

# Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinima

---

**Munić, Ivana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:834224>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-20**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinu**

**ZAVRŠNI RAD**

**Ivana Munitić**

**Matični broj: 1477**

**Split, rujan 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**STRUČNI STUDIJ**

**KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI**

**Potenciometrijsko određivanje fluorida u vinu**

**ZAVRŠNI RAD**

**Ivana Munitić**

**Matični broj: 1477**

**Split, rujan 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**PROFFESIONAL STUDY**

**CHEMISTRY TECHNOLOGY AND MATERIALS**

**Potentiometric determination fluoride in wines**

**BACHELOR THESIS**

**Ivana Munitić**

**Parent number: 1477**

**Split, September 2018**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Stručni studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Prof.dr.sc. Marija Bralić/ dr.sc. Irena Budić Leto

Pomoć pri izradi: Josip Radić, mag.chem.

### Potencimetrijsko određivanje fluorida u vinu

Ivana Munitić 1477

**Sažetak:** (do 1800 znakova uključujući razmake)

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u vinima različitih vrsta. Analizirano je ukupno 30 uzoraka crnih i bijelih vina. Koncentracije fluorida u svim uzorcima vina su manje od 0.4 mg/L a veće od 0.07 mg/L, preporučena granica fluorida u vinu je manje od 1 mg/L. Najveća masena koncentracija kod bijelih vina zabilježena je u vinu Kujundžuša (0,27mg/L) a najmanju masenu koncentraciju ima vino 70% Kujundžuša, 15% Okatica, Maraština (0,12mg/L) s Imotskog područja. Najveća masena koncentracija kod crnih vina zabilježena je u vinu Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,40mg/L) sa Šibenskog područja, a najmanja masena koncentraciju zabilježena je u vinu Babić (0,07mg/L) s Primoštenskog područja. Analizirana vina su unutar preporučenih granica (<4,17mg/L) koje je odredila Međunarodna organizacija za vino. Vrijednosti pH kod bijelih vina bila je u području od 1,98 do 3,71 a kod crnih vina od 3,19 do 3,92. Vrijednosti volumnog udjela alkohola kod bijelih vina su od 11,5% do 14,4%, a crnog od 11,4% do 15,4%. Najveća količina pepela kod bijelih vina zabilježena je u vinu Kujundžuša (2,42 g/L), s Imotskog područja, a najmanja količina u vinu Mješavina bijelih sorata (1.26 g/L) sa Sinjskog područja. Najveća količina pepela kod crnih vina zabilježena je u vinu Plavac mali ( 4,32 g/L) s Kaštelanskog područja, a najmanja količina u vinu Trnjak (1,67 g/L) s Vrgoračkog područja.

**Ključne riječi:** Fluorid, vino, potencimetrija, ion-selektivna elektroda

45 stranica, 25 slika, 5 tablica, 38 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

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

**Datum obrane:** (26. Rujana. 2018.)

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Study :Professional Study of Chemical Technology**

**Scientific area: Natural Sciences**

**Scientific field: Chemistry**

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. III.

**Mentor:** PhD, full prof marija Bralić / PhD, assistant prof.Irena Budić Leto

**Technical assistance: Josip Radić, master of chemistry**

### Potentiometric determination fluoride in wines

Ivana Munitić 1477

**Abstract:** (max 1800 characters with spaces)

The aim of the study was to determine the concentration of fluoride in wines of different species. A total of 30 samples of black and white wines were analyzed. Fluoride concentrations in all wine samples are less than 0.4 mg / L and greater than 0.07 mg / L, the recommended fluoride limit in wine is less than 1 mg / L. The highest mass concentration in white wines was recorded in the Kujundžuša wine (0.27mg / L) and the lowest mass concentration was 70% Kujundžuša, 15% Fat, Maraština (0.12mg / L) from Imotski area. The highest mass concentration of black wines was recorded in wine Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,40mg / L) from Sibenik area, and the smallest mass concentration was recorded in Babić's wine (0.07mg / L) from Primošten area. The analyzed wines are within the recommended limits (<4.17mg / L) determined by the International Wine Organization. PH values in white wines ranged from 1.98 to 3.71 and in the case of black wines from 3.19 to 3.92. Values of alcoholic strength in white wines are from 11.5% to 14.4% and black from 11.4% to 15.4%. The highest amount of ashes in white wines was recorded in Wine Kujundžuša (2.42 g / L), from Imotski area, and the smallest amount of white juice mixture (1.26 g / L) from the Sinj region. The highest amount of ash in black wines was recorded in the wine Plavac mali (4.32 g / L) from the Kaštela area and the smallest amount in Trnjak wine (1.67 g / L) from the Vrgorac region.

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

**Thesis contains:** 45 pages, 25 figures, 5 tables, 38 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- 1.- PhD Josipa Giljanović, associate prof. chair person
2. PhD Ante Prkić, assistant prof. member
3. PhD Marija Bralić, full prof. supervisor

**Defence date:** ( 26. September. 2018

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za Kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu i Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša, pod mentorstvom Prof.dr.sc. Marije Bralić, i Znan. sav. Irene Budić Leto, u razdoblju od svibanja do rujna 2018 godine.



*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentorici ovoga završnog rada prof.dr.sc. Mariji Bralić, znan.sav. Ireni Budić Leto, te asistentu Josipu Radiću na savjetima, pomoći i objašnjenjima prilikom izrade ovoga rada. Zahvaljujem se, i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta i Institutu za krš i melioraciju tla koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovog ispitivanja. Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija.*

Zadatak završnog rada

1. Odrediti udio alkohola, pepela te pH u različitim vrstama vina
2. Potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u različitim vrstama vina
3. Usporediti sadržaj fluorida u bijelim i crnim vinima

## SAŽETAK

Fluor je element koji je bitan za ljudsko zdravlje. Nedostatak ili višak, može uzrokovati različite probleme. Zbog toga su određene vrijednosti u vezi s preporučenim dnevnim unosom. Najveći izvor fluorida je voda, ali se može naći u hrani i pićima, kao što su povrće, čaj i vino. Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u vinima različitih vrsta. Analizirano je ukupno 30 uzoraka crnih i bijelih vina. Fluoridi su određeni potenciometrijski korištenjem fluorid ionsko-selektivne elektrode primjenom metode standardnog dodatka. Koncentracije fluorida u svim uzorcima vina su manje od 0.4 mg/L a veće od 0.07 mg/L, preporučena granica fluorida u vinu je manje od 1 mg/L. Najveća masena koncentracija kod bijelih vina zabilježena je u vinu Kujundžuša (0,27mg/L) a najmanju masenu koncentraciju ima vino 70% Kujundžuša, 15% Okatica, Maraština (0,12mg/L) s Imotskog područja. Najveća masena koncentracija kod crnih vina zabilježena je u vinu Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,40mg/L) sa Šibenskog područja, a najmanja masena koncentraciju zabilježena je u vinu Babić (0,07mg/L) s Primoštenskog područja. Koncentracije fluorida svih analiziranih vina primorskog krša ne predstavljaju rizik za javno zdravlje. Analizirana vina su unutar preporučenih granica (<4,17mg/L) koje je odredila Međunarodna organizacija za vino. U svim vinima određeni su: pH, udio alkohola i pepeo. Vrijednosti pH kod bijelih vina bila je u području od 1,98 do 3,71 a kod crnih vina od 3,19 do 3,92. Vrijednosti volumnog udjela alkohola kod bijelih vina su od 11,5% do 14,4%, a crnog od 11,4% do 15,4%. Najveća količina pepela kod bijelih vina zabilježena je u vinu Kujundžuša (2,42 g/L), s Imotskog područja, a najmanja količina u vinu Mješavina bijelih sorata (1.26 g/L) sa Sinjskog područja. Najveća količina pepela kod crnih vina zabilježena je u vinu Plavac mali ( 4,32 g/L) s Kaštelanskog područja, a najmanja količina u vinu Trnjak (1,67 g/L) s Vrgoračkog područja.

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

## SUMMARY

Fluoride is an element that is important to human health. Lack or surplus can cause different problems. Therefore, there are certain values associated with the recommended daily intake. The largest source of fluoride is water, but it can be found in foods and drinks, such as vegetables, tea and wine. The aim of the study was to determine the concentration of fluoride in wines of different species. A total of 30 samples of black and white wines were analyzed. Fluorides were determined potentiometrically using fluoride ion-selective electrodes using a standard plug-in method. Fluoride concentrations in all wine samples are less than 0.4 mg / L and greater than 0.07 mg / L, the recommended fluoride limit in wine is less than 1 mg / L. The highest mass concentration in white wines was recorded in the Kujundžuša wine (0.27mg / L), with the lowest mass concentration of 70% Kujundžuša, 15% Fat, Maraština (0.12mg / L) from Imotski area. The highest mass concentration of black wines was recorded in wine Babic 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,40mg / L) from Sibenik area, and the smallest mass concentration was recorded in Babić's wine (0.07mg / L) from Primošten area. Fluoride concentrations of all analyzed wines of the coastal karst are not a risk to public health. The analyzed wines are within the recommended limits (4.17mg / L) determined by the International Wine Organization. In all wines, pH, alcohol and ash were determined. pH values in white wines ranged from 1.98 to 3.71 and in the case of black wines from 3.19 to 3.92. Values of alcoholic strength in white wines are from 11.5% to 14.4% and black from 11.4% to 15.4%. The highest amount of ashes in white wines was recorded in the Kujundžuša wine (2.42 g / L), from the Imotski area, and the smallest amount of white grain (1.26 g / L) mixture from the Sinj region. The largest amount of ash in the black wines was recorded in the wine Plavac mali (4.32 g / L) from the Kaštela area, and the smallest amount in Trnjak wine (1.67 g / L) from the Vrgorac region.

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

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Povijesni razvoj vina .....	2
2.2. Ekološki uvjeti uzgoja vinove loze na kršu.....	4
2.3. Dobivanje vina .....	5
2.4. Općenito o kvaliteti i tvarima vina.....	6
2.5. Područja uzgoja vinove loze po regijama i proizvodnja vina prepoznatljivih prehrambenih vrijednosti.....	7
2.5.1. Šibensko područje.....	7
2.5.2. Vrgoračko područje .....	8
2.5.3. Pelješko područje .....	9
2.5.4. Hvarsko područje .....	11
2.5.5. Bračko područje .....	12
2.5.6. Viško područje .....	13
2.5.7. Korčulansko područje .....	14
2.6. Fluoridi.....	15
2.6.1. Određivanje fluorida .....	16
2.6.2. Potencijometrija .....	17
2.6.3. Fluorid ionsko-selektivna elektroda.....	18
2.6.4. Primjena FISE u praktičnim analizama .....	19
2.6.5. Vrijeme života FISE .....	20
2.6.6. Utjecaj acetatnog pufera na FISE .....	20
2.6.7. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode .....	20
2.7. Pregled novijih istraživanja.....	21
3. Metodika.....	24
3.1. Priprava otopina .....	24
3.1.1. Priprava otopine kalijevog nitrata ( $c = 0,10 \text{ molL}^{-1}$ ) .....	24
3.1.2. Priprava otopine octene kiseline ( $c = 0,10 \text{ molL}^{-1}$ ).....	24
3.1.3. Priprava otopine natrijevog acetata ( $c = 0,10 \text{ molL}^{-1}$ ) .....	24
3.1.4. Priprava acetatnog pufera $\text{pH} = 4,70$ .....	25
3.1.5. Otopina za razrjeđenje .....	25

3.1.6. Priprava otopine natrijevog fluorida ( $c = 0,1000 \text{ molL}^{-1}$ ) u $0,10 \text{ molL}^{-1}$ otopini KNO <sub>3</sub>	25
3.2. Mjerni uređaji i pribor .....	26
4. Rezultati mjerenja.....	27
4.1. Testiranje odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode .....	31
4.2. Promjena potencijala FISE u 30 različitih uzoraka bijelog i crnog vina Dalmatinskog krša	33
5. Rasprava .....	37
6. Zaključak .....	40
7. Literatura .....	42

## 1. Uvod

Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, od ploda vinove loze (lat. *Vitis Vinifera*), ali se može dobiti i od drugog voća. Na kvalitetu i svojstva vina kao i na udio alkohola u vinu, osim kvasca te kemijskih i fizikalnih parametara procesa fermentacije, a kasnije i skladištenja fermentiranog proizvoda, značajno utječu i karakteristike grožđa za proizvodnju vina. Osim karakteristike grožđa prema sorti vinove loze koju uzgajamo, bitni su i tlo na kojem vinova loza raste, način obrade tla i uzgoja vinove loze, udio šećera u plodu u vrijeme berbe kao i opći klimatski uvjeti na području gdje se vinova loza uzgaja. Zbog toga vina obično označavamo po sorti vinove loze od koje su dobivena, geografskom porijeklu i godištu berbe. Vinova loza se smatra jednom od najotpornijih poljodjelskih kultura na sušu, ali ima određene zahtjeve radi dobivanja redovitog i kvalitetnog priroda, također tlo je značajni čimbenik veličine priroda, a posebice kvalitete grožđa. Korijen vinove loze osim zadaće pričvršćenja biljke za tlo (mehanička funkcija), ima i fiziološku: iz tla apsorbirati vodu i mineralne tvari otopljene u vodi. Obavlja i sintezu organskih tvari, aminokiseline, nukleoproteine i akumulira količine rezervnih tvari. Prvi vinari su bili Egipćani, Grci i Rimljani. Opisana su područja uzgoja vinove loze na primorskom kršu, te se odredila koncentracija fluorida, pH odnosno udio suhe tvari u 30 različitih uzoraka vina. Fluoridni ioni su određivani potencimetrijski, međutim osim potencimetrijski fluoride se može odrediti i ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC), i kolometrijskim metodama.

