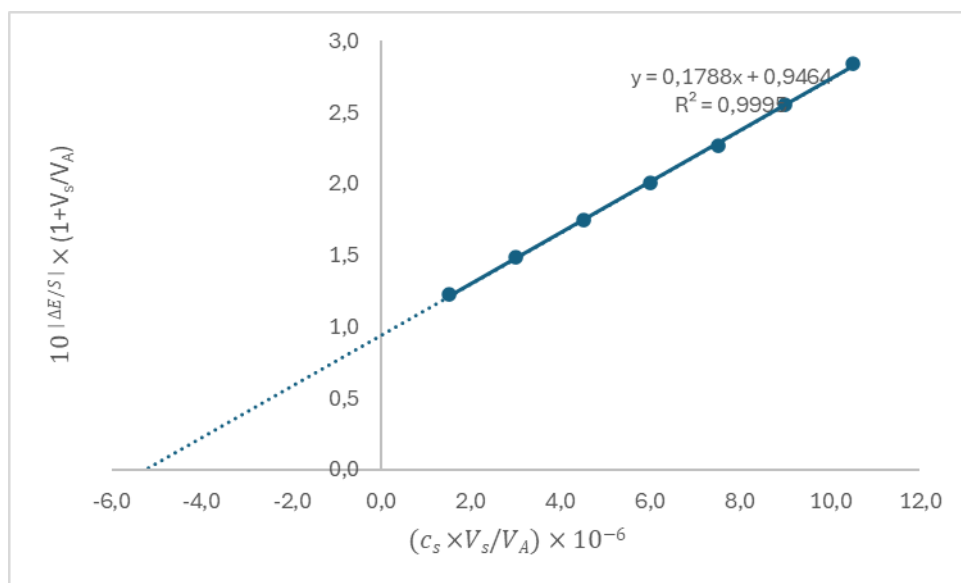
$$c_A = 7,740686809 \times 10^{-6}$$

$$c_{1,1} = 3,096 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Za množinsku koncentraciju je korištena je oznaka  $c_{x,y}$ , gdje x predstavlja uzorak, a y broj mjerenja (oznaka  $c_{1,1}$  predstavlja 1. uzorka i 1. mjerenje).

**Tablica 5.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 1 (Vinarija Carevi podrumi – Konavle - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 1	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^{ \frac{\Delta E}{S} } \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	144,2	0,0	1,0000
0,03	139,3	1,5	1,2265
0,06	134,7	3,0	1,4857
0,09	130,8	4,5	1,7483
0,12	127,5	6,0	2,0069
0,15	124,6	7,5	2,2660
0,18	121,7	9,0	2,5585
0,21	119,2	10,5	2,8414



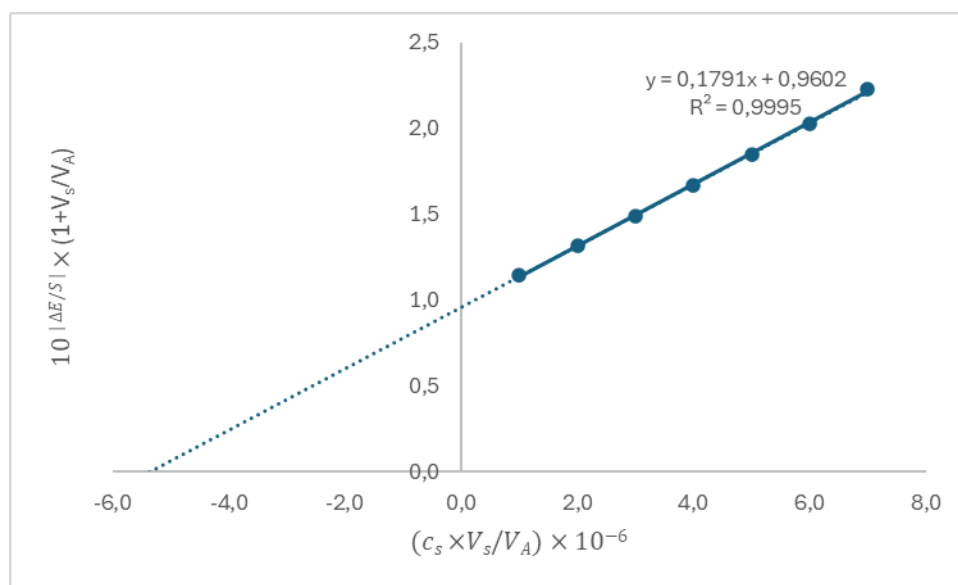
**Slika 15.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 1 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 5,294038304 \times 10^{-6}$$

$$c_{1,2} = 2,118 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 6.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 1 (Vinarija Carevi podrumi – Konavle – Pošip) – 3. mjerenje

Vino 1	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10^{ \frac{\Delta E}{S} } \times (1+V_s/V_A)$
0,00	143,9	0,0	1,0000
0,02	140,6	1,0	1,1474
0,04	137,2	2,0	1,3219
0,06	134,3	3,0	1,4918
0,08	131,6	4,0	1,6697
0,10	129,2	5,0	1,8458
0,12	126,9	6,0	2,0320
0,14	124,7	7,0	2,2277



**Slika 16.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 1 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

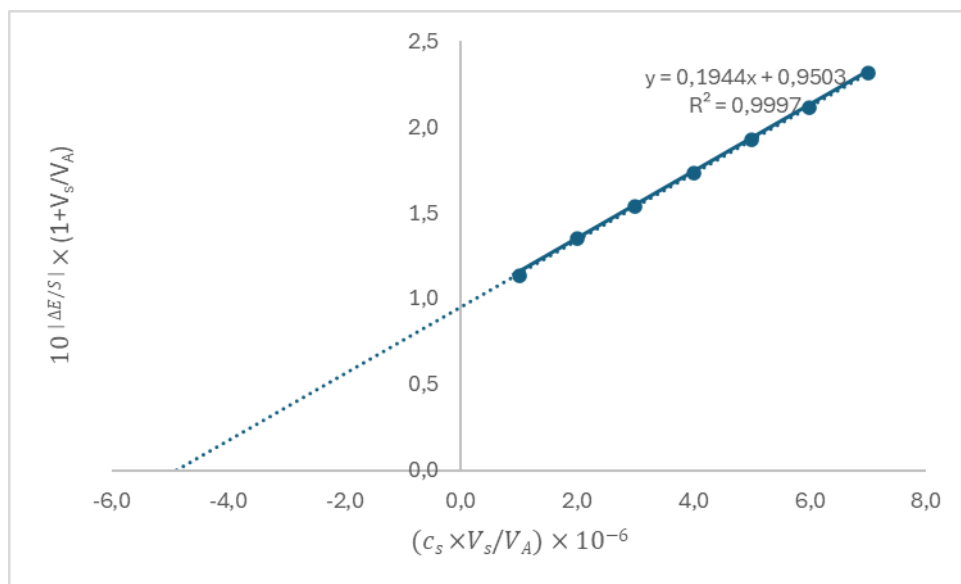
$$c_A = 5,360582878 \times 10^{-6}$$

$$c_{1.3} = 2,144 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 7.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 1 (Vinarija Carevi podrumi – Konavle – Pošip) – 4. mjerenje

Vino 1	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10^{ \frac{\Delta E}{S} } \times (1+V_s/V_A)$

0,00	144,9	0,0	1,0000
0,02	141,9	1,0	1,1332
0,04	137,7	2,0	1,3495
0,06	134,6	3,0	1,5356
0,08	131,7	4,0	1,7330
0,10	129,2	5,0	1,9237
0,12	127,0	6,0	2,1090
0,14	124,8	7,0	2,3122



**Slika 17.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 1 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

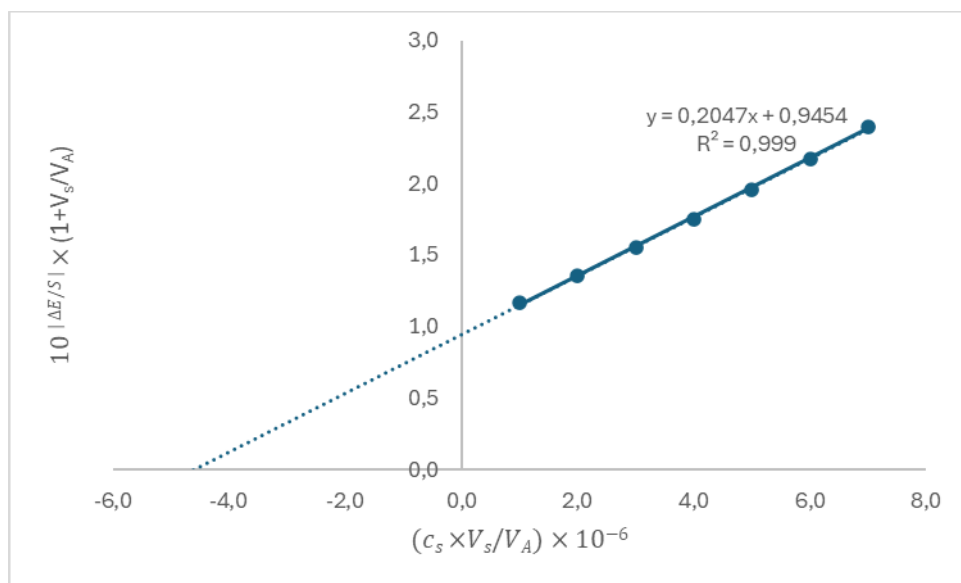
$$c_A = 4,887758937 \times 10^{-6}$$

$$c_{1,4} = 1,955 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 8.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 1 (Vinarija Carevi podrumi – Konavle - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 1	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s/V_A)$
0,00	146,4	0,0	1,0000
0,02	142,7	1,0	1,1665
0,04	139,1	2,0	1,3551
0,06	135,8	3,0	1,5548
0,08	133,0	4,0	1,7474
0,10	130,3	5,0	1,9558

0,12	127,8	6,0	2,1710
0,14	125,4	7,0	2,3999



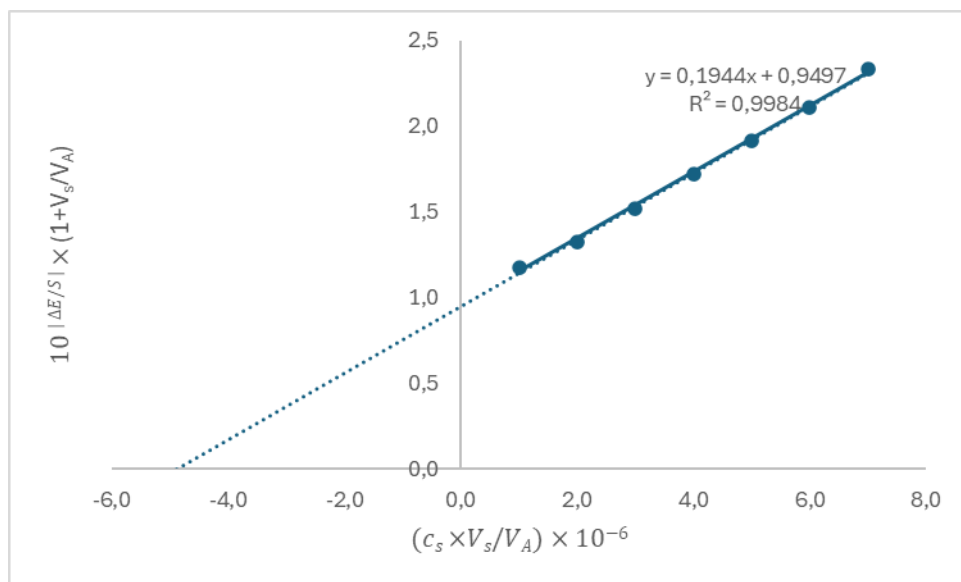
**Slika 18.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 1 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 4,617343181 \times 10^{-6}$$

$$c_{1,5} = 1,847 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 9.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 2 (Vinarija Andričević – Pelješac - Pošip) – 1. mjerenje

Vino 2	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s/V_A)$
0,00	143,8	0,0	1,0000
0,02	140,0	1,0	1,1713
0,04	137,0	2,0	1,3274
0,06	133,8	3,0	1,5167
0,08	130,8	4,0	1,7188
0,10	128,2	5,0	1,9158
0,12	125,9	6,0	2,1090
0,14	123,5	7,0	2,3314



**Slika 19.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 2 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

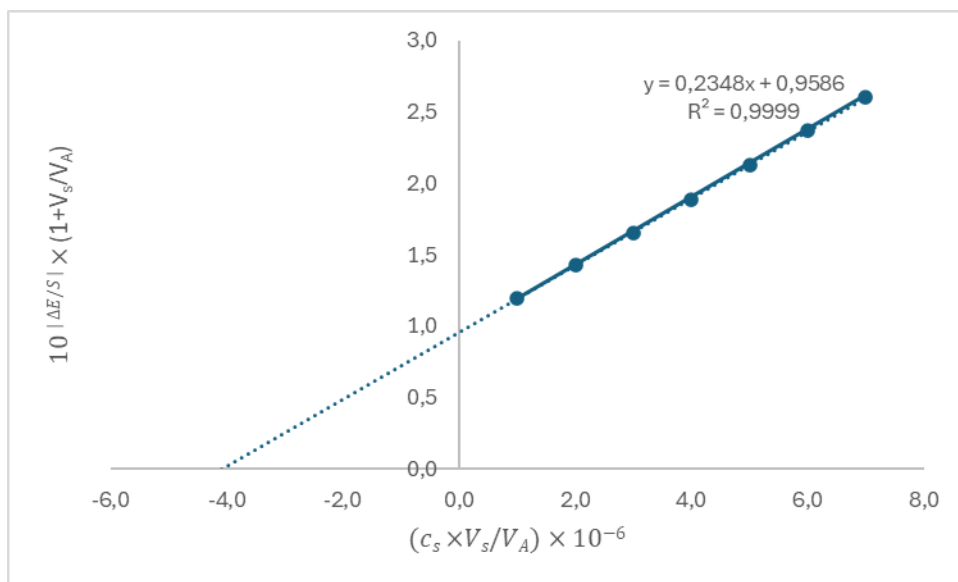
$$c_A = 4,885773461 \times 10^{-6}$$

$$c_{2,1} = 1,954 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 10.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 2 (Vinarija Andričević – Pelješac - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 2	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1+V_s/V_A)$
0,00	147,5	0,0	1,0000
0,02	143,1	1,0	1,2008
0,04	138,9	2,0	1,4300
0,06	135,4	3,0	1,6543
0,08	132,2	4,0	1,8903
0,10	129,3	5,0	2,1332
0,12	126,8	6,0	2,3679
0,14	124,5	7,0	2,6068





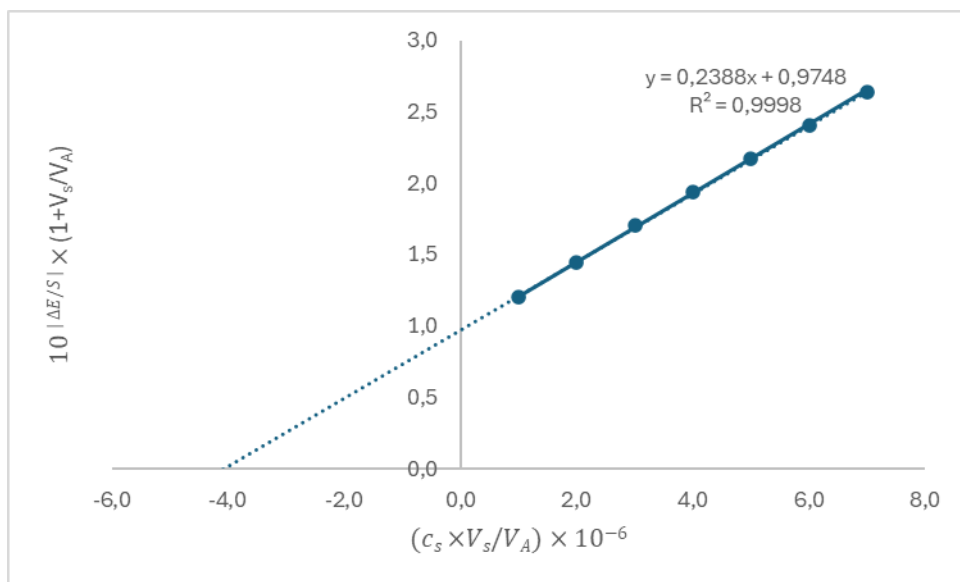
**Slika 20.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 2 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 4,083484882 \times 10^{-6}$$

$$c_{2,2} = 1,633 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 11.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 2 (Vinarija Andričević – Pelješac - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 2	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	148,2	0,0	1,0000
0,02	143,7	1,0	1,2057
0,04	139,3	2,0	1,4478
0,06	135,4	3,0	1,7029
0,08	132,3	4,0	1,9378
0,10	129,6	5,0	2,1688
0,12	127,1	6,0	2,4074
0,14	124,9	7,0	2,6394



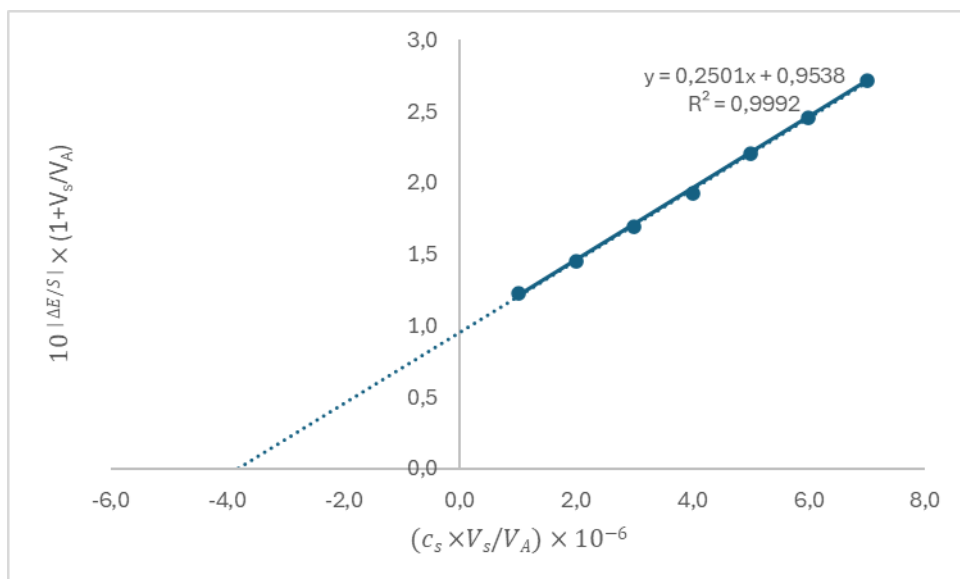
**Slika 21.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 2 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 4,082410849 \times 10^{-6}$$

$$c_{2,3} = 1,633 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 12.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 2 (Vinarija Andričević – Pelješac - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 2	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	148,7	0,0	1,0000
0,02	143,8	1,0	1,2259
0,04	139,8	2,0	1,4478
0,06	136,0	3,0	1,6959
0,08	132,9	4,0	1,9298
0,10	129,7	5,0	2,2050
0,12	127,1	6,0	2,4577
0,14	124,7	7,0	2,7169



