Potenciometrijsko određivanje fluorida u medu i vinu

Bačić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:701049

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU I VINU

DIPLOMSKI RAD

MARKO BAČIĆ
MATIČNI BROJ: 243

Split, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA

POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU I VINU

DIPLOMSKI RAD

MARKO BAČIĆ
MATIČNI BROJ: 243

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY DIRECTION : ENVIROMENTAL PROTECTION

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN HONEY AND WINE

GRADUATE THESIS

MARKO BAČIĆ
PARENT NUMBER: 243

Split, July 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na **32** sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

Pomoć pri izradi: Josip Radić, mag. chem.

ODREĐIVANJE FLUORIDA U MEDU I VINU

Marko Bačić, 243

Sažetak: Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u različitim vrstama meda i vina. Fluoridi su određeni potenciometrijski korištenjem fluorid-ionsko selektivne elektrode primjenom metode standardnog dodatka.

Ispitana je koncentracija fluorida kod 11 vrsta meda, 6 vrsta bijelog i 6 vrsta crnog vina.

Masena koncentracija fluorida u medu kretala se od 30,01 do 118,01 μg fluorida/kg uzorka. Prosječna masena koncentracija fluoridnih iona je 59,78 μg fluorida/kg uzorka u ispitivanim uzorcima. Masena koncentracija fluorida u crnim vinima kretala se od 297,92 do 371,0938 μg fluorida/mL uzorka.

Masena koncentracija fluorida u bijelim vinima kretala se od 284,72 do 373,56 μg fluorida/mL uzorka.

Rezultati su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti koju preporučuje Međunarodna organizacija za vino (OIV), a to je 1 mg/L.

Ključne riječi: potenciometrija, fluoridi, med, vino

Rad sadrži: 63 stranice, 29 slika, 26 tablica, 36 literaturnih referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Josipa Giljanović
2. Izv. Prof. dr. sc. Ante Prkić
3. Prof. dr. sc. Marija Bralić

Datum obrane: 1. srpnja 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study of Chemical Technology; Course: Enviromental protection

Scientific area: Natural Science

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 32.

Mentor: Full professor, PhD Bralić Marija, ,

Technical assistance: Josip Radić, mag.chem.

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN HONEY AND WINE

Marko Bačić, 243

Abstract: The aim of the research was to determine the concentration of fluoride in different sorts of wine and honey. Fluorides were potentiometrically determined through using a fluoride-ionic selective electrode and application of the standard addition method.

The concentration of fluorides was tested in 11 sorts of honey, 6 sorts of white and 6 sorts of red wine.

The mass concentration of fluorides in honey ranged from 30.01 to 118.01 μg of fluorides per kg of sample. The average mass concentration of fluoride ions in the tested samples was 59.78 μg of fluorides per kg of sample. The mass concentration of fluorides in red wines ranged from 297.92 to 371.0938 μg of fluorides per milliliter of sample.

The mass concentration of fluorides in white wines fluctuated from 284.72 to 373.56 μg of fluorides per milliliter of sample.

The results produced through this research are below the maximum allowed value of 1 mg/L, recommended by the International Organization of Vine and Wine (OIV).

Keywords: potentiometry, fluorides, honey, wine

Thesis contains: 63 pages, 27 figures, 26 tables, 36 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Full Professor, PhD, Josipa Giljanović
2. Associate Professor, PhD Ante Prkić
3. Full Professor, PhD, Marija Bralić

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Bralić, u razdoblju od 20.1.2020. do 15.3.2020.

Iskreno se zahvaljujem na svestranoj pomoći pri radu ovog diplomskog rada prof. dr. sc. Mariji Bralić, te asistentu Josipu Radiću.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u različitim vrstama meda
2. Potenciometrijski odrediti sadržaj fluoridnih iona u različitim vrstama vina

SAŽETAK

Cilj istraživanja bio je odrediti koncentraciju fluorida u različitim vrstama meda i vina. Fluoridi su određeni potenciometrijski korištenjem fluorid-ionsko selektivne elektrode primjenom metode standardnog dodatka.

Ispitana je koncentracija fluorida kod 11 vrsta meda, 6 vrsta bijelog i 6 vrsta crnog vina.

Masena koncentracija fluorida u medu kretala se od 30,01 do 118,01 μg fluorida/kg uzorka. Prosječna masena koncentracija fluoridnih iona je 59,78 μg fluorida/kg uzorka u ispitivanim uzorcima. Masena koncentracija fluorida u crnim vinima kretala se od 297,92 do 371,0938 μg fluorida/mL uzorka.

Masena koncentracija fluorida u bijelim vinima kretala se od 284,72 do 373,56 μg fluorida/mL uzorka.

Rezultati su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti koju preporučuje Međunarodna organizacija za vino (OIV), a to je 1 mg/L.

SUMMARY

The aim of the research was to determine the concentration of fluoride in different sorts of wine and honey. Fluorides were potentiometrically determined through using a fluoride-ionic selective electrode and application of the standard addition method.

The concentration of fluorides was tested in 11 sorts of honey, 6 sorts of white and 6 sorts of red wine.

The mass concentration of fluorides in honey ranged from 30.01 to 118.01 μg of fluorides per kg of sample. The average mass concentration of fluoride ions in the tested samples was 59.78 μg of fluorides per kg of sample. The mass concentration of fluorides in red wines ranged from 297.92 to 371.0938 μg of fluorides per milliliter of sample.

The mass concentration of fluorides in white wines fluctuated from 284.72 to 373.56 μg of fluorides per milliliter of sample.

The results produced through this research are below the maximum allowed value of 1 mg/L, recommended by the International Organization of Vine and Wine (OIV).

SADRŽAJ

1. UVOD 2
2. OPĆI DIO 4
2.1. POTENCIOMETRIJA 4
2.2. METODA DODATKA STANDARDA 4
2.3. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE 5
2.4. FLUORID IONSKO-SELEKTIVNA ELEKTRODA 6
2.4.1. Primjena FISE u praktičnim analizama 6
2.4.2. Vrijeme života FISE 7
2.4.3. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode 7
2.5. MED I NJEGOVO STVARANJE 8
2.5.1. Nutritivna vrijednost 9
2.5.2. Utjecaj na zdravlje 10
2.5.3. Vrste meda i njihov opis 10
2.5.4. Kristalizacija meda 12
2.5.5. Kemijski sastav meda 13
2.6. VINO 14
2.6.1. Značaj vina od davnina 14
2.6.2. Berba i prerada vinskog grožđa 15
2.6.3. Autohtone i udomaćene sorte vinove loze na kršu Dalmacije 17
2.6.4. Svojstva vina i njegov fiziološki učinak 18
2.7. FLUORIDI 19
2.7.1. Fluoridi u vinu 20
2.7.2. Fluoridi u medu 21
2.7.3. Pregled literature o fluoridima u medu i vinu 21
3.1. METODIKA 24

3.2. PRIPRAVA OTOPINA 24
3.3. MJERNI UREĐAJI I PRIBOR 26
4. REZULTATI MJERENJA 28
4.1. Potenciometrijsko određivanje sadržaja fluoridnih iona u različitim vrstama meda 28
4.2. Potenciometrijsko određivanje sadržaja fluoridnih iona u različitim vrstama vina 40
5. RASPRAVA 56
6. ZAKLJUČAK 59
7. LITERATURA 61