## 2. Opći dio

### 2.1. Povijesni razvoj vina

Vino je alkoholno piće koje se dobiva od biljke vinove loze (lat. *Vitis Vinifera*), ali se može dobiti i od drugog voća. Kemijska uravnoteženost grožđa omogućava prirodnu fermentaciju bez dodataka šećera, kiselina, enzima, vode ili bilo kojih drugih sastojaka. U procesu fermentacije, koji se još naziva i alkoholno vrenje, kvasac se hrani šećerom iz grožđa i pretvara ga u alkohol i ugljični dioksid. Vino je jedno od najpopularnijih alkoholnih pića u svijetu, i jedan od najvažnijih sastojaka europskih i svih mediteranskih kuhinja. Vina koja se rade od drugih sastojaka osim grožđa obično dobivaju ime po sirovini koja se koristi prilikom procesa fermentacije. Na primjer, postoji vino od kupine, vino od aronije, vino od jabuke, vino od šljive i mnoga druga koje nazivamo voćnim vinima. Postoji i vino od riže koje je popularno na Dalekom Istoku, a koristi se kao napitak i u kulinarstvu. Postoje i pića koja se ne dobivaju procesom fermentacije osnovne sirovine tako da se ne mogu smatrati vinima, ali ih se tako naziva, primjerice ružino vino. Spoj biokemijskih osobina grožđa i kvasca, uvjeta u kojima se odvija proces fermentacije i ljudskog utjecaja na cjelokupni proces prerade, fermentacije i kasnije skladištenja rezultira izuzetno kompleksnim sastavom vina koje može sadržavati na desetke tisuća različitih kemijskih spojeva u različitim omjerima. Na kvalitetu i svojstva vina kao i na udio alkohola u vinu, osim kvasca te kemijskih i fizikalnih parametara procesa fermentacije, a kasnije i skladištenja fermentiranog proizvoda, značajno utječu i karakteristike grožđa za proizvodnju vina. Osim karakteristike grožđa prema sorti vinove loze koju uzgajamo, bitni su i tlo na kojem vinova loza raste, način obrade tla i uzgoja vinove loze, udio šećera u plodu u vrijeme berbe kao i opći klimatski uvjeti na području gdje se vinova loza uzgaja. Zbog toga vina obično označavamo po sorti vinove loze od koje su dobivena, geografskom porijeklu i godištu berbe. Piće nastalo fermentacijom bobica pridavala su se magična svojstva, a koristilo se i u medicinske svrhe. Prvi dokazi o ispijanju vina nađeni su u Kini i stari su 9000 godina (7000. godina prije Krista). U Europi se vino pojavilo nešto kasnije, prvi dokazi o ispijanju vina nađeni su u Gruziji 6000. godina prije Krista. Dokazi o najstarijoj vinariji nalaze se u Armeniji, a ona je postojala 4100. godine prije Krista. Kako je društvo napredovalo prestalo biti nomadsko i kako su ljudi počeli uzgajati žitarice i stoku negdje u tim trenucima pojavio se i uzgoj vinove loze te proizvodnja vina. Zanimljivo, prva vina nastala su od sorte *Vitis vinifera*, praroste koja se još uvijek uzgaja i koristi. Prvi vinari su bili Egipćani, Grci i Rimljani. Područje



Mezopotamije, Egipat pa kasnije stara Grčka i stari Rim bili su kolijevke civilizacije. Vino se koristilo kao anestetik, ali i kao glavna baza za sve lijekove u koje su dodavali razne trave<sup>[1,2]</sup>



Slika 2.1 : Grčki bog vina Dionis(lijevo) i Egipćani koji koriste vino kao lijek (desno)<sup>[1]</sup>

*Nijednu stvar više odličnu ni više vrijednu od vina  
još nije izmislio ni čovjek ni Bog.*

Platon (427. - 347. pr.Kr.)

Grci su nam ostavili ljubav i strast koju su osjećali prema vinu. Vino su toliko štovali da su izmislili i boga vina Dionisa, a njemu su posvećivali vinske gozbe i festivale vina. Vino je bilo božansko piće kojim se štovalo bogove. Filozofi Aristotel i Platon radili su uz vino. Njihove diskusije o događajima koji su se zvali simpozij nisu mogle proći bez pehara punog vina. Grci su vino pili u velikim količinama, ali su ga razrjeđivali jer su smatrali da vino pročišćava vodu pa su malo vina dodavali u vrčeve s vodom (u Homerovoj Ilijadi čak se spominje omjer - 1:20). U takvo vino često su dodavali limun i druge začine. Povijesni izvori vjeruju da su Grci bili na neki način povezani s egipatskom proizvodnjom vina te da su prastaru lozu *Vitis Vinifera* uveli u Europu te proširili po svojim kolonijama sadašnje Italije, Sicilije, južne Francuske i Španjolske. Rimljani i Grci su vino konzumirali svakog dana, a proizvodnja vina bila je dobar posao. Zanimljivo je da su baš sve velike europske vinske regije osnovane još u doba Rima, a Rimljani su itekako poboljšali samu

tehnologiju proizvodnje vina. Prostorije za spremanje vina uvijek su se nalazile na sjevernoj strani, a oni su prvi vino počeli stavljati u bačve i staklene boce. Možemo reći da proizvodnju vina kakvu danas poznajemo dugujemo Egipćanima, Grcima i Rimljanima. <sup>[1]</sup>



Slika 2.2. Crno i bijelo vino <sup>[3]</sup>

## 2.2. Ekološki uvjeti uzgoja vinove loze na kršu

Za optimalni rast i razvoj vinove loze, dozrijevanje grožđa, redovitu i visoku rodnost, te dobru kvalitetu grožđa i vina, potrebni su povoljni elementi klime i tla. Glavni klimatski čimbenici za uspješnu vinogradsku proizvodnju su toplina-temperatura, svjetlost i oborine. Za uzgoj vinove loze najvažnija je toplina u vrijeme vegetacije kao i svi temperaturni ekstremi u svim fazama razvoja. Sunčeva svjetlost utječe povoljno na dozrijevanje i kvalitetu grožđa. Vinova loza se smatra jednom od najotpornijih poljodjelskih kultura na sušu, ali ima određene zahtjeve radi dobivanja redovitog i kvalitetnog priroda, također tlo je značajni čimbenik veličine priroda, a posebice kvalitete grožđa. Korijen vinove loze osim zadaće pričvršćenja biljke za tlo (mehanička funkcija), ima i fiziološku: iz tla apsorbirati vodu i mineralne tvari otopljene u vodi. Obavlja i sintezu

organskih tvari, aminokiseline, nukleoproteine i akumulira količine rezervnih tvari: škrob, šećer, bjelančevine, koje vinova loza koristi u vrijeme proljetnog rasta nadzemnih organa. Pogodna tla za razvoj vinove loze su pjeskovito-šljunkovita tla, crvenice i svi tipovi litogeno-karbonatnih tala. Vina koja se danas proizvode u dalmatinskim vinogradima su uglavnom sortna vina. Naziv vina vezan je uz sortu ili kraj u kojem je vino proizvedeno. Sorte su odabrane prema svojstvima koje posjeduju, kao npr. sadržaj šećera i ukupnih kiselina u grožđu, otpornost na bolesti, vrijeme dozrijevanja te drugi sastojci u grožđu: aromatskih, mineralnih, taninskih i dušičnih koje imaju veliku važnost kod formiranja okusa, mirisa i harmoničnosti vina. Preradom grožđa dalmatinska vina ističu se originalnošću koja je posljedica udomaćenih sorata, utjecaja prirodnih čimbenika područja, kao što su specifična fizikalno-kemijska svojstva tla, specifičnost reljefa, nadmorske visine, blizina morske površine, izloženost suncu, zatim klimatski elementi koji se ističu obiljem svjetla i topline. Ta se energija putem procesa fotosinteze i asimilacije ugrađuje u bobicu grozda biokemijske spojeve: šećer, kiseline, aromatske tvari, vitamine i dr. <sup>[4]</sup>

### **2.3. Dobivanje vina**

Dobivanje vina od grožđa je staro više tisućljeća, a sam proces alkoholne fermentacije je objasnio Luis Pasteur (1822.-1895). Pasteur je svojim radom : „O ORGANIZIRANIM ČESTICAMA KOJE POSTOJE U ATMOSFERI“ iznio dokaze da su mikroorganizmi živa bića i da pretvaraju šećer u alkohol. U moštu i vinu nalazi se veliki broj mikroorganizama. Ti mikroorganizmi u odgovarajućim uvjetima se aktiviraju i započinju fermentaciju (pretvaranje šećera u alkohol). Tijekom fermentacije djeluje nekoliko vrsta kvasaca. Tako npr. pri fermentaciji svježeg grožđa s lokaliteta Dingač u spontanoj fermentaciji djeluju sojevi kvasaca vrste *Klockera apiculata*. Kada sadržaj alkohola dođe do 5% navedeni sojevi kvasca prestaju djelovati, a kvasci roda *Saccharomyces* nastavljaju, a pri kraju fermentacije kvasci *Saccharomyces oriforunis*. Fermentacija je najvažniji čimbenik u procesu dobivanja vina. <sup>[5]</sup>



Slika 2.3. Luis Pasteur<sup>[5]</sup>

#### **2.4. Općenito o kvaliteti i tvarima vina**

Kvaliteta vina može se definirati na više načina. Najčešće se kaže da je vino kvalitetno ako je lijepo obojeno, ugodnog okusa i mirisa. Neupućeni potrošač crnih vina će reći da pod kvalitetom podrazumijeva izrazito tamnocrvenu boju vina i povećan sadržaj alkohola ali oni nisu mjerilo kvalitete vina. Sastav vina i njegova osnovna obilježja kao; sorta, zemljopisno područje, godina berbe, čuvanje i dr. određuje više čimbenika. Neka sorta već posjeduje genetski uvjetovan potencijal kvalitete koja samo u optimalnim uvjetima dolazi do izražaja. Svojestvo i kvaliteta nekih zemljopisno određenih vinogorja označava jedino vino koje iz tog užeg područja i potječe sa svim svojim prirodnim obilježjima. Osim klime i tla, koji daju osnovno obilježje vinu, kvaliteta ovisi i o primjeni optimalnih agrotehničkih uvjeta, o vremenu i načinu berbe, vinifikaciju, čuvanju i njezi. Kod tehnologije prerade grožđa crnih sorata bitno je brzo izlučivanje boje i sprječavanje prekomjernog izlučivanja fenolnih spojeva, a kod bijelih briga za fermentaciju na niskim

temperaturama. Zadaća suvremene tehnologije da u tehnološkom procesu prerade, dorade i njege sačuva prirodnu kvalitetu i sva obilježja vina što ga je formirala vinogradska ekološka sredina. Tvari vina su se postupno otkrivale, a suvremenim analitičkim metodama danas je evidentirano nekoliko stotina spojeva. Osnovni sadržaj vina je voda, a zatim groždani šećer - glukoza i voćni šećer – fruktoza. Tijekom vrenja šećeri se transformiraju u nove spojeve. Slučajno ili namjerno, tijekom fermentacije utječemo na vrenje pa ukupni šećeri ostaju neoksidirani u količini od 3 do 6, a i više grama na 1litru vina. Takav šećer djeluje povoljno na okus vina. Produkt transformacije šećera je etilni alkohol. Pored etanola u vinu su prisutni i drugi alkoholi. Oksidacijom šećera nastaje i trovaletni glicerol ali su pristutni i drugi alkoholi: dvovaletni alkohol 2,3-butandiol, viši alkoholi i alkoholi vezani s kiselinama i esterima značajni za miris vina. Minerali u vinu su; kalij, magnezij, kalcij i natrij, a u manjim količinama prisutni su: mangan, željezo, bakar, cink, aluminij i dr. Vino je bogato vitaminima iz grupe B-tiamin, B1-riboflavin, B2-piridoxin, B6-kobalamin, B12-nikotinamid, zatim mezoinozitol, pantotenska kiselina, folna kiselina i biotin. Askrobinska kiselina, vitamin C prisutan je u vinu u količini od 6 do 8 mg/L. <sup>[4]</sup>

## **2.5. Područja uzgoja vinove loze po regijama i proizvodnja vina prepoznatljivih prehrambenih vrijednosti**

### **2.5.1. Šibensko područje**

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



Slika 2.4. Primoštenski Babić <sup>[6]</sup>

## 2.5.2. Vrgoračko područje

Merlot je srednje bujna sorta, morfološki i funkcionalno hermafroditnog (dvospolnog) cvijeta, bobica srednje veličine, okrugla i tamnoplave boje. Početak pupanja 5.travnja, cvatnja 25.svibnja, a tehnološka zrelost grožđa nastupa krajem rujna. Uspijeva na plodnom tlu s umjerenom vlagom i otpornost prema niskim temperaturama mu je dobra. Vino sadrži 11-13 vol % alkohola i 6-7 g/L kiselina i prikladno je za kupažiranje s crvenim vinima. Cabernet sauvignon je porijeklom iz Francuske, ali u Dalmaciju je introducirana. Sorta je srednje bujnog rasta, morfološki i funkcionalno hermafroditnog cvijeta. Bobice su sitne a pokožica debela. Sok bezbojan. Prikladan je za duboka, plodna ali suha tla. Ima visoku otpornost prema bolestima. Vino je obojeno i visoke kvalitete. O uzgoju i proizvodnji grožđa se brinu stručnjaci vinarije „Vrgorka“ d.d. Vrgorac. Prema osnovnim kemijskim sastojcima vino cabernet sauvignon je slično vinu merlot, ali cabernet sauvignon je suptilnije vino, izražajnijeg bukea i kiselijeg okusa. Poslužuje se na temperaturi od 17-18°C uz bolja jela tamnog mesa. <sup>[4]</sup>