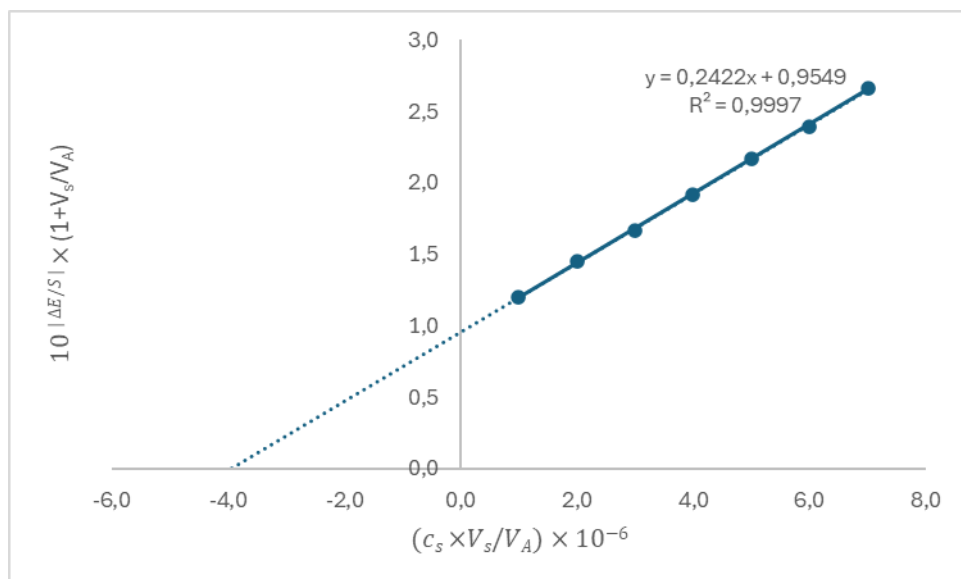
**Slika 22.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 2 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 3,814210574 \times 10^{-6}$$

$$c_{2,4} = 1,526 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 13.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 2 (Vinarija Andričević – Pelješac - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 2	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1+V_s/V_A)$
0,00	148,0	0,0	1,0000
0,02	143,6	1,0	1,2008
0,04	139,1	2,0	1,4478
0,06	135,7	3,0	1,6681
0,08	132,3	4,0	1,9218
0,10	129,4	5,0	2,1688
0,12	127,0	6,0	2,3975
0,14	124,5	7,0	2,6613



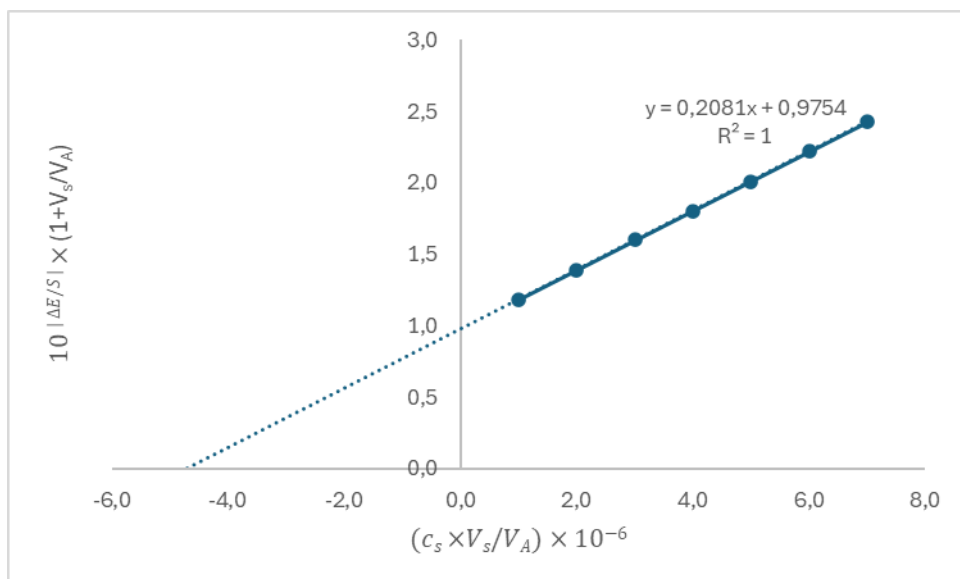
**Slika 23.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 2 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 3,942558028 \times 10^{-6}$$

$$c_{2,5} = 1,577 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 14.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 3 (Vinarija Antunović – Pelješac - Pošip) – 1. mjerenje

Vino 3	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1+V_s/V_A)$
0,00	145,2	0,0	1,0000
0,02	141,2	1,0	1,1822
0,04	137,3	2,0	1,3917
0,06	133,9	3,0	1,6047
0,08	131,1	4,0	1,8047
0,10	128,5	5,0	2,0127
0,12	126,1	6,0	2,2262
0,14	124,0	7,0	2,4318



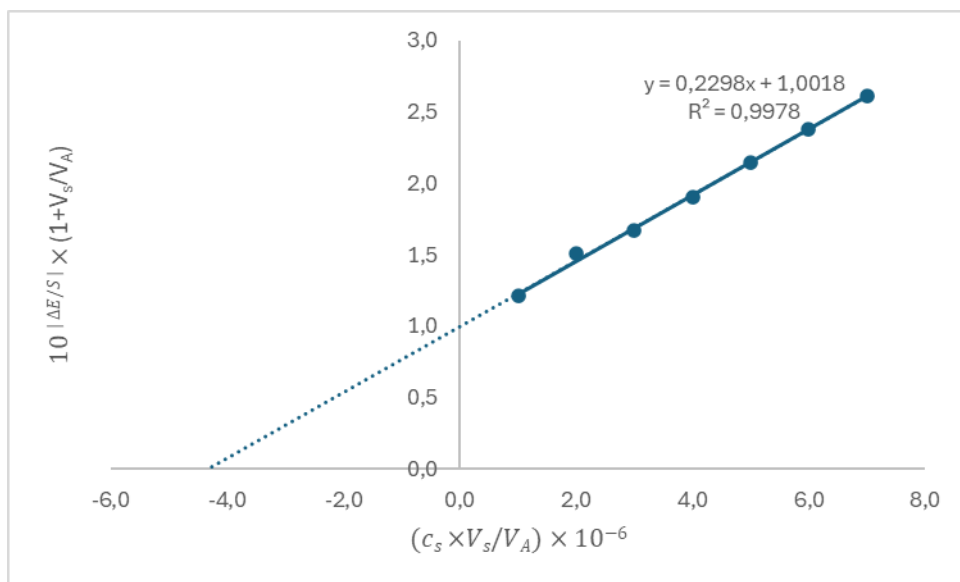
**Slika 24.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 3 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 4,688152375 \times 10^{-6}$$

$$c_{3.1} = 1,875 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 15.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 3 (Vinarija Antunović – Pelješac - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 3	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	147,4	0,0	1,0000
0,02	142,8	1,0	1,2107
0,04	137,5	2,0	1,5089
0,06	135,0	3,0	1,6750
0,08	131,9	4,0	1,9060
0,10	129,0	5,0	2,1510
0,12	126,6	6,0	2,3778
0,14	124,3	7,0	2,6176



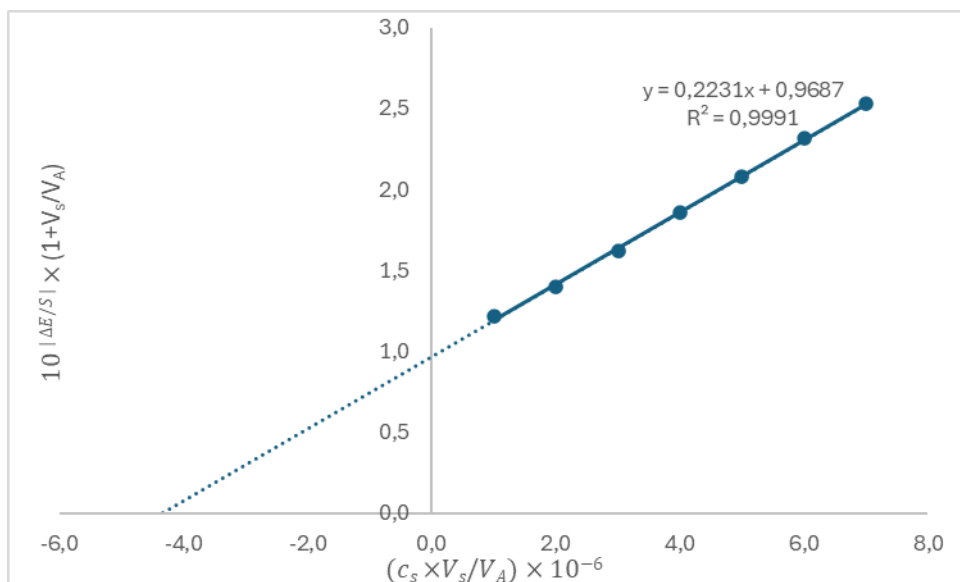
**Slika 25.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 3 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 4,359563203 \times 10^{-6}$$

$$c_{3,2} = 1,743 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 16.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 3 (Vinarija Antunović – Pelješac - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 3	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s/V_A)$
0,00	146,9	0,0	1,0000
0,02	142,2	1,0	1,2158
0,04	138,8	2,0	1,4007
0,06	135,3	3,0	1,6205
0,08	132,0	4,0	1,8593
0,10	129,3	5,0	2,0810
0,12	126,7	6,0	2,3195
0,14	124,6	7,0	2,5324



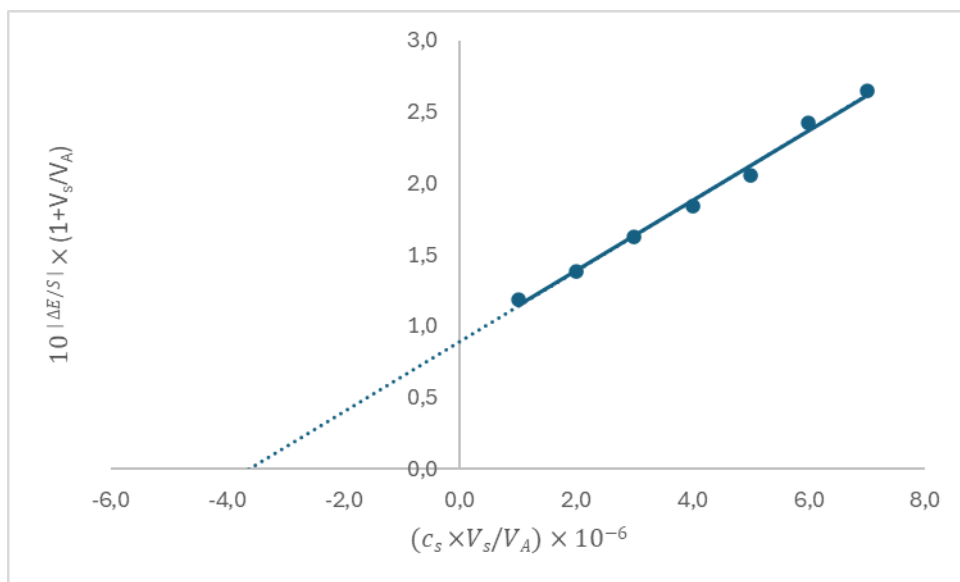
**Slika 26.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 3 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 4,341084201 \times 10^{-6}$$

$$c_{3,3} = 1,736 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 17.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 3 (Vinarija Antunović – Pelješac - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 3	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^{\frac{ \Delta E }{S}} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,3	0,0	1,0000
0,02	141,2	1,0	1,1860
0,04	137,4	2,0	1,3892
0,06	133,6	3,0	1,6272
0,08	130,6	4,0	1,8439
0,10	128,0	5,0	2,0553
0,12	124,0	6,0	2,4274
0,14	121,9	7,0	2,6503



**Slika 27.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 3 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

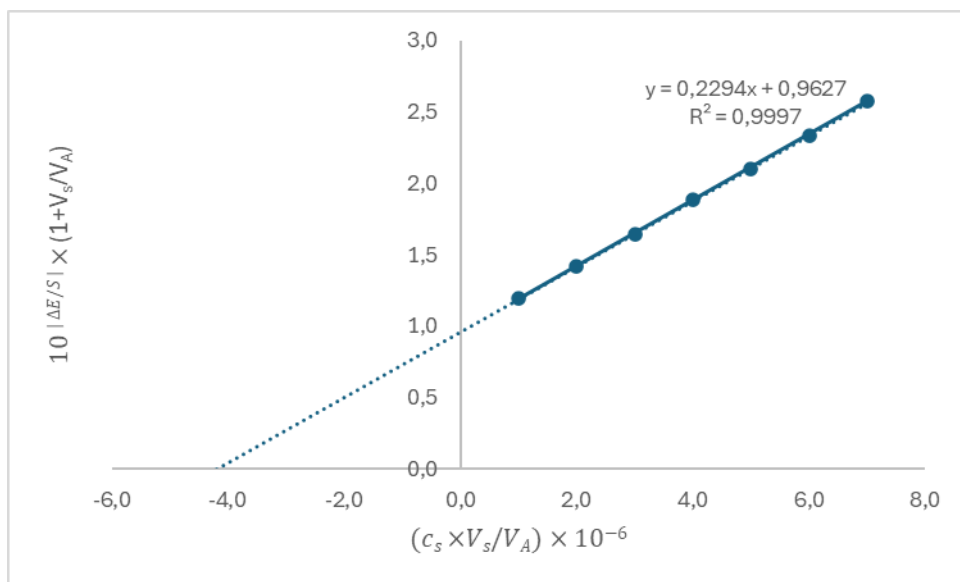
$$c_A = 3,642700517 \times 10^{-6}$$

$$c_{3,4} = 1,757 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 18.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 3 (Vinarija Antunović – Pelješac - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 3	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10^{\frac{ \Delta E }{S}} \times (1 + V_s/V_A)$
0,00	146,6	0,0	1,0000
0,02	142,3	1,0	1,1958
0,04	138,1	2,0	1,4241
0,06	134,7	3,0	1,6407
0,08	131,3	4,0	1,8903
0,10	128,8	5,0	2,0982
0,12	126,2	6,0	2,3388
0,14	123,9	7,0	2,5747





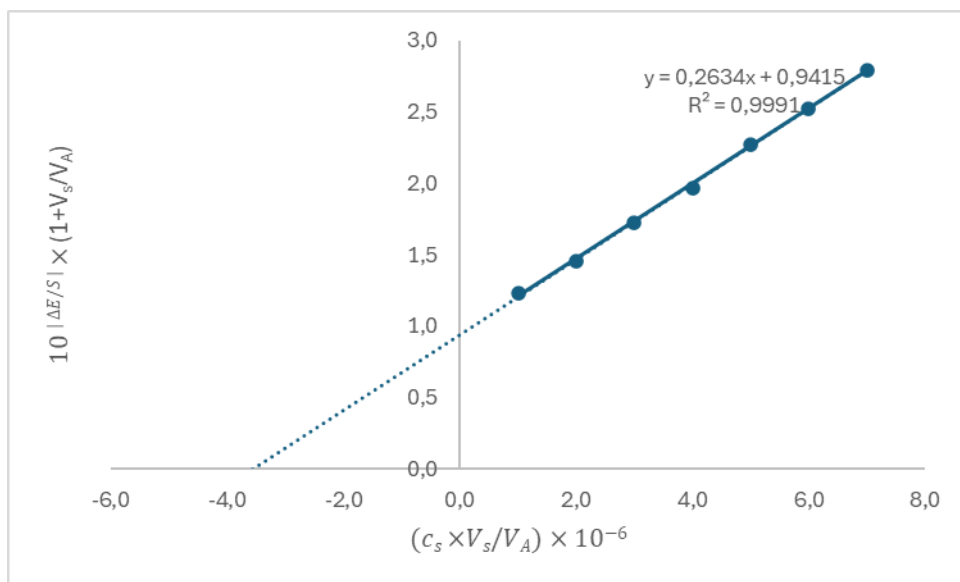
**Slika 28.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 3 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 4,196407051 \times 10^{-6}$$

$$c_{3,5} = 1,679 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 19.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 4 (Vinarija Bezek – Pelješac – Pošip) – 1. mjerenje

Vino 4	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	149,7	0,0	1,0000
0,02	144,7	1,0	1,2309
0,04	140,7	2,0	1,4538
0,06	136,6	3,0	1,7242
0,08	133,4	4,0	1,9701
0,10	130,0	5,0	2,2698
0,12	127,5	6,0	2,5195
0,14	125,0	7,0	2,7967



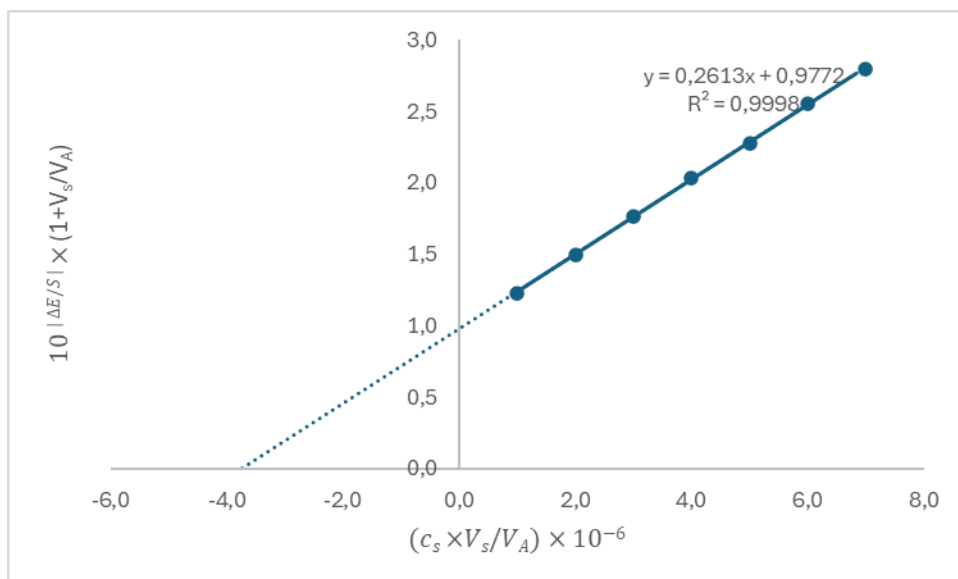
**Slika 29.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 4 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 3,575011301 \times 10^{-6}$$

$$c_{4,1} = 1,430 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 20.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 4 (Vinarija Bezek – Pelješac – Pošip) – 2. mjerenje

Vino 4	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	150,1	0,0	1,0000
0,02	145,1	1,0	1,2309
0,04	140,4	2,0	1,4965
0,06	136,4	3,0	1,7675
0,08	133,0	4,0	2,0363
0,10	130,3	5,0	2,2792
0,12	127,6	6,0	2,5509
0,14	125,4	7,0	2,7967



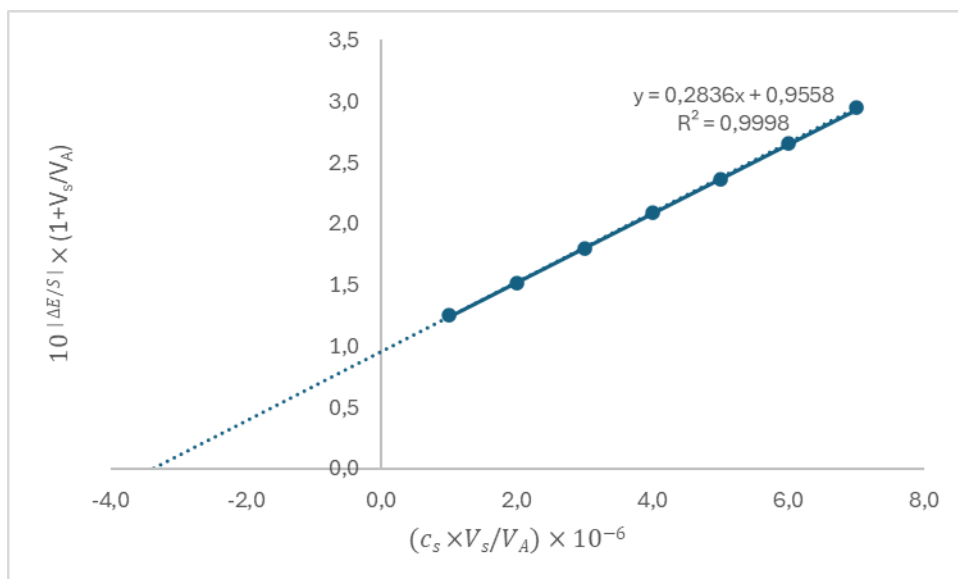
**Slika 30.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 4 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 3,738974701 \times 10^{-6}$$

$$c_{4,2} = 1,496 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 21.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 4 (Vinarija Bezek – Pelješac – Pošip) – 3. mjerenje

