

# Elementna analiza pjenušaca Zagrebačke županije spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

---

Živković, Lana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:712738>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Lana Živković

**Elementna analiza pjenušaca Zagrebačke  
županije spektrometrijom masa uz induktivno  
spregnutu plazmu (ICP-MS)**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2022.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc.  
Sande Rončević i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Ivana Nemeta.



## Zahvale

*Najprije se od srca želim zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Sandi Rončević za svo preneseno znanje tijekom studija i mentorstva tokom izrade ovog diplomskog rada te na svim udijeljenim savjetima.*

*Hvala izv. prof. dr. sc. Ana-Mariji Jagatić Korenika koja je ustupila uzorke pjenušaca za analizu te podatke o uzorcima.*

*Jedno OGROMNO hvala komentoru dr. sc. Ivanu Nemetu koji je bio dostupan 24/7 za sva moguća pitanja kad god je trebalo. Hvala na strpljenju, trudu, pomoći, savjetima, forama i smijehu tokom izrade rada.*

*Hvala mojim kolegama i kolegicama s faksa koji su mi danas jako dobri prijatelji, posebno Luciji zbog koje je faks bio manje stresan uz sve savjete, skripte i upute! Hvala Dajani koja je sa mnom prošla osnovnoškolske, srednjoškolske i studentske dane! Hvala Tei koja me trpi već punih 18 godina i uvijek je vjetar u leđa!*

*Hvala mom Vekiju koji je sa mnom bio kroz sve moje uspone i padove, suze, ali i smijeh. Hvala mu što je uvijek bio moj oslonac i potpora kada mi je bilo najpotrebnije. Hvala mu za svaki izmamljeni osmijeh, popravljeni dan i pruženi zagrljaj utjehe.*

*Hvala mom bratu Josipu koji je najgore dane pretvorio u najbolje sa svojim šalama i koji je uvijek bio moja podrška i motivator!*

*Najveće hvala mojim roditeljima koji su uvijek bili moja potpora i utjeha, koji su uvijek za mene imali samo riječi ohrabrenja i vjere da ja to mogu i da od svojih ciljeva nikada ne odustajem. Hvala vam na svakoj kritici, na svakom udjeljenom savjetu i zagrljaju. Vi ste razlog zašto sam ovdje gdje jesam!*

*Moram se zahvaliti i svojim bakama koje su neprestano molile za mene!*

*I na kraju hvala dragom Bogu i sv. Anti za sve udijeljene milosti i snagu tokom svih godina moga školovanja.*

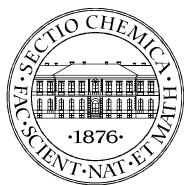


## Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT .....	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Proizvodnja pjenušavih vina.....	2
2.2. Elementno profiliranje .....	4
2.3. Analitičke metode za elementno profiliranje.....	7
2.4. Statističke metode analize.....	10
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1. Popis kemikalija i materijala .....	13
3.2. Instrumentacija .....	13
3.3. Uzorci .....	13
3.4. Priprava otopina za mjerenje .....	15
3.5. Mjerni postupci .....	15
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	16
§ 5. ZAKLJUČAK .....	33
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	34
§ 7. ŽIVOTOPIS .....	XXXVI







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

Elementna analiza pjenušaca Zagrebačke županije spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Lana Živković

Vino je otopina kompleksnog sastava koja se sastoji od vode, alkohola, šećera, organskih i anorganskih komponenti. U suvremenim enološkim pristupima interes za proizvodnju pjenušavih vina naglo je porastao. Na sastav vina utječu mnogi čimbenici, a neki od njih su sastav zemlje na kojoj raste vinova loza, klimatski uvjeti (temperatura, vlaga, količina padalina), proces fermentacije i drugi. Između različitih spojeva koji se analiziraju pri određivanju autentičnosti i porijekla, najviše informacija moguće je dobiti poznavanjem elementnog sastava. Elementni potpis vina ovisi o prirodnim i antropogenim izvorima. Cilj ovog rada je odrediti elementni sastav 34 uzorka pjenušaca s područja Zagrebačke županije spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu te odrediti koncentracije izabranih elemenata. Izmjereni rezultati obrađeni su multivarijantnim statističkim metodama, analizom glavnih komponenata i hijerarhijskom analizom klastera, kao pomoć pri klasifikaciji i raspoznavanju specifičnih značajki pjenušaca.

(35 stranica, 10 slika, 8 tablica, 30 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: elementna analiza, pjenušci, multivarijantne statističke metode

Mentor: prof. dr. sc. Sanda Rončević

Komentor: dr. sc. Ivan Nemet

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Sanda Rončević

2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 23. rujna 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Multi-elemental analysis of sparkling wines of Zagreb County by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS)

Lana Živković

Wine is a solution that has a complex composition and it consists of water, alcohol, sugar, organic and inorganic components. In modern oenological approaches, interest in the production of sparkling wines has grown rapidly. The composition of wine is influenced by many factors, some of which are the composition of the land where the vines grow, climatic conditions (temperature, humidity, rainfall), the fermentation process and others. Among the various compounds that are analyzed when determining authenticity and origin, the most information can be obtained by knowing the elemental composition. The elemental signature of wine depends on natural and anthropogenic sources. The aim of this work is to determine the elemental composition of 34 samples of sparkling wines from the Zagreb County using inductively coupled plasma mass spectrometry and to determine the concentrations of selected elements. The measured results will be processed using multivariate statistical methods, principal component analysis and hierarchical cluster analysis, as an aid in the classification and recognition of specific features of sparkling wines.

(35 pages, 10 figures, 8 tables, 30 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: multi-elemental analysis, sparkling wines

Mentor: dr. Sanda Rončević, Full Professor

Assistant mentor: dr. sc. Ivan Nemet, Expert Advisor

Reviewers:

1. prof. dr. sc. Sanda Rončević, Full Professor

2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, Full Professor

3. doc. dr. sc. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak, Assistant Professor

Date of exam: 23 September 2022



## § 1. UVOD

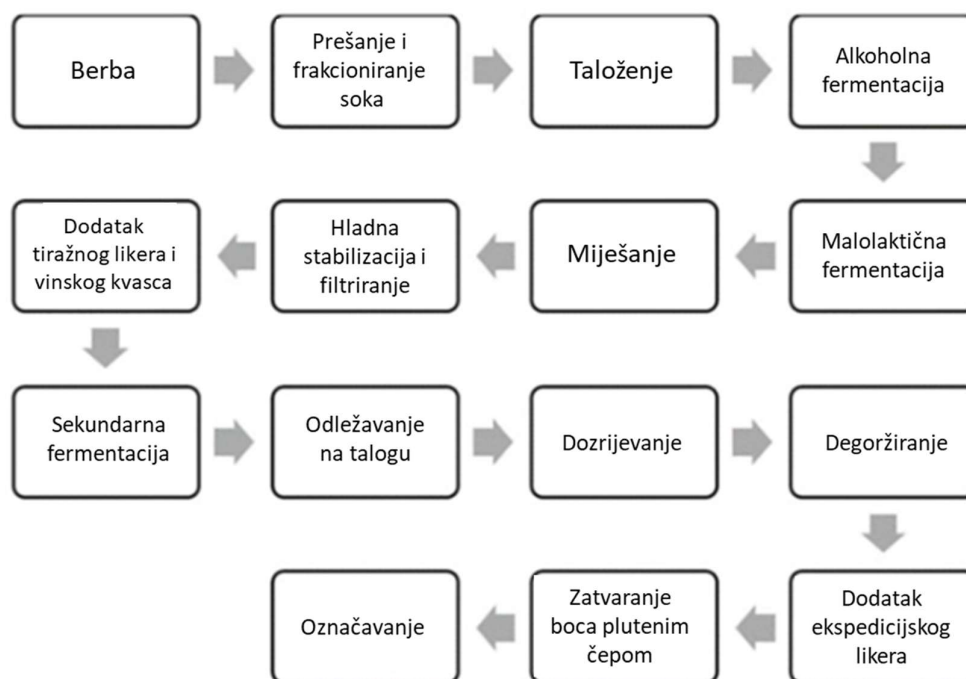
Vino je otopina složenog sastava koja se sastoji od vode, alkohola, šećera, organskih i anorganskih komponenti. U suvremenim enološkim pristupima, interes za proizvodnju i kontrolu kakvoće pjenušavih vina postao je sve izraženiji. Ova se vina proizvode nakon alkoholne i malolaktične fermentacije u bačvama od nehrđajućeg čelika ili cementa te potom podliježu sekundarnoj fermentaciji odležavanjem u bocama. Zbog prisutnosti ugljikova dioksida pjenušava vina sadrže mjehuriće. Na sastav vina utječu mnogi čimbenici, a neki od njih su sastav zemlje na kojoj raste vinova loza, klimatski uvjeti (temperatura, količina vlage i padalina), proces fermentacije, način skladištenja vina i drugi. Poznavanjem elementnog sastava vina dobiva se najviše informacija o porijeklu vina te o njegovoj autentičnosti. Elementni potpis vina ovisi o mnogim prirodnim i antropogenim izvorima. S obzirom na njihov utjecaj u vinima se mogu pronaći esencijalni elementi, poput Ca, Mg, Fe i K, ali i toksični elementi, poput Pb, Cd, As i Zn. U klasifikaciji i određivanju geografskog porijekla vina temeljem elementnog profila koriste se najčešće multivarijatne statističke metode.

Cilj ovoga rada bio je odrediti elementni sastav 34 uzorka pjenušaca proizvedenih na području Zagrebačke županije spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Pripravljene uzorci su analizirani i određene su koncentracije Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Se, Tl, V te odabranih lantanoida. Uspoređeni su rezultati mjerenja korištenjem standardne kalibracije te kalibracijske metode uz dodatak internog standarda. Točnost dobivenih rezultata određena je analizom prikladnog referentnog materijala. Mjereni rezultati obrađeni su korištenjem programskog paketa *Statistica*, poglavito multivarijatnim statističkim metodama kao što su analiza glavnih komponenata (PCA) i hijerarhijska analiza klastera (HCA).