Slika 2.5. Grozd sorte Merlot (lijevo) i grozd sorte cabernet sauvignon (desno) <sup>[4]</sup>



Slika 2.6. Vinogradarstvo na vrgoračkom kršu <sup>[4]</sup>

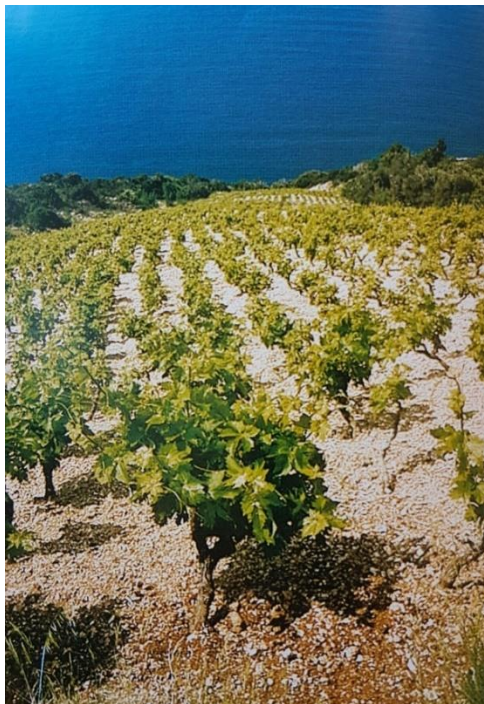
### 2.5.3. Pelješko područje

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

najprikladnije dolazi do izražaja na poluotoku Pelješcu, na jugozapadnim područjima poluotoka lokaliteta Dingač i Postup. Na tim položajima koristi se grožđe sorte plavac za proizvodnju vrhunskih vina „Dingač“ i „Postup“ .<sup>[4]</sup>

Dingač je najslavnije i u svijetu najpoznatije naše vino. Dobiva se od prezreloga i suvicama prošaranog grožđa plavca malog. Svojstvena mu je rubinskocrvena boja, raskošan *bouquet* protkan plavčevom aromom i topao, pun i profinjen okus. Mali ostatak neprovrela šećera po čemu je katkad polusuho ublažava mu trpkocu. Snažno i vatreno vino može stići i do 17,6 vol. % alkohola, ali se proizvodi u rasponu od 14 do 15,5 vol. % .<sup>[4]</sup>

Postup Potomje je vrhunsko suho do polusuho vino plavca malog s poznatog položaja dingačko - postupskog vinogorja. Sortna aroma mu je naglašena i izražajna, a okus pun i baršunasto mek. Sadrži 13-15 vol % alkohola. Vrhunska vina „Dingač“ i „Postup“ proizvodi PZ „Potomje“ poluotok Pelješac. Poslužuju se uz najbolja jela, tamno meso, divljač a serviraju se na temperaturi od 18°C .<sup>[4]</sup>



Slika 2.7. Položaji uzgoja sorte plavac mali za proizvodnju vrhunskog vina „ Dingač“<sup>[4]</sup>



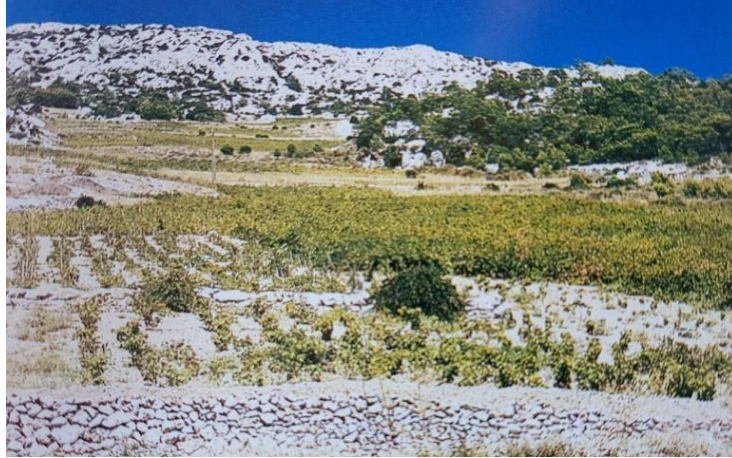
#### 2.5.4. Hvarsko područje

Hvar ima bogatu insolaciju, koja u godišnjem prosjeku iznosi 2.274 sata. Zahvaljujući blagoj klimi i čistom moru, otok Hvar se orijentirao na vinogradarsko-vinarsku proizvodnju. Zlatan Plenković je nositelj zaštite kontroliranog podrijetla i proizvođač vina „Zlatan plavac“ odnosno „Zlatan rose“. Razlike kod ovih vina su u sadržaju alkohola, ekstrakta, pepela a i u samoj berbi grožđa za proizvodnju vina. Berba grožđa Zlatan rose počinje 5-6 dana ranije od berbe grožđa za proizvodnju vina Zlatan plavac. Zlatan rose je vrhunsko vino ružičaste boje, pitko i skladno, srednje je jako do jako, tipično za ružičasta vina južnih područja krša proizvedeno od sorte plavac mali. Poslužuje se na temperaturi od 15°C, uz tamna i bijela mesa. Zlatan plavac je vrhunsko vino crvene boje, čistog i ugodnog mirisa. Vino je jako do vrlo jako, ali je ugodno i pitko, zbog visoke koncentracije tvari. Izražene je punoće, suho do polusuho. Poslužuje se na temperaturi od 17°C, uz bijelo i tamno meso, pikantne sireve i divljač. [4]



Slika 2.8. Boce vrhunskog vina „ Zlatan Rose“ (lijevo) i „Zlatan Plavac“ (desno) [7]

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



Slika 2.9. Položaji uzgoja sorte plavac mali za proizvodnju vrhunskog vina „Faros“ [4]

### 2.5.5. Bračko područje

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



Slika 2.10. Vrhunsko vino „Bolski plavac“ [8]

### 2.5.6. Viško područje

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

Porijeklo sorte Vugava je nepoznato i raširena je samo na posebnim lokalitetima na Visu. Zahtijeva suha, duboka i neplodna tla i to na izrazito sunčanim ekspozicijama. Na peronosporu nije osjetljiva dok je na lug izrazito osjetljiva sorta. Berba grožđa se obavlja u gajbama, kako bi bobice grožđa neoštećene dolazile na preradu. Zelenkatožute do zelenožute je boje. Okus je srednje do jak i vrlo ugodne svježine. Vino sadrži 12-13,5 vol % alkohola, 21,0-26,5 g/L ukupnog ekstrakta, a ukupnih kiselina 5,0-6,5 g/L. Poslužuje se na temperaturi od 12°C uz masna jela od bijelog mesa i morskom ribom. <sup>[4]</sup>

Na Visu je poznat i plavac mali. Viški plavac je jedini plavac mali koji raste i rađa u pijesku. Po tome je specifičan. Njegovi korijeni su u pijesku i ima izvanrednu kombinaciju dubinske vlage u tlu i osunčanosti loze. Na Visu od šestog mjeseca do jeseni ne padne ni kap kiše, ali pjeskovito tlo lozi daje dovoljno vlage što daje izvanrednu kvalitetu grožđa. <sup>[9]</sup>



Slika 2.11. Vrhunsko vino „Vugava“ (lijevo) <sup>[11]</sup> i „Plavac“ (desno) <sup>[10]</sup>

### 2.5.7. Korčulansko područje

Od davnina se vinogradilo u području Čara-Smokvica s izrazitom pažnjom uzgoja sorte Pošip i Maraštine - Rukatac, čiji su se vinogradi smjestili u polju istoimenih naselja. Grozd sorte Pošip je srednje veličine i težine oko 220 grama a bobica je žute boje i jajasta. Na području srednje Dalmacije imamo nekoliko vrsta Pošipa koji se međusobno razlikuju po grozdu a time i prirodom po trsu. Boja vrhunskog vina Pošip je svijetlozelenkaste boje, intezivnog mirisa i lagane gorčine pri kraju okusa. Vino sadrži 11,5-13,0 vol % alkohola, ukupnog ekstrakta 23-27 g/L a ukupnih kiselina od 5,5 do 7,5 g/L. Vino se poslužuje s temperaturom 12°C, uz ribu i bijelo meso. Sorta Maraština-rukatac je prikladna za sadnju na reljefnim terenima koja imaju suho ili umjereno vlažno tlo. Od grožđa se dobiva desertno vino s ugodnim okusom i sortnim mirisom. Vino sadrži 11,5-13,0 vol % alkohola, ukupni ekstrakt 22-26 g/L a ukupnih kiselina od 5,5-6,5 g/L. Vino se poslužuje s temperaturom od 10°C uz ribu i prvoklasna jela od bijelog mesa. <sup>[4]</sup>



Slika 2.12. Podrum u kojem se proizvode vrhunska vina „Pošip-Smokvica“ i „Rukatac-Smokvica“ <sup>[4]</sup>

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

## 2.6. Fluoridi

Fluor je kemijski element koji se u periodnom sustavu elemenata označava simbolom F, atomski broj mu je 9, a atomska masa mu iznosi 18,9984032. Fluor je vrlo reaktivan.

Elektronska konfiguracija: [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>

Elektronegativnost: 3,98

Talište: -219,6 °C

Oko 70% fluorida unesenog u tijelo je sadržano u pićima, posebno čaju. Kod poljskog tržišta je najviša koncentracija fluorida zabilježena u pićima s najmanjim udjelom alkohola (<10%), dok je najniža koncentracija zabilježena u pićima s najvećim postotkom alkohola. Znanstvenici iz poljskog centara za istraživanje uzeli su u obzir vrstu alkoholnog pića, i došli su do zaključka da pivo i vino imaju najvišu razinu fluorida, dok je votka i ostala alkoholna pića s visokim sadržajem alkohola imali najnižu razinu fluorida. Također podaci Sjedinjenih Država za poljoprivredu (USDA) od 2004 pokazuje najnižu razinu fluorida u alkoholu (9 mg / 100 g), uključujući votku, rum, gin i viski. Studije pokazuju da razina fluorida može biti različitih vrijednosti ovisno o mjestu proizvodnje. Brendovi Heineken i Carlsberg, s proizvodnjom u Velikoj Britaniji (UK) mogu poslužiti kao primjer: oni imaju najnižu razinu fluorida u usporedbi s onima u Danskoj i Njemačkoj. Razlike u razinama fluorida u pivnicama objašnjeni su kao učinak različitih razina fluorida koji se prirodno pojavljuje u fluoriranju vode ili vode u nekoj regiji. Teško je usporediti naše rezultate s drugim studijama, uglavnom zbog nedostatka publikacija o tako velikoj skupini alkohola.<sup>[12]</sup>

Ovi podaci potvrđuju činjenicu da se alkoholna pića smatraju značajnim izvorom fluorida unesenih u tijelo. Prekomjerni unos fluorida uzrokuje nekoliko bolesti kao fluoroza desni. Dentalna fluoroza je razvojni poremećaj u zubima (caklini) i kostima koji nastaje zbog prekomjernog unošenja fluorida u organizam tijekom razvoja. Na caklini se očituje kao „pjegava caklina“, a nastaje zbog visoke količine fluorida u vodi za piće (2mg/L ili više). Fluoroza cakline nastaje samo u doba formiranja cakline. Pjege su na zubima bijele („snijegom pokriveni zubi“) do žutosmeđe boje, popraćene katkad jamicama u caklini.<sup>[13]</sup>