Vino 4	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1+V_s/V_A)$
0,00	150,6	0,0	1,0000
0,02	145,2	1,0	1,2515
0,04	140,5	2,0	1,5215
0,06	136,5	3,0	1,7970
0,08	132,9	4,0	2,0875
0,10	129,9	5,0	2,3656
0,12	127,1	6,0	2,6586
0,14	124,6	7,0	2,9512



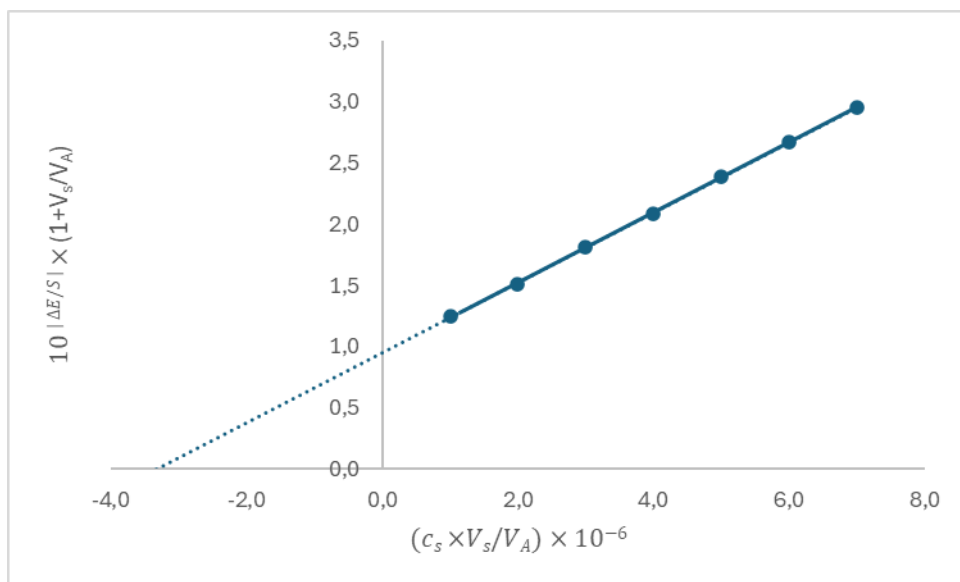
**Slika 31.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 4 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 3,369790234 \times 10^{-6}$$

$$c_{4,3} = 1,348 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 22.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 4 (Vinarija Bezek – Pelješac – Pošip) – 4. mjerenje

Vino 4	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s/V_A)$
0,00	151,1	0,0	1,0000
0,02	145,8	1,0	1,2463
0,04	141,1	2,0	1,5152
0,06	136,8	3,0	1,8119
0,08	133,4	4,0	2,0875
0,10	130,2	5,0	2,3852
0,12	127,5	6,0	2,6697
0,14	125,1	7,0	2,9512



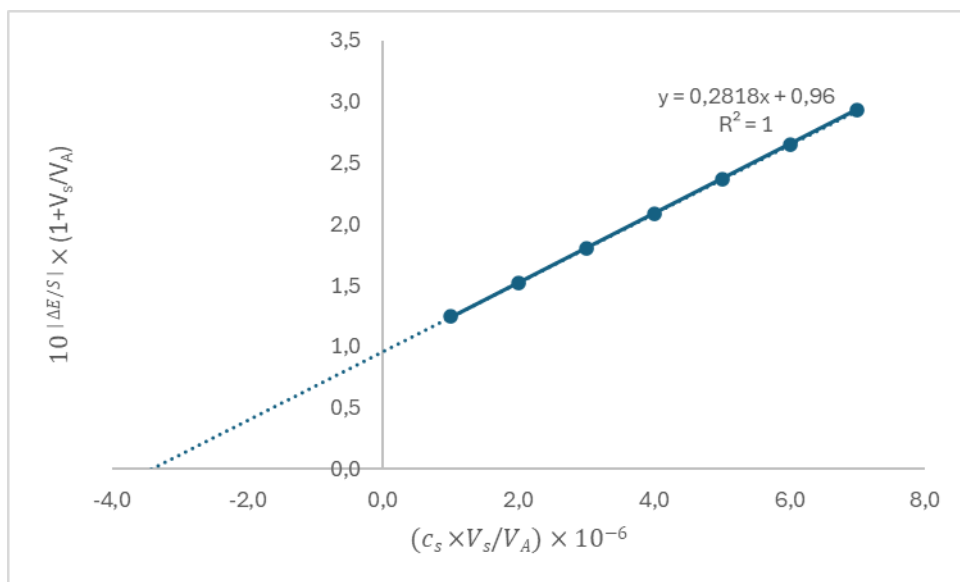
**Slika 32.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 4 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 3,336357398 \times 10^{-6}$$

$$c_{4,4} = 1,335 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 23.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 4 (Vinarija Bezek – Pelješac – Pošip) – 5. mjerenje

Vino 4	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^{ \Delta E /S} \times (1 + V_s/V_A)$
0,00	150,6	0,0	1,0000
0,02	145,3	1,0	1,2463
0,04	140,5	2,0	1,5215
0,06	136,4	3,0	1,8044
0,08	132,9	4,0	2,0875
0,10	129,9	5,0	2,3656
0,12	127,2	6,0	2,6477
0,14	124,7	7,0	2,9390



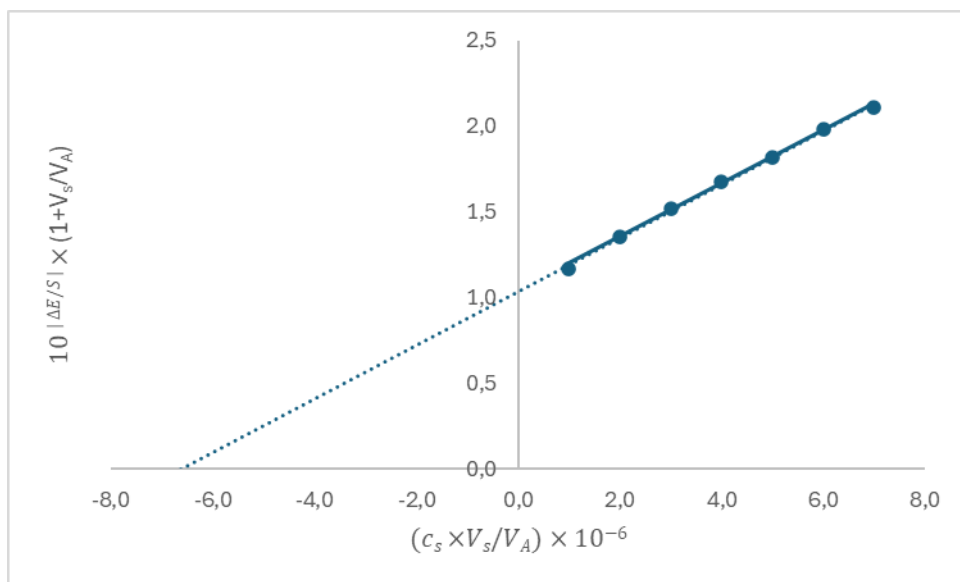
**Slika 33.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 4 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 3,406311589 \times 10^{-6}$$

$$c_{4,5} = 1,363 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 24.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 5 (Vinarija Edivo – Pelješac – Pošip Šegović) – 1. mjerenje

Vino 5	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^5 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	144,6	0,0	1,0000
0,02	140,8	1,0	1,1713
0,04	137,3	2,0	1,3551
0,06	134,6	3,0	1,5167
0,08	132,2	4,0	1,6766
0,10	130,2	5,0	1,8230
0,12	128,2	6,0	1,9822
0,14	126,7	7,0	2,1111



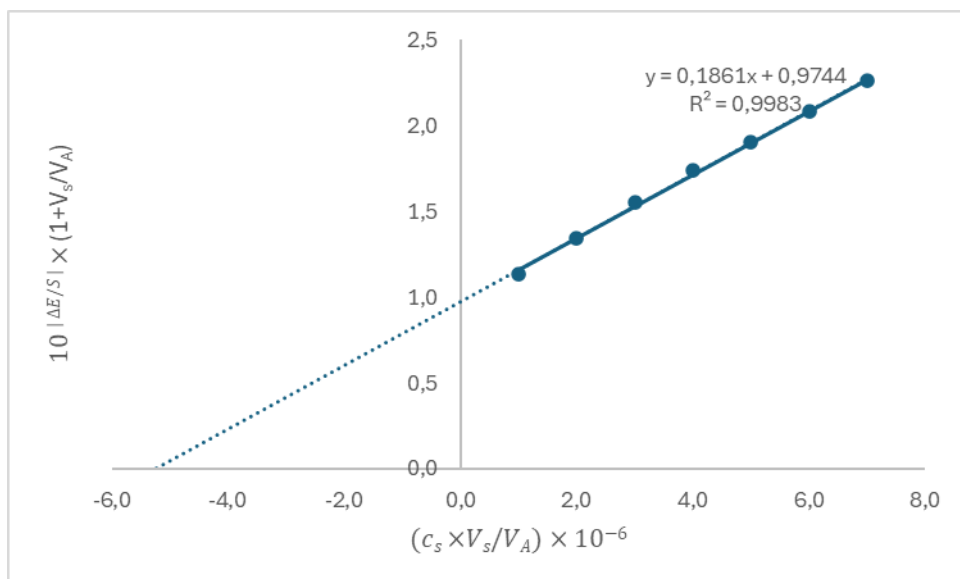
**Slika 34.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 5 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 6,627037382 \times 10^{-6}$$

$$c_{s,1} = 2,651 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 25.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku uzorku 5 (Vinarija Edivo – Pelješac – Pošip Šegović) – 2. mjerenje

Vino 5	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^{\frac{ \Delta E }{S}} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,8	0,0	1,0000
0,02	142,7	1,0	1,1379
0,04	138,7	2,0	1,3440
0,06	135,2	3,0	1,5548
0,08	132,5	4,0	1,7402
0,10	130,3	5,0	1,9079
0,12	128,2	6,0	2,0830
0,14	126,2	7,0	2,2649



**Slika 35.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 5 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

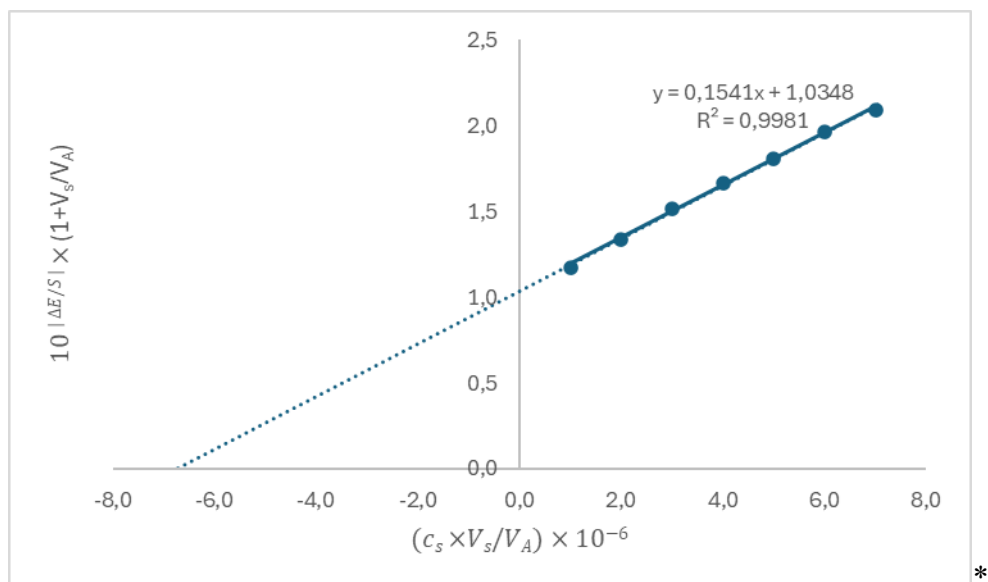
$$c_A = 5,234371616 \times 10^{-6}$$

$$c_{5,1} = 2,094 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 26.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 5 (Vinarija Edivo – Pelješac – Pošip Šegović) – 3. mjerenje

Vino 5	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	144,4	0,0	1,0000
0,02	140,6	1,0	1,1713
0,04	137,4	2,0	1,3384
0,06	134,4	3,0	1,5167
0,08	132,2	4,0	1,6628
0,10	130,2	5,0	1,8080
0,12	128,2	6,0	1,9659
0,14	126,7	7,0	2,0937





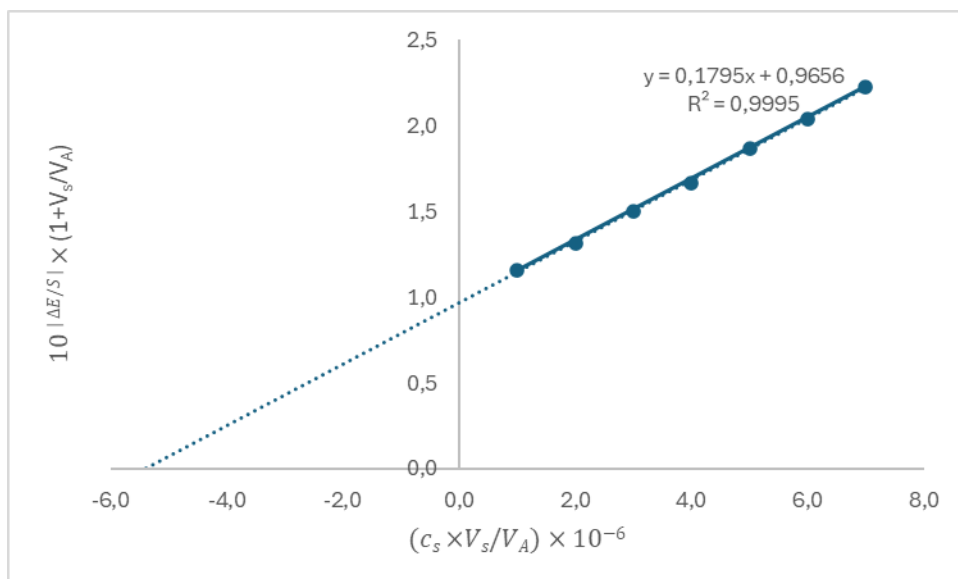
**Slika 36.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 5 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 6,717186395 \times 10^{-6}$$

$$c_{5,3} = 2,687 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 27.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 5 (Vinarija Edivo – Pelješac – Pošip Šegović) – 4. mjerenje

Vino 5	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^{\frac{ \Delta E }{5}} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,6	0,0	1,0000
0,02	142,1	1,0	1,1569
0,04	139,0	2,0	1,3164
0,06	135,8	3,0	1,5042
0,08	133,3	4,0	1,6697
0,10	130,6	5,0	1,8688
0,12	128,5	6,0	2,0404
0,14	126,4	7,0	2,2277



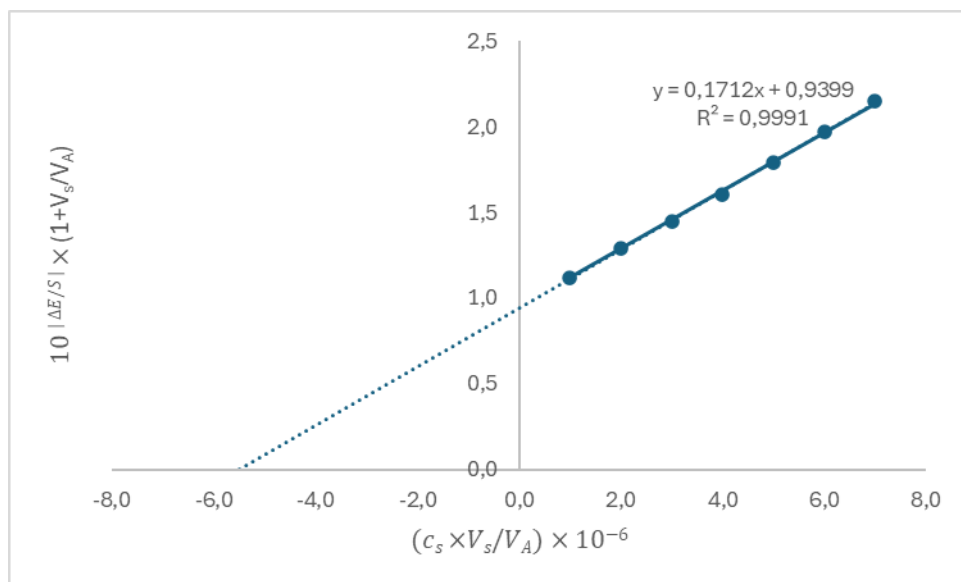
**Slika 37.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 5 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 5,38044659 \times 10^{-6}$$

$$c_{5,4} = 2,152 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 28.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 5 (Vinarija Edivo – Pelješac – Pošip Šegović) – 5. mjerenje

Vino 5	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	144,5	0,0	1,0000
0,02	141,8	1,0	1,1192
0,04	138,4	2,0	1,2895
0,06	135,6	3,0	1,4493
0,08	133,2	4,0	1,6021
0,10	130,5	5,0	1,7931
0,12	128,2	6,0	1,9740
0,14	126,2	7,0	2,1463



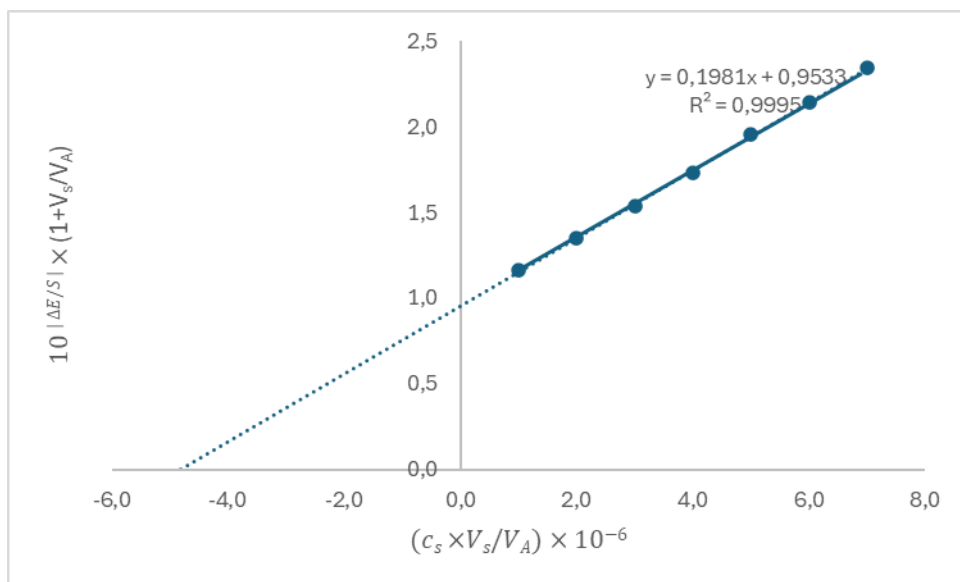
**Slika 38.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 5 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 5,489570258 \times 10^{-6}$$

$$c_{5,5} = 2,196 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 29.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 6 (Grgić vina – Pelješac - Pošip) – 1. mjerenje

Vino 6	E (mV)	X os	Y os
V <sub>s</sub>	1. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,2	0,0	1,0000
0,02	144,6	1,0	1,1617
0,04	141,0	2,0	1,3495
0,06	137,9	3,0	1,5356
0,08	135,0	4,0	1,7330
0,10	132,1	5,0	1,9558
0,12	129,9	6,0	2,1442
0,14	127,8	7,0	2,3411