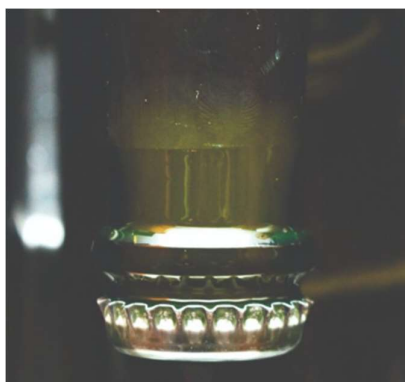
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Proizvodnja pjenušavih vina

Interes za proizvodnju pjenušavih vina u zadnjih nekoliko desetljeća porastao je u suvremenim enološkim pristupima. Proizvodnja pjenušavih vina raširena je diljem svijeta, a najviše je zastupljena u Europi, i to u Francuskoj, Španjolskoj, Portugalu i drugim državama.<sup>1</sup> Ono što pjenušava vina razlikuje od mirnih, nepjenušavih vina prisutnost je mjehurića ugljikova dioksida koji nastaju sekundarnom fermentacijom baznog vina.<sup>2</sup> Sekundarna fermentacija može se odvijati unutar boce koja dolazi direktno do potrošača ili u spremnicima pod tlakom. Metoda u kojoj do sekundarne fermentacije dolazi u boci naziva se tradicionalna metoda ili šampanjska metoda, dok se metoda u kojoj do sekundarne fermentacije dolazi u spremnicima pod tlakom naziva charmat metoda.<sup>3</sup> Prije sekundarne fermentacije potrebno je proizvesti bazno, odnosno osnovno vino procesom alkoholne fermentacije. Grožđe koje se koristi u proizvodnji pjenušaca nešto je kiseliše od grožđa koje se koristi u proizvodnji mirnih vina. Nakon berbe, cjelovito grožđe se preša, potom slijedi alkoholna fermentacija koja traje dva do tri tjedna,<sup>4</sup> a temperature najčešće ne prelaze 20 °C. Nakon alkoholne fermentacije, ovisno o udjelu jabučne kiseline, te o okusu koji proizvođač želi postići, može uslijediti malolaktična fermentacija kojom jabučna kiselina prelazi u mliječnu kiselinu.<sup>5</sup> Vino se potom miješa, kupažira te podliježe hladnoj stabilizaciji nakon koje slijedi filtriranje. Tako profiltriranom vinu dodaje se tiražni liker i odabrani vinski kvasci. Tiražni liker koncentrirana je otopina saharoze, a količina dodanog tiražnog likera ovisi o količini ugljikovog dioksida koja se želi dobiti. Nakon dodatka kvasaca i šećera, koji ima ulogu hranjivog medija za kvasce, slijedi sekundarna fermentacija.<sup>6</sup> Tradicionalna metoda proizvodnje pjenušaca je najjeftinija jer je dugotrajna, a njezin je postupak ukratko prikazan na slici 1. U tradicionalnoj metodi proizvodnje pjenušaca dolazi do sekundarne fermentacije u boci kao što je već prije spomenuto.

Slika 1. Shema proizvodnje pjenušaca tradicionalnom metodom.<sup>6</sup>

Nakon dodatka tiražnog likera dolazi do dozrijevanja vina na kvascu, prilikom čega nastaje talog koji se zatim spušta u grlo boce koja je naopako okrenuta (slika 2). Proces spuštanja taloga u grlo boce je postepen tako da se boca postavi koso, grlom okrenuta prema dolje. Svakih nekoliko dana boca se postavlja u sve okomitiji položaj dok ne bude potpuno okomita podu. Proces okretanja boca naziva se *remuage*.<sup>7</sup> Potrebno je da talog bude u grlu boce kako bi se izvršio proces degoržiranja. Tokom tog procesa dolazi do hlađenja boce i zamrzavanja taloga koji se uklanja iz boce.<sup>4</sup>

Slika 2. Talog u grlu boce okrenute naopako<sup>4</sup>



Po završetku procesa degoržiranja dodaje se espedicijski liker, a na samom kraju procesa proizvodnje, boce se zatvaraju plutenim čepom i označavaju.<sup>6</sup> Budući da se sekundarna fermentacija odvija u bocama, oslobođeni ugljikov dioksid otapa se u vinu. Što je dulje trajanje sekundarne fermentacije i što je niža temperatura fermentacije, pjenušac će biti bogatiji mjehurićima, a sami mjehurići ugljikova dioksida biti će sitniji.<sup>4</sup>

Charmat metodom do sekundarne fermentacije dolazi u izobaričnim bačvama od nehrđajućeg čelika.<sup>8</sup> Nakon dodatka tiražnog likera bačve se hermetički zatvaraju sve do punjenja boca. Kvasci stvaraju ugljikov dioksid koji se otapa u vinu, otapanjem tog ugljikovog dioksida tokom fermentacije šećera dolazi do porasta tlaka u bačvama. Takvi izobarični uvjeti mogu se podijeliti u dvije faze, prvu koja traje oko četiri tjedna i drugu koja traje od 6-7 mjeseci. Tokom te dvije faze tlak poraste i do 6 bara. Kako ne bi došlo do gubitka tlaka u bačvama i kako bi tlak bio tijekom cijelog procesa konstantan, koristi se protok inertnog plina dušika. Nakon filtracije vino se pretače u boce izobaričnom punilicom.<sup>4</sup> Charmat metoda proizvodnje pjenušaca kraće traje<sup>8</sup> i pretežno se koristi za proizvodnju roséa i crnih pjenušavih vina.<sup>9</sup>

## 2.2. Elementno profiliranje

Vino je otopina kompleksnog sastava koja se sastoji od vode, alkohola, šećera, organskih i anorganskih komponenti. Obzirom na količinu šećera pjenušci se dijele na: *extra brut* (< 6 g/L), *brut* (< 15 g/L), vrlo suho – *extra sec, dry* (12 – 20 g/L), suho – *sec, dry* (17 – 35 g/L), polusuho – *demisec* (33 – 50 g/L) te slatko – *doux* (> 50 g/L).<sup>4</sup> Na sastav vina utječu mnogi čimbenici kao što su klimatski uvjet (temperatura, vlaga, količina padalina), sastav zemlje na kojoj raste vinova loza, proces fermentacije, način skladištenja i mnogi drugi. Kako bi se odredilo porijeklo vina i njegova autentičnost, najviše informacija dobiva se iz elementnog sastava vina. Neki elementi u vinima su esencijalni za ljudski organizam, neki od tih elemenata su: Ca, Mg, K i Na.<sup>10</sup> Osim esencijalnih elemenata u vinima se mogu pronaći i toksični elementi poput Pb, Cd, As i Zn.<sup>11</sup> Elementi u vino dolaze iz prirodnih ili antropogenih izvora. Prirodni izvori iz kojih se elementi mogu naći u vinu su zemlja na kojoj vinova loza raste, podzemne vode, površinske vode i drugo. Antropogeni izvori elemenata su oni koji čovjekovim djelovanjem dolaze do vina, odnosno vinove loze. Korištenjem raznih organskih i mineralnih gnojiva te anorganskih pesticida može doći do promjene elementnog sastava vina pa tako neki pesticidi, fungicidi i

gnojiva mogu povećati koncentracije bakra, arsena, olova, kadmija i cinka.<sup>12,13</sup> Okolina i sastav zraka također mogu utjecati na elementni sastav. Ispušni plinovi nastali sagorjevanjem automobilskih goriva i radom tvornica utječu na sastav zraka. Ako je vinograd smješten u blizini prometnica ili tvornica, ta vina mogu sadržavati nešto veće koncentracije olova, vanadija i kadmija.<sup>13</sup> Neki elementi u vina dopijevaju dodatkom određenih aditiva u procesu proizvodnje vina, drugi u vina mogu doći otpuštanjem iz strojeva. Bentonit i drugi aditivi mogu utjecati na promjenu koncentracije aluminija i elemenata rijetkih zemalja. Željezo, krom i aluminij su elementi koji iz dijelova postrojenja mogu prijeći u vino.<sup>12</sup>

Glavni elementi koji se mogu pronaći u vinu su kalcij, kalij, magnezij i natrij. Kalcij je element koji se prirodno može pronaći u sastavu grožđa te se akumulira tokom sazrijevanja. Koncentracije kalcija mogu se promijeniti dodatkom sredstava za odkiseljavanje mošta ili vina kao što su  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CaSO}_4$ .<sup>11,14</sup> Kalij i magnezij su elementi koji u vino dopijevaju iz tla i vrlo su bitni u određivanju porijekla vina.<sup>12</sup> Natrij je u grožđu prisutan u vrlo malim koncentracijama jer vinova loza crpi vrlo malo natrija iz tla. Vina dobivena iz vinove loze koja se uzgaja u vinogradima smještenima u blizini mora ili oceana imaju više koncentracije natrija od onih koja su dobivena iz vinove loze uzgajane u kontinentalnim područjima.<sup>13,14</sup> Svi navedeni elementi reguliraju metabolizam stanice i kvasaca koji su bitni za održavanje vrijednosti pH kao i pogodne ravnoteže iona u vinu.<sup>13</sup>

Elementi koji se u vinu mogu pronaći u manjoj količini su aluminij, željezo, bakar, mangan, cink i drugi.<sup>10</sup> Aluminij je vrlo rasprostranjen element u prirodi. Može ga se pronaći u zraku, vodi i biljkama, pa tako i u grožđu.<sup>11</sup> Osim što se prirodnim putem može pronaći u grožđu, njegova koncentracija može se promijeniti tokom procesa proizvodnje i skladištenja vina u kojemu s dijelova postrojenja ili bačvi u kojima se vino čuva aluminij može dospjeti u vino.<sup>12</sup> Željezo je element koji se u značajnim koncentracijama nalazi u svim sortama grožđa i vina, no njegova koncentracija u grožđu i vinu ovisi o mnogo čimbenika. Najvažniji čimbenik je tlo na kojem se uzgaja vinova loza iz koje se kasnije proizvodi vino.<sup>11</sup> Željezo služi kao katalizator u oksidaciji polifenolnih spojeva, a osim toga ima i učinak na proces starenja vina. Bakar je element koji u vino dopijeva putem gnojiva, fungicida i pesticida korištenih tokom uzgoja vinove loze.<sup>13</sup> Bakar je esencijalan element za rad brojnih enzima, a njegova koncentracija je vrlo niska u svježe fementiranom vinu zbog mrtvih stanica kvasaca koje imaju

mogućnost uzimanja bakra.<sup>11,15</sup> Bakar je esencijalan element u ljudskom organizmu, no u prevelikim koncentracijama može biti toksičan. Mangan, kao i bakar, u vino dolazi iz pesticida, fungicida i gnojiva. Mangan potiče nastanak acetaldehida koji potom reagira s polifenolima nastalim u reakcijama kataliziranim željezom. Fe, Mn i Cu su elementi odgovorni za promjenu senzornih svojstava vina nakon buteljiranja (punjenja boca).<sup>13</sup> Cink je metal koji biljke apsorbiraju iz tla u vrlo malim količinama. Koncentracija cinka u vinu može se promijeniti korištenjem pesticida koji sadrže cink ili odležavanjem vina u spremnicima koji sadrže cink. Odležavanjem u spremnicima sa cinkom, cink može prijeći u vino.<sup>11</sup>

Elementi rijetkih zemalja (REE, eng. *Rare Earth Elements*) su prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) definirani kao skupina od sedamnaest elemenata. Tih sedamnaest elemenata čini petnaest lantanoida (od La do Lu) te skandij i itrij.<sup>16</sup> Elementi rijetkih zemalja nalaze se u stijenama, tlu, podzemnim i površinskim vodama te sedimentnim nakupinama.<sup>17</sup> Također se mogu pronaći u korijenu, lišću i plodu grožđa, a nakon obrade grožđa nalaze se i u vinu.<sup>18</sup>