Slika 2.13. Fluoroza desni <sup>[14]</sup>

### 2.6.1. Određivanje fluorida

Koncentraciju fluorida možemo odrediti upotrebom fluorid ionsko selektivne elektrode. Elektrode čine lantan trifluoridna membrana ( $\text{LaF}_3$ ) dopirana europijem ( $\text{EuF}_2$ ) za stvaranje praznih mreža, kroz koje je potencijalna razlika utvrđena ovisno o koncentraciji fluorida u otopini. Zbog činjenice da selektivna elektroda mjeri aktivnost, a ne koncentracije, potrebno je prilagoditi temperaturu, pH i uvjete ionske jakosti uzoraka i standarda koji se koriste pri umjeravanju i ukloniti smetnje. Fluorid se može također odrediti ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC) i kolorimetrijskim metodama. Ionska kromatografija (IC) koristi smole za izmjenu aniona kao stacionarnu fazu za razdvajanje fluoridnih iona od drugih vrsta. Uzorak mješavine za analizu ubrizgava se u tekućinu nosača, kombinacija prolazi kroz kolonu koja sadrži stacionarni fiksni materijal (adsorbent). Spojevi sadržani u analitu se zatim razdjeljuju između stacionarnog adsorbenta i kreće smjese eluens / analita. Kako eluens protječe kroz kolonu, komponente analita će se kretati niz kolonu pri različitim brzinama i stoga se odvojiti jedna od druge. IC ima detektor elektronske vodljivosti. Svaki put kada se iz kolone za kromatografiju pojavljuju molekule / ioni analita, detektor stvara mjerljivi signal koji se obično ispisuje kao vrh na kromatogramu. Kromatogram je zapis detektora (električna vodljivost) u odnosu na vrijeme dok analit prolazi kroz sustav kromatografije. Obično se sastoji od niza nekoliko vrhova koji odgovaraju različitim vremenima u kojima se sastoje komponente mješavine analita iz kolone. Broj pikova odgovara minimalnom broju različitih tvari (spojeva ili iona) sadržanih u analitu. Kromatografija ionske izmjene, tj. anionsko isključivanje kromatografije analizira fluorid u otpadnoj vodi. Ova se metoda općenito primjenjuje na odvajanje slabih organskih kiselina i njegova upotreba za određivanje



fluorida temelji se na činjenici da je fluor anion slabe kiseline. Na niskom pH, anioni jakih kiselina ostaju razdvojeni i isključeni iz smole. Fluori u zraku mogu biti prisutni u plinskoj fazi (općenito vodikov fluorid) ili u fazi čestica. Za analizu onečišćujućih tvari u okolišu koristi se FISE i kolorimetrijske metode za određivanje anorganskog fluorida u vodi. Razvijene su dvije analitičke metode određivanja fluora na osnovi neutrona ili protona. Instrumenti mjere emitirane gama zrake ili rendgenske zrake pomoću detektora litijevih germijena. Ovaj pristup ima široku primjenu, budući da to ne ovisi o određenoj matrici uzorka ili kemijskom obliku. Međutim, potrebu za posebnim objektom s izvorom neutrona ili protona ograničava njegovu upotrebu. Dostupne su također osjetljive, reproducibilne analitičke metode za detekciju fluorida u biološkom stanju materijala nakon kratkotrajne izloženosti (kao što je plazma i urin) i dugotrajne izloženosti (tj. kosti). Najčešća tehnika je metoda FISE jer je pouzdana, jednostavna i osjetljiva te ima dobre rezultate. Plinska kromatografija (GC) je također korisna za otkrivanje fluorida u tragovima u plazmi i urinu. Obje metode mogu mjeriti uzorke u koncentracijama kod kojih se mogu pojaviti utjecaji na zdravlje. Mokraćni fluorid je široko prihvaćen biomarker nedavne izloženosti fluoridu i često se koristi i kao indikator izloženosti fluoridu u profesionalnim studijama i određivanje izlaganja pitkoj vodi. Minimalna razina fluorida od 4 mg / L u mokraći korištenjem ISE preporuča se kao pokazatelj nedavnog fluorida izloženosti radnika. Drugi mogući biomarkeri izloženosti fluoridu uključuju kosu, nokte, slinu, krv i kosti. <sup>[15,16]</sup>

Točnost, preciznost i ponovljivost brzog postupka za određivanje fluorida u vinu pomoću fluorid ionsko selektivne elektrode ispitivana je u suradničkoj studiji koja uključuje 12 laboratorija, 5 u Europi i 7 u Sjedinjenim Američkim Državama. Laboratoriji su ispitali 6 uzoraka crvenih i bijelih vina s koncentracijama fluorida u rasponu od 0,2 do 3,0 mg / L. Relativna standardna odstupanja kod crvenih vina variraju od 1,94 do 4,88%; relativna standardna odstupanja kod bijelih vina variraju od 4,15 do 18,40%. <sup>[34]</sup>

### **2.6.2. Potencijometrija**

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

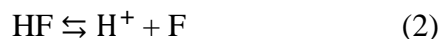
Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potencijometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-odnosno p-Ionmetar. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Mjerenja se provode uz upotrebu dviju elektroda. Jedna od njih je referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji.<sup>[19]</sup>

### 2.6.3. Fluorid ionsko-selektivna elektroda

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) je jedna od elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar membrane i da ne pokazuju pokretljivost.<sup>[20,21]</sup> Potencijal fluoridne elektrode kod temperature eksperimentalnog rada (25 °C) dat je Nernstovim izrazom <sup>[22]</sup> :

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

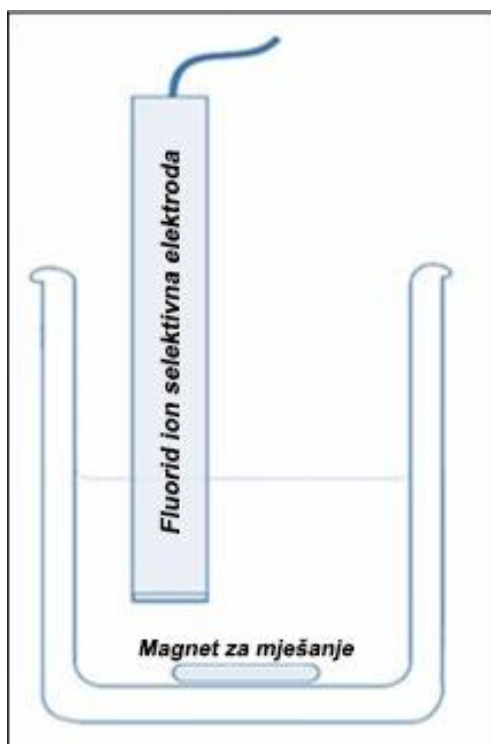
Iz izraza je vidljivo da potencijal elektrode slijedi aktivitet slobodnih iona  $F^-$  u otopini. U određenom pH području nastaje slaba fluorovodična kiselina koja je uravnoteži sa svojim ionima prema relaciji <sup>[23]</sup> :



Ravnotežu možemo izraziti preko konstante disocijacije kiseline <sup>[24]</sup> :

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





Slika 2.14. Potenciometrijska ćelija za određivanje fluorida

#### **2.6.4. Primjena fluorid ionsko selektivne elektrode (FISE) u praktičnim analizama**

U praktičnom radu FISE ima mnogostruku primjenu:

- Određivanje iona F- u anorganskim tvarima dimećoj  $\text{HNO}_3$ , metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama,
- Određivanje iona F- u organskim tvarima ili spojevima,
- Određivanje iona F- u okolišu: zraku, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi,
- Određivanje iona F- u biologiji, medicini i industriji prerade i proizvodnji hrane u različitim uzorcima kao što su: kosti, zubi, urin, biljke, pića...<sup>[17]</sup>

### 2.6.5. Vrijeme života FISE

Tijekom vremena upotrebe elektrodni odziv slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se uočiti već nakon jednog do šest mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđivanja ili ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog, elektroda ponovo pokazuje teorijski odziva. <sup>[26]</sup>

### 2.6.6. Utjecaj acetatnog pufera na FISE

Acetatni ioni znatno utječu na odziv FISE. Prisutnost acetata utječe na izgled krivulje kalibracije. Kod većih koncentracija acetata u otopini područje linearnosti se smanjuje i do pH vrijednosti 3,6. <sup>[17]</sup>

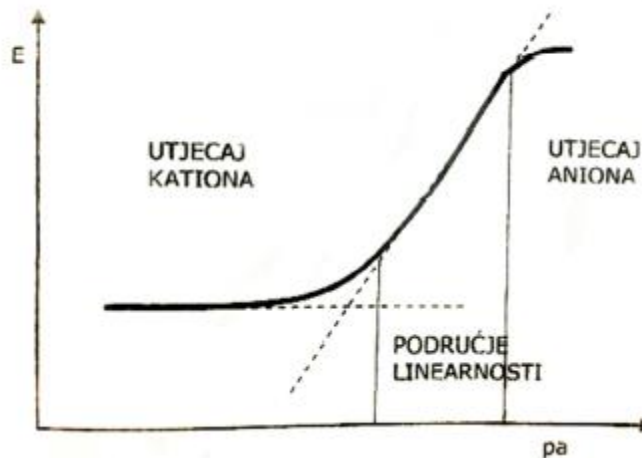
### 2.6.7. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode

Granica detekcije (GD) predstavlja koncentraciju kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala, odnosno kao što slika 4.2 ilustrira, to je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarene krivulje. <sup>[27]</sup>

Nagib pravca ( $S$ ) u području linearnosti predstavlja promjenu potencijala po  $\log c$  <sup>[25]</sup> :

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

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



Slika 2.15. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije<sup>[17]</sup>

## 2.7. Pregled novijih istraživanja

Kod određivanja ionskom kromatografijom koristi se manja količina uzorka, vrijeme analize je kraće i dobije se više informacija u jednoj analizi. U naftnoj industriji možemo pronaći brojne uporabe ionske kromatografije, od kojih su neke povezane s istraživanjima nafte, a neke do ekoloških zahtjeva i održivog razvoja. Kombiniranjem odvajanja aniona i detekcije uz pravilnu pripremu uzorka može se postići određivanje uobičajenih aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ). Ionska kromatografija (IC) koristi smole za izmjenu aniona kao stacionarnu fazu za razdvajanje fluoridnih iona od drugih vrsta. U većini slučajeva, detektori vodljivosti koriste se za otkrivanje iona u eluensu. Stacionarna faza i eluent moraju biti izabrani za odjeljivanje fluorida od iona koji se preklapaju. Ionskom kromatografijom analiziran je fluorid u otpadnoj vodi. Ova se metoda općenito primjenjuje za odvajanje slabih organskih kiselina i njegova upotreba za određivanje fluorida temelji se na činjenici da je fluor anion slabe kiseline. Pri niskom pH, anioni jakih kiselina ostaju razdvojeni i isključeni iz smole i brzo se eluiraju. Fluorovodik postoji prvenstveno u molekularnom obliku, a djeluje u interakciji sa smolom, odgađajući eluciju. Na taj način, fluorid je dovoljno odvojen od ionskih interferencija. Anioni koji ometaju, kao što je klorid, pojavljuju se kao jedan vrh prije nego što fluorid eluira. Razlučivost se može regulirati podešavanjem pH. Fluori u zraku mogu biti prisutni u plinskoj fazi (općenito vodikov fluorid) ili u fazi čestica. <sup>[16,18]</sup>

Plinska kromatografija (GC) je metoda koja ima prednost zbog svoje osjetljivosti, može detektirati fluorid u mililitru urina ili plazme. Ova metoda je također korisna za procjenu fluorida kod lijekova koji sadržavaju fluor u biološkim tekućinama. Otkrivanje vezanog fluora daje prednost nad FISE koja nije pogodna za mjerenje vezanog ili organskog fluorida. Također treba napomenuti da aluminijski ion može uzrokovati smetnje u radu GC-a, kao i kod FISE metode.<sup>[16]</sup>

Sadržaj fluora kod različitih tipova vina proizvedenih u Turskoj određen je molekularnom apsorpcijom kalcijevog monofluorida (CaF) upotrebom atomske apsorpcijske spektrometrije grafitne pećnice visoke rezolucije. U tu svrhu, u grafitnu peć, zajedno s razrijeđenim uzorcima vina, zajedno je ubrizgavano 2000 µg/mL kalcija. Da bi se povećala osjetljivost i smanjila granica detekcije i karakteristične mase, procijenjena je apsorbanca za CaF na 606.440 nm i 606.231 nm. Program grafitne pećnice bio je optimiziran za najbolju točnost pri 700 ° C za pirolizu, 2250 ° C za temperaturu atomizacije. Kvantifikacija je izrađena linearnom kalibracijom standardnom tehnikom dodavanja i rezultati su također uspoređeni s metodom FISE i nije pronađena značajna razlika. Raspon sadržaja fluorida za 20 uzoraka crvenog i bijelog vina varira između granice detekcije i 0,38 mg/L. Metoda je jednostavna, brza, točna i osjetljiva.<sup>[35]</sup>

Metoda za određivanje fluoridnog iona pomoću analize kontinuiranog protoka kombiniranog s Granovom metodom dodavanja pomoću ionsko selektivne elektrode. Granova metoda je pouzdana potenciometrijska tehnika, a prednost primjene je da, pored određivanja koncentracije fluorida u kompleksiranom mediju, mjeri i brzinu kompleksiranja. Nedostatak metode je poteškoća u podešavanju peristaltičkih pumpi, što je dugotrajno. Međutim, ovo dodatno vrijeme kompenzira se istodobnim određivanjem koncentracije fluoridnih iona i brzine kompleksiranja. Za koncentracije iona fluorida između 0,5 i 100 mg, preciznost je 5%.<sup>[36]</sup> Pomoću ionsko-selektivne elektrode utvrđena je koncentracija fluorida (Granova metoda) u 70 vina iz glavnih regija koje proizvode vino na Kanarskim otocima. Prosječna koncentracija fluorida u vinu iz regije s visokom koncentracijom fluorida u vodi za piće bila je znatno ( $p < 0,05$ ) veća od onih srednjih koncentracija dobivenih u preostalim vinima. Nije bilo značajnih razlika među vrstama analiziranih vina.<sup>[38]</sup>

Autori iz Sjedinjenih Američkih Država odredili su količinu fluorida u crvenim i bijelim vinima raspršivanjem kriolitom pri određenim brzinama i vremenima primjene. Petogodišnje istraživanje koje je provela tvrtka CSU Fresno pokazalo je da aplikacije kristala povećavaju razinu fluorida u crvenim i bijelim vinima. Od 1990. do 1994. godine, pokušali su razjasniti ulogu kriolita u fluoridu

vina. Ispitivanje je provedeno na sedam različitih vinograda na sjevernoj, središnjoj i južnoj dolini San Joaquina. Analizirana su vrste vina: Zinfandel, Barbera, Chardonnay, French Colombard, Muscat Canelli i Thompson Seedless . Vina su prskana raspršivačem. Uzorci tla i vode uzeti su sa svakog mjesta na početku eksperimenta, a uzorci vode uzeti su neposredno prije svake aplikacije, kako bi se analizirali fluoridi. Uzorci su analizirani potenciometrijskom metodom korištenjem ionsko selektivne elektrode (ISE). U vrijeme berbe, grožđe iz svakog tretmana bilo je zgnječeno. Vina su bila flaširana i fluorid je određen pomoću ISE. Razine fluorida vode kreću se od 0,04 do 0,48 ppm. Tlo i voda ne utječu znatno na razine fluorida koji se nalaze u vinima dobivenim od grožđa. Neobrađeni uzorci vina imali su manje od 1 ppm fluorida. Dok su obrađena vina imala najviše razine fluorida <sup>[37]</sup>.