1. UVOD

1. UVOD

Još početkom 20. stoljeća brojni znanstvenici povezali su fluor s čitavom lepezom bolesti središnjeg živčanog sustava, respiratornih bolesti te mnoštvom tzv. artritisnih mišićno- skeletnih poremećaja. Međutim njegova nam funkcija u ljudskom zdravlju još uvijek nije dovoljno poznata i predmet je znanstvenih sučeljavanja. Svi podaci o esencijalnoj funkciji fluora temelje se na podacima dobivenim istraživanjima na životinjama, tako da je predmet esencijalnosti fluora za ljudsko zdravlje još uvijek tema rasprave u znanstvenim krugovima. Visoke doze fluora u vodi (2 ppm-6 ppm) mogu prouzročiti mrlje nejednakih boja, rupice i udubljenja zubi. Nivoi fluora preko 8 ppm u vodi mogu pokrenuti artritične simptome i promjene na zglobovima. Dugotrajna konzumacija fluorida u koncentracijama većim od 50 mg dnevno uzrokovat će ozbiljne deformacije zubi i kostiju. O sadržaju fluora u hrani nema puno podataka, većina podataka odnosi se na vodu. Također, sadržaj fluora u biljnim namirnicama izravno ovisi o sadržaju fluora u tlu na kojem se uzgajaju. Predmeti našeg istraživanja, med i vino, su naveliko rasprostranjeni odnosno korišteni u našim krajevima i stoga želimo saznati koliko fluorida sadrže naši ispitivani uzorci i jesu li to dozvoljene količine.

Nove prehrambene preporuke USDA (Američkog ministarstva poljoprivrede) koje su zamijenile RDA (Recommended Dietary Allowances) vrijednosti kao preporučeni unos fluora, donose za svaki nutrijent gornju granicu tolerancije unosa (Tolerable Upper Intake Levels). Za fluor je to 10 mg dnevno za odrasle osobe.

2. OPĆI DIO

2. OPĆI DIO

2.1. POTENCIOMETRIJA

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

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-odnosno pIon-metar. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Potenciometrijska mjerenja provode se uz upotrebu dviju elektroda.

Najčešće je jedna od njih 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[1].

2.2. METODA DODATKA STANDARDA

Metodu dodatka standarda provodimo tako da nakon mjerenja napona ćelije s ispitivanim uzorkom u ćeliju dodamo mali volumen standardne otopine poznate koncentracije aktivnog iona i ponovno mjerimo napon ćelije. Pretpostavimo li da je u ispitivanoj otopini prisutna i molekulska vrsta koja s aktivnim ionom tvori kompleks, tada je potencijal kationske indikatorske elektrode odnosno napon ćelije prije dodatka otopine standarda iskazan relacijom:

$$\mathbf{E_1 = konst. + S \log c_x \, y \, \alpha} \qquad (1)$$

,gdje je c_s (nepoznata) koncentracija određivanog kationa u otopini, y njegov (nepoznati) koeficijent aktiviteta, a α udio slobodnih, ne kompleksno vezanih, aktivnih

iona u otopini. Umnožak c_x ` y ` α zapravo je aktivitet određivanog aktivnog iona u otopini.

Dodatkom malog volumena standardne otopine, koncentracija aktivnog iona poraste i potencijal indikatorske elektrode nakon dodatka jest:

$$\mathbf{E_2 = konst. + S \log \frac{V_i c_x + V_s c_s}{V_i + V_s} y`\alpha`} \qquad (2)$$

gdje je V_i volumen ispitivanog uzorka u ćeliji, V_s volumen dodane otopine standarda, c_s koncentracija aktivnog iona u standardnoj otopini, c_x koncentracija određivanog iona u ispitivanoj otopini, y i α` koeficijent aktiviteta i udio slobodnog aktivnog iona u otopini nakon dodatka standarda.

Točnost metode dodatka standarda ovisi o valjanosti pretpostavke o nepromjenjivosti koeficijenta aktiviteta i udjela slobodnih aktivnih iona. Promjena aktiviteta iona ovisi o promjeni ionske jakosti. Kada ionsku jakost čini samo sol aktivnog iona, onda će dodatak standarda, pri koncentracijama većim od 10^{-3} mol L^{-1}, značajno utjecati na promjenu koeficijenta aktiviteta a time i na pogrešku mjerenja. Sadrži li ispitivana otopina veće koncentracije drugih soli, tada se može zanemariti utjecaj dodatka standarda na promjenu ionske jakosti ispitivane otopine[2].

2.3. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ionsko-selektivne elektrode su potenciometrijski osjetilne naprave koje detektiraju promjenu aktiviteta samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. U većini ionsko-selektivnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. On je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini[3].

Razlika potencijala zapravo smanjuje brzinu prijelaza iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih iona u drugom smjeru. Kada je razlika potencijala takva da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona, uspostavlja se dinamička ravnoteža. Tu ravnotežnu razliku potencijala nazivamo Donnanov potencijal[4].

2.4. FLUORID IONSKO-SELEKTIVNA ELEKTRODA

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) spada u grupu elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Staklena elektroda također spada u ovu grupu, iako ima svojstva slična onima u tekućoj fazi[5].

Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar membrane i da ne pokazuju pokretljivost. Potencijal fluoridne elektrode kod temperature eksperimentalnog rada (25 °C) dat je Nernstovim izrazom:

$$E = E° - 59{,}16 \times \log a_{F^-} \qquad (3)$$

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

$$HF \leftrightarrows H^+ + F^- \qquad (4)$$

Ravnotežu možemo izraziti preko konstante disocijacije kiseline[6]:

$$K_k = (a_{H+} \times a_{F-}) / a_{HF} \qquad (5)$$

2.4.1. Primjena FISE u praktičnim analizama

U praktičnom radu FISE ima mnogostruku primjenu:

- Određivanje iona F^- u anorganskim tvarima dimećoj 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...[7]

2.4.2. Vrijeme života FISE

Tijekom vremena upotrebe elektrodni odziv slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se uočiti već nakon jednog do šest mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđivanja ili ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog, elektroda ponovo pokazuje teorijski odziv[8].

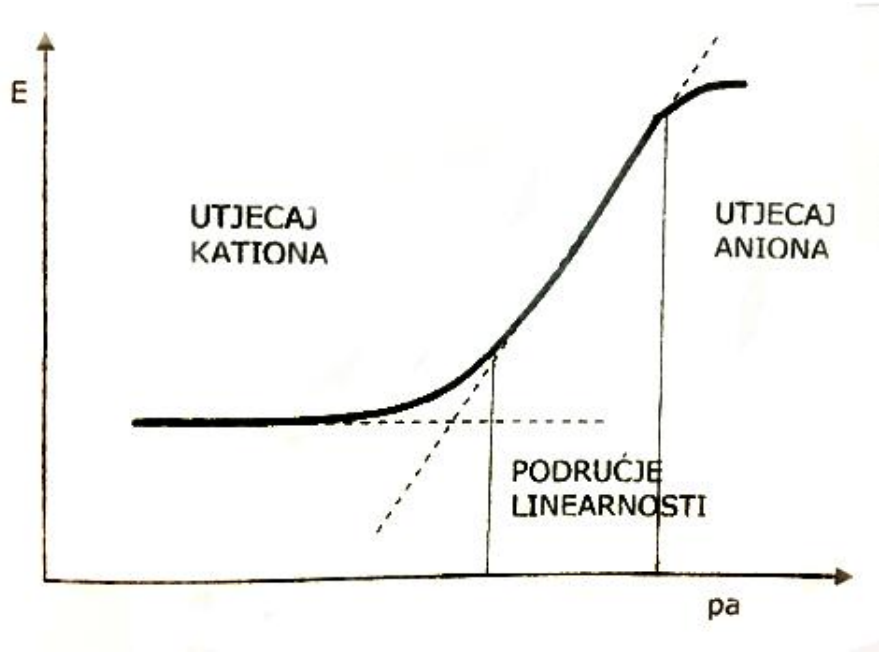
2.4.3. Granica detekcije fluorid ionsko-selektivne elektrode

Granica detekcije se može definirati kao koncentracija kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala. Donja granica detekcije za FISE je oko 10^{-6} mol L^{-1}. Često se pretpostavlja da je granica detekcije fluorida pod utjecajem otapanja LaF_3.
Granica detekcije (GD) predstavlja koncentraciju kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala, odnosno kao što slika 1. ilustrira, to je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarene krivulje[9].