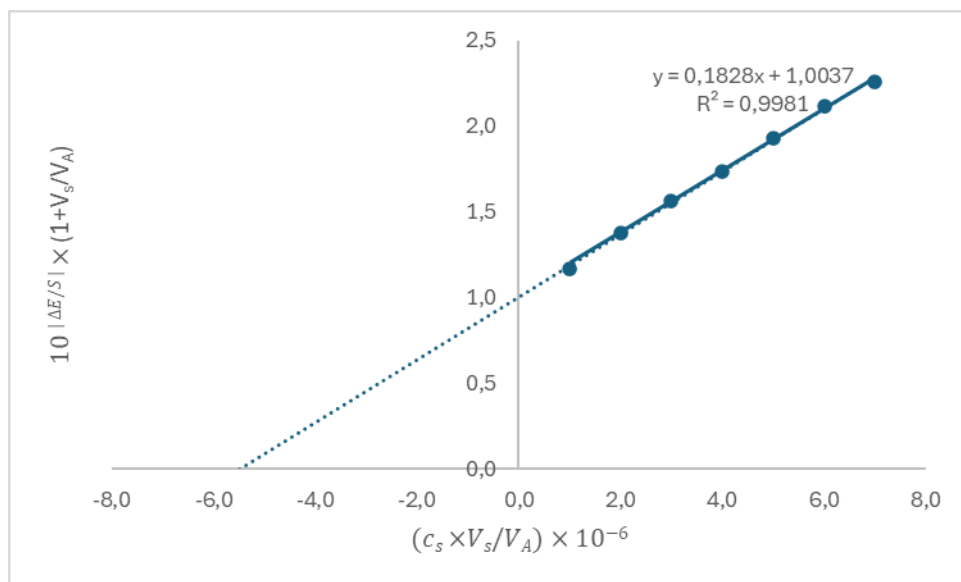
**Slika 39.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 6 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 4,811582194 \times 10^{-6}$$

$$c_{6,1} = 1,925 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 30.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 6 (Grgić vina – Pelješac - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 6	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	146,9	0,0	1,0000
0,02	143,2	1,0	1,1665
0,04	139,2	2,0	1,3777
0,06	136,2	3,0	1,5613
0,08	133,7	4,0	1,7330
0,10	131,1	5,0	1,9317
0,12	128,9	6,0	2,1178
0,14	127,4	7,0	2,2555



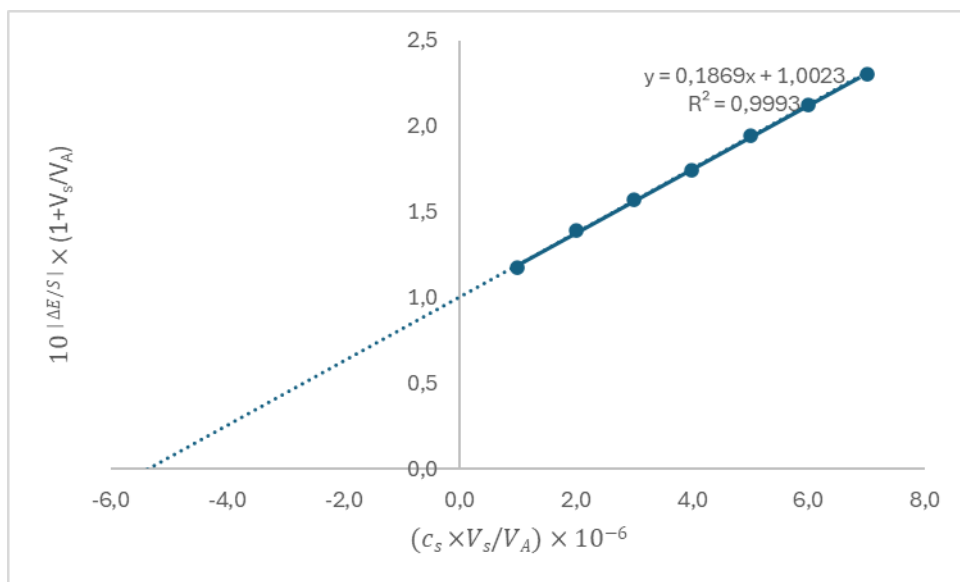
**Slika 40.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 6 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 5,491463331 \times 10^{-6}$$

$$c_{6,2} = 2,197 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 31.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 6 (Grgić vina – Pelješac - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 6	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	146,4	0,0	1,0000
0,02	142,5	1,0	1,1762
0,04	138,5	2,0	1,3892
0,06	135,6	3,0	1,5677
0,08	133,1	4,0	1,7402
0,10	130,4	5,0	1,9477
0,12	128,3	6,0	2,1266
0,14	126,4	7,0	2,3027



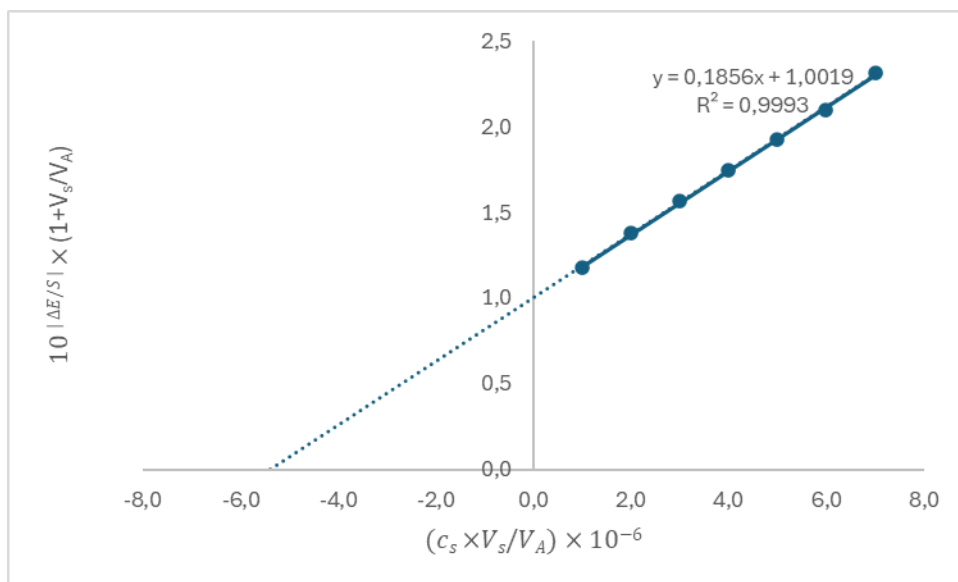
**Slika 41.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 6 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 5,361678687 \times 10^{-6}$$

$$c_{6,3} = 2,145 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 32.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 6 (Grgić vina – Pelješac - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 6	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	146,9	0,0	1,0000
0,02	143,0	1,0	1,1762
0,04	139,1	2,0	1,3834
0,06	136,1	3,0	1,5677
0,08	133,5	4,0	1,7474
0,10	131,2	5,0	1,9237
0,12	129,1	6,0	2,1003
0,14	126,8	7,0	2,3122



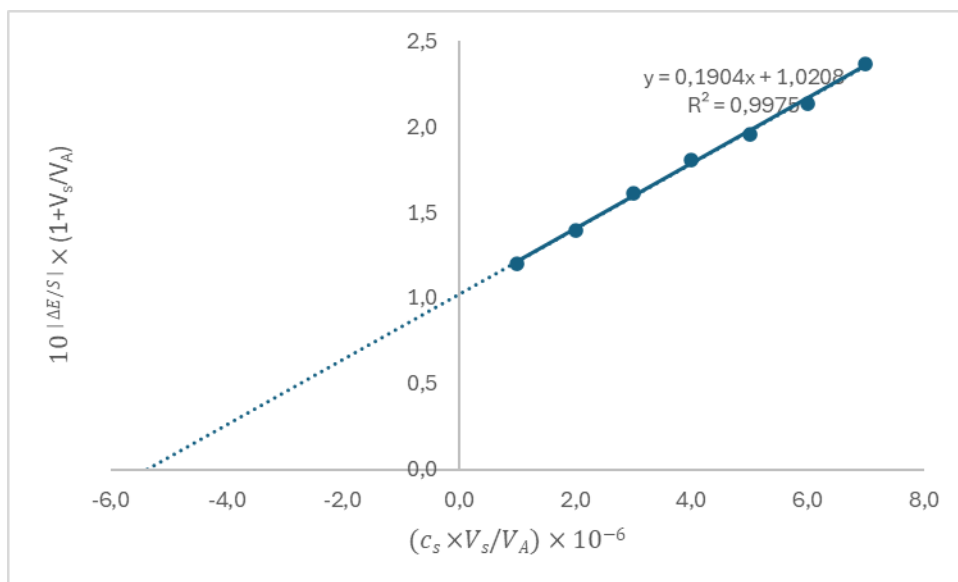
**Slika 42.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 6 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 5,396991653 \times 10^{-6}$$

$$c_{6,4} = 2,159 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 33.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 6 (Grgić vina – Pelješac - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 6	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10^{\frac{ \Delta E }{S}} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	146,3	0,0	1,0000
0,02	141,9	1,0	1,2008
0,04	138,3	2,0	1,3949
0,06	134,8	3,0	1,6138
0,08	132,1	4,0	1,8062
0,10	130,2	5,0	1,9558
0,12	128,1	6,0	2,1354
0,14	125,6	7,0	2,3703



**Slika 43.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 6 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

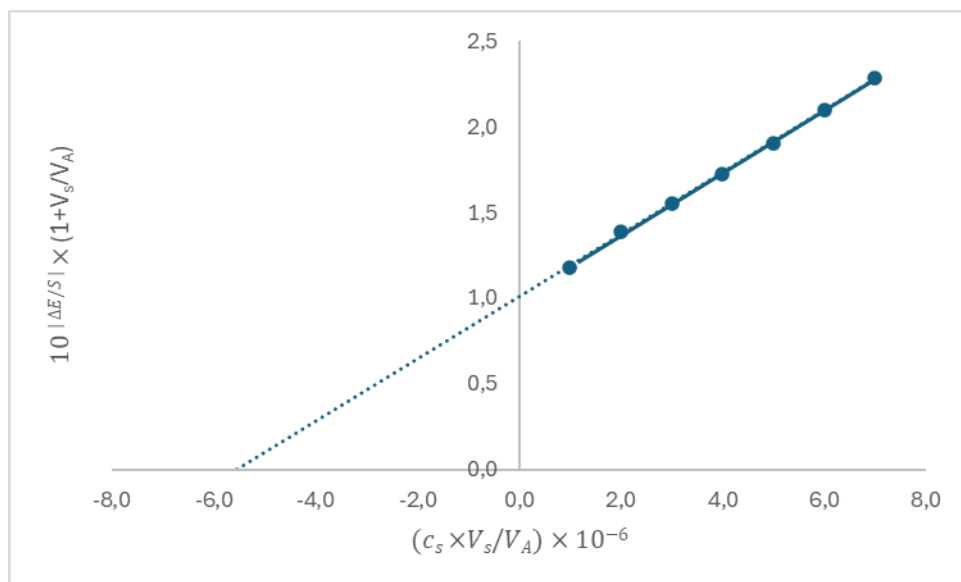
$$c_A = 5,361025687 \times 10^{-6}$$

$$c_{6,5} = 2,144 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 34.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 7 (Vinarija Matuško – Pelješac - Pošip) – 1. mjerenje

Vino 7	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1.mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	146,8	0,0	1,0000
0,02	142,8	1,0	1,1811
0,04	138,9	2,0	1,3892
0,06	136,3	3,0	1,5484
0,08	133,7	4,0	1,7259
0,10	131,4	5,0	1,9000
0,12	129,0	6,0	2,1003
0,14	127,0	7,0	2,2837





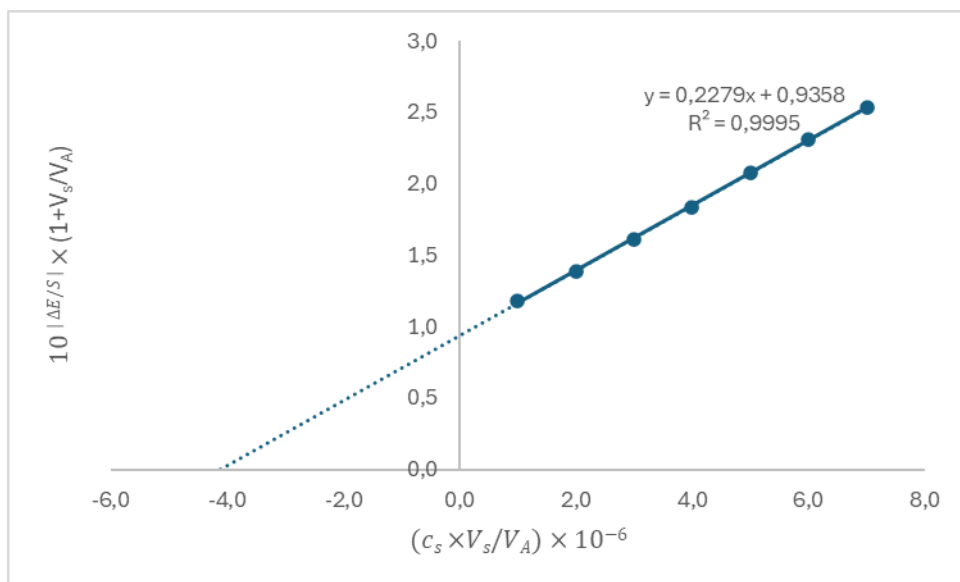
**Slika 44.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 7 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 5,546565708 \times 10^{-6}$$

$$c_{7,1} = 2,219 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 35.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 7 (Vinarija Matuško – Pelješac - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 7	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	151,6	0,0	1,0000
0,02	147,6	1,0	1,1811
0,04	143,8	2,0	1,3834
0,06	140,2	3,0	1,6071
0,08	137,0	4,0	1,8363
0,10	134,0	5,0	2,0810
0,12	131,5	6,0	2,3099
0,14	129,3	7,0	2,5324



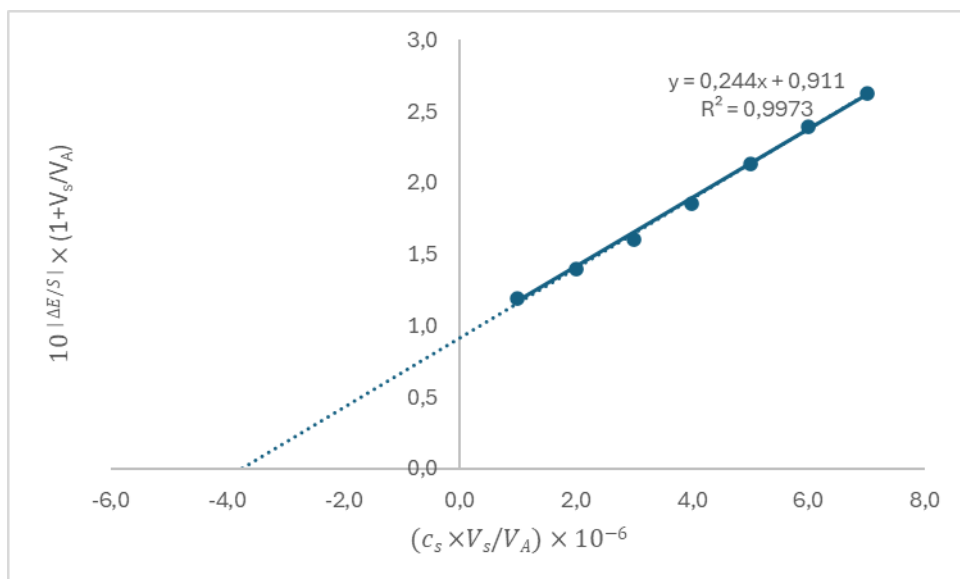
**Slika 45.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 7 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 4,106164794 \times 10^{-6}$$

$$c_{7,2} = 1,642 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 36.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 7 (Vinarija Matuško – Pelješac - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 7	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	152,3	0,0	1,0000
0,02	148,1	1,0	1,1909
0,04	144,2	2,0	1,4007
0,06	140,9	3,0	1,6071
0,08	137,5	4,0	1,8516
0,10	134,1	5,0	2,1332
0,12	131,3	6,0	2,3975
0,14	129,1	7,0	2,6285



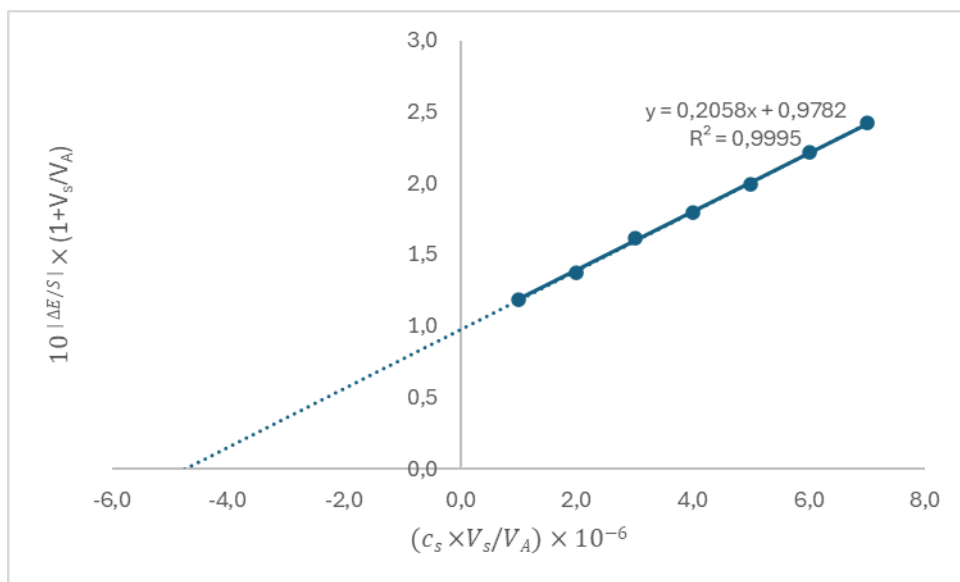
**Slika 46.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 7 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 3,733280433 \times 10^{-6}$$

$$c_{7,3} = 1,493 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 37.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 7 (Vinarija Matuško – Pelješac - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 7	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1+V_s/V_A)$
0,00	151,2	0,0	1,0000
0,02	147,1	1,0	1,1860
0,04	143,5	2,0	1,3777
0,06	139,7	3,0	1,6138
0,08	137,1	4,0	1,7988
0,10	134,6	5,0	1,9967
0,12	132,1	6,0	2,2163
0,14	130,0	7,0	2,4198