### 3. Metodika

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

Natrijev fluorid, (NaF), Kemika, Zagreb

Octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH), Kemika, Zagreb

Natrijev acetat, (CH<sub>3</sub>COONa), Kemika, Zagreb

Kalijev nitrat, (KNO<sub>3</sub>), VWR Chemicals, Leuven, Belgija

#### 3.1. Priprava otopina

##### 3.1.1. Priprava otopine kalijevog nitrata ( $c = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )

Za pripravu otopine kalijevog nitrata  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  izvažuje se 10,11 g KNO<sub>3</sub> ( $M(\text{KNO}_3) = 101,1032 \text{ g mol}^{-1}$ ). Odvagana masa se otopi u destiliranoj vodi, prenese u odmjernu tikvicu od 1 L te se sve nadopuni do oznake destiliranom vodom.

##### 3.1.2. Priprava otopine octene kiseline ( $c = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )

Za pripravu otopine octene kiseline,  $c(\text{HAc}) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  otpipetira se 2,90 mL ledene octene kiseline, prenese u odmjernu tikvicu od 500 mL te se sve nadopuni do oznake destiliranom vodom.

##### 3.1.3. Priprava otopine natrijevog acetata ( $c = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )

Za pripravu otopine natrijevog acetata,  $c(\text{NaAc}) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  izvažuje se 4,102 g NaAc ( $M(\text{NaAc}) = 82,035 \text{ g mol}^{-1}$ ). Odvagana masa se otopi u destiliranoj vodi, prenese u odmjernu tikvicu od 500 mL te se sve nadopuni do oznake destiliranom vodom.

### 3.1.4. Priprava acetatnog pufera pH = 4,70

Za pripravu acetatnog pufera pH = 4,70 pomiješa se 250 mL otopine octene kiseline  $c(\text{HAc}) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  s 250 mL otopine natrijevog acetata  $c(\text{NaAc}) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . pH se podešava kapaljkom dodatkom pripremljenih otopina HAc ili NaAc dok se ne postigne vrijednost pH = 4,70.

### 3.1.5. Otopina za razrjeđenje

Za pripravu otopine za razrjeđenje otpipetira se 50,0 mL acetatnog pufera pH = 4,70, prenese u odmjernu tikvicu od 500 mL te se sve nadopuni do oznake otopinom kalijevog nitrata,  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.1.6. Priprava otopine natrijevog fluorida ( $c = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ ) u 0,10 mol L<sup>-1</sup> otopini KNO<sub>3</sub>

NaF se prvo suši u sušioniku 1,5-2 h pri temperaturi od 110°C. Nakon sušenja hladi se u eksikatoru na sobnoj temperaturi.

Za pripravu otopine NaF,  $c(\text{NaF}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  izvaži se 1,05 g prethodno osušenog NaF ( $M_r(\text{NaF}) = 41,99 \text{ g mol}^{-1}$ ). Odvagana masa se otopi u 200 mL otopine kalijevog nitrata  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , prenese u odmjernu tikvicu od 250 mL u koju se dodaje 25 mL acetatnog pufera pH = 4,70 te se sve nadopuni do oznake otopinom kalijevog nitrata,  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Pripremljena otopina natrijevog fluorida čuva se u polietilenskoj boci. Otopine nižih koncentracija pripremaju se dodatkom otopine za razrjeđenje.

### 3.2. Mjerni uređaji i pribor

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

1. Kombinirana komercijalna FISE elektroda, Metler Toledo, Switzerland
2. pH/mV-metar, Iskra, MA 5741, Slovenija
3. Analitička vaga, Mettler, AT 261, (preciznost 0.00001 g), Švicarska
4. Magnetska mješalica, Železnik; MM 510, Slovenija
5. Sušionik, ST-01/02, Zagreb, Hrvatska



Slika 3.1. Uređaj za potenciometrijska određivanja <sup>[17]</sup>

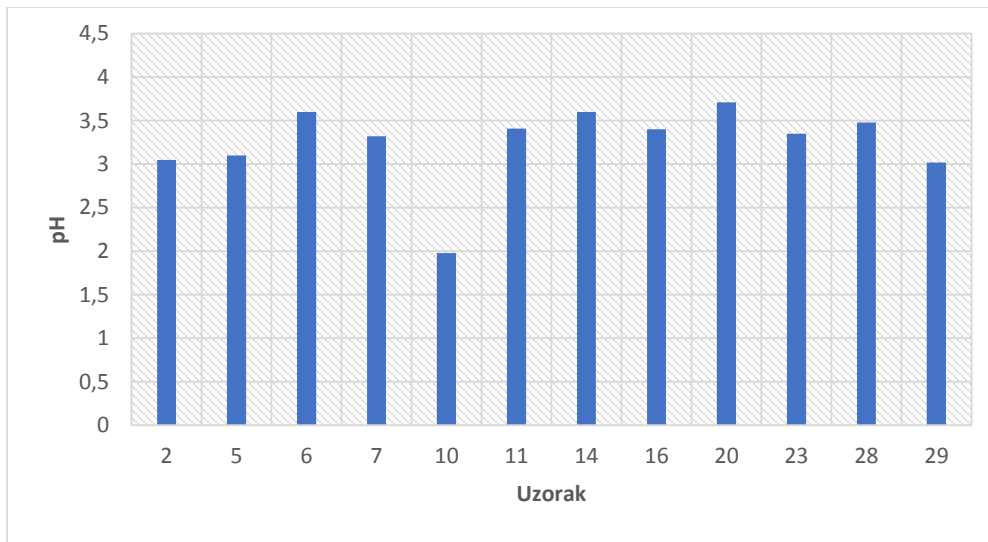


## 4. Rezultati mjerenja

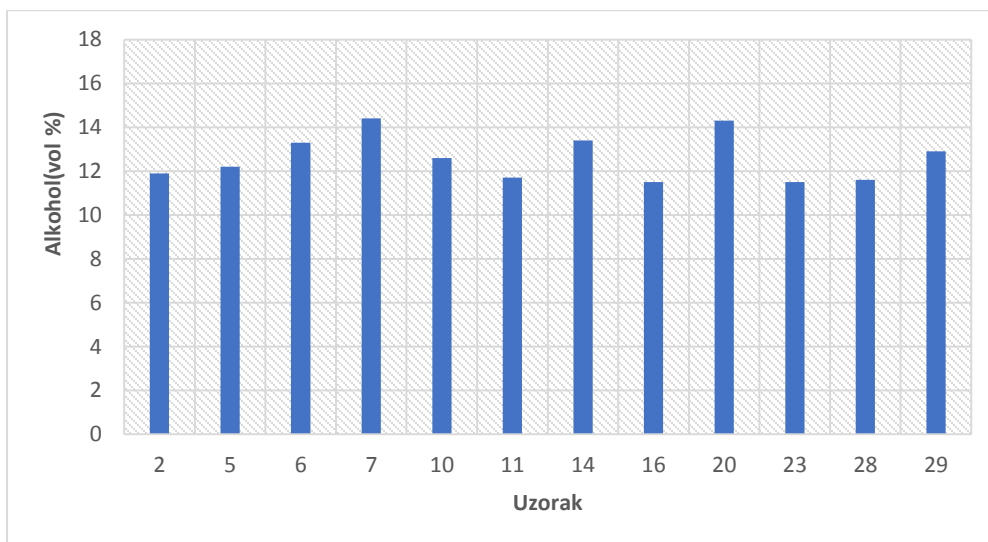
U sljedećim tablicama i slikama prikazani su rezultati volumnog udjela alkohola, masene koncentracije pepela te pH vina koje određuju karakteristike ispitivanih vina.

Tablica 4.1. Bijela vina i njihove karakteristike

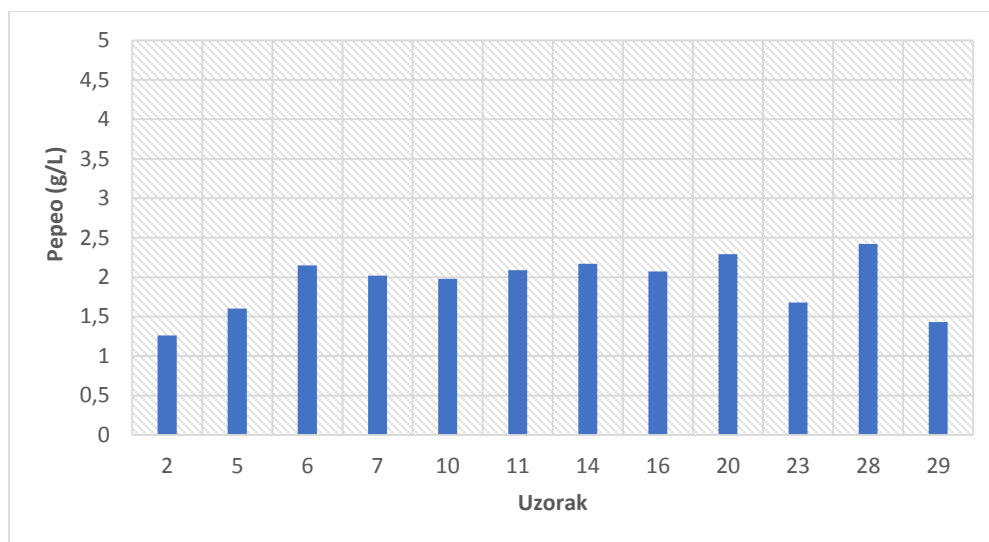
Uzorak	Sorta	Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)	Vinogorje	Alkohol, vol%	Pepeo, g/L	pH
2	Mješavina bijelih sorata	bez ZOI	Sinj	11.9	1.26	3.05
5	Debit	bez ZOI	Vrgorac	12.2	1.6	3.1
6	Pošip	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.3	2.15	3.6
7	Debit	Dalmatinska zagora	Drniš	14.4	2.02	3.32
10	Rukatac	Dalmatinska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