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

$$\mathbf{d}E \,/\, \mathbf{d}\log c = 0.059 \,/\, z_j = s \qquad (6)$$

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



Slika 1. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije[10]

2.5. MED I NJEGOVO STVARANJE

Med je gusta, tekuća ili kristalizirana namirnica koju su proizvele pčele. Nastaje iz cvjetnog nektara ili drugih izlučevina biljaka ili iz različitih vrsta medne rose. Med je visokokalorična hrana. Pri sagorijevanju 100 grama meda dobijemo 1.590.000 J (džul), odnosno 380.383 kalorija ili 380,4 kilokalorija (1kalorija=4,18 džula).

Kilogram meda daje toliko energije koliko 3 kg svježeg mesa ili 50 jaja ili 5 litara mlijeka, 3 kg slatkovodne ribe, dobar kilogram šunke, 6 kg naranči ili 3 kg banana. Med ne konzumiramo samo kao hranu, već i kao dodatak raznim drugim jelima i pićima.

Med se stvara tako da pčela u mednom mjehuru donese u košnicu oko 50 mg nektara ili medne rose. Zatim posebnim pokretima istisne nektar ili medljiku na vrh svoga rilca čime smanjuje sadržaj vode u sabranom slatkom soku. Možemo reći da pčele prikupljeni nektar ili mednu rosu u košnici prerađuju, jer im dodaju izlučevine nekih svojih žlijezda te ga zgusnu tako da mu smanjuju udio tekućine. Pčele skladište med u stanicama saća, gdje ga zatvore voštanim poklopcima, čime sprječavaju da med preuzme vlažnost iz zraka. Potom slijedi proces zrenja tijekom kojega se sadržaj vode još više smanji, a zbog djelovanja enzima promijeni se i sastav različitih vrsta šećera.

Kad je med zreo, pčelar odstrani voštane poklopce, izvadi med i pohrani ga u primjerenu ambalažu[11].

2.5.1. Nutritivna vrijednost

Kaplja meda sadrži više od sto za organizam važnih sastojaka. To su prije svega šećeri kojih ima i do 75% (fruktoza 38%, glukoza 30%, saharoza 1-2%, a ostatak čine maltoza i ostali disaharidi), voda 18%, organske kiseline 0,3% (jabučna, vinska, limunska), enzimi, minerali 0,2% (željezo, bakar, mangan, silicij, klor, kalcij, kalij, natrij, magnezij i dr.), vitamini C i B kompleks te fitokemikalije (flavonoidi i fenoli) koje imaju antioksidativna svojstva. Kako u medu ima i peludnih zrnaca on sadrži i nešto proteina. Obični šećer ili saharoza je disaharid i tijelo ga najprije pomoću enzima rastavlja na glukozu i fruktozu tj. invertira ga. Budući je med već prirodni invertni šećer naš ga organizam ne treba rastavljati.



Slika 2. Med kao najstarija vrsta zaslađivača[22]

Dakle, med je probavljiviji i zato pogodniji za ljudski organizam, a osobito za malu djecu koja su osjetljive probave, za bolesnike i starije ljude. Dokazano je i da organizam u sebi zadržava više kalcija iz hrane, ako se obični šećer zamijeni medom, a to isto vrijedi i za magnezij. Vitamini, proteini i neke druge tvari, iako ih u medu nema mnogo, ipak daju prednost medu u ljudskoj prehrani. Med je također dobro poznat i sportašima jer im osigurava brzi izvor energije (glukoza) i to kroz dulji vremenski period, zbog sadržaja fruktoze, koja ima nešto sporiju razgradnju od glukoze. Bez obzira na sve beneficije kojima med obiluje, on se ne preporuča djeci mlađoj od jedne godine jer u sebi može sadržavati spore koje uzrokuju botulizam. Naime, dojenče još nema otporan

probavni sustav te predstavlja pogodan medij za rast takvih spora koje počinju proizvoditi bakterije, koje pak luče toksine koji uzrokuju botulizam. Probavni sustav starije djece i odraslih otporan je na ove spore u koncentracijama koje su prisutne u medu. Med je zbog prisutnosti peludi potencijalan alergen. Ipak, istraživanja pokazuju da su alergije na med relativno rijetke u odnosu na druge alergije na hranu[12].

2.5.2. Utjecaj na zdravlje

Medicinskim rječnikom objašnjeno, sastojci meda pokazuju antioksidativno, antimikrobno, protuupalno te antikancerozno djelovanje. Med djeluje mikrobicidno i mikrobiostatski te pogoduje sprečavanju širenja infekcija pa je odlična pomoć kod raznih ozljeda kože. Prekrivanjem povreda, ogrebotina ili opeklina slojem meda sprečava se njihovo zagađenje mikroorganizmima iz okoliša i ubrzava zacjeljivanje ozljede. Baktericidni i bakteriostatski učinak osnovni su razlozi primjene meda i u tretiranju akni i sprečavanju njihova izbijanja. Primjena meda na koži ne uzrokuje njezino isušivanje pa je pogodan i za primjenu u kozmetičkoj industriji. Med također skraćuje trajanje proljeva te prevenira refluks iz želuca, što pomaže da se ne razvije GERB (Gastroezofagealna refluksna bolest). Jako je sredstvo za borbu protiv infekcija. Mnoge studije dokazuju da određeni tip meda (npr. manuka med) može prevenirati infekciju C. difficile koja je poznata kao uzročnik proljeva. Med se koristi kao lijek protiv kašlja, što potvrđuje i Američko pedijatrijsko društvo, s time da se ne preporučuje djeci mlađoj od godinu dana[13].

2.5.3. Vrste meda i njihov opis

Zahvaljujući različitim kemijskim i biološkim svojstvima, na raspolaganju nam je više vrsta meda, od kojih svaka različito djeluje na bolesti:

1. Med od kestena – crvenosmeđe je boje, prepoznatljivog mirisa te izrazito karakterističnog trpko-gorkog okusa. Među najljekovitijim je vrstama meda. Povoljno djeluje na cjelokupni probavni sustav, poboljšava cirkulaciju i krvni tlak, a može se koristiti i za sve ostale tegobe.

2. Livadni (cvjetni) med – svijetao, ugodnog mirisa i okusa. Preporučuje se u dnevnoj prehrani starijih osoba i male djece. Pomaže u oporavku i povratku energije.

3. Med od kadulje – tamnožute ili zelenkaste boje, jakog mirisa (po kadulji) te pomalo gorkog okusa. Učinkovit je kod problema s dišnim putevima. Regulira tek te djeluje smirujuće.

4. Bagremov med – svijetložuti, bistri med jedan je od najomiljenijih zbog ugodnog okusa i blagog mirisa. Preporučuje se prilikom nesanice, nagomilanog stresa ili tjeskobe.

5. Med od lipe – ugodnog je i blagog okusa te gotovo proziran. Često se koristi kod bolesti čije liječenje uključuje znojenje, dobar je za revitalizaciju i vraćanje energije, smiruje grčeve i olakšava psihičku napetost. Ne preporučuje se srčanim bolesnicima jer ubrzava rad srca.

6. Medun – naziva se još i tamni šumski med ili medljikovac. Tamne je boje te izrazito specifičnog gorkastog okusa i intenzivnog mirisa. Bogat je mineralima i aminokiselinama. Izvrstan je za probavne tegobe, anemiju i dijabetes.