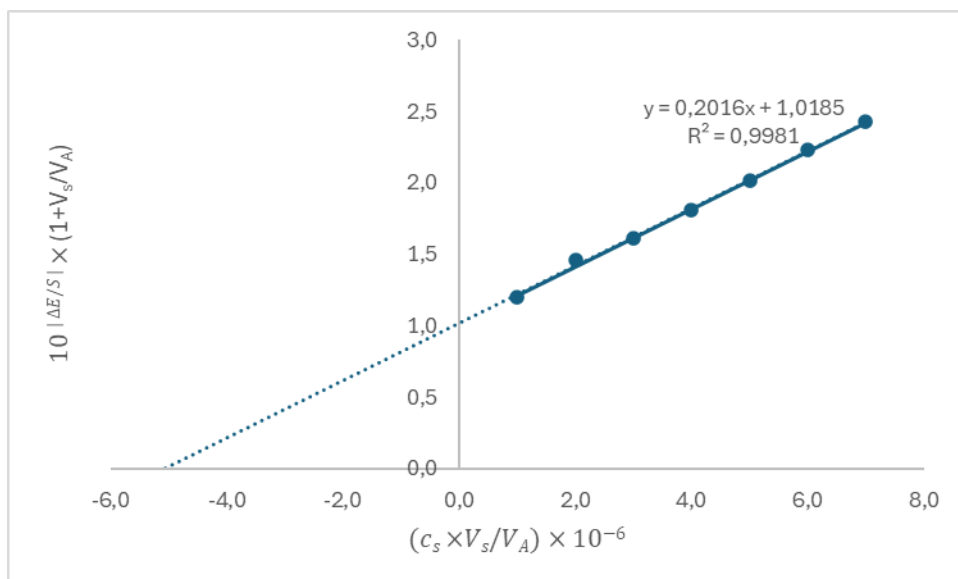
**Slika 47.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 7 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 4,75366995 \times 10^{-6}$$

$$c_{7,4} = 1,901 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 38.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 7 (Vinarija Matuško – Pelješac - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 7	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	150,2	0,0	1,0000
0,02	145,8	1,0	1,2008
0,04	141,1	2,0	1,4598
0,06	138,7	3,0	1,6138
0,08	135,9	4,0	1,8137
0,10	133,3	5,0	2,0216
0,12	130,9	6,0	2,2347
0,14	128,9	7,0	2,4298



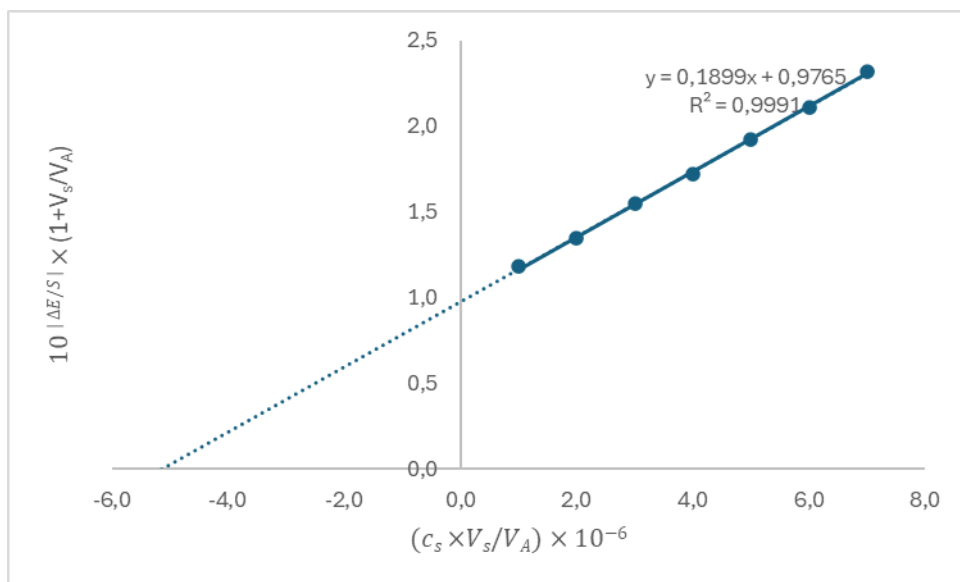
**Slika 48.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 7 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 5,051921736 \times 10^{-6}$$

$$c_{7,5} = 2,021 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 39.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 8 (Vinarija Palihnić – Pelješac - Pošip) – 1. mjerenje

<b>Vino 8</b>	<b>E (mV)</b>	<b>X os</b>	<b>Y os</b>
<b>V<sub>s</sub></b>	<b>1. mjerenje</b>	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1+V_s/V_A)$
0,00	148,3	0,0	1,0000
0,02	144,3	1,0	1,1811
0,04	141,1	2,0	1,3495
0,06	137,8	3,0	1,5484
0,08	135,3	4,0	1,7188
0,10	132,6	5,0	1,9237
0,12	130,4	6,0	2,1090
0,14	128,1	7,0	2,3218



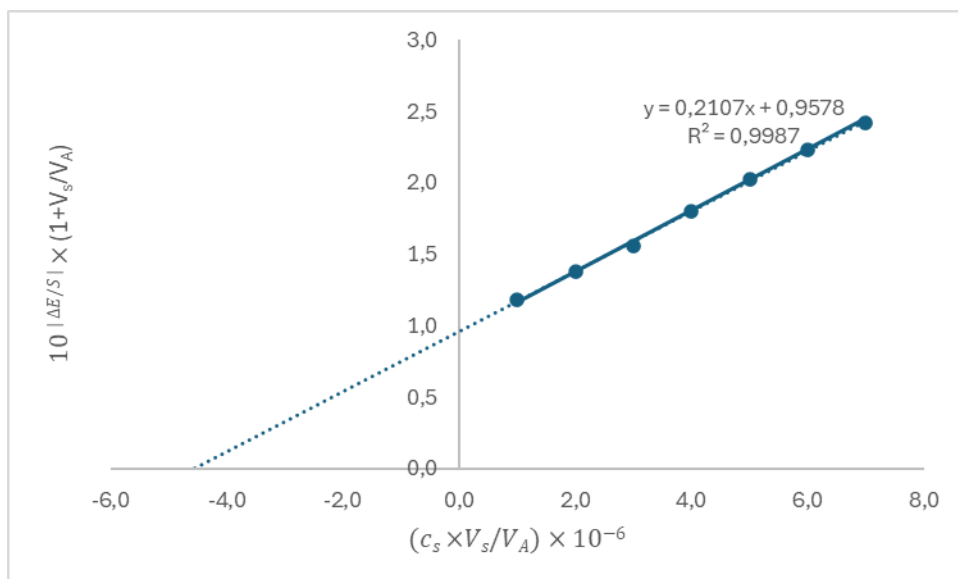
**Slika 49.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 8 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 5,143046983 \times 10^{-6}$$

$$c_{8,1} = 2,057 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 40.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 8 (Vinarija Palihnić – Pelješac - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 8	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,7	0,0	1,0000
0,02	144,7	1,0	1,1811
0,04	141,0	2,0	1,3777
0,06	138,0	3,0	1,5613
0,08	134,6	4,0	1,7988
0,10	131,7	5,0	2,0300
0,12	129,4	6,0	2,2347
0,14	127,5	7,0	2,4198



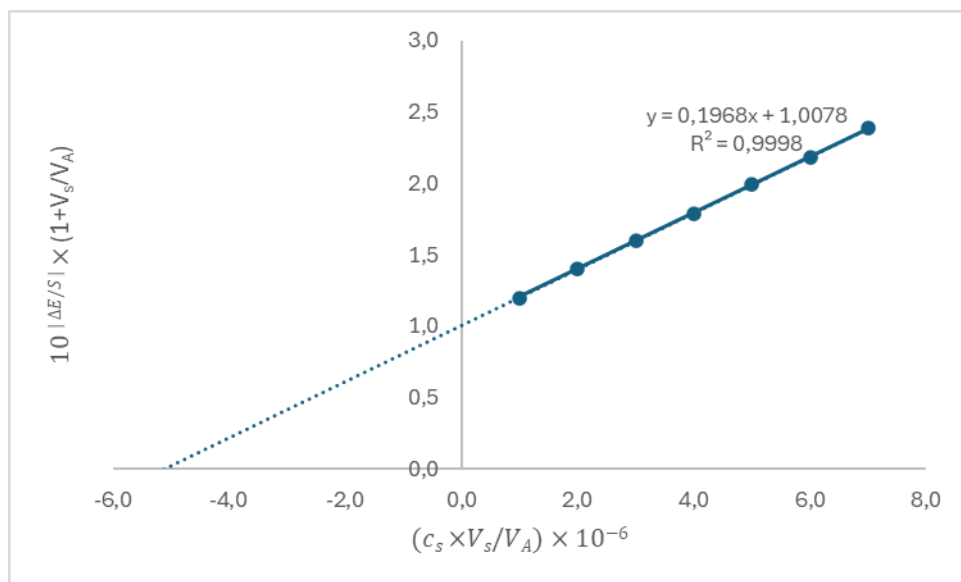
**Slika 50.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 8 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 4,546038095 \times 10^{-6}$$

$$c_{8,2} = 1,818 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 41.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 8 (Vinarija Palihnić – Pelješac - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 8	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	147,5	0,0	1,0000
0,02	143,1	1,0	1,2008
0,04	139,3	2,0	1,4065
0,06	136,2	3,0	1,6005
0,08	133,5	4,0	1,7913
0,10	130,9	5,0	1,9967
0,12	128,8	6,0	2,1800
0,14	126,6	7,0	2,3900



**Slika 51.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 8 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

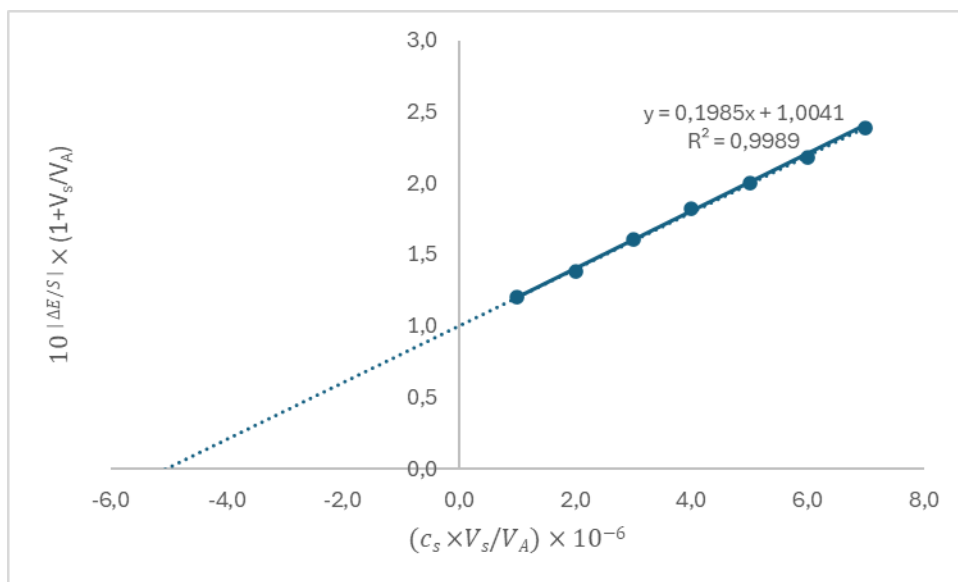
$$c_A = 5,120801031 \times 10^{-6}$$

$$c_{8,3} = 2,048 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 42.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 8 (Vinarija Palihnić – Pelješac - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 8	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,5	0,0	1,0000
0,02	144,1	1,0	1,2008
0,04	140,7	2,0	1,3834
0,06	137,1	3,0	1,6071
0,08	134,1	4,0	1,8212
0,10	131,8	5,0	2,0049
0,12	129,8	6,0	2,1800
0,14	127,6	7,0	2,3900





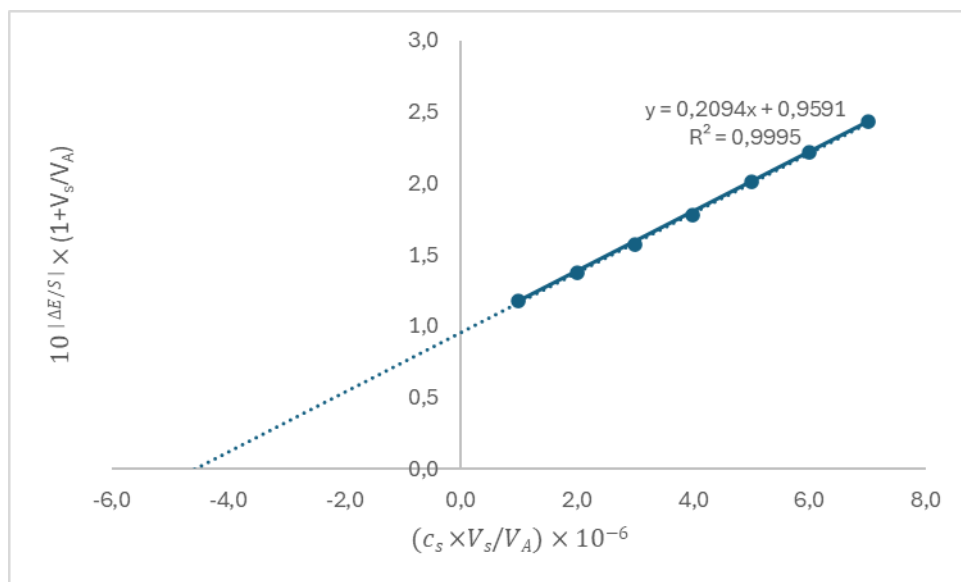
**Slika 52.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 8 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 5,058005343 \times 10^{-6}$$

$$c_{8,4} = 2,023 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 43.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 8 (Vinarija Palihnić – Pelješac – Pošip) – 5. mjerenje

Vino 8	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	149,3	0,0	1,0000
0,02	145,3	1,0	1,1811
0,04	141,6	2,0	1,3777
0,06	138,4	3,0	1,5742
0,08	135,4	4,0	1,7839
0,10	132,5	5,0	2,0132
0,12	130,2	6,0	2,2163
0,14	128,0	7,0	2,4298



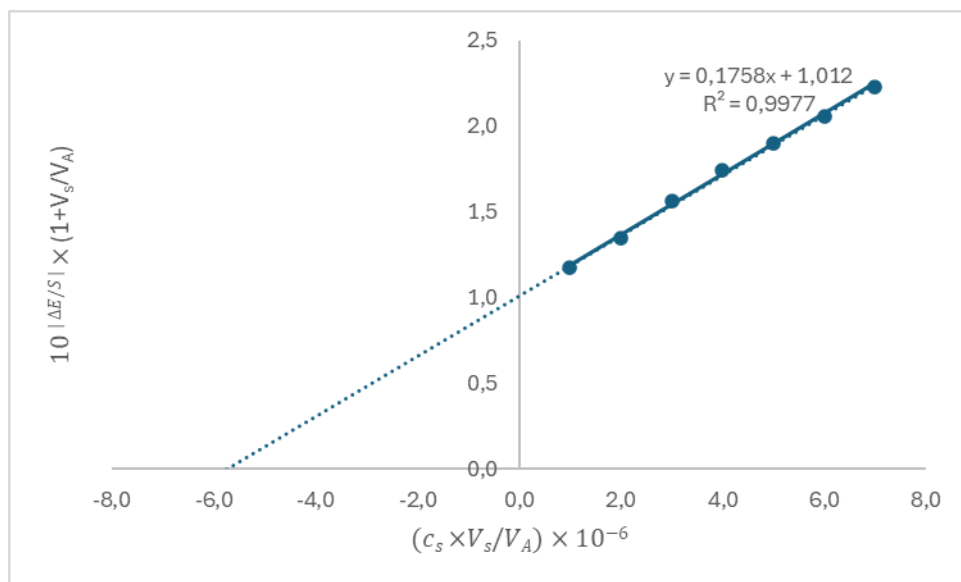
**Slika 53.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 8 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 4,580738075 \times 10^{-6}$$

$$c_{8,5} = 1,832 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 44.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 9 (OPG Grljušić - Crna ova – Korčula - Pošip) – 1. mjerenje

Vino 9	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,2	0,0	1,0000
0,02	141,4	1,0	1,1713
0,04	138,0	2,0	1,3495
0,06	134,5	3,0	1,5613
0,08	131,9	4,0	1,7402
0,10	129,8	5,0	1,9000
0,12	127,9	6,0	2,0573
0,14	126,0	7,0	2,2277



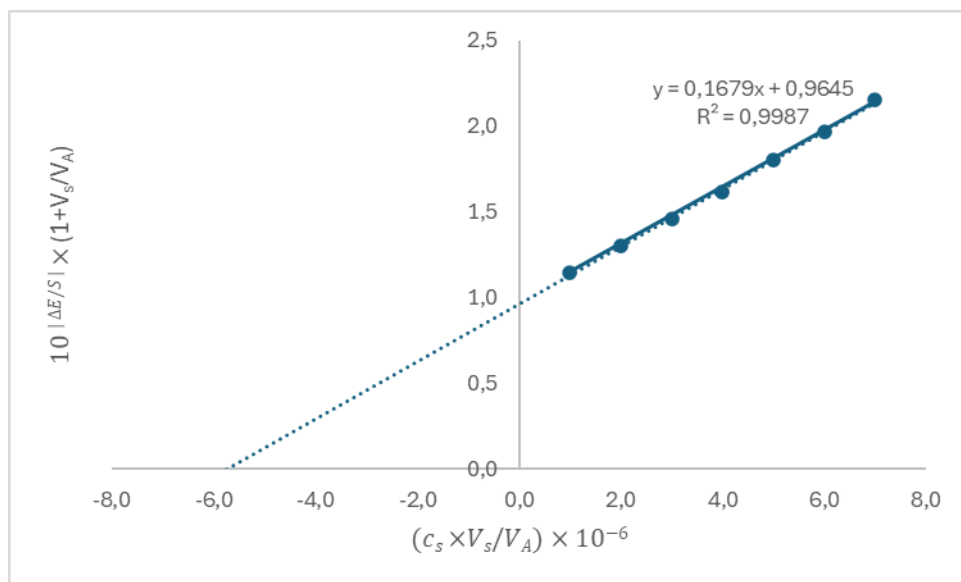
**Slika 54.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 9 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 5,755041871 \times 10^{-6}$$

$$c_{9,1} = 2,302 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 45.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 9 (OPG Grljušić - Crna ova – Korčula - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 9	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	144,6	0,0	1,0000
0,02	141,3	1,0	1,1474
0,04	138,3	2,0	1,3002
0,06	135,5	3,0	1,4613
0,08	133,1	4,0	1,6154
0,10	130,4	5,0	1,8080
0,12	128,4	6,0	1,9659
0,14	126,2	7,0	2,1552



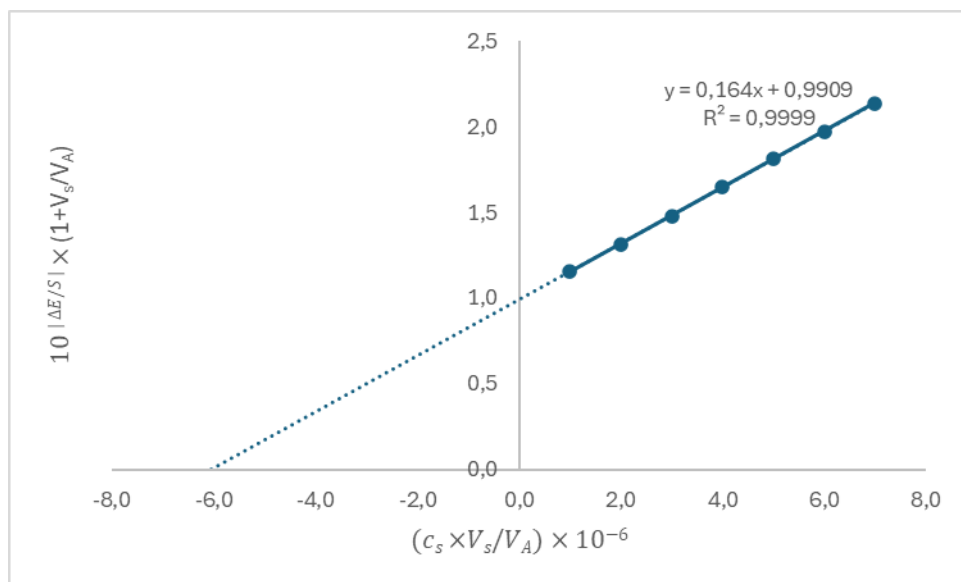
**Slika 55.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 9 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 5,744232157 \times 10^{-6}$$

$$c_{9,2} = 2,298 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 46.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 9 (OPG Grljušić - Crna ova – Korčula - Pošip – 3. mjerenje