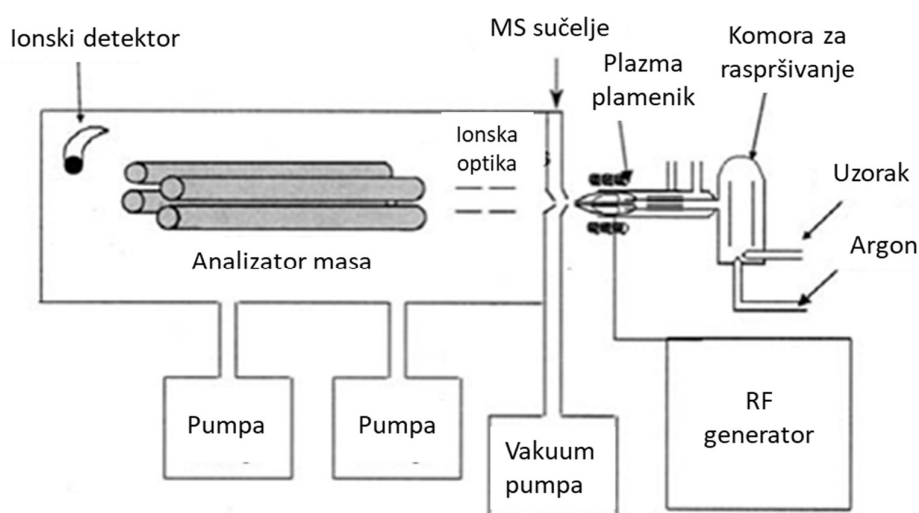
Toksični elementi koji se mogu pronaći u vinu su olovo, kadmij, arsen i živa. Većina toksičnih metala u vino dospijeva putem raznih pesticida i fungicida koji se koriste za vrijeme uzgoja vinove loze. Olovo u vino dolazi iz antropogenih izvora. U vinima čija je vinova loza uzgajana uz prometnice, postoje veće koncentracije olova zbog ispušnih plinova koji nastaju sagorijevanjem goriva u automobilima.<sup>13</sup> Osim tim putem, olovo u vino može doći i putem pesticida koji ga sadrže. Kadmij, kao i olovo, u vino može dospjeti putem pesticida i fungicida, no i zbog drugih razloga. Jedan je onečišćenje okoliša na kojemu raste vinova loza industrijskim otpadom i plinovima iz tvornica. Osim navedenim putevima, kadmij u vino može dospjeti i u procesu proizvodnje i skladištenja vina. U kontaktu sa dijelovima postrojenja ili spremnicima koji sadrže kadmij, dio može prijeći u vino.<sup>11</sup>

Osim navedenih metala, bitno je još spomenuti fosfor, barij, kobalt, krom, nikal, vanadij. Barij je element prisutan u biljkama, no nije esencijalan za biljke i biljna tkiva. Fosfor je element koji se u vinu nalazi u obliku fosforne kiseline ( $H_3PO_4$ ), a u vino dospijeva iz tla ili putem gnojiva. Barij u biljke najčešće dospijeva iz kiselog tla u obliku kationa  $Ba^{2+}$ . Kobalt je esencijalni element, no u prevelikim koncentracijama postaje toksičan. Do povećanja

koncentracije kobalta u vinu može doći tokom procesa proizvodnje vina.<sup>14</sup> Koncentracija kroma u vinu povećava se tokom procesa sazrijevanja vina, što ukazuje na to da krom u vino dolazi iz spremnika od nehrđajućeg čelika u kojima se vino čuva. Kation kroma,  $\text{Cr}^{3+}$ , bitan je za normalan metabolizam glukoze i služi kao kofaktor za inzulin.<sup>11,15</sup> Nikal i vanadij su elementi koji u vino dopijevaju antropogenim putem, odnosno korištenjem raznih pesticida.<sup>12</sup>

### 2.3. Analitičke metode za elementno profiliranje

Najčešće metode koje se koriste za određivanje elemenata u određenom uzorku su plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (FAAS, eng. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), tehnika grafitne peći (GFAAS, eng. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES, eng. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) te spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS, eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).<sup>19</sup> Od svih navedenih metoda, masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) je metoda od izbora za multielementnu analizu vina zbog visoke osjetljivosti i selektivnosti te visoke snage detekcije. Velika prednost ove metode je da ima mogućnost određivanja više elemenata u isto vrijeme, što znatno skraćuje trajanje same analize. Metoda ICP-MS ima mogućnost detekcije elemenata u tragovima i mogućnost određivanja izotopa. Sastavni dijelovi plazma spektrometra prikazani na slici 3.



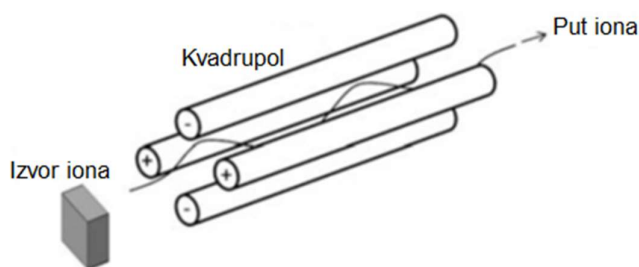
Slika 3. Osnovne komponente ICP-MS sustava<sup>20</sup>

Oko vrha plamenika nalazi se indukcijska zavojnica spojena na radiofrekvencijski generator. Plazma se generira na način da argon prolazi kroz plamenik, a zavojnica stvara promjenjivo elektromagnetno polje. Električna iskra potiče ionizacija argona, a slobodni elektroni nastali ionizacijom postaju "uhvaćeni" u elektromagnetnom polju te se ubrzavaju i tako uzrokuju ionizaciju argona i formiranje plazme.

Uzorak u tekućem obliku uvodi se u raspršivač peristaltičkom pumpom gdje se prevodi u fine čestice aerosola uz argon. U komori za raspršivanje se zatim veće kapljice aerosola odvajaju od finih kapljica. Tako fine kapljice aerosola potom ulaze u induktivno spregnutu plazmu. Ulaskom uzorka u plazmu dolazi do desolvatacije otapala, pri čemu nastaju čestice soli koje se dalje atomiziraju i ioniziraju. Tim procesima se iz aerosola dobivaju čvrste čestice iz kojih potom nastaju atomi i ioni u plinovitom stanju. U analitičkoj zoni induktivno spregnute plazme temperatura je između 6000-7000 K te plazma ima dovoljno energije da izbije elektrone iz vanjskih ljusaka atoma i tako dovede do nastanka iona.

Plazma je ionizirani plin koji se sastoji od pozitivno nabijenih čestica, elektrona i neutralnih čestica. Ioni nastali u plazmi usmjeravaju se prema spektrometru pomoću MS sučelja u vakuumu. Upravo to sučelje najkritičniji je dio cijelog sustava, a razlog tomu je da ioni moraju prijeći iz područja plazme pod atmosferskim tlakom u područje analizatora masa koje se nalazi u vakuumu. Sučelje se sastoji od dva konusa s vrlo malim otvorima kako bi se održao vakuum. Stošci su najčešće napravljeni od nikla, no mogu biti napravljeni i od platine koja je otpornija na korozivne otopine. Nakon što prođu kroz sučelje, ioni odlaze u evakuiranu komoru ionske optike koja se sastoji od serije elektrostatskih leća. Glavna uloga ionske optike je usmjeriti ione prema analizatoru masa, a spriječiti prolazak fotona i neutralnih vrsta koje uzrokuju šum do detektora.<sup>20</sup>

U metodi ICP-MS koriste se kvadrupolni analizator masa, analizator s magnetnim poljem i analizator s ortogonalnim ubrzanjem i mjerenjem vremena leta. U svima njima ioni se separiraju na temelju omjera mase i naboja. Kvadrupolni analiator masa sastoji se od četiri metalne šipke jednake duljine i promjera shematski prikazane na slici 4. Najčešće su izrađene od nehrđajućeg čelika ili molibdena, a kao dodatna zaštita od korozije na šipke se nanosi dodatni sloj keramike.

Slika 4. Shematski prikaz kvadrupolnog analizatora masa<sup>21</sup>

Zadnji korak u analizi je pretvorba iona u električni signal pomoću ionskog detektora. Najpoznatiji ionski detektori su elektronski multiplikatori. Princip rada elektronskih multiplikatora sličan je radu fotomultiplikatora. Fotomultiplikatori koriste pojedinačne dinode kako bi prevele fotone u elektrone dok se kod elektronskog multiplikatora koristi stakleni stožac presvučen poluvodičkim materijalom kako bi se generirali elektroni od iona koji udaraju u njegovu površinu. Za detekciju pozitivnih iona, koji se stvaraju u plazmi, prednji dio tog stošca mora imati negativni potencijal koji privlači te pozitivne ione iz analizatora masa. Kada ion udari u površinu stošca dolazi do nastanka jednog ili više sekundarnih elektrona koji se u detektoru pokreću gradijentom potencijala. Svaki put kada jedan od sekundarnih elektrona udari u stijenku detektora, stvaraju se novi sekundarni elektroni. Rezultat ovog postupka je diskretni puls koji sadrži veliki broj elektrona koji su generirani udarom iona na površinu detektora.<sup>20</sup>

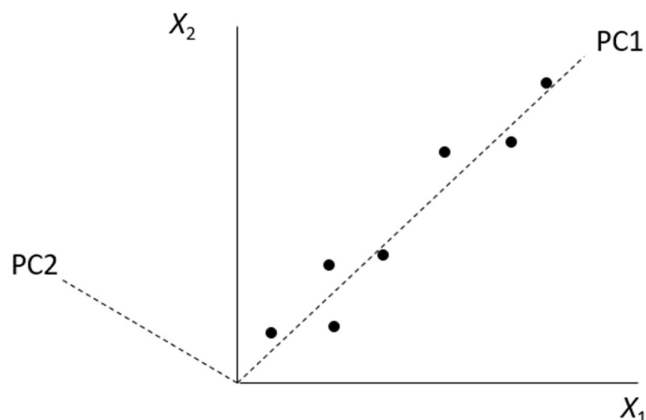
Metoda ICP-MS koristi se u mnogim područjima. U medicini se koristi za bolje razumijevanje bolesti jer se tom metodom mogu analizirati tkiva i tjelesne tekućine,<sup>22</sup> u petrokemijskoj industriji koristi se za određivanje nečistoća u sirovoj nafti i naftnim prerađevinama,<sup>23</sup> u autoindustriji za analizu baterija u akumulatorima te njihovo unaprijeđenje<sup>24</sup>. Osim navedenoga, može se koristiti za analiziranje uzoraka iz prirode kao što su tlo, površinske ili podzemne vode i drugo. Njihovim se analizama dobivaju podaci o elementnom sastavu (esencijalni, toksični i drugi elementi).<sup>25</sup> Osim vina, koji je prehrambeni proizvod, može se koristiti za analizu gotovo svih prehrambenih proizvoda kako bi se utvrdio njihov elementni sastav, koncentracije toksičnih elemenata i sigurnost za konzumiranje istih proizvoda.<sup>26</sup>

## 2.4. Statističke metode analize

Za analizu velikog broja eksperimentalnih podataka koriste se statističke metode analize. Te metode mogu biti univarijatne ili multivarijatne. Univarijatne metode u analizi koriste samo jednu varijablu, dok se kod multivarijatnih metoda u analizi koristi veći broj varijabli za jedan ili više uzoraka. Cilj multivarijatnih metoda analize je grupirati analizirane uzorke na temelju njihovih sličnosti te utvrditi međusobne razlike.<sup>27</sup> U ovom radu od multivarijatnih metoda analize korištene su analiza glavnih komponentata (PCA, eng. *Principal Component Analysis*) i hijerarhijska analiza klastera (HCA, eng. *Hierarchical Cluster Analysis*).