7. Med od lavande – jedna od najkvalitetnijih vrsta meda, intenzivnog mirisa i vrlo oštrog okusa. Pomaže kod mnogih tegoba, a osobito je koristan za probavne probleme, opuštanje i nesanicu.

8. Med od bora – izrazito je tamne boje i aromatičnog okusa. Preporučuje se kod bolesti dišnog sustava jer djeluje protuupalno te je iznimno efikasan za oslobađanje sluzi.

9. Med uljane repice – kristalizira se već nakon nekoliko dana. Svijetložute je do bijele boje i ugodnog okusa i mirisa. Koristi se kod problema s jetrom te za regulaciju masnih kiselina u organizmu. Laboratorijskim istraživanjima utvrđeno je da pokazuje i antikarcinogena svojstva.

10. Voćni med – vrlo je ugodnog mirisa i okusa te je uglavnom dio drugih vrsta meda. Dobiva se od nektara cvjetova voćki i dosta brzo kristalizira. Dovodi do ravnoteže u organizmu, a najčešće se preporučuje kao zamjena za šećer, osobito u trudnoći te osobama koje se oporavljaju od teže bolesti.

11. Med od heljde – najtamnije je boje među cvjetnim vrstama meda, oštra mirisa i okusa. Zbog visokog udjela bjelančevina i željeza, preporučuje se slabokrvnim

osobama. Pomaže kod kašlja i prehlade, ima snažno antioksidativno djelovanje i bogat je mineralima. Smatra se jednom od najzdravijih i najkvalitetnijih vrsta meda.

12. Med od metvice (mente) – tamnocrvene je boje, vrlo jakog mirisa po mentolu i oštrog slatkasto-kiselkastog okusa. Kristalizacijom promijeni boju u tamnožutu. Preporučuje se osobama s nedostatkom željeza, a bogat je vitaminom C.

13. Med bijele djeteline – svijetle je do tamnožute boje i dobre kakvoće. Preporučuje se za smanjenje kolesterola, čišćenje krvi, te posebno kod vrtoglavice uzrokovane niskom razinom šećera u krvi.

14. Med od ružmarina – svijetložute boje i naglašenog okusa. Kad kristalizira, sasvim je bijel. Koristi se kod problema s radom jetara, pomaže kod nadutosti i plinova. Djelotvoran je za kardiovaskularne bolesti, reumu i giht.

15. Med od vrijeska – primorski vrijesak smatra se najukusnijom vrstom, dok je kontinentalni izrazito cijenjen zbog svojih svojstava. Pomaže kod reumatskih oboljenja i gihta. Potiče mokrenje, dezinficira i djeluje protuupalno te se preporučuje kod bolesti mokraćnih putova, bubrežnih kamenaca, cistitisa i oboljele prostate[14].

2.5.4. Kristalizacija meda

Mnogi izbjegavaju kristalizirani med misleći da nije prirodan. Ali upravo je kristalizacija bitna karakteristika prirodnog meda koja svjedoči o njegovoj kakvoći. Kristalizacija meda je prirodan proces prelaženja meda iz tekućeg, sirupastog stanja u gustu masu zbog otapanja kristala glukoze. Taj proces ne umanjuje kakvoću meda. Kad se med počne pretvarati u kristalnu masu, glukoza i saharoza se kristaliziraju, a fruktoza ostaje u tekućem stanju-što više fruktoze sadrži, to dulje med ostaje u tekućem stanju. Brzina kristalizacije ovisi i o temperaturi na kojoj se med čuva. Temperatura ispod 20° C ubrzava kristalizaciju, a vlažnost zraka u prostoriji je usporava. Kristalizirani med može se vratiti u tekuće stanje ako se posuda s medom stavi u veću posudu s vodom zagrijanom na oko 40° C, pri čemu ne gubi na ljekovitosti. No svakako treba biti oprezan jer se na temperaturi iznad 45° C gube najvrjednije osobine meda[15].

2.5.5. Kemijski sastav meda

Glavni sastojci meda jesu ugljikohidrati i oni čine 95-99% suhe tvari ovisno o vrsti. Zatim u medu nalazimo vodu, bjelančevine, vitamine, enzime te razne minerale, odnosno mineralne tvari. Medovi se razlikuju po svojim kemijskim i fizikalnim sastavima. Cvjetnim medom nazivamo onaj koji je nastao od nektara za razliku od medljikovca (meduna ili šumskog meda) koji je nastao od izlučevina nekih kukaca (lisne uši, lekanije). Cvjetni je med obično svjetliji dok je šumski tamniji. Dodatan opis kemijskog sadržaja i hranjivih vrijednosti meda vidi se iz sljedeće tablice[16]:

Tablica 1. Hranjiva vrijednost meda

Hranjiva vrijednost za 100 g meda (3.5 oz)	
Energija	1,272 kJ (304 kcal)
Šećeri	82.12 g
Vlakna	0.2 g
Masti	0 g
Proteini	0.3 g
Voda	17.10 g
Riboflavin	0.038 mg
Niacin	0.121 mg
Pantotenska kiselina	0.068 mg
Vitamin B6	0.024 mg
Folna kiselina	0.002 mg
Vitamin C	0.5 mg
Kalcij (Ca)	6 mg
Željezo (Fe)	0.42 mg
Magnezij (Mg)	2 mg
Fosfor (P)	4 mg
Bakar (Cu)	52 mg
Natrij (Na)	4 mg
Cink (Zn)	0.22 mg

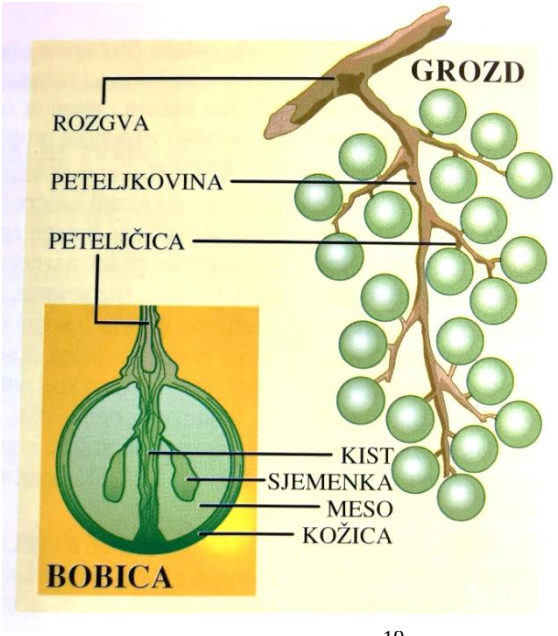
2.6. VINO

Vino je alkoholno piće, proizvod potpunog ili nepotpunog vrenja alkohola svježeg grožđa ili njegovog soka. Vino sadrži različite koncentracije alkohola (9-15 vol %), a sadrži i izvjestan broj mineralnih sastojaka, uglavnom soli natrija i magnezija pretežno vezane za organske kiseline (vinsku kiselinu), koje se lako razgrađuju u organizmu i koje daju vinu alkalna svojstva (u mokraći). Vino sadrži oko 400 sastojaka, no njihova hranjiva vrijednost je prilično mala. Isto tako, vino je bogato vitaminima grupe B, naročito B2 i nikotinske kiseline B3, a hranjiva vrijednost 1 litre vina je 600-700 kalorija[17].