Vino 9	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,0	0,0	1,0000
0,02	141,5	1,0	1,1569
0,04	138,4	2,0	1,3164
0,06	135,6	3,0	1,4795
0,08	133,0	4,0	1,6491
0,10	130,7	5,0	1,8155
0,12	128,7	6,0	1,9740
0,14	126,8	7,0	2,1375



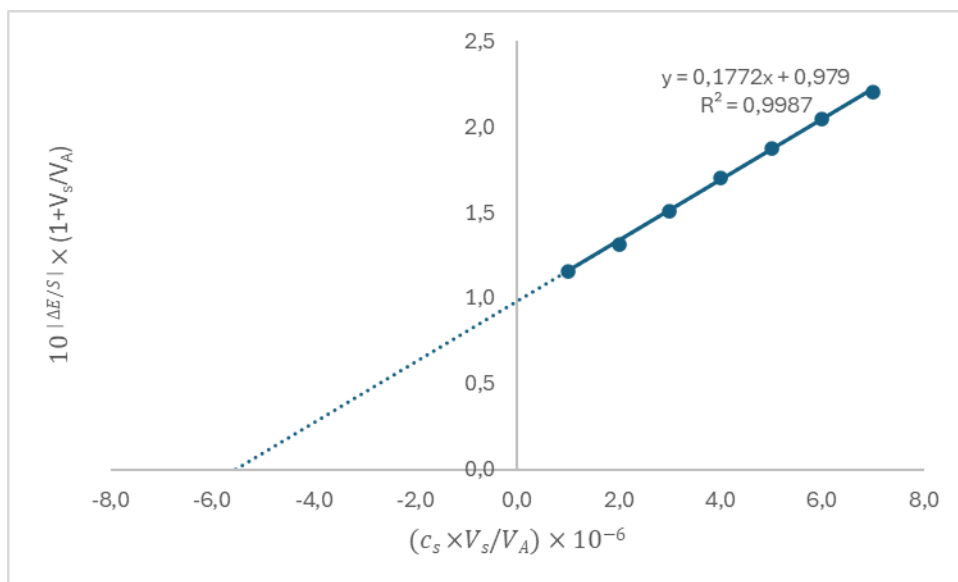
**Slika 56.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 9 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 6,040863897 \times 10^{-6}$$

$$c_{9,3} = 2,416 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 47.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 9 (OPG Grljušić - Crna ova – Korčula - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 9	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,7	0,0	1,0000
0,02	142,2	1,0	1,1569
0,04	139,1	2,0	1,3164
0,06	135,8	3,0	1,5104
0,08	132,9	4,0	1,7046
0,10	130,6	5,0	1,8766
0,12	128,5	6,0	2,0489
0,14	126,8	7,0	2,2003



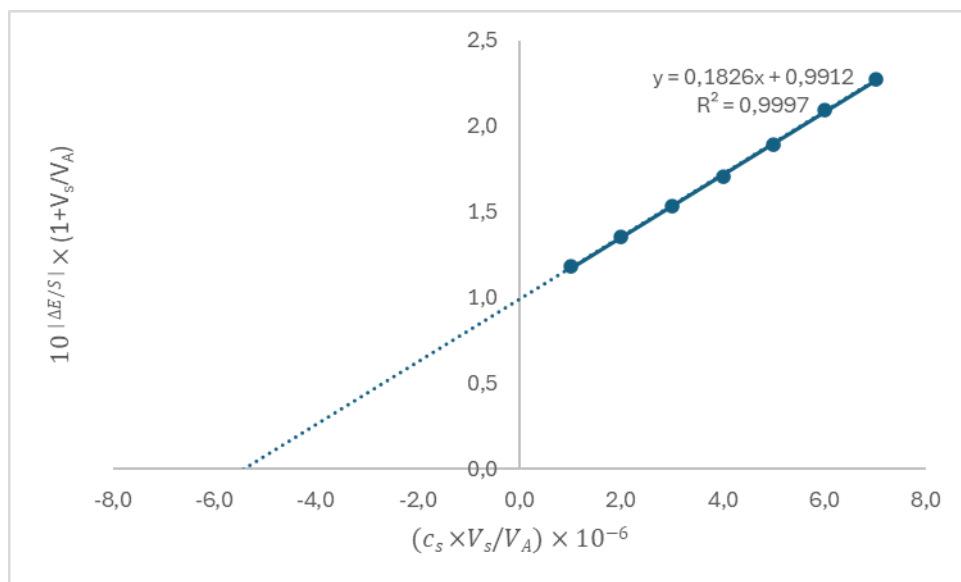
**Slika 57.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 9 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 5,525490131 \times 10^{-6}$$

$$c_{9,4} = 2,210 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 48.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 9 (OPG Grljušić - Crna ova – Korčula - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 9 $V_s$	E (mV) 5. mjerenje	X os $(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	Y os $10^5 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,4	0,0	1,0000
0,02	141,5	1,0	1,1821
0,04	138,3	2,0	1,3563
0,06	135,4	3,0	1,5363
0,08	132,9	4,0	1,7109
0,10	130,5	5,0	1,8971
0,12	128,2	6,0	2,0947
0,14	126,3	7,0	2,2737



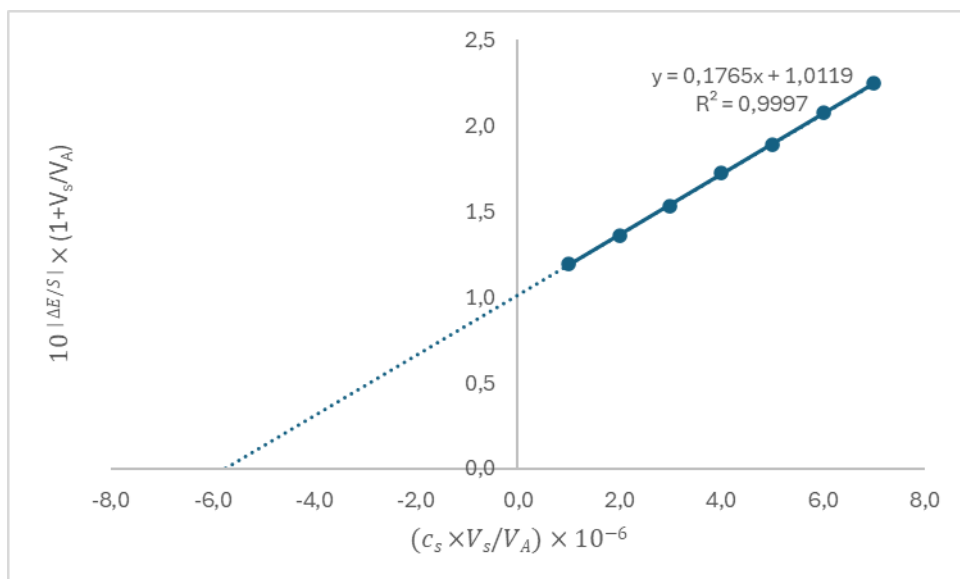
**Slika 58.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 9 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 5,428993075 \times 10^{-6}$$

$$c_{9,5} = 2,172 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 49.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 10 (OPG Pavičić – Hvar - Pošip) – 1. mjerenje

<b>Vino 10</b>	<b>E (mV)</b>	<b>X os</b>	<b>Y os</b>
<b>V<sub>s</sub></b>	<b>1. mjerenje</b>	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	146,5	0,0	1,0000
0,02	142,2	1,0	1,1958
0,04	139,1	2,0	1,3607
0,06	136,3	3,0	1,5293
0,08	133,4	4,0	1,7259
0,10	131,2	5,0	1,8921
0,12	129,0	6,0	2,0744
0,14	127,1	7,0	2,2462



**Slika 59.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 10 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

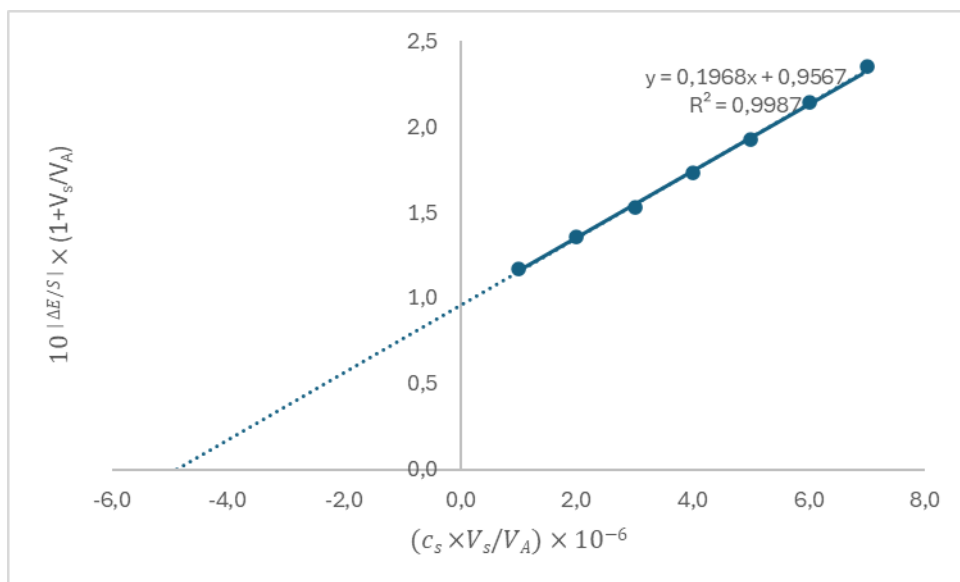
$$c_A = 5,733471767 \times 10^{-6}$$

$$c_{10,1} = 2,293 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 50.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 10 (OPG Pavičić – Hvar - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 10 $V_s$	E (mV) 2. mjerenje	X os $(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	Y os $10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	147,3	0,0	1,0000
0,02	143,5	1,0	1,1713
0,04	140,0	2,0	1,3551
0,06	137,1	3,0	1,5293
0,08	134,1	4,0	1,7330
0,10	131,6	5,0	1,9237
0,12	129,0	6,0	2,1442
0,14	126,8	7,0	2,3508





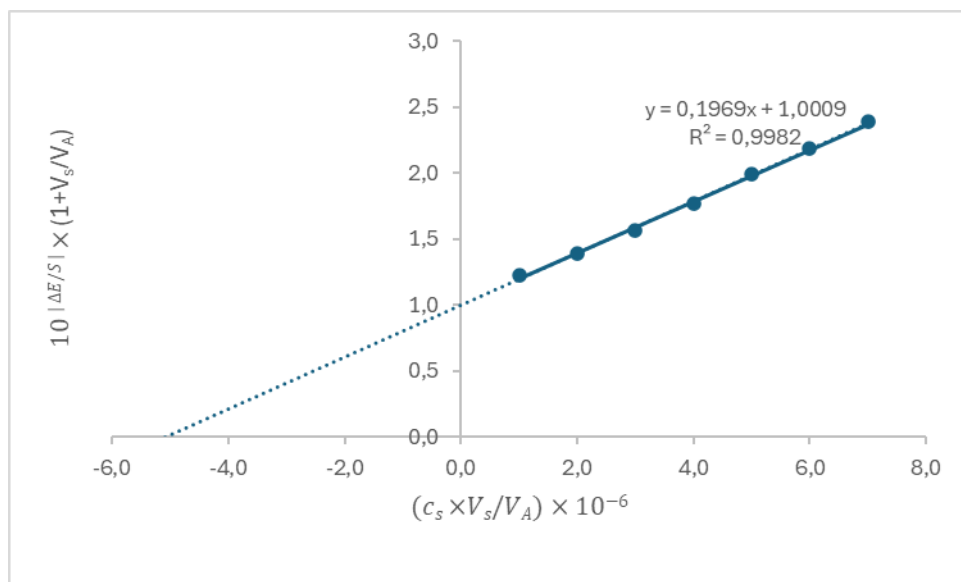
**Slika 60.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 10 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 4,860595351 \times 10^{-6}$$

$$c_{10.2} = 1,944 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 51.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 10 (OPG Pavičić – Hvar - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 10	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	147,0	0,0	1,0000
0,02	142,1	1,0	1,2259
0,04	139,1	2,0	1,3892
0,06	136,2	3,0	1,5677
0,08	133,3	4,0	1,7692
0,10	130,5	5,0	1,9884
0,12	128,2	6,0	2,1890
0,14	126,1	7,0	2,3900



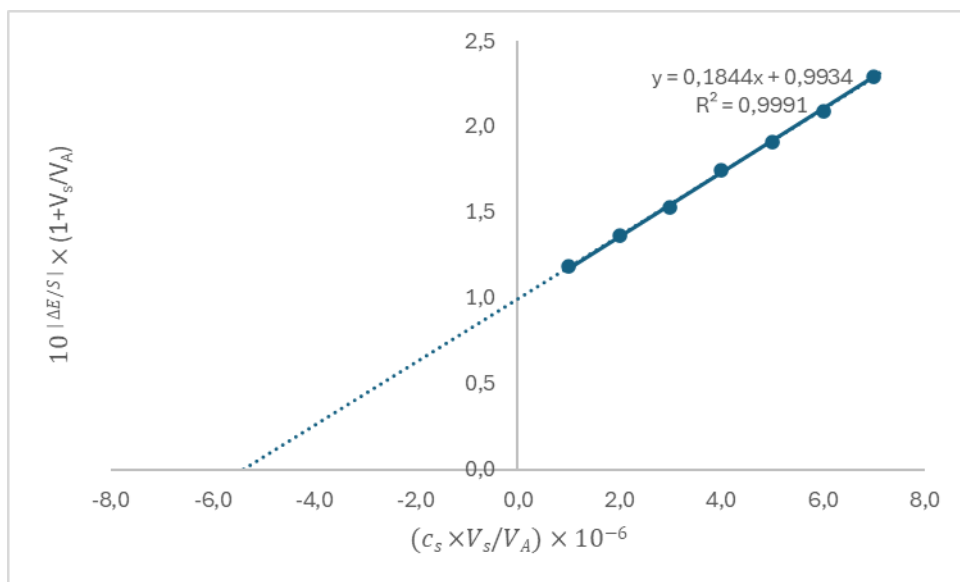
**Slika 61.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 10 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 5,083890102 \times 10^{-6}$$

$$c_{10,3} = 2,035 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 52.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 10 (OPG Pavičić – Hvar - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 10	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	146,5	0,0	1,0000
0,02	142,4	1,0	1,1860
0,04	139,1	2,0	1,3607
0,06	136,3	3,0	1,5293
0,08	133,1	4,0	1,7474
0,10	131,0	5,0	1,9079
0,12	128,8	6,0	2,0917
0,14	126,6	7,0	2,2932



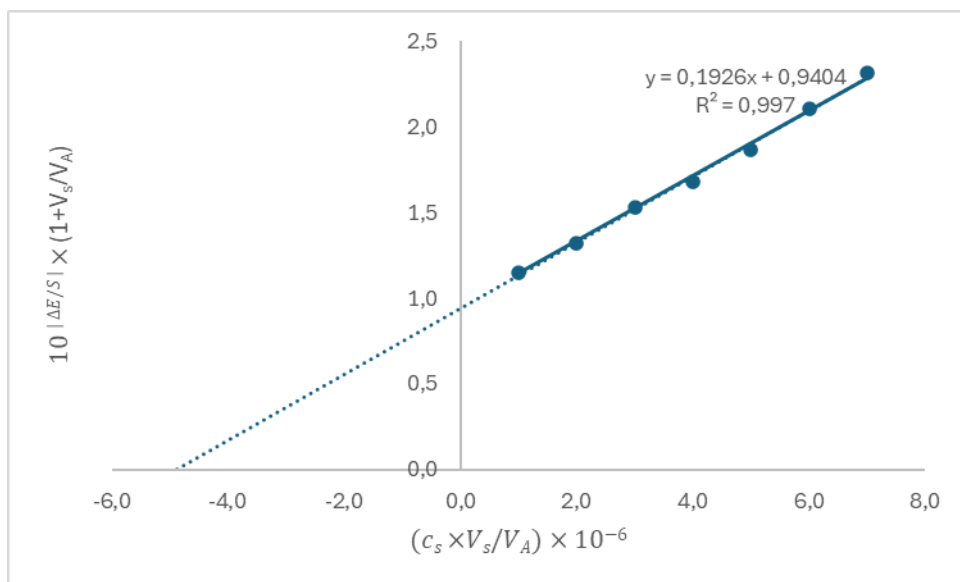
**Slika 62.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 10 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 5,388636188 \times 10^{-6}$$

$$c_{10.4} = 2,155 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 53.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 10 (OPG Pavičić – Hvar - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 10 $V_s$	E (mV) 5. mjerenje	X os $(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	Y os $10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	147,2	0,0	1,0000
0,02	143,8	1,0	1,1521
0,04	140,5	2,0	1,3219
0,06	137,0	3,0	1,5293
0,08	134,7	4,0	1,6836
0,10	132,2	5,0	1,8688
0,12	129,3	6,0	2,1090
0,14	127,1	7,0	2,3122



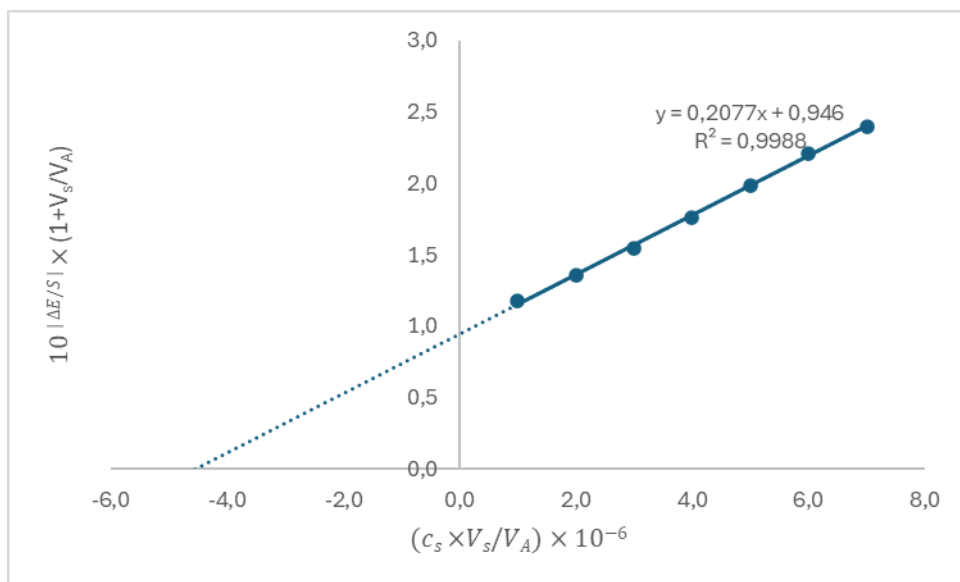
**Slika 63.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 10 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 4,881641064 \times 10^{-6}$$

$$c_{10,5} = 1,953 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 54.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 11 (OPG Pavičić – Hvar – Pošip selekcija) – 1. mjerenje

Vino 11	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,7	0,0	1,0000
0,02	144,8	1,0	1,1762
0,04	141,4	2,0	1,3551
0,06	138,2	3,0	1,5484
0,08	135,1	4,0	1,7619
0,10	132,2	5,0	1,9884
0,12	129,7	6,0	2,2072
0,14	127,7	7,0	2,3999