### 2.4.1. Analiza glavnih komponentata

Analiza glavnih komponentata statistička je metoda koja se koristi kako bi se smanjio broj podataka kada je prisutna određena poveznica između podataka. Glavni cilj ove tehnike je pronaći glavne komponente (PC) koje su linearna kombinacija izvornih varijabli koje opisuju uzorak.<sup>28</sup> Na taj način smanjuje se dimenzionalnost prostora i broj varijabli. Iz izvornih varijabli koje su međusobno korelirane, dobivaju se nove varijable koje su međusobno nekorelirane. Podaci koji se dobivaju ovom metodom prikazani su kao točke u  $n$ -dimenzijskom prostoru. Prva glavna komponenta (PC1) je ona koja predstavlja najveći broj varijacija, nju slijedi druga glavna komponenta (PC2), zatim treća i tako dalje. Na slici 5 prikazane su prva i druga glavna komponenta (PC1 i PC2) za dvije varijable ( $X_1$  i  $X_2$ ). Komponente PC1 i PC2 su međusobno ortogonalne.



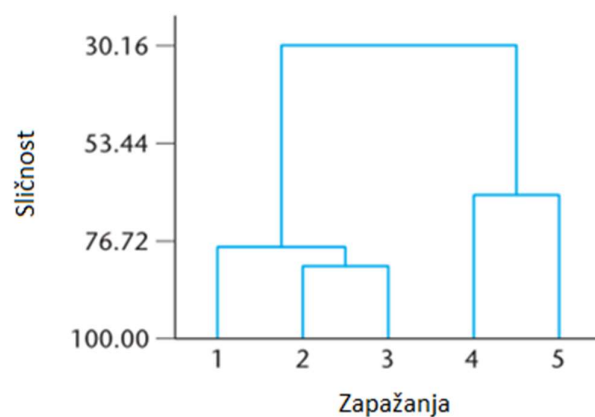
Slika 5. Grafički prikaz dvije glavne komponente PC1 i PC2 za dvije varijable  $X_1$  i  $X_2$

Matematički gledano, glavne komponente su svojstveni vektori (eng. *eigenvectors*) matrice kovarijancije. Svakoj glavnoj komponenti, odnosno svakom svojstvenom vektoru, pripada svojstvena vrijednost (eng. *eigenvalue*). Svojstvena vrijednost daje podatak o količini varijance u skupu podataka koji je opisan glavnom komponentom.<sup>27</sup> Svojstvena vrijednost koja odgovara prvoj glavnoj komponenti je najveća, a u svakoj sljedećoj je sve manja.<sup>28</sup>

#### 2.4.2. Analiza klastera

Analiza klastera još se naziva i klasteriranje, a njena glavna zadaća je grupiranje podataka u grupe (klasterne) na temelju njihove sličnosti. Različiti podaci pokušavaju se grupirati tako da stupanj sličnosti podataka u grupi bude što veći, a stupanj različitosti u istoj grupi što manji. Stupanj sličnosti između različitih grupa mora biti minimalan, a različitosti maksimalan. Klasteri su grupe u kojima su uzorci međusobno slični ili na neki način povezani, dok su uzorci iz različitih klastera međusobno različiti, odnosno međusobno nisu povezani. Uzorci se u klasterima prikazuju na dva načina: hijerarhijski i nehijerarhijski. U hijerarhijskom načinu prikazivanja klastera veće grupe mogu se podijeliti u manje grupe. Takve sukcesivne faze klasteriranja mogu se prikazati dendrogramom koji je prikazan na slici 6.





Slika 6. Dendrogram koji prikazuje sukcesivne faze klasteriranja<sup>27</sup>

Dvije su vrste hijerarhijske analize klasteriranja, a to su divizivna ili opadajuća i aglomerativna ili rastuća. U divizivnoj metodi započinje se sa jednim velikim klasterom koji se u sljedećim koracima dijeli. Kod aglomerativne ili rastuće metode svaki uzorak predstavlja zasebni klaster, broj zasebnih klastera se kroz korake smanjuje, a uzorci se grupiraju u jedan veliki klaster.<sup>28</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Popis kemikalija i materijala

U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- Koncentrirana dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$  ( $w = 67-69\%$ ), Seastar Chemicals Inc., Kanada
- Standardna otopina elemenata, Inorganic Ventures, Christianburg, Sjedinjene Američke države
- L-(+)-vinska kiselina,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, Sjedinjene Američke države
- D-(+)-glukoza,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Kemika, Zagreb, Hrvatska
- Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , LabExpert, KEFO d.o.o., Ljubljana-Črnuče, Slovenija
- Destilirana voda
- Ultračista voda
- Filter papir plave vrpce, IDL GmbH & Co KG, Njemačka
- Filter za špricu, GE Healthcare, Chicago, Illinois, Sjedinjene Američke Države
- Kalibracijska otopina IV-ICPMS-71A, Inorganic Ventures, Christiansburg, Sjedinjene Američke Države

### 3.2. Instrumentacija

Za određivanje elementnog sastava uzoraka vina korišten je spektrometar ICP-MS (*Agilent 7900 ICP-MS*).

### 3.3. Uzorci

Korišteni uzorci za analizu su pjenušci iz Zagrebačke županije dobiveni u suradnji sa izv. prof. dr. sc. Ana-Marijom Jagatić Korenika. Šifre i imena uzoraka koji su analizirani prikazani su u tablici 1.

Tablica 1: Šifre i imena analiziranih uzoraka

Broj uzorka	Ime uzorka	Šifra uzorka
1	Barundić Nov	BAR-23
2	Kraljica 2017	PUH-29
3	Kraljica 2016	PUH-30
4	Kos Anita 2014	KOS-32
5	Bedeković 2014	BED-27
6	Bedeković Muškat	BED-26
7	Kurtalj Prestige	KUR-14
8	Grifin Brut	GRIF-17
9	Barundić Staro E. Brut	BAR-24
10	Kurtalj Pri Brut	KUR-13
11	Jagunić Three Stars	JAG-2
12	Piena	P-1
13	Škrlet	SKR-25
14	Kos Anita Brut 2015	KOS-31
15	Šember Brut 2014	SEM-7
16	Ivančić Coral Zero	COR-21
17	Korak Brut Natur 2014	K-4
18	Šember Brut 2016	SEM-8
19	Korak Brut Natur 2015	K-3
20	Grifin Zero 2013	GRIF-18
21	Tomac Diplomat 2016	TOM-12
22	Tomac Diplomat 2010	TOM-11
23	Kos Rosula 2015	K-34
24	Korak Rose 2014	KO-6
25	Coral Rose 2016	GR-19
26	Šember Rose 2016	S-9
27	Bedeković Rose 2017	VB-28
28	Grifin Dark	GR-16
29	Korak Rose Natur 2015	KO-5
30	Kurtalj Rose	KU-15
31	Kos Rosula 2016	K-33
32	Coral Dark	CD-20
33	Grifin Rose 2016	GRIF-19
34	Šember Rose 2017	S-10

### 3.4. Priprava otopina za mjerenje

Otopine pjenušaca prije analize potrebno je profiltrirati kroz filter papir plave vrpce. Nakon filtracije, uzorci su ponovno filtrirani kroz filter za špicu čija veličina pora iznosi 0,45  $\mu\text{m}$ . Tako profiltrirani uzorci razrijeđeni su deset puta u 2 %-tnoj dušičnoj kiselini. Epruvete s uzorcima pohranjene su u hladnjak do analize.

### 3.5. Mjerni postupci

Za kalibraciju je pripravljena 1 L modelne otopine umjetnog vina koja je sadržavala 5 g/L glukoze, 5 g/L vinske kiseline i 12 % etanola.<sup>29</sup> Mjerenjem sadržaja elemenata u modelnoj otopini dobivena su značajna odstupanja od očekivanih vrijednosti. Stoga su pripravljene nove otopine standarda u koje se umjesto modelne otopine umjetnog vina dodavala ultračista voda. Kalibracijske otopine su pripravljene razrjeđivanjem standarda ishodne koncentracije 10  $\mu\text{g/mL}$ . Konačne koncentracije otopina za analizu iznosile su 0,25, 0,5, 1, 10, 100 i 200  $\mu\text{g/L}$ . Otopine koncentracija 100 i 200  $\mu\text{g/L}$  dobivene su razrjeđivanjem početnog standarda koncentracije 10  $\mu\text{g/mL}$ . Otopine čije su koncentracije iznosile 0,25, 100 i 200  $\mu\text{g/L}$  pripravljene su u odmjernim tikvicama od 50,0 mL, otopine koncentracija 1 i 10  $\mu\text{g/L}$  pripravljene su u tikvicama od 10,0 mL, a otopina koncentracije 0,5  $\mu\text{g/L}$  pripravljena je u odmjernoj tikvici od 25,0 mL.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu elementnom analizom izmjereni su podaci o koncentracijama sljedećih elemenata: Al, As, Cd, Ce, Cr, Cu, Dy, Eu, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mg, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Se, Sm, Tl, Tm, V, Yb, Zn. U tablici 2 nalaze se najzastupljeniji elementi i njihove koncentracije u svakom uzorku.