Slika 4.1. Vrijednosti pH u ispitivanim uzorcima bijelih vina



Slika 4.2. Vrijednosti volumnog postotka alkohola u uzorcima bijelih vina

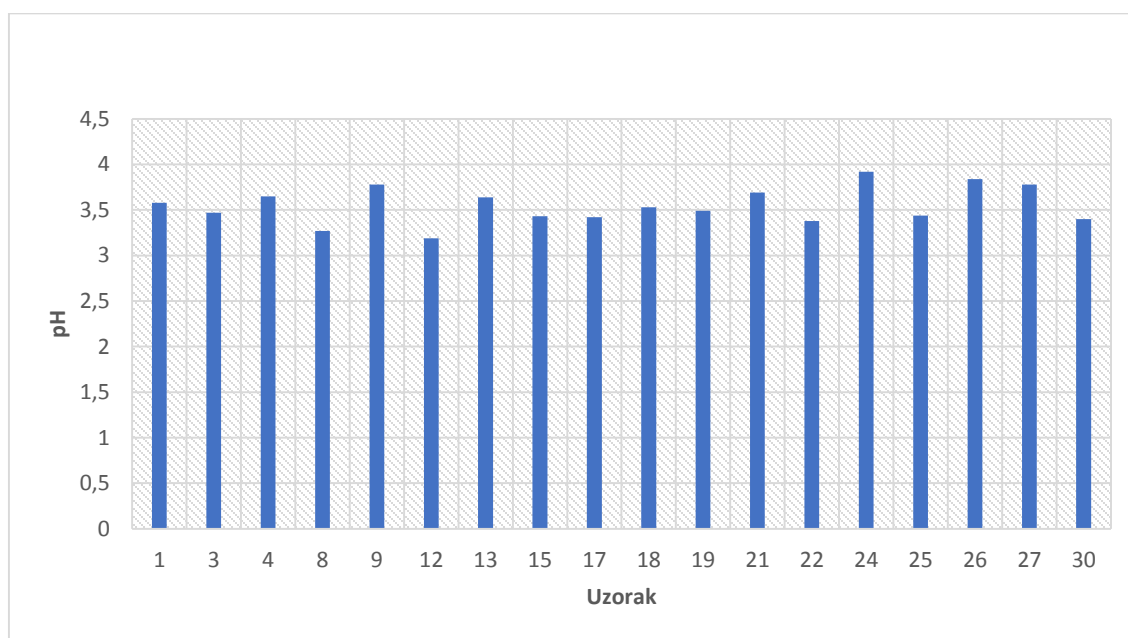


Slika 4.3. Količina pepela u ispitivanim uzorcima bijelih vina

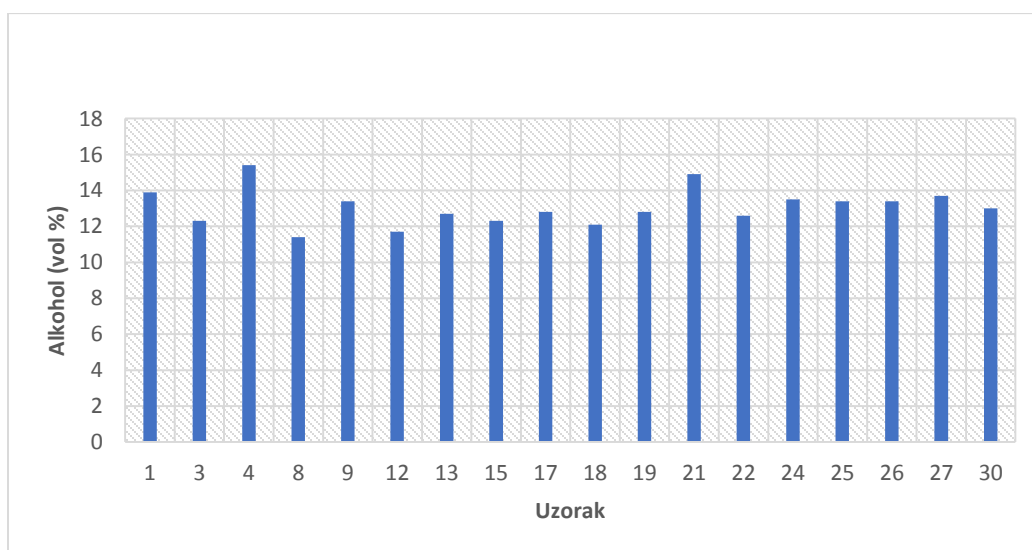
Tablica 4.2. Crna vina i njihove karakteristike

Uzorak	Sorta	Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)	Vinogorje	Alkohol, vol%	Pepeo, g/L	pH
1	Plavac mali, Babica, Ljutun	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.9	2.62	3.58
3	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	12.3	2.2	3.47
4	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	15.4	2.83	3.65
8	Trnjak	Dalmatinska zagora	Vrgorac	11.4	1.67	3.27
9	Trnjak	Dalmatinska zagora	Vrgorac	13.4	3.51	3.78
12	više crnih sorti	bez ZOI	Imotski	11.7	2.15	3.19
13	Plavac mali, Babica, Crljenak	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	12.7	2.83	3.64
15	Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6%	Sjeverna Dalmacija	Šibenik	12.3	2.58	3.43
17	Plavina 70%, Merlot 13%, Cabernet Sauvignon 17%	bez ZOI	Šibenik	12.8	2.57	3.42
18	Plavina 70%, Merlot 30%	Dalmatinska zagora	Drniš	12.1	2.52	3.53
19	Lasina	Sjeverna Dalmacija	Skradin	12.8	2.69	3.49
21	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	14.9	3.04	3.69
22	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	12.6	2.55	3.38

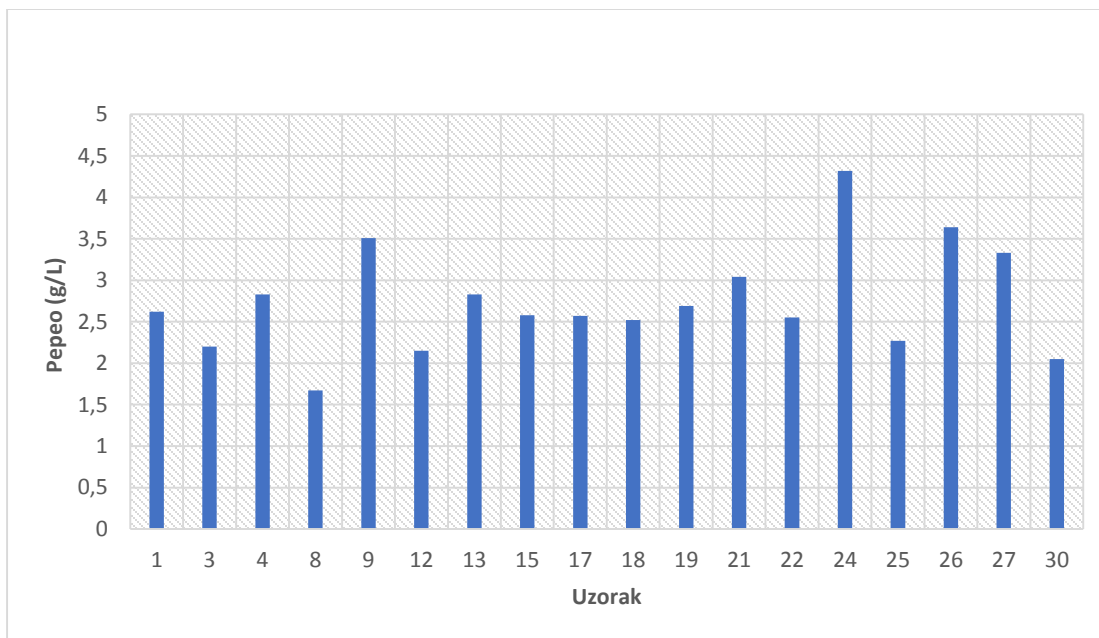
24	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.5	4.32	3.92
25	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.4	2.27	3.44
26	Babica	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13.4	3.64	3.84
27	Babić	Sjeverna Dalmacija	Primošten	13.7	3.33	3.78
30	Plavac mali 52%, Syrah 35%, Cabernet Sauvignon 13%	bez ZOI	Brač	13.0	2.05	3.40



Slika 4.4. Vrijednosti pH u ispitivanim uzorcima crnih vina



Slika 4.5. Vrijednosti volumnog postotka alkohola u uzorcima crnih vina



Slika 4.6. Količina pepela u ispitivanim uzorcima crnih vina

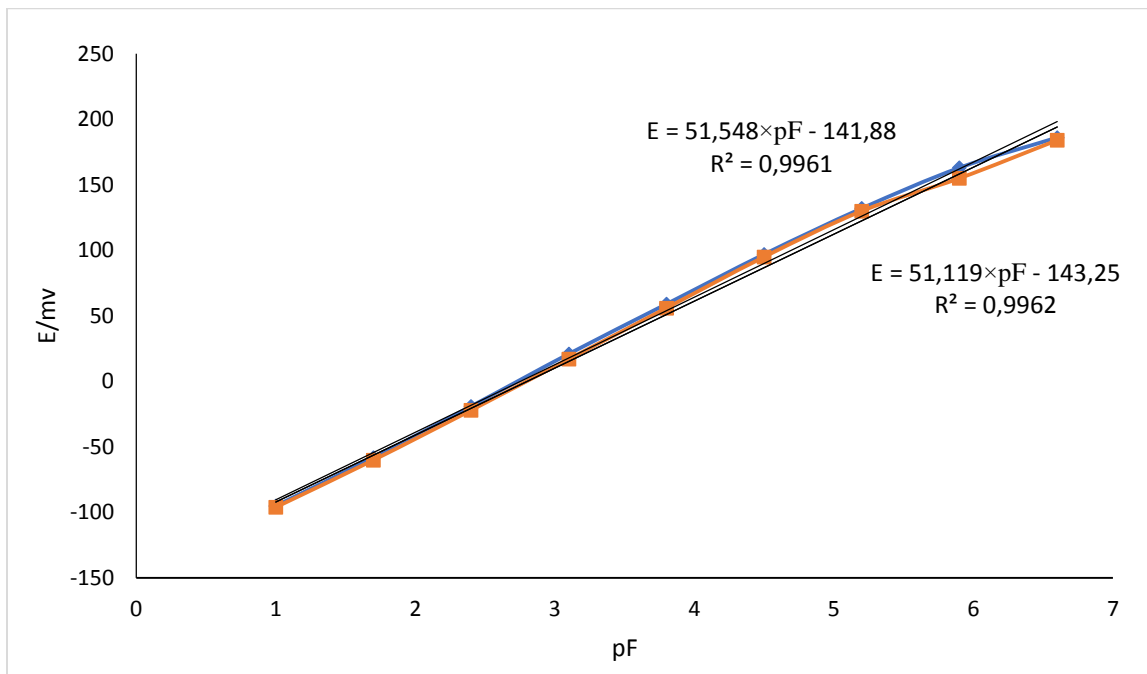
#### 4.1. Testiranje odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode

Ispitivan je odziv fluorid ionsko selektivne elektrode prema fluoridnim ionima metodom slijednog razrjeđenja. Početna koncentracija fluorida je  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , a pH otopine je 4,7. Ispitivanje odziva vršeno je do  $c(\text{F}^-) = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Niže koncentracije postignute su dodatkom otopine za razrjeđenje. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Podatci mjerenja prikazani su u tablici 4.3 i na slici 4.7.

Tablica 4.3. Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $\text{F}^-$  za fluorid ionsko selektivnu elektrodu

V(otopine za razrjeđenje) NaF	1.mjerenje $E/\text{mV}$	2.mjerenje $E/\text{mV}$	$c(\text{F}^-)$	pF
50	-95	-96	$10^{-1}$	1
$\pm 40$	-58	-60	$2 \times 10^{-2}$	1.7

±40	-19	-22	$4 \times 10^{-3}$	2.4
±40	21	17	$8 \times 10^{-4}$	3.1
±40	59	56	$1.6 \times 10^{-4}$	3.8
±40	97	95	$3.2 \times 10^{-5}$	4.5
±40	132	130	$6.4 \times 10^{-6}$	5.2
±40	163	155	$1.28 \times 10^{-6}$	5.9
±40	186	184	$2.56 \times 10^{-7}$	6.6



Slika 4.7. Ovisnost promjene potencijala s promjenom koncentracije  $\text{F}^-$  za FISE metodom slijednog razrjeđenja

## 4.2. Promjena potencijala FISE u 30 različitih uzoraka bijelog i crnog vina Dalmatinskog krša

Mjerenje je vršeno na način da se u odmjernu tikvicu od 50 mL doda 5 mL uzorka vina te se sve nadopuni do oznake otopinom za razrjeđenje. Sadržaj tikvice prenese se u elektrokemijsku ćeliju i mjeri razlika potencijala, prethodno testirane, FISE. Isti postupak se ponavlja 4 puta za svaki od 30 uzoraka vina. Rezultati mjerenja prikazani su tablicom 4.4.

Tablica 4.4. Promjena potencijala u uzorcima vina

Vina	1.mjerenje (mV)	2.mjerenje (mV)	3.mjerenje (mV)	4.mjerenje (mV)	Srednja vrijednost (mV)
Uzorak 1	181	178	178	177	178,50
Uzorak 2	183	180	181	178	180,50
Uzorak 3	169	168	165	161	165,75
Uzorak 4	168	160	166	164	164,50
Uzorak 5	177	171	174	172	173,50
Uzorak 6	173	168	166	170	169,25
Uzorak 7	176	178	170	175	174,75
Uzorak 8	171	164	164	172	167,75
Uzorak 9	167	158	162	163	162,50
Uzorak 10	167	160	164	158	162,25
Uzorak 11	182	175	178	176	177,75
Uzorak 12	174	166	168	170	169,50
Uzorak 13	151	158	152	154	153,75
Uzorak 14	172	163	168	162	166,25
Uzorak 15	155	149	148	151	150,75
Uzorak 16	172	168	169	166	168,75
Uzorak 17	178	173	175	168	173,50
Uzorak 18	172	165	166	163	166,50
Uzorak 19	171	175	168	171	171,25

Uzorak 20	167	160	165	158	162,50
Uzorak 21	178	176	173	171	174,50
Uzorak 22	158	151	150	156	153,75
Uzorak 23	169	164	159	162	163,50
Uzorak 24	182	182	177	175	179,00
Uzorak 25	151	158	152	155	154,00
Uzorak 26	166	162	165	158	162,75
Uzorak 27	192	191	188	190	190,25
Uzorak 28	166	159	154	158	159,25
Uzorak 29	164	159	159	162	161,00
Uzorak 30	178	170	172	172	173,00

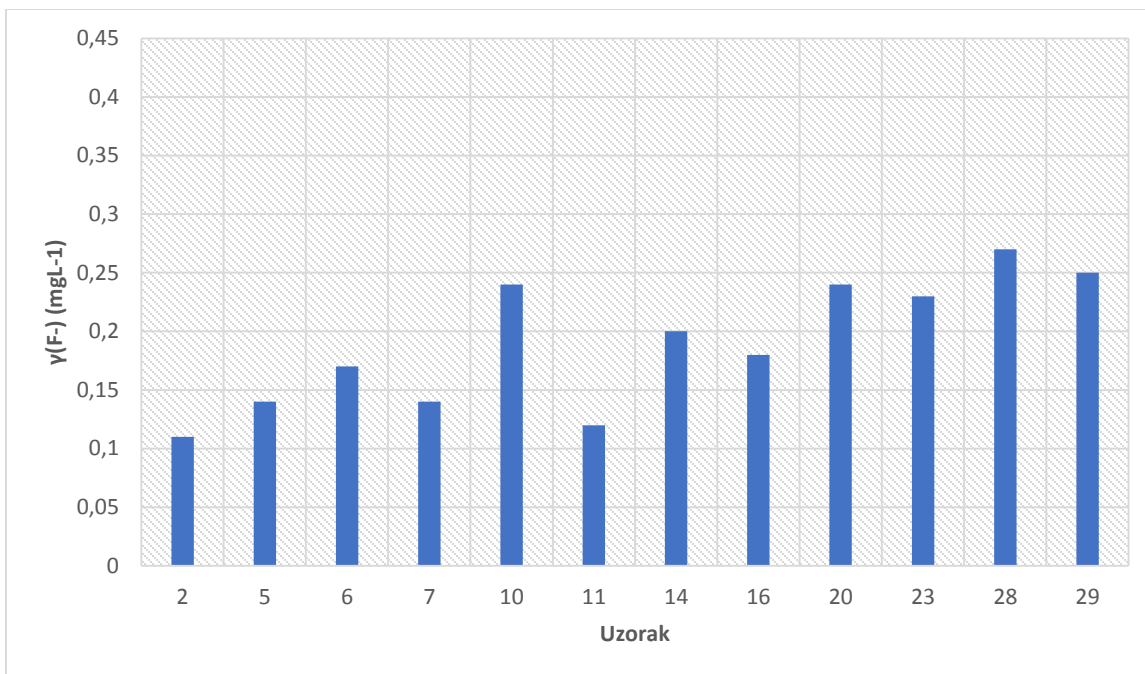
Iz srednjih vrijednosti promjene potencijala, pF vrijednost svakog uzorka dobije se uvrštavanjem u jednadžbu  $E = 51,548 \times \text{pF} - 141,88$ . Daljnjom obradom podataka izračunaju se masene koncentracije fluoridnih iona u svakom uzorku vina, a dobiveni rezultati su prikazani tablicom 4.5.