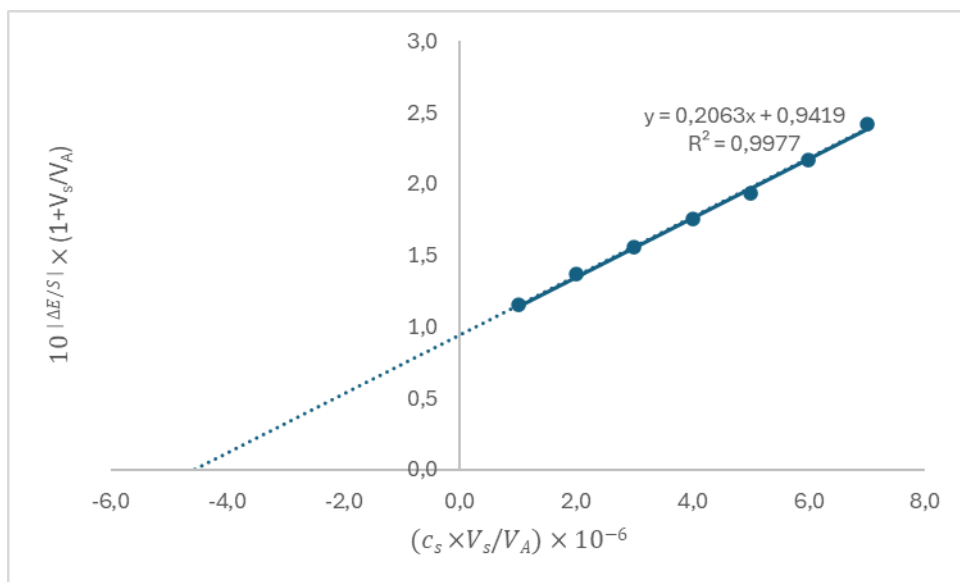
**Slika 64.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 11 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 4,554824528 \times 10^{-6}$$

$$c_{11,1} = 1,822 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 55.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 11 OPG Pavičić – Hvar – Pošip selekcija) – 2. mjerenje

Vino 11	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s/V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1+V_s/V_A)$
0,00	148,6	0,0	1,0000
0,02	145,1	1,0	1,1569
0,04	141,1	2,0	1,3664
0,06	137,9	3,0	1,5613
0,08	135,1	4,0	1,7547
0,10	132,7	5,0	1,9397
0,12	130,0	6,0	2,1710
0,14	127,4	7,0	2,4198



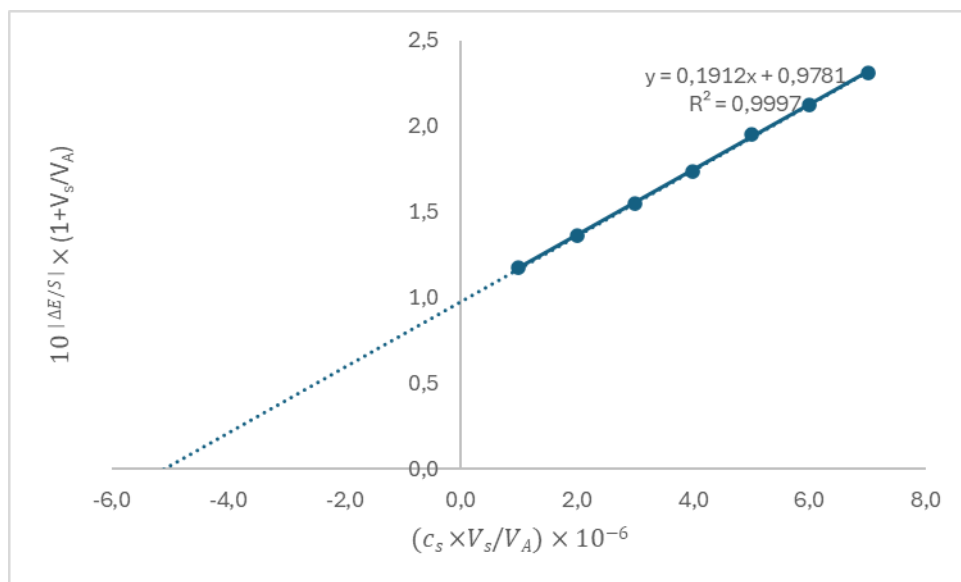
**Slika 65.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 11 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 4,565625718 \times 10^{-6}$$

$$c_{11.2} = 1,826 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 56.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 11 (OPG Pavičić – Hvar – Pošip selekcija) – 3. mjerenje

Vino 11	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,7	0,0	1,0000
0,02	144,9	1,0	1,1713
0,04	141,3	2,0	1,3607
0,06	138,2	3,0	1,5484
0,08	135,5	4,0	1,7330
0,10	132,7	5,0	1,9477
0,12	130,6	6,0	2,1266
0,14	128,6	7,0	2,3122



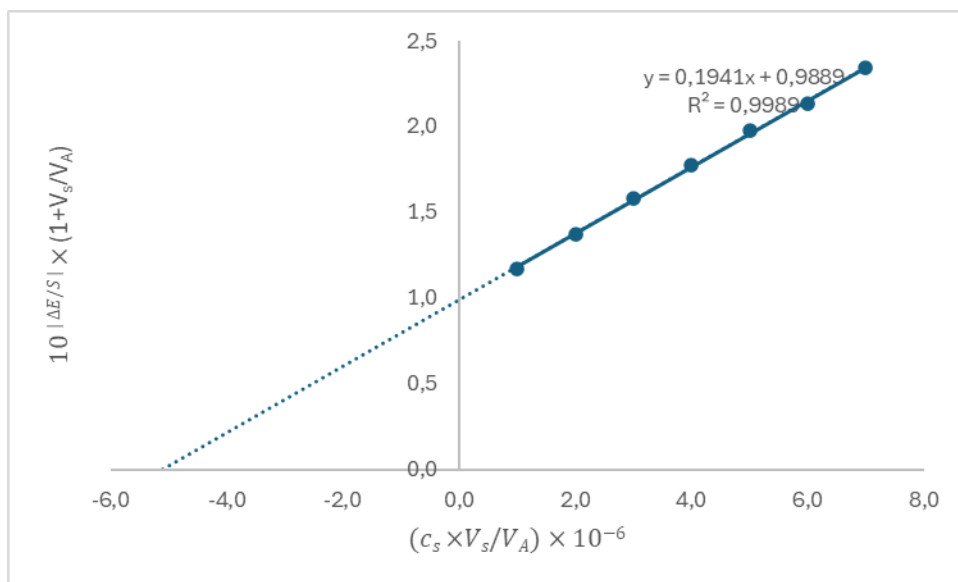
**Slika 66.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 11 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 5,115380058 \times 10^{-6}$$

$$c_{11.3} = 2,046 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 57.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 11 (OPG Pavičić – Hvar – Pošip selekcija) – 4. mjerenje

Vino 11	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,5	0,0	1,0000
0,02	144,7	1,0	1,1713
0,04	140,9	2,0	1,3720
0,06	137,5	3,0	1,5807
0,08	134,7	4,0	1,7766
0,10	132,1	5,0	1,9802
0,12	130,3	6,0	2,1354
0,14	128,1	7,0	2,3411



**Slika 67.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 11 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

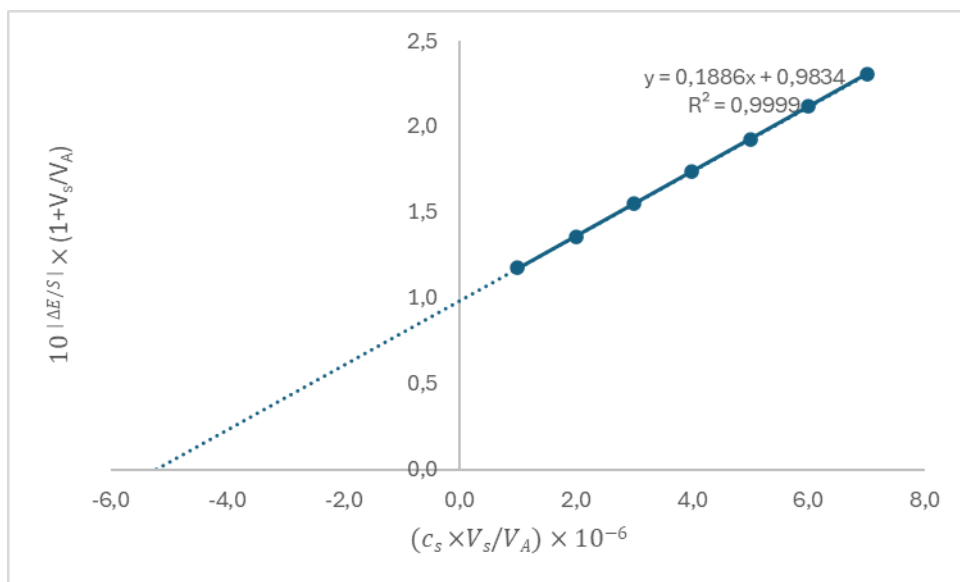
$$c_A = 5,09407478 \times 10^{-6}$$

$$c_{11.4} = 2,038 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 58.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 11 (OPG Pavičić – Hvar – Pošip selekcija) – 5. mjerenje

Vino 11	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	5. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \frac{ \Delta E }{S} \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,1	0,0	1,0000
0,02	144,2	1,0	1,1762
0,04	140,8	2,0	1,3551
0,06	137,6	3,0	1,5484
0,08	134,8	4,0	1,7402
0,10	132,4	5,0	1,9237
0,12	130,1	6,0	2,1178
0,14	128,1	7,0	2,3027





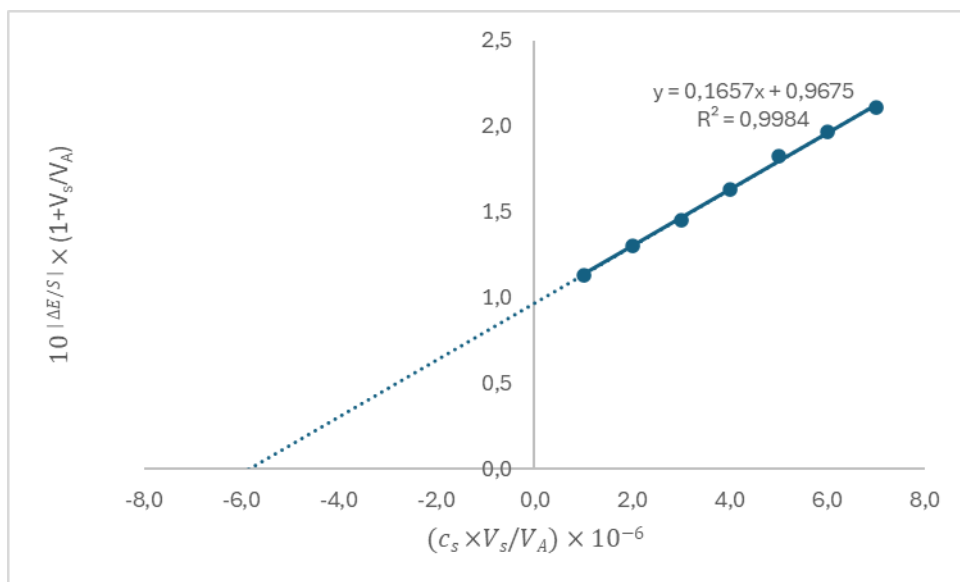
**Slika 68.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 11 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 5,215105454 \times 10^{-6}$$

$$c_{11.5} = 2,086 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 59.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 12 (OPG Svirče – Hvar - Pošip) – 1. mjerenje

Vino 12	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	1. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	144,9	0,0	1,0000
0,02	141,9	1,0	1,1332
0,04	138,6	2,0	1,3002
0,06	136,0	3,0	1,4493
0,08	133,2	4,0	1,6288
0,10	130,5	5,0	1,8230
0,12	128,7	6,0	1,9659
0,14	127,0	7,0	2,1111



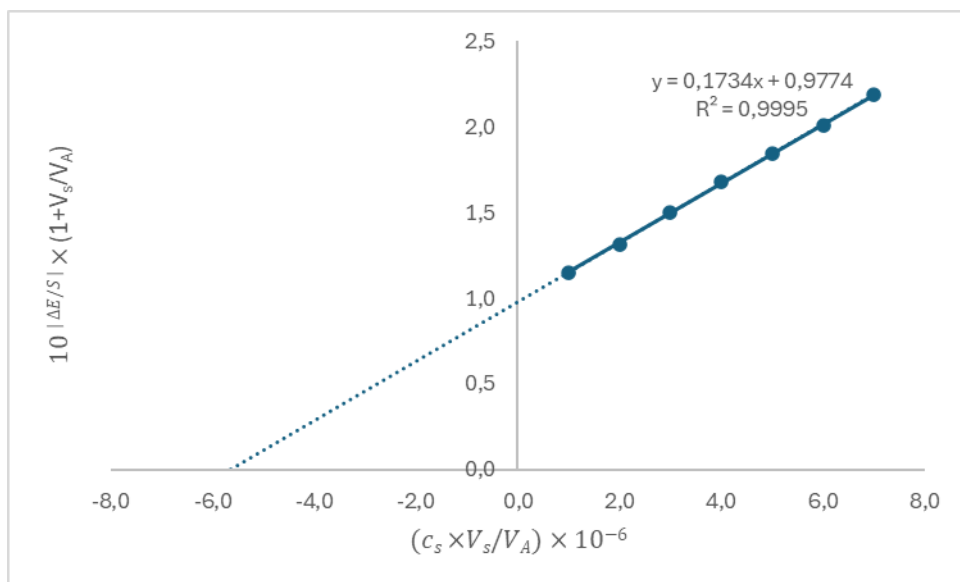
**Slika 69.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 12 metodom standardnog dodatka (1. mjerenje)

$$c_A = 5,840115698 \times 10^{-6}$$

$$c_{12.1} = 2,336 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 60.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 12 (OPG Svirče – Hvar - Pošip) – 2. mjerenje

Vino 12	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	2. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	145,7	0,0	1,0000
0,02	142,4	1,0	1,1474
0,04	139,1	2,0	1,3164
0,06	135,9	3,0	1,5042
0,08	133,2	4,0	1,6836
0,10	131,0	5,0	1,8458
0,12	129,0	6,0	2,0069
0,14	126,9	7,0	2,1912



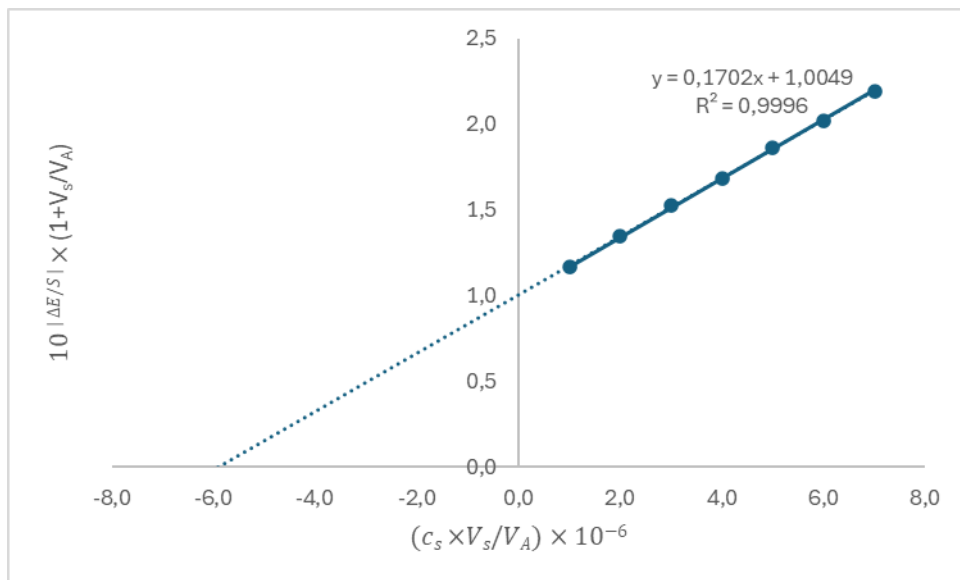
**Slika 70.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 12 metodom standardnog dodatka (2. mjerenje)

$$c_A = 5,637883112 \times 10^{-6}$$

$$c_{12.2} = 2,255 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 61.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 12 (OPG Svirče – Hvar - Pošip) – 3. mjerenje

Vino 12	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	3. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	147,3	0,0	1,0000
0,02	143,6	1,0	1,1665
0,04	140,2	2,0	1,3440
0,06	137,1	3,0	1,5293
0,08	134,8	4,0	1,6836
0,10	132,4	5,0	1,8611
0,12	130,4	6,0	2,0236
0,14	128,5	7,0	2,1912



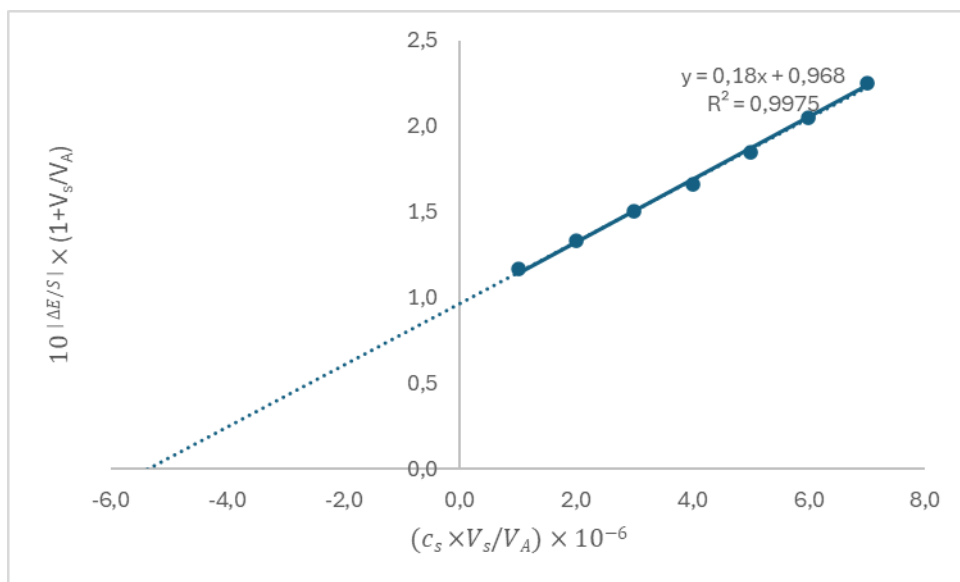
**Slika 71.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 12 metodom standardnog dodatka (3. mjerenje)

$$c_A = 5,904651187 \times 10^{-6}$$

$$c_{12.3} = 2,362 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 62.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 12 (OPG Svirče – Hvar - Pošip) – 4. mjerenje

Vino 12	E (mV)	X os	Y os
$V_s$	4. mjerenje	$(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	$10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	147,1	0,0	1,0000
0,02	143,4	1,0	1,1665
0,04	140,2	2,0	1,3329
0,06	137,3	3,0	1,5042
0,08	134,9	4,0	1,6628
0,10	132,4	5,0	1,8458
0,12	129,9	6,0	2,0489
0,14	127,6	7,0	2,2555



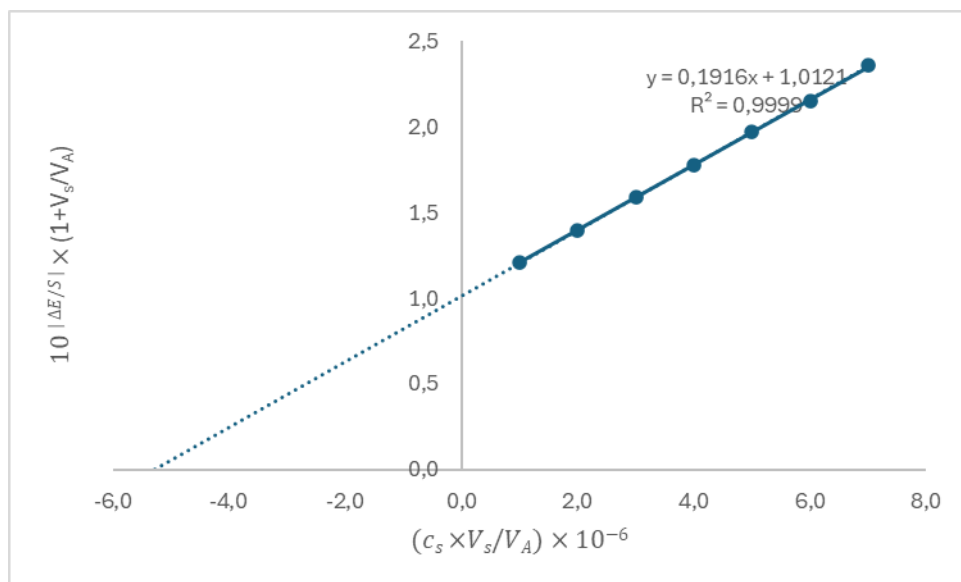
**Slika 72.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 12 metodom standardnog dodatka (4. mjerenje)

$$c_A = 5,37709462 \times 10^{-6}$$

$$c_{12.4} = 2,151 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 63.** Rezultati mjerenja fluorida u uzorku 12 (OPG Svirče – Hvar - Pošip) – 5. mjerenje