2.6.1. Značaj vina od davnina

Vino je oduvijek imalo posebno mjesto ne samo u ljudskoj ishrani nego i u kulturnoj povijesti čovjeka. Ali, upoznajmo se bolje sa svojstvima vina i njegovim značajem u ljudskoj ishrani, pa će nam biti jasniji uvod koji smo morali učiniti da bismo istakli vrijednost koju ima od prvih trenutaka svog nastanka do danas. Vino kao proizvod alkoholne fermentacije bobe grožđa ima veoma složen kemijsko-biološki, fizikalni i enzimski sastav. Zbog toga je ono značajan faktor u ljudskoj ishrani koji bitno utječe na pojedine funkcije organa i uopće na metabolizam ljudskog organizma. Smatra se da pojedini sastojci vina ublažuju djelovanje alkohola u vinu na ljudski organizam, što nije zapaženo kod ostalih alkoholnih pića. Poznato je da organske kiseline vina (naročito vinska) imaju diuretički značaj, što čini vino aktivatorom i stimulatorom bubrega. Od niza vitamina sadržanih u vinu (kompleks B vitamina od 1 do 12, vitamin P, aminobenzoeva kiselina , bitoin i dr.) svakako je najinteresantniji vitamin P ili tzv. citrin. On ima svojstvo da povećava otpornost i propustljivost kapilara krvnih sudova. Alkohol, a u velikoj mjeri i taninske materije i polifenoli sadržani u vinu imaju mikrobicidno i mikrobistatično svojstvo tj. onemogućavaju razvoj mnogih mikroorganizama ili ih uništavaju (bakterije koje izazivaju razna oboljenja, viruse i dr.). Također je interesantno još jedno otkriće liječnika u Francuskoj. Oni su otkrili da bijela vina sadrže fluor u izvjesnim količinama dovoljnim da zaštitno djeluju na zube sprječavajući nastajanje karijesa. O blagotvornom djelovanju vina na ljudski organizam

i njegovom značaju za psiho-fizičku relaksaciju zna se od davnina i o tome je mnogo pisano, pa nije čudno što je i veliki znanstvenik Pasteur nazvao vino najzdravijim i najviše higijenskim pićem[18].



Slika 3. Struktura grozda[19]

2.6.2. Berba i prerada vinskog grožđa

Pravilno određeno vrijeme berbe jedan je od uvjeta za proizvodnju vrsnog vina. U svrhu tehnološkog programa u podrumu svaki vinogradar-podrumar mora pratiti sazrijevanje grožđa tijekom 15 dana prije dolazeće berbe. Trenutak dozrelosti prepoznaje se po vanjskom izgledu grožđa, boji i mekoći bobica. Kod bijelih sorti, zelena boja zamjenjuje žutu, a kod crnih zelena prelazi u modru. Kod grožđa imamo punu ili fiziološku zrelost, a nastupa u trenutku zrelosti sjemenke. Za razliku od fiziološke, tehnološka je zrelost optimalna zrelost obzirom na vrsnost budućeg vina, ili drugim riječima, berbu obavljamo sa svrhom dobivanja određenog tipa vina. Neke se sorte beru ranije u odnosu na punu zrelost, kako bi se dobio mošt-vino s više određenih sastojaka kod bijelih vina. Tada berbu grožđa obavljamo nešto ranije od trenutka što nam ga pokazuje mjerenje šećera i kiselina, a kod crnih sorti nakon tog roka. Grožđe treba stavljati u sanduke zapremnine 20-30 kg, jer tako neoštećeno dolazi u podrum na preradu. Ako se bere u brente i gnječi, a k tome još na rubu vinograda prebacuje iz

brente u otvorene bačve ili kace, dolazi do oksidacije, a cjelokupna mikroflora bobice (kvasci i bakterije), već u bačvi za vrijeme prijevoza do donošenja u podrum započinju nekontrolirani i nepoželjni proces u masulju, što negativno utječe na vrsnost budućeg vina. Isto se događa ako grožđe prevozimo u plastičnim vrećama.

Vrijeme koje proteče od berbe do početka prerade značajno utječe na kakvoću vina. Utječe uglavnom na nepoželjne promjene u grožđu i moštu izloženom kisiku. Tu dolazi do vezivanja kisika s nekim sastojcima grožđa i mošta, a kasnije i vina. Najznačajnije a i najčešće nepoželjne promjene su one izazvane enzimima polifenoloksidaze kao katalizatori oksidacije polifenola. Posebno to dolazi do izražaja kod trulog grožđa, pa tako polifenol uz kisik kojemu je izloženo grožđe-mošt, prelazi u peroksidni oblik. Prva radnja kojom započinjemo preradu je zaprimanje grožđa u podrumu, zatim mjerenje slasti grožđa-mošta. Runjanje-muljanje grožđa danas se uglavnom radi na strojevima runjača-muljača, gdje se odvaja peteljkovina. Ima ih više tipova, pa će se prema količini grožđa u vinogradu i kapacitetu podruma odlučiti o tipu i kapacitetu muljače. Muljanjem grožđa dobivamo masulj, koji se kod proizvodnje bijelog vina prebacuje na tiješnjenje, koje se obavlja na tijeskovima (prešama) različitih tipova i izvedbi. Tiještenjem se određuje kakvoća mošta, a time je uvjetovana i kakvoća vina. Kako bi se postigao zadovoljavajući stupanj tiještenja masulja, nužno je izvršiti određeni broj rastresenja, jer kada je tiještena masa masulja pod pritiskom, količina istjecanja mošta otpada. Prekomjernim povećanjem pritiska, količina istjecanja mošta opada, a još velika količina mošta ostaje u masi. Međutim, primjenjujući rastresanje stještenog masulja uspostavlja se drenaža i obnavlja se frakcija mošta kod ponovnog tiještenja. Kod ovog tiještenja (mehanički tijeskovi s košem) istječe mošt vrlo čist s malo taloga, jer se tiještena masa-masulj u odnosu na mošt ponaša kao prirodni pročistač (filtar). Kod automatskih tijeskova (Vaslin i dr.) sve su radnje programirane, znači cijeli ciklus tiještenja je automatiziran, a omogućava i rastresanje. Kod određivanja ciklusa treba voditi računa o kakvoći grožđa i o zahtjevu koji postavljamo za konačni produkt-vino, da li se proizvodi vino vrhunske kakvoće ili stolno. Na osnovu toga, programom ćemo odrediti vrijeme trajanja tiještenja i broj rastresanja. Svi horizontalni automatski tijeskovi uz klasičnu funkciju tiještenja imaju i novu funkciju ocjeđivanja, koja se pospješuje okretanjem koša pri punjenju, a istodobno i ravnomjerno raspodijeli masulj u košu. Mošt koji istječe iz koša silom gravitacije zovemo samotok a svakim rahljenjem iza kojega slijedi stiskanje, dobiveni mošt zovemo prešavina, pa tako imamo I, II i III prešavinu. Razlika između samotoka i prešavine očituje se u kemijskom sastavu što

utječe na vrsnost budućeg vina. Iskorištenje soka grožđa, zavisi od sorte grožđa i načina prerade. Od 100 kg grožđa dobije se cca. 95 L masulja. Od te količine masulja dobijemo 65-80 L mošta. 1 hL grožđa teži 50-65 kg, a 1 hL mošta teži 105-110 kg[19].