Tablica 2. Koncentracije najzastupljenijih elemenata po uzorcima

	Uzorak	$\gamma(\text{Mg}) /$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Al}) /$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{P}) /$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Mn}) /$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Fe}) /$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Zn}) /$ ( $\mu\text{g/L}$ )
1	Barundić Nov	6313,56	91,685	19389,789	47,184	68,427	61,908
2	Kraljica 2017	5955,939	57,598	15802,433	52,171	42,271	53,641
3	Kraljica 2016	6451,273	113,36	13436,899	46,401	66,612	50,017
4	Kos Anita 2014	10365,4	165,321	17042,031	102,613	133,334	70,802
5	Bedeković 2014	7917,061	77,828	16619,487	66,309	63,693	178,583
6	Bedeković Muškat	8291,603	19,976	18511,834	51,532	21,224	27,495
7	Kurtalj Prestige	7340,456	66,601	13251,065	38,621	83,158	24,176
8	Grifin Brut	7627,832	132,455	19139,902	53,255	54,246	60,084
9	Barundić Staro E. Brut	9417,98	133,693	23710,857	62,349	120,454	122,683
10	Kurtalj Pri Brut	6254,354	78,283	10181,137	32,653	69,282	23,713
11	Jagunić Three Stars	8812,543	111,29	12573,682	43,844	35,067	46,281
12	Piena	8105,998	60,608	15059,453	72,99	63,99	47,565
13	Škrlet	7732,601	48,66	8237,741	115,658	39,449	51,801
14	Kos Anita Brut 2015	6506,533	84,507	7912,933	70,033	76,009	43,378

15	Šember Brut 2014	7995,865	90,025	13294,267	45,012	76,521	53,943
16	Ivančić Coral Zero	9958,281	132,396	19670,882	90,087	64,594	72,418
17	Korak Brut Natur 2014	7937,423	55,741	10742,032	49,217	44,183	64,757
18	Šember Brut 2016	7422,445	37,466	8631,223	99,988	38,493	36,227
19	Korak Brut Natur 2015	9595,954	43,938	8027,854	29,429	48,87	54,317
20	Grifin Zero 2013	8596,991	134,181	13675,579	87,336	67,671	69,98
21	Tomac Diplomat 2016	8525,29	59,248	7364,128	26,483	85,205	45,663
22	Tomac Diplomat 2010	9092,488	55,339	6551,165	39,734	43,139	46,692
23	Kos Rosula 2015	9578,384	135,305	11673,456	111,665	132,458	64,846
24	Korak Rose 2014	10038,069	31,853	11516,255	53,787	46,797	82,779
25	Coral Rose 2016	6491,348	113,492	13041,285	51,717	76,901	72,713
26	Šember Rose 2016	7463,223	41,875	8177,659	38,917	49,637	42,118
27	Bedeković Rose 2017	10250,411	47,386	8806,714	64,454	27,455	44,744
28	Grifin Dark	10764,617	123,772	13611,247	147,093	129,406	57,655
29	Korak Rose Natur 2015	8587,401	26,772	8218,434	36,451	43,097	50,817
30	Kurtalj Rose	7882,031	76,821	7724,208	44,887	120,21	42,024

31	Kos Rosula 2016	6705,057	93,521	7315,945	59,115	54,61	62,044
32	Coral Dark	9811,923	113,391	12447,687	121,952	117,825	52,006
33	Griffin Rose 2016	6680,548	102,357	8195,036	72,221	86,902	81,333
34	Šember Rose 2017	8229,276	38,848	7373,998	38,319	35,883	57,308
<b>Maksimalna vrijednost</b>		10764,617	165,321	23710,857	147,093	133,334	178,583
<b>Minimalna vrijednost</b>		5955,939	19,976	6551,165	26,483	21,224	23,713
<b>Srednja vrijednost</b>		8197,0635	82,22329	12262,597	63,63168	68,44332	59,30915

Iz tablice 2 jasno se može vidjeti da su koncentracije magnezija i fosfora u svim uzorcima znatno veće od koncentracija ostalih elemenata. Najzastupljeniji element u uzorcima vina je fosfor, slijede ga magnezij, aluminij, željezo, mangan i naposljetku cink.

U tablici 3 prikazane su koncentracije elemenata koji slijede najzastupljenije elemente po uzorcima.

Tablica 3. Koncentracije elemenata koji slijede najzastupljenije po uzorcima

	<b>Uzorak</b>	$\gamma(\text{V})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Cr})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Ni})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Cu})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Pb})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )
1	Barundić Nov	0,303	1,155	1,896	9,517	2,651
2	Kraljica 2017	0,666	1,348	1,786	8,408	1,163
3	Kraljica 2016	1,182	1,198	1,94	40,402	1,216
4	Kos Anita 2014	1,141	1,638	2,776	11,099	2,194
5	Bedeković 2014	0,136	1,927	1,819	23,937	1,58
6	Bedeković Muškat	0,122	1,703	1,124	7,812	0,453
7	Kurtalj Prestige	0,395	1,293	1,044	8,581	0,777

8	Grifin Brut	3,693	1,695	2,262	9,71	1,251
9	Barundić Staro E. Brut	0,532	1,561	1,618	10,588	4,526
10	Kurtalj Pri Brut	0,324	1,406	1,324	8,428	0,776
11	Jagunić Three Stars	0,16	1,691	1,32	14,39	1,743
12	Piena	0,338	0,817	1,533	35,913	0,782
13	Škrlet	4,848	2,254	2,104	10,709	1,191
14	Kos Anita Brut 2015	0,747	0,826	1,548	6,388	1,375
15	Šember Brut 2014	0,35	3,625	2,273	8,675	1,594
16	Ivančić Coral Zero	0,587	1,616	3,746	12,854	1,24
17	Korak Brut Natur 2014	0,123	0,606	1,289	13,383	0,522
18	Šember Brut 2016	0,145	1,653	2,36	9,425	0,947
19	Korak Brut Natur 2015	0,104	1,29	1,403	11,323	0,449
20	Grifin Zero 2013	1,189	1,521	4,375	10,101	1,435
21	Tomac Diplomat 2016	0,221	1,981	1,695	8,299	0,627
22	Tomac Diplomat 2010	0,248	2,251	1,503	12,299	0,892
23	Kos Rosula 2015	0,784	0,477	2,116	8,776	1,927
24	Korak Rose 2014	2,317	0,798	1,256	11,077	0,648
25	Coral Rose 2016	0,712	1,453	2,557	14,207	1,27
26	Šember Rose 2016	0,146	1,314	2,187	6,731	0,929
27	Bedeković Rose 2017	0,111	1,056	1,252	10,185	0,806
28	Grifin Dark	7,322	3,938	4,41	10,181	1,874



29	Korak Rose Natur 2015	1,515	1,464	1,088	14,726	0,739
30	Kurtalj Rose	0,299	1,619	1,787	9,706	0,902
31	Kos Rosula 2016	1,338	0,616	1,556	8,823	1,736
32	Coral Dark	3,057	2,376	3,211	5,487	1,685
33	Grifin Rose 2016	15,674	4,114	3,379	9,042	1,527
34	Šember Rose 2017	0,152	4,114	2,492	11,177	1,078
<b>Maksimalna vrijednost</b>		15,674	4,114	4,41	40,402	4,526
<b>Minimalna vrijednost</b>		0,104	0,477	1,044	5,487	0,449
<b>Srednja vrijednost</b>		1,499441	1,717471	2,059676	12,12821	1,308971

Elementi zastupljeni u srednjem koncentracijskom području su: bakar, slijedi ga nikal, a potom krom, vanadij i kao zadnji olovo.

Kao zadnja skupina elemenata, grupirajući ih prema vrijednostima njihovih koncentracija, biti će elementi u tragovima prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Koncentracije elemenata u tragovima po uzorcima

	<b>Uzorak</b>	<b><math>\gamma(\text{As})/</math> (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b><math>\gamma(\text{Se})/</math> (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b><math>\gamma(\text{Cd})/</math> (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b><math>\gamma(\text{Tl})/</math> (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>
1	Barundić Nov	0,371	0,409	0,06	0,02
2	Kraljica 2017	0,241	0,252	0,038	0,03
3	Kraljica 2016	0,276	0,363	0,081	0,035
4	Kos Anita 2014	0,367	0,232	0,049	0,036
5	Bedeković 2014	0,214	0,215	0,035	0,034
6	Bedeković Muškat	0,111	0,155	0,018	0,052
7	Kurtalj Prestige	0,285	0,209	0,026	0,021
8	Grifin Brut	0,337	0,157	0,032	0,039

9	Barundić Staro E. Brut	0,364	0,141	0,045	0,02
10	Kurtalj Pri Brut	0,291	0,14	0,043	0,024
11	Jagunić Three Stars	0,288	0,217	0,03	0,016
12	Piena	0,353	0,156	0,028	0,02
13	Škrlet	0,538	0,101	0,044	0,113
14	Kos Anita Brut 2015	0,337	0,145	0,026	0,025
15	Šember Brut 2014	0,161	0,203	0,028	0,058
16	Ivančić Coral Zero	0,27	0,221	0,03	0,032
17	Korak Brut Natur 2014	0,177	0,127	0,024	0,027
18	Šember Brut 2016	0,259	0,2	0,038	0,031
19	Korak Brut Natur 2015	0,151	0,139	0,026	0,034
20	Grifin Zero 2013	0,568	0,153	0,044	0,039
21	Tomac Diplomat 2016	0,178	0,108	0,021	0,023
22	Tomac Diplomat 2010	0,13	0,147	0,042	0,024
23	Kos Rosula 2015	0,262	0,127	0,037	0,028
24	Korak Rose 2014	0,296	0,151	0,032	0,028
25	Coral Rose 2016	0,343	0,093	0,037	0,066
26	Šember Rose 2016	0,194	0,167	0,03	0,062
27	Bedeković Rose 2017	0,197	0,098	0,025	0,048
28	Grifin Dark	0,576	0,175	0,054	0,068

29	Korak Rose Natur 2015	0,552	0,161	0,032	0,029
30	Kurtalj Rose	0,333	0,177	0,02	0,033
31	Kos Rosula 2016	0,33	0,122	0,036	0,03
32	Coral Dark	0,432	0,128	0,03	0,055
33	Grifin Rose 2016	0,752	0,091	0,035	0,176
34	Šember Rose 2017	0,219	0,203	0,029	0,068
<b>Maksimalna vrijednost</b>		0,752	0,409	0,081	0,176
<b>Minimalna vrijednost</b>		0,111	0,091	0,018	0,016
<b>Srednja vrijednost</b>		0,316265	0,173029	0,035441	0,042471

Najzastupljeniji element u tragovima je arsen, a slijede ga selenij, telurij i na kraju kadmij.

U tablici 5 posebno će se prikazati koncentracije elemenata rijetkih zemalja po uzorcima.