Vino 12 $V_s$	E (mV) 5. mjerenje	X os $(c_s \times V_s / V_A) \times 10^{-6}$	Y os $10 \left  \frac{\Delta E}{S} \right  \times (1 + V_s / V_A)$
0,00	148,4	0,0	1,0000
0,02	143,9	1,0	1,2057
0,04	140,4	2,0	1,3949
0,06	137,3	3,0	1,5873
0,08	134,6	4,0	1,7766
0,10	132,1	5,0	1,9720
0,12	130,0	6,0	2,1531
0,14	127,8	7,0	2,3605



**Slika 73.** Prikaz određivanja koncentracije fluorida u uzorku 12 metodom standardnog dodatka (5. mjerenje)

$$c_A = 5,281776 \times 10^{-6}$$

$$c_{12,5} = 2,113 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Tablica 64.** Prikaz konačnih rezultata

Uzorak	Aritmetička sredina množinskih koncentracija (mol L <sup>-1</sup> )	Množinska koncentracija (mol L <sup>-1</sup> ) ± standardna devijacija množinske koncentracije	Masena koncentracija (μg L <sup>-1</sup> ) ± standardna devijacija masene koncentracije
1	$2,232 \times 10^{-5}$	$(2,232 \pm 0,4455) \times 10^{-5}$	$423,9 \pm 84,60$
2	$1,6646 \times 10^{-5}$	$(1,6646 \pm 0,1501) \times 10^{-5}$	$316,1 \pm 28,50$
3	$1,6982 \times 10^{-5}$	$(1,6982 \pm 0,1366) \times 10^{-5}$	$322,5 \pm 25,94$
4	$1,3944 \times 10^{-5}$	$(1,3944 \pm 0,0604) \times 10^{-5}$	$264,8 \pm 11,47$
5	$2,356 \times 10^{-5}$	$(2,356 \pm 0,2579) \times 10^{-5}$	$447,4 \pm 48,98$
6	$2,114 \times 10^{-5}$	$(2,114 \pm 0,0964) \times 10^{-5}$	$401,5 \pm 18,31$
7	$1,8552 \times 10^{-5}$	$(1,8552 \pm 0,2602) \times 10^{-5}$	$352,3 \pm 49,41$
8	$1,9556 \times 10^{-5}$	$(1,9556 \pm 0,1073) \times 10^{-5}$	$371,4 \pm 20,38$
9	$2,2796 \times 10^{-5}$	$(82,2796 \pm 0,0847) \times 10^{-5}$	$432,9 \pm 16,08$
10	$2,075 \times 10^{-5}$	$(2,075 \pm 0,1332) \times 10^{-5}$	$394,0 \pm 25,29$
11	$1,9636 \times 10^{-5}$	$(1,9636 \pm 0,1151) \times 10^{-5}$	$372,9 \pm 21,86$
12	$2,2434 \times 10^{-5}$	$(2,2434 \pm 0,0983) \times 10^{-5}$	$426,0 \pm 18,67$

Raspon koncentracija fluorida u vinima se kretao od 264,8 – 447,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  što je slično rezultatima istraživanja prezentiranih u završnom radu<sup>[55]</sup> i diplomskom radu<sup>[37]</sup>. Najniži udio fluorida - uzorak 4 (264, 8  $\pm$  11,47  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) zabilježen je kod vina sorte pošip proizvedenog u Vinariji Bezek na otoku Pelješcu. Najveći udio fluorida (447,4  $\pm$  48,98  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) opažen je u uzorku 5 kod sorte pošip Šegović (vinarija Edivo) sa otoka Korčule. Uzroci zbog kojih su kod nekih ispitivanih uzoraka vina uočene više koncentracije fluorida mogu biti zagađenje tla i vode fluoridima, upotreba pesticida i umjetnih gnojiva te tehnološki procesi proizvodnje vina.

Ukoliko se uspoređuju rezultati svih uzoraka sa otoka Pelješca međusobno, iskače vrijednost uzorka 6 (401,5  $\pm$  18,31  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Vinarija koja proizvodi vino navedenog uzorka je smještena uz samu obalu mora, u mjestu Trstenik gdje je veća izloženost moru. Ostale vinarije su smještene u središnjem dijelu otoka Pelješca te su zabilježene vrlo male varijacije u rezultatima. Uzorak vina 9 (432,9  $\pm$  16,08  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) i uzorak vina 5 (447,4  $\pm$  48,98) s otoka Korčule (vinogorje smješteno u središnjem dijelu otoka Korčule) imaju veće vrijednosti koncentracija fluorida u odnosu na uzorke s Pelješca. Uzorak vina 1 iz Konavla (423,9  $\pm$  84,60  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) je smješten na samom rubu Konavoskog polja u Konavlima. Odlika tla u Konavlima je velika plodnost radi poplavlivanja vodostaja u zimskim mjesecima. Kako bi se spriječila navedena pojava, prokopan je tunel kroz Konavoske stijene što je pak dovelo do ispiranja velike količine sedimenta, odnosno ispiranja hranjiva<sup>[56]</sup>.

Uzorci sa Hvara (10. – 12.) ne razlikuju se značajno od ostalih uzoraka. Usporedbom uzorka 10. i 11., koji su oboje proizvedeni u istoj vinariji (OPG Pavičić), uočavaju se razlike u koncentracijama fluorida (394,0  $\pm$  25,29  $\mu\text{g L}^{-1}$  odnosno 372,9  $\pm$  21,86  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Potonje razlike mogu se pripisati upotrebi različitih sorti vinove loze (pošip odnosno pošip selekcija).

Prema rezultatima istraživanja u literaturi<sup>[57]</sup> koncentracije fluorida u bijelim vinima se kreću od 0,55 do 2,23  $\text{mg L}^{-1}$  gdje je provedeno potenciometrijsko određivanje fluorida u 6 uzoraka bijelih i crnih vina u 12 laboratorija u Europi i Sjedinjenim Američkim Državama.

U literaturi<sup>[58]</sup> je nađeno da su izmjerene koncentracije u bijelom vinu u rasponu koncentracija 0,115  $\text{mg L}^{-1}$  do 2,02  $\text{mg L}^{-1}$ .

Usporedbom s rezultatima ispitivanja u ovom radu može se zaključiti da su koncentracije fluorida u vinima s područja Korčule, Pelješca, Hvara i Konavla malo niže od koncentracija pronađenih u navedenim istraživanjima.

Prema literaturi <sup>[59]</sup> određena je koncentracija fluorida pomoću FISE elektrode u 53 uzorka vina s različitih područja na Kanarskim otocima i kopnene Španjolske. Koncentracije fluorida u bijelim vinima su iznosile od 0,03 do 0,70 mg L<sup>-1</sup>. Usporedbom s rezultatima u ovom radu koncentracije fluorida u vinima s područja Korčule, Pelješca, Hvara i Konavla su sličnog raspona koncentracija navedenom istraživanju. Podrijetlo fluorida u ispitivanim vinima se možda može pripisati korištenju pesticida kriolita u visokim količinama u ne tako dalekoj prošlosti. <sup>[39]</sup>.

Sve dobivene koncentracije fluorida su niže od maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih u Republici Hrvatskoj (do 1,5 mg/L)<sup>[55]</sup>.



#### **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju provedenog istraživanja, donose se sljedeći zaključci:

- najveća koncentracija fluorida ( $447,4 \pm 48,98 \mu\text{g L}^{-1}$ ) zabilježena je u vinu sorte pošip s otoka Korčule
- najmanja koncentracija fluorida ( $264,8 \pm 11,47 \mu\text{g L}^{-1}$ ) opažena je kod vina sorte pošip Šegović sa otoka Pelješca
- koncentracije fluorida uzoraka vina iz središnjeg dijela otoka Pelješca su vrlo slične
- uzorci vina proizvedenih u istoj vinariji na Hvaru, značajno se razlikuju zbog upotrebe dvije različite sorte vinove loze (pošip vs. pošip selekcija)
- na koncentraciju fluorida utječe sorta vinove loze, lokacija uzgoja te tehnološki procesi koji se primjenjuju u vinarijama

## **5. LITERATURA**

1. J. Fehér, G. Lengyel, A. Lugasi, *CEJMed*, **2007**, 2, 379-391
2. K. MacNeil, *The Wine Bible*, Workman Publishing, New York, **2015**.
3. D. Cavalieri, P. E. McGovern, D. L. Hartl, R. Mortimer, M. Polsinelli, *J Mol Evol*, **2003**, 57, 226-232
4. P. Rytönen, L. Vigerland, E. Borg, *J. Wine Res.*, **2021**, 32, 117–133.  
<https://doi.org/10.1080/09571264.2021.1940903>
5. <https://www.vinography.com/2022/12/the-ancient-taste-notes-on-some-georgian-wines> (pristupljeno 07.06.2024.)
6. <https://ich.unesco.org/en/RL/ancient-georgian-traditional-qvevri-wine-making-method-00870> (pristupljeno 07.06.2024. )
7. M. Harutyunyan , M. M. Ferreira, *Herit. Sci.*, **2022**, 5, 788 – 812.  
<https://doi.org/10.3390/heritage5020043>
8. J.F. Donahue, *Food and Drink in Antiquity: Readings from the Graeco-Roman World: A Sourcebook*, Bloomsbury Academic: London, UK, **2015**.
9. I. Munitić, *Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinima*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, **2018**.
10. [https://www.britishmuseum.org/collection/object/G\\_1843-1103-35](https://www.britishmuseum.org/collection/object/G_1843-1103-35) (pristupljeno 07.06.2024.)
11. <https://www.wine-searcher.com/winespectator-top100> (pristupljeno 07.06.2024. )

12. S. Parihar , D. Sharma, *Sch Acad J Pharm.*, **2021**, *10*, 231 – 239  
DOI:[10.36347/sajp.2021.v10i12.005](https://doi.org/10.36347/sajp.2021.v10i12.005)
13. <https://www.vrtlarica.com/vinova-loza/> (pristupljeno 08.06.2024. )
14. A. M. Baroi, E. Sieniawska, Ł. Świątek, I. Fierascu, *Nanomater.*, **2023**, *13*, 836  
<https://doi.org/10.3390/nano13050836>
15. G. Carullo, U. G. Spizzirri, M. R. Loizzo, M. Leporini, V. Sicari, F. Aiello, D. Restuccia, *Ital J Food Sci*, **2020**, *32*, 367  
<https://doi.org/10.14674/IJFS-1758>
16. M. Juráček, P. Vašeková, P. Massányi, A. Kováčik, D. Bíro, M. Šimko, B. Gálik, M. Rolinec, O. Hanušovský, R. Kolláthová, E. Mixtajová, M. Kalúzová, *Agric. Rev.*, **2021**, *11*, 1194  
<https://doi.org/10.3390/agriculture11121194>
17. J. Garavaglia, M. M. Markoski, A. Oliveira, A. Marcadenti, *Nutr Metab Insights*, **2016**, *9*, 59-64  
DOI: [10.4137/NMI.S32910](https://doi.org/10.4137/NMI.S32910)
18. K. R. Corbin, Y. S. Y. Hsieh, N. S. Betts, C. S. Byrt, M. Henderson, J. Stork, S. Debolt, G. B. Fincher, R. A. Burton, *Bioresour Technol*, **2015**, *193*, 76–83  
DOI: [10.1016/j.biortech.2015.06.030](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.030)
19. A. L. Mordenti, E. Giaretta, L. Campidonico, P. Parazza, A. Formigoni, *J Anim*, **2021**, *11*, 115  
<https://doi.org/10.3390/ani11010115>
20. Hrvatska agencija za poljoprivedu i hranu – *Centar za vinogradarstvo, vinarstvo i uljarstvo*, **2023**.

[https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages//dokumenti/poljoprivredna\\_politika/Poljoprivredna\\_politika//Tehnolo%C5%A1ke%20smjernice%20za%20vinovu%20lozu%202023.pdf](https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages//dokumenti/poljoprivredna_politika/Poljoprivredna_politika//Tehnolo%C5%A1ke%20smjernice%20za%20vinovu%20lozu%202023.pdf) (pristupljeno 8.6.2024.)

21. I. Keszthely, *Proizvodnja i čuvanje vina*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehnoški znanosti, **2016.**
22. P. J. Chambers, I. S. Pretorius, *EMBO Rep.*, **2010**, *11(12)*, 914 – 920  
DOI: [10.1038/embor.2010.179](https://doi.org/10.1038/embor.2010.179)
23. D. Gluhčić, *Jesenska gnojdba vinove loze i masline*, Glasnik zaštite bilja, **2020**, *43*, 97 – 110
24. I. Valentić, *Stanje vinogradarstva i vinarstva u Republici Hrvatskoj*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, **2022.**
25. E. Maletić, J. Karoglan Kontić, I. Pejić, *Vinova loza: ampelografija, ekologija, oplemenjivanje*, Školska knjiga, Zagreb, **2008.**
26. <https://www.hapih.hr/cvuu/publikacije/> (pristupljeno 09.06.2024. )
27. <https://www.vrutak.hr/DINGAC-PELJESKI-0-75L-ULTRA-SUHO-VRH-2015-15941> (pristupljeno 09.06.2024.)
28. <https://www.agroklub.com/vinogradarstvo/otok-hvar-kao-vinska-destinacija-bogdanusa-najpoznatija-plavac-mali-najvaznija-sorta/69952/> (pristupljeno 09.06.2024.)
29. <https://visithvar.hr/hr/eat-and-drink/enologija/> (pristupljeno 09.06.2024.)

30. <https://www.journal.hr/lifestyle/gastro/vina-s-korcule/> (pristupljeno 09.06.2024.)
31. <https://posip.hr/> (pristupljeno 09.06.2024.)
32. <https://visitlumbarda.croatia.hr/hr-hr/vina-lumbarde> (pristupljeno 09.06.2024.)
33. <https://www.jutarnji.hr/dobrahrana/price/konavle-su-terra-incognita-naseg-vinarstva-ovo-su-tamosnje-etikete-za-koje-trebate-znati-15051614> (pristupljeno 09.06.2024.)
34. <https://plavakamenica.hr/2021/08/19/mocna-lista-9-najvaznijih-vinarija-na-peljescu-i-u-konavlima/> (pristupljeno 09.06.2024.)
35. M. M. Markoski, J. Garavaglia, A. Oliveira, J. Olivaes, A. Marcadenti, *Nutr Metab Insights*, **2016**, *9*, 51-7  
DOI: [10.4137/NMI.S32909](https://doi.org/10.4137/NMI.S32909)
36. K. M. Sumbly, P. R. Grbin, V. Jiranek, *Food Chem.*, **2010**, *121*, 1–16  
DOI: [10.1016/j.foodchem.2009.12.004](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.004)
37. M. Bačić, *Potenciometrijsko određivanje fluorida u medu i vinu*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, **2020**.
38. I. Rodríguez, J. R. Jaudenes, A. Hardisson, S. Paz, C. Rubio, A. J. Gutiérrez, A. Burgos, C. Revert, *Biol Trace Elem Res*, **2017**, *181*, 178–183  
DOI: [10.1007/s12011-017-1191-z](https://doi.org/10.1007/s12011-017-1191-z)
39. M. Buljac, M. Bralić, I. Vrca, M. Kolar, J. Radić, *Chemistry*, **2023**, *5*, 31–40  
<https://doi.org/10.3390/chemistry5010003>
40. R. Wang, G. Xu, Y. He, *e-Polymers*, **2017**, *17*, 215-220

DOI: [10.1515/epoly-2016-0059](https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0059)

41. Kangralkar G, Jamale P. B., *Med Gas Res.* **2021**, *11*, 53-57.  
DOI: [10.4103/2045-9912.311489](https://doi.org/10.4103/2045-9912.311489)
42. Rodríguez Gómez, M., Hardisson de La Torre, A., Burgos Ojeda, A., Álvarez Marante, R., & Díaz-Flores, L., *Eur Food Res and Technol*, **2003**, *216*, 145–149  
DOI: [10.1007/s00217-002-0622-y](https://doi.org/10.1007/s00217-002-0622-y)
43. C. Garcia, R. A. S. Lapa, J. L. F. C. Lima, R. Perez – Olmos, *Food Chem*, **1992**, *45*, 365 – 367  
[https://doi.org/10.1016/0308-8146\(92\)90037-3](https://doi.org/10.1016/0308-8146(92)90037-3)
44. I. Rodríguez, A. Hardisson, S. Paz, C. Rubio, A. J. Gutiérrez, J. R. J. Jaudenes, A. Burgos, C. Revert, *J. Food Compost. Anal.*, **2018**, *72*, 97–103  
DOI: [10.1016/j.jfca.2018.06.004](https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.06.004)
45. N. Đonlagić, *Elektroanalitičke metode*, Univerzitet u Tuzli , **2004**, str. 55-56
46. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC Zagreb, **1995**, *101*
47. M. Vudrag, *Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, **1980**.
48. M. S. Frant, J. W. Ross Jr, *Science*, **1966**, *154*, 1553-155  
DOI: [10.1126/science.154.3756.1553](https://doi.org/10.1126/science.154.3756.1553)
49. J. Ruzicka and E. H. Hansen, E. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, **1977**, *88*, 1-16  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)96043-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)96043-X)



50. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (pristupljeno 8.6.2024.)
51. A. Ruiz-Gonzalez, *Electrochem*, **2024**, *5*, 178–212  
<https://doi.org/10.3390/electrochem5020012>
52. Ö. Isildak, O. Özbek, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2021**, *51*, 218–231  
DOI: [10.1080/10408347.2019.1711013](https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1711013)
53. B. Šimunić, *Optimizacija metode za određivanje cinka u uzorcima meda pomoću atomske apsorpcijske spektrofotometrije*, Diplomski rad, Farmaceutsko – biokemijski fakultet u Zagrebu, **2021**.
54. J. Radić, *Razvoj nove ionsko-selektivne elektrode na bazi paste od ugljikovog materijala za potenciometrijsko određivanje djelatne tvari farmaceutika*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, **2022**.
55. A. Šimić, *Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinima uz TISAB*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, **2019**.
56. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, *Plan upravljanja zaštićenim područjima i područjima ekološke mreže Konavle (PU6109)*, **2023**.  
<https://mingo.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA%20ZA%20ZA%20C5%A0TITU%20PRIRODE/NATURA%202000/PU%206109%20Konavle.pdf> (pristupljeno 7.6.2024.)
57. B. E. Trombella, A. Caputi, D. Musso, A. Ribeiro, T. Ryan, *JAOAC Int*, **2003**, *86*, 1203-7
58. I. Rodríguez, A. Hardisson, A. J. Gutiérrez, C. Rubio, S. Paz, J. R. Jaudenes, A. Burgos, C. Revert, *J. of Toxicol*, **2018**, *2*, 2474-7599

DOI: 10.19080/OAJT.2018.02.555589

59. S. Paz, J. R. Jaudenes, A. J. Gutiérrez, C. Rubio, A. Hardisson, C. Revert, *Biol Trace Elem Res*, **2017**, *178*, 153-159

DOI: 10.1007/s12011-016-0910-1