Tablica 2. Pregled količina peteljkovine, kožice, mesa i sjemenki u grožđu u postotcima za neke sorte vinove loze[19]

SORTA	*PETELJKOVINA*	*KOŽICA*	*MESO*	*SJEMENKA*
Graševina	4,5	10,0	78,5	7,0
Sauvignon bijeli	6,7	18,8	71,6	2,9
Pinot bijeli	3,9	13,3	75,6	7,2
Traminac crveni	4,9	6,6	83,2	5,3
Ružica crvena	3,9	16,4	74,8	4,9
Moslavac (šipon)	3,8	8,0	85,3	2,8
Rajnski rizling	3,7	9,7	83,3	3,3
Malvazija Istra	3,5	7,6	86,4	2,5

2.6.3. Autohtone i udomaćene sorte vinove loze na kršu Dalmacije

Na području Dalmacije od početka uzgoja vinove loze, tj. od Grčke kolonizacije (IV. pr. kr.), tijekom vjekova uzgajao se znatan broj vinskih sorti. Međutim, vjekovna vinogradarska praksa i iskustvo, zatim pojava bolesti, obnovom vinogradarstva poslije filoksere, znatno je smanjen broj sorti na ovom području. Na broj sorti smjera i proizvodnje utjecala je i konjuktura dalmatinskih vina na inozemnom tržištu. Stoga su se na području Splita i Makarske uzgajale sorte za proizvodnju teških crnih vina za križanje, s mnogo ekstrakta i alkohola, a s malo kiseline. Na otočnom području (Brač, Hvar, Vis) proizvodila su se isto tako teška vina, ali s visokim sadržajem kiselina, a na području Metkovića i Dubrovnika proizvodila su se 2 do 3 tipa laganijih vina s malim sadržajem alkohola i ukupnih kiselina. Dalmacija je od pamtivijeka vinogradarsko područje i relativno velik broj vinskih sorti nije plod neznanja dalmatinskog vinogradara

u izboru sortimenta za proizvodnju kvalitetnih vina već ograničene adaptacije kvalitetnih sorti, glede veoma različitih ekoloških čimbenika na području krša Dalmacije. Udomaćeni kultivari, kao i autohtoni, pokazuju pozitivna svojstva samo na određenim lokalitetima: babić-Primošten, vugava-Vis, plavac mali-područje Dingača, Hvarske plaže, grk Lumbarda. Isti slučaj je s kultivarom pošip, maraština-(Smokvica), bogdanuša (Hvar) i dr. Svako područje Dalmacije ima svoj sortiment udomaćenih kultivara, kao produkt realnih čimbenika i različitih uvjeta tijekom razvoja vinogradarstva-vinarstva na dotičnom području. Vina koja se danas proizvode u dalmatinskim vinogradarskim podrajonima su uglavnom sortna vina. Naziv vina vezan je uz sortu ili kraj u kojem se vino proizvodi. Za proizvodnju sortnih vina koristi se nekoliko glavnih sorti u svakom podrajonu. Sorte su odabrane prema određenim svojstvima koja posjeduju, kao npr. otpornost na bolesti, vrijeme dozrijevanja, sadržaj šećera i ukupnih kiselina u grožđu, a posebice odnosa između pojedinih kiselina (vinske, jabučne itd.), zatim i drugih sastojaka u grožđu: mineralnih, taninskih, dušičnih, aromatskih i drugih tvari, koje imaju znatnu važnost kod formiranja mirisa, okusa i harmoničnosti vina. Suvremenom-odgovarajućom preradom grožđa dalmatinska vina ističu se originalnošću koja je posljedica udomaćenih sorti, utjecaja prirodnih čimbenika područja, kao što su specifična fizikalno-kemijska svojstva tla, specifičnost reljefa, nadmorske visine, nagnutog položaja (izloženost suncu), blizina morske površine (lom svjetla s morske površine), zatim bogatstvo klimatskih elemenata koji se ističu obiljem topline i svjetla. Ta plemenita energija putem procesa fotosinteze i asimilacije ugrađuje u bobicu grožđa biokemijske spojeve: šećer, kiseline, aromatske tvari, vitamine i dr.[20]

2.6.4. Svojstva vina i njegov fiziološki učinak

Vino je hrana. Sadrži određene važne sastojke koje organizam može apsorbirati za kratko vrijeme. Pripisuje mu se okrepljujuće djelovanje. Ono je prirodno sredstvo koje potiče oporavak organizma, osobito pošto je bio izložen pojačanim tjelesnim naporima. U malim količinama crno se vino preporučuje nekim rekonvalescentima te kao zaštita od zaraznih bolesti. Vino je bogato vitaminima skupine B_3, koji imaju važnu ulogu u obnovi stanica jetre i odstranjivanja štetnih tvari iz organizma. Ti su vitamini također vrlo važni za metabolizam bjelančevina i ugljikohidrata. Nadalje, vino potiče lučenje želučanih sokova i pomaže u probavi bjelančevina. Crno vino djeluje na mišićna vlakna u crijevima i tako potiče rad crijeva i sprječava zatvor. Vino, a osobito bijelo, djeluje i

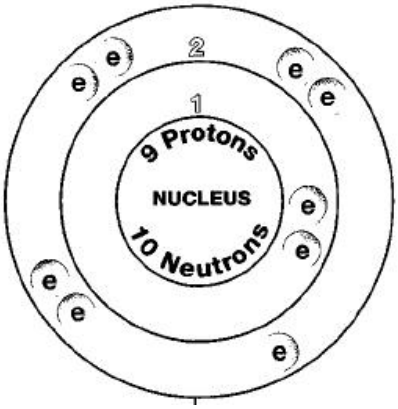
diuretički. Taj učinak vina bio je poznat još Hipokratu i on ga je sam u tu svrhu preporučavao svojim pacijentima. Kiselkasta vina sadrže velike količine estera vinske kiseline i kalijeva sulfata. Svi ti elementi potiču uklanjanje štetnih tvari i stoga dobro utječe na rad bubrega. Vino sadrži visoke koncentracije dragocjenih mineralnih tvari (kalija, magnezija, kalcija, natrija, mangana, željeza, bakra, cinka, aluminija, kobalta, fluora, kroma, silicija), koje tijelo lako apsorbira. Od pradavnih vremena poznato je baktericidno djelovanje vina, što je potvrđeno u bezbroj prilika, a posebno u vrijeme epidemija. Može djelovati i antialergijski. Najvažniji rezultat brojnih istraživanja jest da vino smanjuje vjerojatnost smrti od srčanog i moždanog udara te općenito razvoja bolesti srca i krvožilnog sustava. Ono pomaže u sprječavanju razvitka ateroskleroze. U tom procesu LDL kolesterol ili 'loš' kolesterol odgovoran je za stvaranje naslaga na stjenkama žita, a HDL kolesterol ili 'dobar' kolesterol smanjuje količinu 'lošeg' kolesterola i tako čisti krvne žile. A kako tu pomaže vino? Vino, točnije tanini, sadrži procijanidine (bioflavonoide) koji mogu djelovati na više načina (ubrzavaju uklanjanje 'lošeg' kolesterola i sprječavaju stvaranje naslaga masnog tkiva na stjenkama arterija, stabiliziraju kolagenska vlakna koja su važna za čvrstoću krvnih žila, sprječavaju lokalnu proizvodnju histamina). Alkohol u vinu pak djeluje kao antikoagulans: smanjuje zgrušavanje krvi i poboljšava cirkulaciju[21].

2.7. FLUORIDI

Fluorid je anorganski, monatomski anion kemijske formule F^-, čije su soli obično bijele ili bezbojne. Fluoridne soli obično imaju izrazit gorak okus i nemaju miris. Njegove soli i minerali važni su kemijski reagensi i industrijske kemikalije, koji se uglavnom koriste u proizvodnji fluorovodika za fluoro-ugljikovodike. Fluorid je klasificiran kao slaba baza, jer se samo djelomično veže u otopini, ali koncentrirani fluor je korozivan i može napasti kožu. Fluorid je najjednostavniji anion fluora. U pogledu naboja i veličine, fluoridni ion nalikuje hidroksidnom ionu. Ioni fluora nalaze se na zemlji u nekoliko minerala, osobito fluorita, ali su prisutni samo u količinama u tragovima u vodenim tijelima u prirodi[23].