Tablica 5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja po uzorcima

	Uzorak	$\gamma(\text{La})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Ce})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Pr})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Nd})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Sm})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Eu})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Gd})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Dy})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Ho})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Er})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Tm})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\gamma(\text{Yb})/$ ( $\mu\text{g/L}$ )
1	Barundić Nov	0,018	0,038	0,005	0,02	0,005	0,003	0,006	0,007	0,002	0,007	0,002	0,011
2	Kraljica 2017	0,036	0,064	0,01	0,041	0,011	0,003	0,008	0,009	0,002	0,007	0,001	0,01
3	Kraljica 2016	0,01	0,019	0,002	0,008	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004
4	Kos Anita 2014	0,012	0,022	0,003	0,014	0,003	0,002	0,003	0,004	0,001	0,007	0,001	0,013
5	Bedeković 2014	0,018	0,035	0,005	0,018	0,004	0,002	0,004	0,004	0,001	0,004	0,001	0,006
6	Bedeković Muškat	0,007	0,013	0,002	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

7	Kurtalj Prestige	0,038	0,068	0,009	0,037	0,009	0,004	0,015	0,013	0,003	0,009	0,001	0,01
8	Grifin Brut	0,033	0,125	0,009	0,041	0,009	0,003	0,011	0,012	0,003	0,012	0,003	0,022
9	Barundić Staro E. Brut	0,029	0,043	0,004	0,013	0,003	0,002	0,003	0,005	0,001	0,004	0,001	0,007
10	Kurtalj Pri Brut	0,03	0,058	0,008	0,034	0,007	0,003	0,009	0,008	0,002	0,016	0,001	0,008
11	Jagunić Three Stars	0,018	0,037	0,005	0,017	0,006	0,002	0,006	0,005	0,002	0,007	0,002	0,012
12	Piena	0,009	0,017	0,003	0,006	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004
13	Škret	0,015	0,031	0,004	0,016	0,004	0,002	0,003	0,003	0,001	0,002	0,001	0,004
14	Kos Anita Brut 2015	0,005	0,011	0,001	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,007
15	Šember Brut 2014	0,047	0,115	0,012	0,048	0,011	0,004	0,01	0,01	0,003	0,009	0,001	0,011
16	Ivančić Coral Zero	0,042	0,147	0,011	0,045	0,011	0,003	0,011	0,012	0,004	0,011	0,002	0,02
17	Korak Brut Natur 2014	0,008	0,016	0,003	0,009	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003
18	Šember Brut 2016	0,017	0,034	0,003	0,014	0,003	0,002	0,003	0,004	0,001	0,002	0,001	0,003
19	Korak Brut Natur 2015	0,01	0,017	0,002	0,008	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003
20	Grifin Zero 2013	0,054	0,175	0,015	0,066	0,015	0,005	0,021	0,019	0,005	0,013	0,002	0,019
21	Tomac Diplomat 2016	0,014	0,028	0,004	0,013	0,003	0,002	0,004	0,003	0,001	0,003	0,001	0,007

22	Tomac Diplomat 2010	0,011	0,024	0,003	0,012	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,004
23	Kos Rosula 2015	0,013	0,02	0,002	0,011	0,003	0,002	0,003	0,006	0,003	0,013	0,002	0,025
24	Korak Rose 2014	0,011	0,026	0,002	0,008	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
25	Coral Rose 2016	0,034	0,091	0,009	0,037	0,007	0,002	0,008	0,011	0,003	0,008	0,002	0,013
26	Šember Rose 2016	0,019	0,04	0,005	0,023	0,005	0,002	0,005	0,006	0,002	0,005	0,001	0,009
27	Bedeković Rose 2017	0,01	0,016	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003
28	Griffin Dark	0,032	0,083	0,009	0,033	0,007	0,003	0,011	0,012	0,003	0,009	0,002	0,017
29	Korak Rose Natur 2015	0,012	0,03	0,004	0,016	0,004	0,002	0,005	0,005	0,002	0,003	0,001	0,005
30	Kurtalj Rose	0,013	0,022	0,002	0,007	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
31	Kos Rosula 2016	0,013	0,03	0,004	0,014	0,004	0,002	0,005	0,006	0,002	0,006	0,001	0,01
32	Coral Dark	0,034	0,097	0,008	0,034	0,008	0,003	0,012	0,015	0,005	0,01	0,002	0,015
33	Griffin Rose 2016	0,04	0,149	0,012	0,047	0,009	0,002	0,015	0,015	0,006	0,012	0,002	0,018
34	Šember Rose 2017	0,007	0,015	0,002	0,009	0,002	0,001	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003
	Maksimalna vrijednost	0,054	0,175	0,015	0,066	0,015	0,005	0,021	0,019	0,006	0,016	0,003	0,025

Minimalna vrijednost	0,005	0,011	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Srednja vrijednost	0,021147	0,051647	0,005412	0,021588	0,005029	0,002147	0,005941	0,006206	0,002029	0,005706	0,001324	0,009147

Najmanje zastupljeni elementi u svim uzorcima pjenušaca su elementi rijetkih zemalja. Najzastupljeniji među njima su cerij, zatim neodimij i lantan. Koncentracije svih ostalih znatno su manje od navedenih.

Sadržaj elemenata referentnog materijala SRM 1643f (ultračista voda) prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Certificirane vrijednosti masenih koncentracija uz očekivana odstupanja za ultračistu vodu.

Element	Masena koncentracija ( $\mu\text{g/L}$ ) $\pm$ očekivano odstupanje
Aluminij (Al)	133,8 $\pm$ 1,2
Antimon (Sb)	55.45 $\pm$ 0,40
Arsen (As)	57.42 $\pm$ 0,38
Barij (Ba)	518.2 $\pm$ 7,3
Berilij(Be)	13.67 $\pm$ 0,12
Bizmut (Bi)	12.62 $\pm$ 0,11
Bor (B)	152.3 $\pm$ 6,6
Kadmij (Cd)	5.89 $\pm$ 0,13
Kalcij (Ca)	29 430 $\pm$ 330
Krom (Cr)	18.50 $\pm$ 0,10
Kobalt (Co)	25.30 $\pm$ 0,17
Bakar (Cu)	21.66 $\pm$ 0,71
Željezo (Fe)	93.44 $\pm$ 0,78
Olovo (Pb)	18.488 $\pm$ 0,084

Litij (Li)	16,59 ± 0,35
Magnezij (Mg)	7 454 ± 60
Mangan (Mn)	37,14 ± 0,60
Molibden (Mo)	115,3 ± 1,7
Nikal (Ni)	59,8 ± 1,4
Kalij (K)	1 932,6 ± 9,4
Rubidij (Rb)	12,64 ± 0,13
Selenij (Se)	11,700 ± 0,081
Srebro (Ag)	0,9703 ± 0,0055
Natrij (Na)	18 830 ± 250
Stroncij (Sr)	314 ± 19
Telurij (Te)	0,9770 ± 0,0084
Talij (Tl)	6,892 ± 0,035
Vanadij (V)	36,07 ± 0,28
Cink (Zn)	74,4 ± 1,7

Za određivanje točnosti postupka pripreve uzorka i mjerenja uspoređene su certificirane i izmjerene vrijednosti referentnog materijala te su rezultati prikazani u tablici 7.

Tablica 7. Usporedba certificiranih i mjerenih vrijednosti koncentracija referentnog materijala.

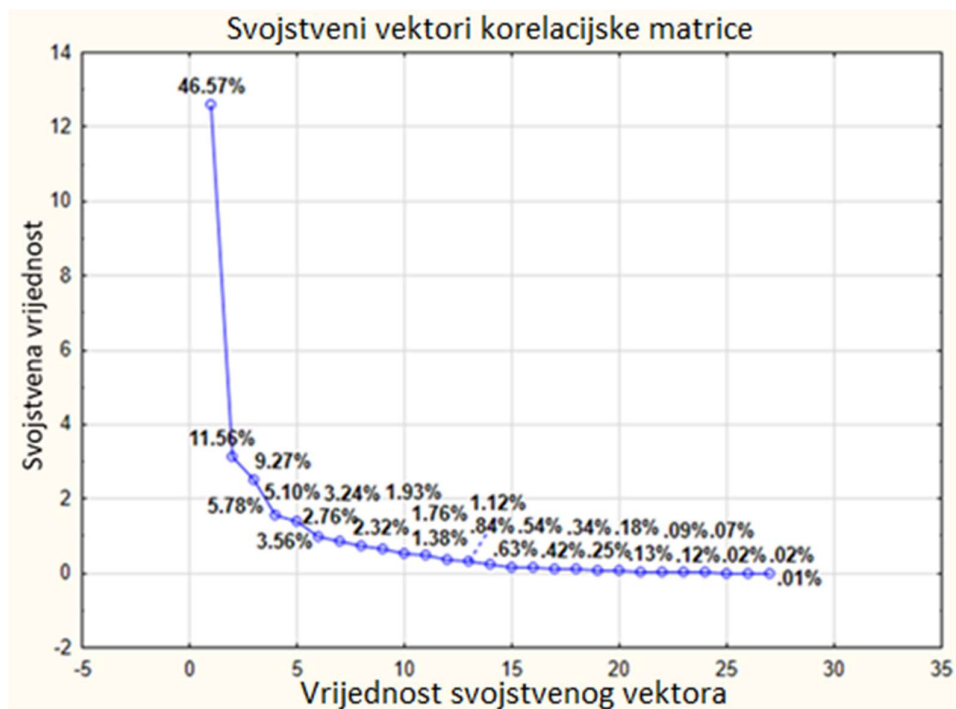
Element	Certificirana masena koncentracija (µg/L) ± očekivano odstupanje	Izmjerena masena koncentracija (µg/L) ± očekivano odstupanje	Analički povrat (%)
Aluminij (Al)	133,8 ± 1,2	134,62	100,61
Arsen (As)	57,42 ± 0,38	55,76	97,11
Kadmij (Cd)	5,89 ± 0,13	5,73	97,28
Krom (Cr)	18,50 ± 0,10	18,61	100,59

Bakar (Cu)	21,66 ± 0,71	20,67	95,43
Željezo (Fe)	93,44 ± 0,78	90,92	97,30
Olovo (Pb)	18,488 ± 0,084	18,16	98,23
Magnezij (Mg)	7 454 ± 60	7 398	99,23
Mangan (Mn)	37,14 ± 0,60	36,09	97,17
Nikal (Ni)	59,8 ± 1,4	57,15	95,57
Selenij (Se)	11,700 ± 0,081	11,01	94,10
Talij (Tl)	6,892 ± 0,035	6,99	101,42
Vanadij (V)	36,07 ± 0,28	35,83	99,33
Cink (Zn)	74,4 ± 1,7	69,43	93,32

Analitički povrat za sve elemente iznosi oko 100 %, što znači da su korišteni postupci pripreve uzorka i mjerenja točni.

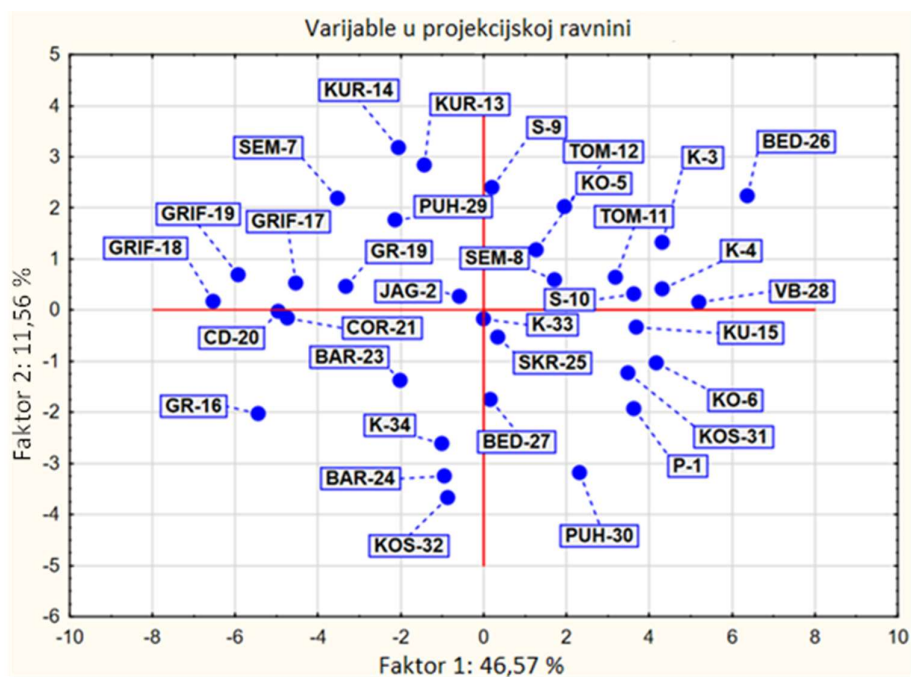
Izmjerene vrijednosti sadržaja elemenata obrađene su kemometrijskim metodama te je utvrđena korelacija s obzirom na sastav analiziranih uzoraka pjenušaca. Sve izmjerene vrijednosti podvrgnute su autoskaliranju i logaritamskoj transformaciji. Tim postupcima dobiva se korelacijska matrica od 34 objekta. Analizom glavnih komponenti pokazano je da prva četiri svojstvena vektora (*eigenvalues*) korelacijske matrice opisuju ukupno 73,2 % ukupne varijance skupa podataka. Svojstveni vektori korelacijske matrice prikazani su na slici 7.