Tablica 4.5. Masene koncentracije fluoridnih iona

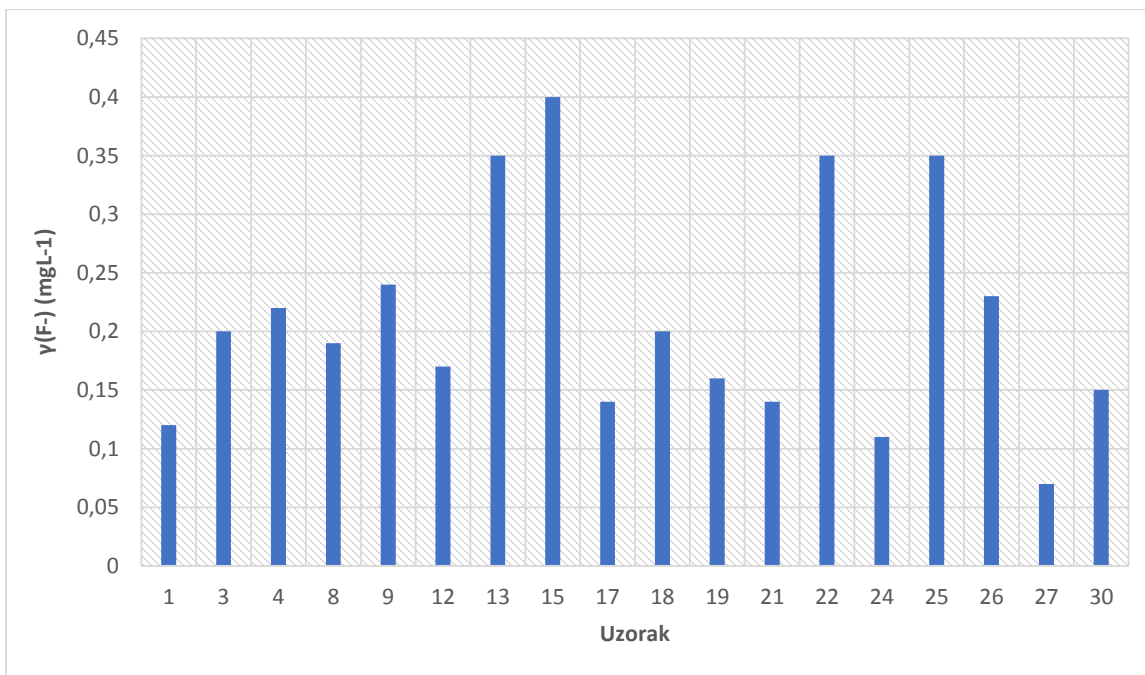
	<b>srednja vrijednost <math>E(\text{mV})</math> u 50 mL otopine</b>	<b>pF u 50 mL otopine</b>	<b><math>c(\text{F}^-) / \text{mol/L}</math> u 50 mL otopine</b>	<b><math>c(\text{F}^-)</math> u uzorku (mol/L)</b>	<b><math>\gamma(\text{F}^-)</math> u uzorku mg/L</b>
Uzorak 1	178,5	6,22	$6,09 \times 10^{-7}$	$6,09 \times 10^{-6}$	0,12
Uzorak 2	180,5	6,25	$5,57 \times 10^{-7}$	$5,57 \times 10^{-6}$	0,11
Uzorak 3	165,75	5,97	$1,08 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-5}$	0,20
Uzorak 4	164,5	5,94	$1,14 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-5}$	0,22
Uzorak 5	173,5	6,12	$7,62 \times 10^{-7}$	$7,62 \times 10^{-6}$	0,14
Uzorak 6	169,25	6,04	$9,21 \times 10^{-7}$	$9,21 \times 10^{-6}$	0,17
Uzorak 7	174,75	6,14	$7,20 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-6}$	0,14
Uzorak 8	167,75	6,01	$9,85 \times 10^{-7}$	$9,85 \times 10^{-6}$	0,19
Uzorak 9	162,5	5,90	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-5}$	0,24



Uzorak 10	162,25	5,90	$1,26 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-5}$	0,24
Uzorak 11	177,75	6,20	$6,30 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-6}$	0,12
Uzorak 12	169,5	6,04	$9,11 \times 10^{-7}$	$9,11 \times 10^{-6}$	0,17
Uzorak 13	153,75	5,74	$1,84 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-5}$	0,35
Uzorak 14	166,25	5,98	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-5}$	0,20
Uzorak 15	150,75	5,68	$2,10 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-5}$	0,40
Uzorak 16	168,75	6,03	$9,42 \times 10^{-7}$	$9,42 \times 10^{-6}$	0,18
Uzorak 17	173,5	6,12	$7,62 \times 10^{-7}$	$7,62 \times 10^{-6}$	0,14
Uzorak 18	166,5	5,98	$1,04 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-5}$	0,20
Uzorak 19	171,25	6,07	$8,42 \times 10^{-7}$	$8,42 \times 10^{-6}$	0,16
Uzorak 20	162,5	5,90	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-5}$	0,24
Uzorak 21	174,5	6,14	$7,28 \times 10^{-7}$	$7,28 \times 10^{-6}$	0,14
Uzorak 22	153,75	5,74	$1,84 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-5}$	0,35
Uzorak 23	163,5	5,92	$1,19 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-5}$	0,23
Uzorak 24	179	6,22	$5,96 \times 10^{-7}$	$5,96 \times 10^{-6}$	0,11
Uzorak 25	154	5,74	$1,82 \times 10^{-6}$	$1,82 \times 10^{-5}$	0,35
Uzorak 26	162,75	5,91	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-5}$	0,23
Uzorak 27	190,25	6,44	$3,60 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-6}$	0,07
Uzorak 28	159,25	5,84	$1,44 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-5}$	0,27
Uzorak 29	161	5,88	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-5}$	0,25
Uzorak 30	173	6,11	$7,79 \times 10^{-7}$	$7,79 \times 10^{-6}$	0,15



Slika 4.8. Masena koncentracija fluorida u bijelim vinima



Slika 4.9. Masena koncentracija fluorida u crnim vinima

## 5. Rasprava

Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, od ploda vinove loze (lat. *Vitis Vinifera*), ali se može dobiti i od drugog voća. Na kvalitetu i svojstva vina kao i na udio alkohola u vinu, osim kvasca te kemijskih i fizikalnih parametara procesa fermentacije, a kasnije i skladištenja fermentiranog proizvoda, značajno utječu i karakteristike grožđa za proizvodnju vina<sup>[1]</sup>. Osim karakteristike grožđa prema sorti vinove loze koju uzgajamo, bitni su i tlo na kojem vinova loza raste, način obrade tla i uzgoja vinove loze, udio šećera u plodu u vrijeme berbe kao i opći klimatski uvjeti na području gdje se vinova loza uzgaja. Zbog toga vina obično označavamo po sorti vinove loze od koje su dobivena, geografskom porijeklu i godištu berbe<sup>[4]</sup>. Potencijometrija je jedna od najjednostavnijih elektroanalitičkih metoda za analizu kationa i aniona u uzorcima. Jedna od najčešće korištenih elektroda u potencijometrijskim određivanjima fluoridnih iona je fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE), koja ima široku primjenu u analitičkim određivanjima počevši od okoliša do analiza u medicinskim laboratorijima<sup>[19]</sup>. Fluorid se može odrediti i ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC), i kolometrijskim metodama.

U ovom radu analizirana su vina šibenskog, vrgoračkog, pelješkog, hvarskog, bračkog, viškog i korčulanskog područja. Određena je koncentracija fluorida, pH te udio suhe tvari u 30 uzoraka bijelih i crnih vina.

Na slikama 4.1 i 4.4. (poglavlje 4) prikazane su vrijednosti pH za uzorke bijelih odnosno crnih vina. Iz slike je vidljivo da je najmanji pH (1,98) izmjerena u vinu Rukatac s područja Dalmatinske zagore, dok je najveća vrijednost pH (3,71) izmjerena za vino Vugava s područja Visa. Uglavnom su se vrijednosti pH za bijela vina kretala u području pH od 3 do 3,5.

Vrijednosti pH kod crnih vina su u području pH 3. Najniža pH (3,19) vrijednost izmjerena je u vinu koje je dobiveno kupažiranjem više sorti s Imotskog područja, dok je najveći pH (3,92) izmjeren u vinu Plavac mali s Kaštelanskog područja. Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da su bijela vina nešto kiseliya od crnih vina. Usporedbom vina s područja Dalmacije i vinima s područja Istre može se kazati da su vrijednosti pH kod Istarskih bijelih vina (Istarska Malvazija, Chardonnay, Muškat) od 3,3 do 3,5 slična bijelim vinima analiziranim u ovom radu, izuzevši vino Rukatac, a kod crnih Istarskih vina (Teran, Refošk) pH je od 2,8 do 3,3 što su nešto niže vrijednosti od izmjerenih u ovom radu. Također se može uočiti da su Crna Istarska vina kiseliya od bijelih

[28]

Najveći volumni udio alkohola (14,4%) u bijelim vinima zabilježen je kod vina Debit s područja Drniša, a najmanji udio alkohola (11,5 %) izmjeren je u vinu Kujundžuša s područja Imotskog. Uglavnom su vrijednosti volumnog udjela alkohola kod bijelih vina u rasponu od 11,5% do 14,4%, slika 4.2.

Kod crnih vina (slika 4.5.) najveći volumni udio alkohola (15,4 %) nađen je u vinu Plavac mali s područja Visa, a najmanji udio alkohola (11,4%) izmjeren je u vinu Trnjak s Vrgoračkog vinogorja. Vrijednosti volumnog udjela alkohola kod crnih vina su u rasponu od 11,4% do 15,4%. Uočeno je da crna vina imaju veći postotak alkohola.

Količina pepela u ispitivanim uzorcima bijelih vina (slika 4.3.) je u rasponu od 1,26 g/L do 2,42 g/L. Najmanji sadržaj pepela dobiven je za mješavinu vina sa Sinjskog područja, a najveći sadržaj pepela dobiven je za vino Kujundžuša s područja Imotskog.

Količina pepela u ispitivanim uzorcima crnih vina (slika 4.6.) je u rasponu od 1,67g/L do 4,32 g/L. Najmanja količina pepela sadržana je u vinu Trnjak s Vrgoračkog vinogorja, a najveća količina pepela u vinu Plavac mali sa Kaštelanskog područja.

Uočava se da je sadržaj pepela ipak nešto manji u bijelim vinima.

Fluorid ionsko selektivna elektroda testirana je na fluoridne ione (slika 4.7.). Iz slike je vidljivo da elektroda slijedi linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida  $10^{-6}$  mol/L, promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 51,54 mV, dok je odsječak na osi y 141,88, a regesijski koeficijent 0,996, Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je nešto niža od teoretske vrijednost (59 mV), ali prihvatljivo za potenciometrijsko određivanje.

Koncentracija fluorida u svim uzorcima vina je manje od 0.4 mg/L a veće od 0.07 mg/L, preporučena granica fluorida u vinu je manje od 1 mg/L. Na slici 4.8. prikazane su masene koncentracije fluoridnih iona u crnim vinima. Najveća masena koncentracija fluoridnih iona zabilježena je kod crnih vina u uzorku 15, vino Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,40mg/L) sa Šibenskog područja, a najmanja masena koncentraciju zabilježena je u uzorku 27, vino Babić (0,07mg/L) s Primoštenskog područja. Masene koncentracije kod bijelih vina su bile od 0,12 do 0,27mg/L. Literaturno <sup>[34]</sup> je nađeno umjeravanje metode za određivanje fluorida potenciometrijski u 6 crnih i bijelih vina. Ispitivanja su provedena u 12 različitih laboratorija u Europi i Sjedinjenim američkim državama. . Koncentracije fluorida u

bijelim vina su bile u rasponu od 0,55 do 2,23 mg/L, dok su koncentracije fluorida u crnim vinima u rasponu od 0,18 do 2,87 mg/L. Usporedbom s rezultatima ispitivanja u ovom radu može se kazati da su koncentracije fluorida u navedenom radu nešto veće od koncentracija fluorida u vinima Dalmatinskog krša.