Slika 4. Element fluora u periodnom sustavu[29]



Slika 5. Bohrov model fluora

Fluor je najbrojnije, visoko elektronegativno i geogeno onečišćenje u podzemnim vodama širom svijeta. Među parametrima kvalitete vode, fluoridni ion jedinstven je po tome što je koristan za zdravlje ako je njegova koncentracija u vodi unutar granične vrijednosti (1,0 - 1,5 mg / L) i štetan je (> 2 ppm) ako je prisutan u višku. Visoka razina fluora u pitkoj vodi postala je kritična zdravstvena opasnost ovog stoljeća jer inducira intenzivan utjecaj na zdravlje ljudi, uključujući skeletnu i zubnu fluorozu[24].

2.7.1. Fluoridi u vinu

Fluorid se prirodno može naći u vinima u koncentracijama ispod 1 mg / L, što je maksimalna dopuštena vrijednost koju preporučuje Međunarodna organizacija za vino (OIV). Fluor koji se nalazi u vinu dolazi iz vode za navodnjavanje. Međutim, koncentracija fluorida može se povećati zbog slučajne kontaminacije, upotrebe fluoriranih spojeva poput antiseptika ili antienzima ili upotrebe kriolita (Na_3AlF_6) u SAD-u kao insekticidnog sredstva protiv štetočina koji utječu na vinograde[25].

Potonji izvor odgovoran je za povećanje koncentracije fluorida u vinima na vrijednosti od 3 mg / L. Fluor je potreban za mineralizaciju kostiju i zuba, kao i za aktiviranje određenih enzima kao što su adenilat ciklaza, alkalne i kiselinske fosfataze i izocitrat dehidrogenaza[26].

Unos niskih količina fluorida blagotvorno utječe na zubni karijes kod ljudi. No, višak unosa fluorida ima toksične učinke, jer je fluor izravni stanični otrov koji se veže na kalcij i druge katione bitne za homeostazu[27].

2.7.2. Fluoridi u medu

Nedavno je utvrđeno da je karijes-preventivni efekt fluorida najveći kada se konzumira zajedno s kariogenim proizvodima šećera. Kako je med proizvod od šećera, njegov sadržaj fluorida može utjecati na njegove kariogene potencijale[28].
Međutim, malo je poznato o tadašnjim razinama fluorida u medu. Na primjer, sveobuhvatni priručnik o medu (Crane 1975) ne spominje fluorid tijekom više od 180 tvari, koliko je dosad otkriveno. Cilj ove studije je utvrđivanje fluorida u uzorcima meda i vina prikupljenim iz različitih područja Hrvatske.

2.7.3. Pregled literature o fluoridima u medu i vinu

Iznenađujuće je da pouzdana metoda za mjerenje koncentracije slobodnih fluoridnih iona u medu još uvijek nedostaje u literaturi. Kako bi se to ispravilo, autori predlažu specifične elektrode za ovaj zadatak.[31] Metoda nudi vrlo niske granice detekcije i kvantifikacije (6,7 µg kg^{-1} i 25 µg kg^{-1},), dobru linearnost (R^2> 0,994), promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 55 ± 3 mV, koncentracijsko područje određivanja je između 0,020 i 1 mg L^{-1}, prihvatljivu preciznost.
Metoda je primjenjena je na 30 uzoraka meda (čičak, eukaliptus i jagoda) iz Sardinije, Italija. Čini se da je količina slobodnih fluoridnih iona u tim medovima manja od raspona koji se obično nalazi u literaturi; doista, raniji rezultati sugeriraju moguću ovisnost koncentracije analita o botaničkom podrijetlu meda.

Sadržaj fluorida u medu potenciometrijski su određivali i autori iz Finske i to u 59 uzoraka s 47 lokaliteta. Koncentracije su se kretale u granicama od 25 do 550 / tg / kg, a prosjek za sve lokalitete bio je 85,7 µg F/ kg težine.Najniže koncentracije zabilježene su u istočnoj i sjevernoj Finskoj, gdje je udio fluora u tlima mali, a viši na obali i područjima gdje ima više fluora u podzemnoj vodi i tlu. Međutim, najviše razine fluorida u medu otkrivene su u blizini Helsinkija i nekih drugih većih mjesta iako u podzemnoj vodi nisu naročito velike koncentracije fluorida. Više razine fluorida u nekom medu mogu biti posljedica unošenja fluorida u okoliš aktivnošću čovjeka[32].

Fluor je najbrojnije, visoko elektronegativno i geogeno onečišćenje u podzemnim vodama širom svijeta. Među parametrima kvalitete vode, fluoridni ion jedinstven je po

tome što je koristan za zdravlje ako je njegova koncentracija u vodi unutar granične vrijednosti (1,0 - 1,5 mg / l), a štetan je ako je prisutan u višim koncentracijama (> 2 ppm) (WHO , 2006). Visoka razina fluora u pitkoj vodi postala je kritična zdravstvena opasnost ovog stoljeća jer inducira intenzivan utjecaj na zdravlje ljudi, uključujući skeletnu i zubnu fluorozu. Autori, K. Smitha, Santosh G. Thampi pripravili su smjesu nano-aluminij-ugljikovih nanocjevčica kao sorbenta za uklanjanje viška fluorida iz vode. Provedene su serijske studije za procjenu utjecaja različitih parametara: pH, temperatura, vrijeme miješanja, doziranje adsorbensa i prisutnost interferirajućih iona. Iz provedenih istraživanja bilo je jasno da je stopa adsorpcije u početku bila brza i postiže ravnotežu postupno u približno 100 min. Prisutnost interferirajućih iona kao što su kloridi i sulfati ima vrlo mali utjecaj na uklanjanje fluorida smjesom nanoalumina i ugljika. Analiza ravnotežnih podataka vrlo je dobro odgovarala izotermi Langmuir i Freundlich. Čini se da su rezultati istraživanja prilično obećavajući u smislu da pokazuju sposobnost mješavine nanoalumino-ugljikovih nanocjevčica za uklanjanje fluorida iz pitke vode[24].

Kako je fluor važn za zdravlje ljudi jer njegov nedostatak i višak mogu uzrokovati probleme, utvrđene su vrijednosti u odnosu na preporučeni dnevni unos (RDI) i prihvatljivi dnevni unos (ADI). Najveći izvor fluorida je voda, ali može se naći u drugim namirnicama i pićima, poput povrća, čaja i vina. Literaturno je opisano određivanje sadržaja fluora u organskim i neekološkim vinima vina s Kanarskih otoka i kopnene Španjolske, kako bi se procijenio doprinos rizika fluora na zdravlje ljudi kao i njegova toksičnost. Analizirana su ukupno 53 uzorka crnih, bijelih i roze vina. Određivanje je provedeno potenciometrijskom metodom s fluorid ionsko-selektivnom elektrodom korištenjem metode standardnog dodatka. Analizirana vina su unutar preporučenih granica koje je odredila Međunarodna organizacija za lozu i vino. RDI se ne premašuje za odrasle osobe, uzimajući u obzir podatke Španjolske agencije za pitanja potrošača, sigurnost hrane i prehranu o prosječnoj potrošnji vina iz Btableta u Španjolskoj. Unos fluorida iz vina ne predstavlja opasnost za zdravlje odraslih. Fluoridna koncentracija organskih i neorganskih vina kreće se u rasponu od 0,03 do 0,70 mg / L[33].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. METODIKA

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su sljedeće kemikalije p.a. čistoće:
Natrijev fluorid (NaF), Kemika, Zagreb
Octena kiselina (CH_3COOH), Kemika, Zagreb
Natrijev acetaat (CH_3COONa), Kemika, Zagreb
Kalijev nitrat (KNO_3), VWR Chemicals, Leuven, Belgija

3.2. PRIPRAVA OTOPINA

3.2.1. *Priprema 0,1 mol L^{-1} EDTA 300 mL*

Za pripravu 0,1 mol L^{-1} EDTA otopi se 11,17 g EDTA u 300 mL destilirane vode

3.2.2. *Priprema pufera (TISAB)*

U 300 mL 0,1 mol/L otopine EDTA otopi se 58 g NaCl (M(NaCl) = 58.4428 g/mol), 37 g NaOH (M(NaOH)= 58.4428 g/mol) i doda 57 mL CH_3COOH (M = 60,0520 g/mol, ρ = 1,05 kg/L, *w* = 99,5 %). Izmjeri se pH pripravljene otopine, te se dodatkom octene kiseline pH podesi na vrijednost 5,48. Zatim se otopina preneseu tikvicu od 1 L i nadopuni destiliranom vodom do oznake.