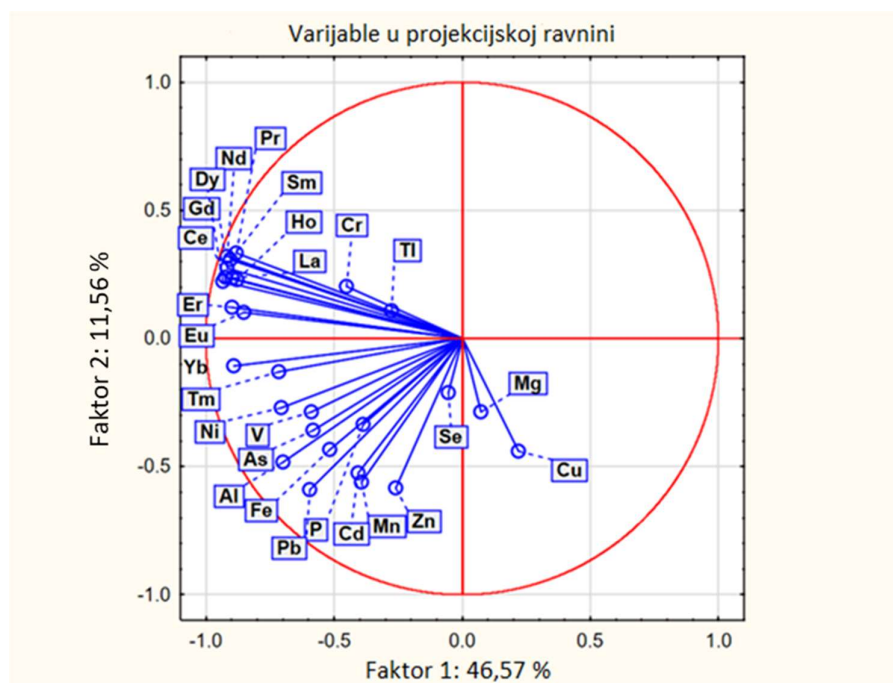
Slika 7. Svojtveni vektori korelacijske matrice

Prve dvije glavne komponente koje opisuju 58 % ukupne varijance prikazane su na slici 8.



Slika 8. Dijagram pogodaka u sustavu prve dvije komponente PC1 i PC2

Na slici 9 prikazana su faktorska opterećenja svakog elementa.



Slika 9. Faktorska opterećenja elemenata u sustavu PC1 / PC2

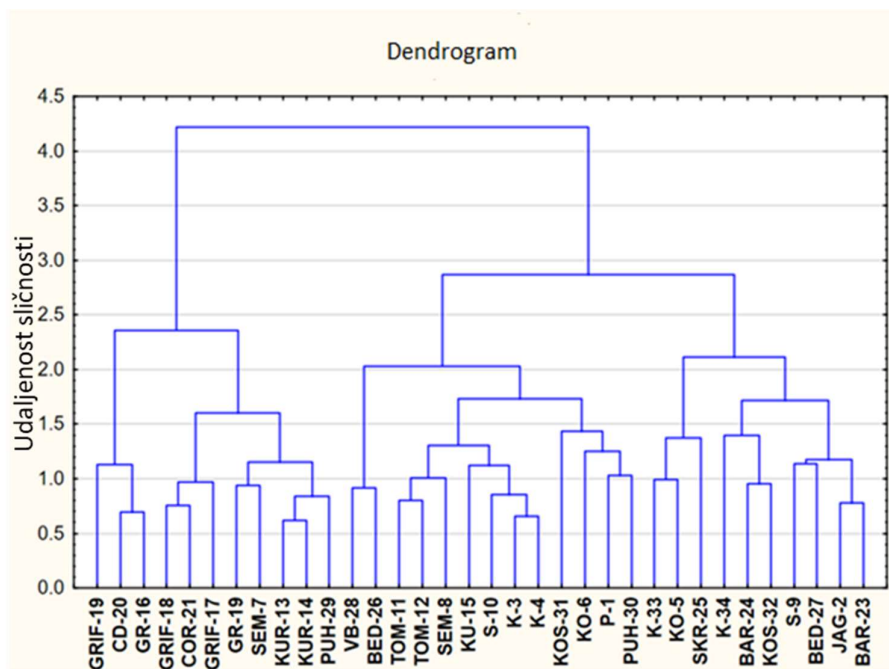
Dijagram pogodaka prikazuje grupu uzoraka GRIF-18, GRIF-19, GRIF-17, SEM-7, KUR-14, GR-19, KUR-13, PUH-29, JAG-2, S-9, TOM-12, K-3, BED-26, KO-5, TOM-11, SEM-8, K-4, S-10 i VB-28 grupirana je duž pozitivne osi PC2. Ova grupa uzoraka okarakterizirana je opterećenjima Tl, Cr, Eu, Er, La, Ho, Ce, Gd, Dy, Nd, Pr i Sm. Druga grupa uzoraka CD-20, COR-21, BAR-23, GR-16, K-34, BAR-24, KOS-32, K-33, SKR-25, BED-27, KU-15, KO-6, KOS-31, P-1 i PUH-30 grupirana je duž negativne osi PC2. Ova grupa uzoraka okarakterizirana je opterećenjima Mg, Cu, Se, Zn, Mn, Cd, P, Pb, Fe, Al, As, V, Ni, Tm i Yb. Podaci duž pozitivne i negativne PC2 osi još se mogu grupirati u četiri podgrupe. Duž pozitivne PC2 osi jedna podgrupa će imati pozitivnu PC1 os i pozitivnu PC2 os, a druga podgrupa će imati negativnu PC1 os i pozitivnu PC2 os. Duž negativne PC2 osi jedna podgrupa će imati pozitivnu PC1 os i negativnu PC2 os, a druga podgrupa će imati negativnu PC1 os i negativnu PC2 os. Podgrupa duž pozitivne PC1 i pozitivne PC2 osi sadrži sljedeće uzorke: S-9, TOM-12, K-3, BED-26, KO-5, TOM-11, SEM-8, K-4, S-10, VB-28.

Podgrupa duž negativne PC1 i pozitivne PC2 osi sadrži sljedeće uzorke: GRIF-18, GRIF-19, GRIF-17, SEM-7, KUR-14, GR-19, KUR-13, PUH-29, JAG-2.

Podgrupa duž pozitivne PC1 i negativne PC2 osi sadrži sljedeće uzorke: K-33, KU-15, SKR-25, KO-6, KOS-31, P-1, BED-27, PUH-30.

Podgrupa duž negativne PC1 i negativne PC2 osi sadrži sljedeće uzorke: CD-20, COR-21, BAR-23, GR-16, K-34, BAR-24, KOS-32.

Na istom setu podataka provedena je hijerarhijska klasterijska analiza. U metodama za takvu analizu korišene su euklidske udaljenosti i metoda najbližeg susjeda. Rezultati su prikazani na Slici 10.



Slika 10. Podjela uzoraka s obzirom na njihovu međusobnu sličnost

Iz prikazane sličnosti među uzorcima uočava se da se uzorci razdvajaju u tri glavna klastera. Na lijevom dijelu dendrograma prikazan je prvi klaster, odnosno prva skupina uzoraka u koja sadrži uzorke: GRIF-19, CD-20, GR-16, GRIF-18, COR-21, GRIF-17, GR-19, SEM-7, KUR-13, KUR-14 i PUH-29. Druga skupina uzoraka sadrži uzorke: VB-28, BED-26, TOM-11, TOM-12, SEM-8, KU-15, S-10, K-3, K-4, KOS-31, KO-6, P-1 i PUH-30. Treća skupina uzoraka sadrži uzorke: K-33, KO-5, SKR-25, K-34, BAR-24, KOS-32, S-9, BED-27, JAG-2 i BAR-23. Opis uzoraka iz tablice 8 korišten je za opis povezanosti između uzoraka.<sup>30</sup>

Tablica 8. Lista uzoraka pjenušavih vina

Šifra uzorka	Kategorija po udjelu šećera	Berba	Alkohol (%)	Metoda proizvodnje	Sorta grožđa
<b>Vinogorje Plešivica – Okić</b>					
P-1	Brut		11,5	Charmat	Stare plešivičke sorte(SPS)
JAG-2	Brut		12,0	Tradicionalna	Chardonnay(Ch), SPS, Rizling rajnski(RR)
K-3	Brut	2015	12,5	Tradicionalna	Ch, Pinot crni(PC)
K-4	Brut	2014	12,5	Tradicionalna	Ch, PC
KO-5	Brut / Rose	2015	12,5	Tradicionalna	PC
KO-6	Brut / Rose	2014	12,5	Tradicionalna	PC
SEM-7	Brut	2014	12,5	Tradicionalna	60 % Ch, 30 % Pinot bijeli(PB), 10 % Plavec žuti(PŽ)
SEM-8	Brut	2016	12,5	Tradicionalna	60 % Ch, 30 % PB, 10 % PŽ
S-9	Brut / Rose	2016	12,5	Tradicionalna	PC
S-10	Brut / Rose	2017	12,5	Tradicionalna	PC
TOM-11	Extra Brut	2010	12,5	Tradicionalna	90 % Ch, 10 % PŽ
TOM-12	Extra Burt	2016	12,5	Tradicionalna	90 % Ch, 10 % PŽ
KUR-13	Brut	2015	12,6	Tradicionalna	60 % Ch, Zeleni Silvanac, Moslavac
KUR-14	Extra Brut	2013	12,8	Tradicionalna	80 % Ch, 20 % PC
KU-15	Brut / Rose	2016	12,5	Tradicionalna	70 % PC, SPS
GR-16	Brut / Crno	2016	11,5	Tradicionalna	Portugizac
GRIF-17	Brut	2017	11,5	Tradicionalna	Müller Thurgau
GRIF-18	Brut	2013	11,5	Tradicionalna	Ch
GRIF-19	Brut / Rose	2016	11,5	Tradicionalna	Portugizac
CD-20	Brut / Crno	2016	11,5	Tradicionalna	Portugizac
COR-21	Brut	2013	11,5	Tradicionalna	Ch
GR-19	Brut / Rose	2016	11,5	Tradicionalna	Portugizac
<b>Vinogorje Krašić</b>					
BAR-23	Extra Brut		12,0	Tradicionalna	Manzoni
BAR-24	Extra Brut		12,0	Tradicionalna	Manzoni
<b>Vinogorje Voloder – Ivanić Grad</b>					
SKR-25	Extra Brut	2013	11,8	Tradicionalna	Škrlet
<b>Vinogorje Zelina</b>					
BED-26	Brut	2017	11,5	Tradicionalna	Muškat
BED-27	Brut	2014	11,0	Tradicionalna	Kraljevina, Semillon