Fluoridi u malim koncentracijama, bitni su za ljudsko zdravlje, a posebno u sprečavanju poremećaja kostiju i zubi (fluoroza)<sup>[29]</sup>. Maksimalno dopuštene vrijednosti fluorida npr. u vodi za piće prema važećim normama u Republici Hrvatskoj je 1,5 mg/L, što se slaže s vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), dok je primjerice ta količina preporučena od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (US EPA) 4 mg/L<sup>[30]</sup>. U mnogim zemljama voda sadrži puno veću razinu fluorida od tih vrijednosti što izaziva niz zdravstvenih problema. Procjenjuje se da više od 70 milijuna ljudi pati od fluoroze na globalnoj razini<sup>[31]</sup>. Međutim, ako je unos fluorida iznad određene razine, to može izazvati mnoge bolesti kostiju, uključujući i mrvljenje zuba i lezije endokrinih žlijezda, štitnjače, jetre i drugih organa<sup>[32]</sup>. Fluor je jedan od tri važna elementa, osim arsena i nitrata, koji može dovesti do velikih zdravstvenih problema ukoliko koncentracije u pitkoj vodi nisu prema preporučenim standardima<sup>[33]</sup>. Iz navedenih razloga u novije vrijeme se nameće potreba praćenja koncentracije fluorida i u drugim pićima i namirnicama potrebnih za ishranu.

## 6. Zaključak

Najveća pH vrijednost, pH= 3,71 kod bijelih vina zabilježena je u uzorku 20, vino Vugava s Viškog područja, a najmanja vrijednost pH=1,98 u uzorku 10, vino Rukatac s Vrgoračkog područja.

Najveća pH vrijednost, pH=3,92 kod crnih vina zabilježena je u uzorku 24, vino Plavac mali s Kaštelanskog područja, a najmanja pH vrijednost pH=3,19 u uzorku 12, vino više crnih sorti s Imotskog područja.

Najveći volumni udio kod bijelih vina zabilježen je u uzorku 7, vino Debit s Drniškog područja 14,4 % , a najmanji volumni udio u uzorcima 16, vino Debit 56%, Maraština 44% sa Šibenskog područja i uzorku 23, vino Kujundžuša s Imotskog područja koje su imale volumni udio 11,5%.

Najveći volumni udio 15,4 % kod crnih vina zabilježen je u uzorku 4, vino Plavac mali s Viškog područja, a najmanji volumni udio 11,4% zabilježen je u uzorku 8, vino Trnjak s Vrgoračkog područja.

Najveća količina pepela kod bijelih vina zabilježena je u uzorku 28, vino Kujundžuša (2,42 g/L), s Imotskog područja, a najmanja količina u uzorku 2 ,vino Mješavina bijelih sorata (1.26 g/L) s Sinjskog područja .

Najveća količina pepela kod crnih vina zabilježena je u uzorku 24, vino Plavac mali ( 4,32 g/L) s Kaštelanskog područja, a najmanja količina u uzorku 8, vino Trnjak (1,67 g/L) s Vrgoračkog područja.

Najveća masena koncentracija pepela kod bijelih vina zabilježena je u uzorku 28, vino Kujundžuša (0,27mg/L) a najmanju masenu koncentraciju pepela ima uzorak 11, vino 70% Kujundžuša, 15% Okatica, Maraština (0,12mg/L) s Imotskog područja.

Najveća masena koncentracija pepela kod crnih vina zabilježena je u uzorku 15, vino Babić 30%, Plavina 18,6%, Crljenak 5,5%, Syrah 8,9%, Merlot 35,6% (0,40mg/L) sa Šibenskog područja, a najmanja masena koncentraciju pepela zabilježena je u uzorku 27, vino Babić (0,07mg/L) s Primoštenskog područja.

## 7. Literatura

1. <https://wineyoulike.com/blog/price/povijest-vino-najstarije-pice-na-svijetu-13/>

Pristupljeno:5.8.2018.

2. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Vino>

Pristupljeno:5.8.2018.

3. [https://www.google.hr/search?q=vino&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiD44rD0NrcAhUxyaYKHZwKBuQQ\\_AUICigB&biw=1396&bih=662#imgrc=L7XJd-1Y4JfqDM:](https://www.google.hr/search?q=vino&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiD44rD0NrcAhUxyaYKHZwKBuQQ_AUICigB&biw=1396&bih=662#imgrc=L7XJd-1Y4JfqDM:)

Pristupljeno:5.8.2018.

4. *P. Maleš*, *Vino prehrambeni proizvod primorskog krša*, Biblioteka tehnološkog fakulteta, Split 1998., str. 50-105

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

Pristupljeno:5.8.2018.

6. [https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=662&tbm=isch&sa=1&ei=q2xpW7OgNcOB6ASm56Fo&q=PRIMO%C5%A0TENSKI+BABI%C4%86&oq=PRIMO%C5%A0TENSKI+BABI%C4%86&gs\\_l=img.3...0.0.0.19124.0.0.0.0.0.0.0.0..0.0...0...1c..64.img..0.0.0....0.99DCIPChxH0#imgrc=wb\\_ovJC4iS8xIM:](https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=662&tbm=isch&sa=1&ei=q2xpW7OgNcOB6ASm56Fo&q=PRIMO%C5%A0TENSKI+BABI%C4%86&oq=PRIMO%C5%A0TENSKI+BABI%C4%86&gs_l=img.3...0.0.0.19124.0.0.0.0.0.0.0.0..0.0...0...1c..64.img..0.0.0....0.99DCIPChxH0#imgrc=wb_ovJC4iS8xIM:)

Pristupljeno:5.8.2018.

7. [https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=617&tbm=isch&sa=1&ei=rnVpW\\_7nOon1kwWUoICIDg&q=zlatan+rose&oq=zlatan+rose&gs\\_l=img.3..0i19k1j0i30i19k1j0i8i30i19k114.1452.9790.0.11412.12.11.0.1.1.0.125.1101.0j10.10.0...0...1c.1.64.img..1.11.1101.0..0j35i39k1.0.BVMi\\_A\\_tPE#imgrc=XdPCZKP9FuArqM:](https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=617&tbm=isch&sa=1&ei=rnVpW_7nOon1kwWUoICIDg&q=zlatan+rose&oq=zlatan+rose&gs_l=img.3..0i19k1j0i30i19k1j0i8i30i19k114.1452.9790.0.11412.12.11.0.1.1.0.125.1101.0j10.10.0...0...1c.1.64.img..1.11.1101.0..0j35i39k1.0.BVMi_A_tPE#imgrc=XdPCZKP9FuArqM:)

Pristupljeno:5.8.2018.

8. [https://www.google.hr/search?q=bolski+plavac&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwJygpXykqbdAhUKiIsKHTZqCW8Q\\_AUICigB&biw=1396&bih=662](https://www.google.hr/search?q=bolski+plavac&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwJygpXykqbdAhUKiIsKHTZqCW8Q_AUICigB&biw=1396&bih=662)

9. <https://slobodnadalmacija.hr/scena/mozaik/clanak/id/234479/puna-casa-pljeska-za-vino-iz-viskog-pijeska>

Pristupljeno:6.8.2018.



10. [https://www.google.hr/search?q=vi%C5%A1ki+plavci&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiOmYX5IKbdAhWnxIsKHYH1CAEQ\\_AUICigB&biw=1396&bih=662#imgrc=IKdjfU3j5R3qJM](https://www.google.hr/search?q=vi%C5%A1ki+plavci&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiOmYX5IKbdAhWnxIsKHYH1CAEQ_AUICigB&biw=1396&bih=662#imgrc=IKdjfU3j5R3qJM):

Pristupljeno: 6.8.2018.

11. [https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=617&tbm=isch&sa=1&ei=2HhpW-qwBc\\_JwAL-layQDA&q=vi%C5%A1ka+vugava&oq=vi%C5%A1ka+vugava&gs\\_l=img.3..0i30k1.115896.119612.0.120250.14.10.0.4.4.0.121.988.0j9.9.0....0...1c.1.64.img..1.13.993.0..0j35i39k1j0i67k1j0i5i30k1j0i24k1.0.hyfgfzUQgIM#imgrc=AA2xfxW27NVJEM](https://www.google.hr/search?biw=1396&bih=617&tbm=isch&sa=1&ei=2HhpW-qwBc_JwAL-layQDA&q=vi%C5%A1ka+vugava&oq=vi%C5%A1ka+vugava&gs_l=img.3..0i30k1.115896.119612.0.120250.14.10.0.4.4.0.121.988.0j9.9.0....0...1c.1.64.img..1.13.993.0..0j35i39k1j0i67k1j0i5i30k1j0i24k1.0.hyfgfzUQgIM#imgrc=AA2xfxW27NVJEM):

Pristupljeno: 6.8.2018.

12. *M. Goschorska, I. Gutowska, I. Baranowska-Bosiacka, M. E. Rać & D. Chlubek*, Fluoride Content in Alcoholic Drinks **171**(2016)468-471, doi: 10.1007/s12011-015-0519-9

13. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Dentalna\\_fluoroza](https://hr.wikipedia.org/wiki/Dentalna_fluoroza)

Pristupljeno: 8.8.2018.

14. <https://www.google.hr/search?q=fluoroza+desni&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=2ahUKEwj4teml7drcAhUiIMUKHccRBv4QsAR6BAgEEAE&biw=1396&bih=617#imgrc=CjsJWe6-qEREmM>:

Pristupljeno: 8.8.2018.

15. [https://www.ldeo.columbia.edu/~martins/eda/Ic\\_lec.html](https://www.ldeo.columbia.edu/~martins/eda/Ic_lec.html)

Pristupljeno: 8.8.2018.

16. *U.S. department of health and human services public health service agency for toxic substances and disease registry*, Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine(2003)

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp11.pdf>

Pristupljeno: 9.8.2018.

17. *M. Bačić*, Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripremu ISFE, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017. str 4-11

18. [https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=116541](https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=116541)

Pristupljeno: 9.8.2018.

19. *N. Donlagić*, Elektroanalitičke metode, Univerzitet u Tuzli, (2004) str. 55-56

20. *M. Vudrag*, Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode, Diplomski rad,

Tehnološki fakultet Split, 1980.

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

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

23. *W. Moritz and L. Miller*, *Analyst*, **116** (1991).589

24. *J. Ružička and E. H. Hansen, and E. A. Zagatto*, Flow injection analysis Part VII. Use of ion-selective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum, determination of potassium, sodium, and nitrate, *Analytica Chimica Acta*, **88** (1977). 1-16

25. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html)

Pristupljeno:18.8.2018.

26. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC, Zagreb, 2010. ,str. 80.-83.

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

28. *I. Lukić, I.Horvat*, Differentiation of Commercial PDO Wines Produced in Istria (Croatia) According to Variety and Harvest Year Based on HS-SPME-GC/MS Volatile Aroma Compound Profiling **55** (2017), 95-108,doi: [10.17113/ftb.55.01.17.4861](https://doi.org/10.17113/ftb.55.01.17.4861)

29. *J.V. Kumar and M.E. Moss*, Fluorides in dental public health programs., National Center for Biotechnology Information, **52** (2008). 387-401, doi: 10.1016/j.cden.2007.11.003

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

31. *G. Somer, S. Kalayci, I. Basak, Talanta*, Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application, *Talanta*, **80** (2010) 1129-1132, doi:org/10.1016/j.talanta,2009.08.037

32. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, NN. **47**, 2008.

33. *Y. Cengelolu, E. Kir and M. Ersoz, Y. Cengelolu, E. Kir and M. Ersoz*, Separation and Purification Technology, ACS Publications,**28** (2002) 81-86.

34. *B.E.Trombella, A.Caputi, D.Musso,A.Ribeiro,T.Ryan*, Determination of fluoride in wine by fluoride selective ion electrode,standard addition method: collaborative study , National Center for Biotechnology Information **86**(2003) 1203.-1204.

35. N.Ozbek,S.Akman, Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer, LWT - Food Science and Technology ,**61** (2015) 112-116

36. J.-Cl. Landry, F. Cupelin and C. Michal Potentiometric determination of fluoride by a combination of continuous-flow analysis and the gran addition method, Analyst, **106** (1981) 1275-1280, doi: 10.1039/AN9810601275

37. The Effect of Application and Timing of Cryolite on Fluoride Levels in Red and White Wines(1994)

<https://www.avf.org/research-summary/the-effect-of-application-and-timing-of-cryolite-on-fluoride-levels-in-red-and-white-wines-1994/>

Pristupljeno:19.9.2018.

38. O. B. Martínez,C. Díaz,T. M. Borges,E. Díaz,J. P. Pérez, Concentrations of fluoride in wines from the Canary Islands, Food additives & contaminants **15**(1998) 893-897 doi:

<https://doi.org/10.1080/02652039809374726>