VB-28	Brut / Rose	2017	11,0	Tradicionalna	Syrah, Tannat
PUH-29	Brut	2017	11,5	Tradicionalna	Kraljevina
PUH-30	Brut	2016	11,5	Tradicionalna	Kraljevina
KOS-31	Brut	2015	12,5	Tradicionalna	Ch, RR, Kraljevina
KOS-32	Brut	2014	12,5	Tradicionalna	Ch, RR, Kraljevina
K-33	Brute / Rose	2016	12,5	Tradicionalna	PC
K-34	Brut / Rose	2015	12,5	Tradicionalna	PC

Prvi klaster sadrži dva podklastera koja sadrže još dodatne podklastere. Grupiranjem uzoraka počevši od najmanjih podklastera, uzorci se mogu podijeliti u sljedeće grupe. Jedna grupa sadrži uzorke CD-20, GR-16 i GRIF-19, druga grupa sadrži uorke GRIF-18, COR-21 i GRIF-17, treća gupa sarži uzorke GR-17 i SEM-7, a četvrta grupa sadrži uzorke KUR-13, KUR-14 i PUH-29. Iz zabilice 8 vidi se da svi uzorci osim uzorka PUH-29 pripadaju vinogorju Plešivica – Okić.

Drugi klaster sadrži nešto više podklastera od prvog klastera. Jedan podklaster sadrži uzorke VB-28 i BED-26, drugi podklaster se dijeli na dodatne podklastere. Ako uzorke krenemo grupirati u klaster sa najmanjim brojem elemenata, dobiti će se sljedeće grupe uzoraka. Jedna grupa sadrži uzorke TOM-11, TOM-12 i SEM-8 u jednoj podgrupi te uzorke KU-15, S-10, K-3 i K-4 u drugoj podgrupi. U drugom klasteru također se u zasebnom podklasteru nalaze uzorci KOS-31, KO-6,0 P-1 te PUH-30. Usporebom ovako grupiranih uzoraka sa podacima iz tablice 8 vidi se da uzorci iz podklastera koji sadrži uzorke VB-28 i BED-26 pripadaju vinogorju Zelina. Uzorci TOM-11, TOM-12, SEM-8, KU-15, S-10, K-3 i K-4 pripadaju vinogorju Plešivica – Okić. U zadnjem podklasteru uzorci P-1 i KO-6 pripadaju vinogorju Plešivica – Okić, a uzorci PUH-30 i KOS-31 pripadaju vinogorju Zelina.

U trećem klasteru jedan poklaster sadrži uzorke K-33, KO-5 i SKR-25, a drugi se dijeli na dodatne podklastere. Jedan podklaster sadrži uozorke K-34, BAR-24 i KOS-32, a drugi S-9, BED-27, JAG-2 i BAR-23. U ovoj skupini uzoraka za niti jedan podklaster ne može se uspostaviti konkretna poveznica između uzoraka, jer svaki od njih pripada drugom vinogorju (različite sorte grožđa, godine proizvodnje, postotak alkohola u vinu i drugo).

## § 5. ZAKLJUČAK

Provedena je analiza pjenušavih vina čija je vinova loza uzgajana na području Zagrebačke županije. Analizom su odeđeni sadržaji odabranih elemenata te je provedena multivarijatna analiza podataka analizom glavnih komponenti te hijerarhijskom analizom klastera. Ove analize provedene su kao pomoć pri klasifikaciji i određivanju specifičnih značajki pjenušaca.

Provedenim statističkim metodama dobivena je korelacijska matrica kojom je opisano 73,2 % ukupne varijance skupa podataka, a prve dvije glavne komponente opisuju 58 % ukupne varijance. Dendrogramom su potom uzorci grupirani u klastere. U prvom klasteru vinova loza svih uzoraka, osim uzorka PUH-29 uzgajana je u vinogorju Plešivica – Okić. U drugom klasteru vinova loza svih uzoraka jednog podklastera uzgajana je u vinogorju Plešivica – Okić, drugog podklastera u vinogorju Zelina, a u trećem podklasteru došlo je do pojave vina čija je vinova loza uzgajana u vinogorju Plešivica – Okić te u vinogorju Zelina. Jedna od mogućnosti zašto svi uzorci ne pripadaju istom vinogorju je ta da je uzorak P-1 jedini dobiven Charmat metodom proizvodnje, dok su svi ostali dobiveni tradicionalnom metodom. U trećem klasteru ne može se uspostaviti nikakva korelacija između uzoraka jer se pojavljuju uzorci iz vinogorja Voloder, Krašić, Zelina i Plešivica – Okić. Osim toga uzorci su dobiveni od različitih sorti grožđa, sadrže različit postotak alkohola te im je različita godina proizvodnje. Do ovih različitosti mogu dovesti različiti procesi u proizvodnji kao što su uvjeti fermentacija, dodatak tiražnog i ekspedicijskog likera, vrijeme odležavanja vina, skladištenje vina i drugi.

U ovom radu analiza klastera dovela je do zaključka da postoji poveznica između pjenušavih vina i vinogorja u kojemu je uzgajana vinova loza. Kako bi se sa sigurnošću utvrdilo utječe li, i u kojoj mjeri, zemlja na kojoj raste vinova loza na sastav vina potrebno je provesti dodatna istraživanja na način da se uz sama vina analizira i zemlja.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. B. Granell, A. Izquierdo-Llopart, A. Sahuquillo, J. F. Lopez-Sanchez, J. Saurina, *Beverages* **8** (2022) 3
2. M. A. Pozo-Bayon, A. Martinez-Rodriguez, E. Pueyo, M. V. Moreno-Arribas, *Trends Food Sci. Technol.* **20** (2009) 289-299
3. P. Di Gianvito, G. Arfelli, G. Suzzi, R. Tofalo, *Alcoholic Beverages* **7** (2019) 347-386
4. <https://gospodarski.hr/rubrike/vinogradarstvo-rubrike/proizvodnja-pjenusavih-vina/> (datum pristupa 7. srpnja 2022.)
5. B. Kemp, H. Alexandre, B. Robillard, R. Marchal, *J. Agric. Food Chem.* **63** (2015) 19-38
6. N. N. Ivit, B. Kemp, *Fermentation* **4** (2018) 73
7. <http://pjenusac.com/tehnologija-proizvodnje-pjenusca/> (datum pristupa 7. srpnja 2022.)
8. S. Sito, R. Kukunatov, V. Očić, R. Brkić, H. Hrvojčec, I. Grbac, *Glasnik Zaštite Bilja* **39** (2016) 6 49-56
9. C. A. Stefenon, M. Colombo, C. de M. Bonesi, V. Marzarotto, R. Vanderlinde, M. Salvador, J. A. P. Henriques, *Food Chem.* **119** (2010) 12-18
10. E. P. Perez-Alvarez, R. Garcia, P. Barrulas, C. Dias, M. J. Cabrita, T. Garde-Cerdan, *Food Chem.* **270** (2019) 273-280
11. R. Lara, S. Cerutti, J. A. Salonia, R. A. Olsina, L. D. Martinez, *Food Chem. Toxicol.* **43** (2005) 293-297
12. P. Kment, M. Mihaljevič, V. Ettlér, O. Šebek, L. Strnad, L. Rohlova, *Food Chem.* **91** (2005) 157-165
13. Pawel Pohl, *Trend Anal. Chem.* **26** (2007) 9 941-949
14. F. D. Bora, A. Donici, C. Voica, T. Rusu, C. Cimpoiu, C. Nicula, P. Anca, C. I. Bunea, N. Pop, D. E. Mihaiescu, *AAB Bioflux* **8** (2016) 3 156-175
15. X.-D. Pan, J. Tang, Q. Chen, P.-G. Wu, J.-L. Han, *Eur. Food Res. Technol.* **236** (2013) 531-535
16. V. Balaram, *Geoscience Frontiers* **10** (2019) 1285-1303
17. D. Z. Piper, M. Bau, *Am. J. Analyt. Chem.* **4** (2013) 69-83

18. N. Jakubowski, R. Brandt, D. Stuewer, H. R. Eschnauer, S. Görtges, *Fresenius J. Anal. Chem.* **364** (1999) 424–428
19. B. J. Bolann, R. Rahil-Khazen, H. Henriksen, R. Isrenn, R. J. Ulvik, *Scand. J. Clin. Lab. Invest* **67** (2007) 353–366
20. R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker, New York, 2004, str. 7-101
21. H. Mirzaei, M. Carrasco, *Modern Proteomics – Sample Preparation, Analysis and Practical Applications*, Vol. 919, Springer Cham, Švicarska, str. 158
22. R. S. Amais, G. L. Donati, M. A. Zezzi Arruda, *Trend Anal. Chem.*, **133** (2020) 116094
23. S. Yang, L. Xianzhong, H. Wenqing, Z. Ying, *J. Petrochem. Technol.* **45** (2016) 10 1279-1287
24. S. Bong, L. Azhari, Y. Wang, *J. Sustain. Metall.* **7** (2021) 610-619
25. B. Yuksela, E. Arica, *At. Spectrosc.* **39** (2018) 5 179-184
26. W. Lorenc, A. Hanć, A. Sajnog, D. Baralkiewicz, *Mass Spectrom. Rev.* **41** (2020) 1 32-50
27. J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th Edition, Pearson Education, Canada, 2010
28. M. Pecina, *Metode multivarijantne analize-osnove*, Interna skripta, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.
29. V. S. Šelih, M. Šala, V. Dragan, *Food Chem.* **153** (2014) 414-423
30. A.-M. Jagatić Korenika, D. Preiner, A. Jeromel, *Glasnik zaštite bilja* **6** (2019.) 56-62



## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Lana Živković

Datum rođenja: 12. kolovoza 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola „Sesvete“, Sesvete

2012.–2016. XV. Gimnazija, Zagreb

2016.–2020. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2020.–2022. Diplomski studij kemije, smjer: analitička i anorganska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Sudjelovanje u provedbi konferencije Women Who are Changing Science, 2022., Zagreb
2. Sudjelovanje u provedbi 1. Simpozija analitičke atomske spektrometrije, 2022., Zagreb