3.2.3. *Priprema otopine za razrijeđenje*

Za pripravu otopine za razrjeđenje otpipetira se 50,0 mL TISAB pufera pH =5,48, prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL te se sve nadopuni do oznake destiliranom vodom.

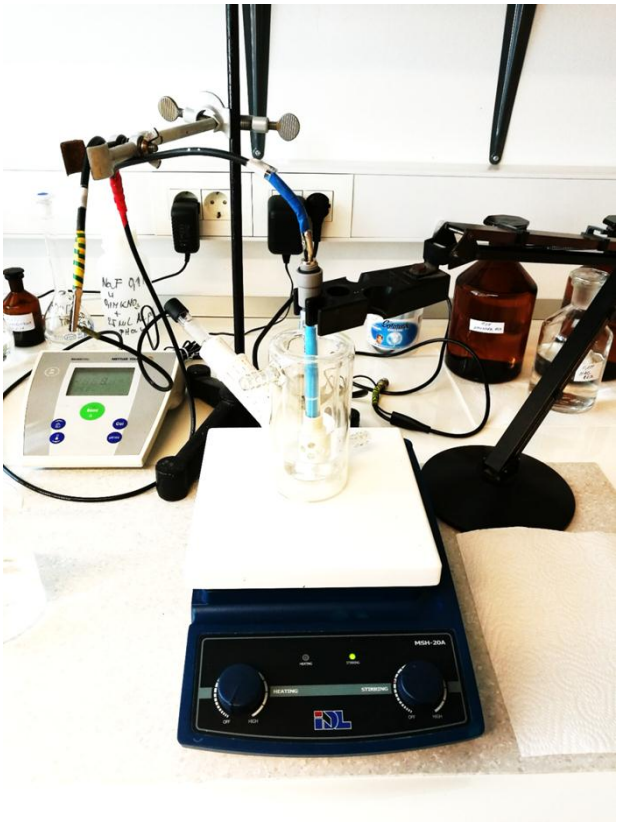
3.2.4. *Priprema 0,1000 mol L^{-1} otopine NaF*

NaF (M(NaF) = 41,99 g/mol) se suši dva sata u sušioniku pri 110°C , nakon hlađenja u eksihatoru, izvaže se 0,4200 g te ga se otopi u 100 mL otopine za razrjeđenje. Niže koncentracije NaF pripravljane su razrijeđenjem primarne koncentracije NaF.

3.3. MJERNI UREĐAJI I PRIBOR

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

- Kombinirana komercijalna FISE elektroda, Metler Toledo, Switzerland
- pH/mV-metar, Iskra, MA 5741, Slovenija
- Analitička vaga, Mettler, AT 261, (preciznost 0,00001 g), Švicarska
- Magnetska mješalica, Železnik; MM 510, Slovenija
- Sušionik, ST-01/02, Zagreb, Hrvatska



Slika 6. Uređaj za potenciometrijska određivanja[7]

4. REZULTATI MJERENJA

4. REZULTATI MJERENJA

4.1. Potenciometrijsko određivanje sadržaja fluoridnih iona u različitim vrstama meda

Ispitivan je udio fluorida u medu metodom standardnog dodatka. Izvagano je oko 30-35 grama meda, koji se prenese u tikvicu od 50 mL te se nadopuni do oznake otopinom za razrjeđenje. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim.

Podatci mjerenja prikazani su tablicama, a linearni odzivi grafičkim prikazima. Podaci i formule korišteni u idućim tablicama i grafovima:

-jednadžba x osi i y osi za graf

$$\frac{\frac{c_S * V_S}{V_A}}{-c_A} + \frac{\frac{(V_A + V_S)}{E}}{V_A * c_A} = 1$$

x y

-udio(w) fluorida u uzorku $\frac{\mu g\ fluorida}{kg\ uzorka}$ (MED)

$$w = \frac{c_A\left(\frac{mol}{L}\right) * V(L) * M\left(\frac{g}{mol}\right) * F}{m_{uzorka}(g)}$$

-c_A = nul-točka (jednadžbe pravca)

$c_S = 10^{-4}$ mol/L(koncentracija standardnog dodatka)

V = 0,05 L (volumen otopljenog meda)

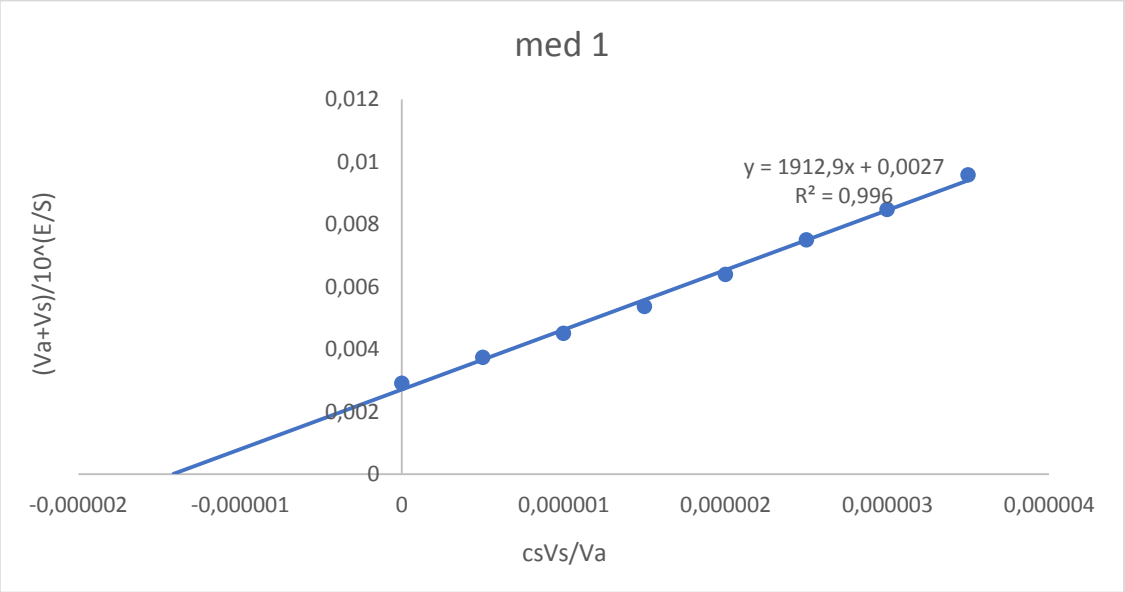
M = 19,00 g/mol (molarna masa fluorida)

$F = 10^9$ **(**faktor korelacije kg ↔ µg)

S = 59 mV **(**nagib**)**

Tablica 4.1.1. Udio fluorida u medu 1 (Podravka cvjetni)

med 1	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	206	208	212	208,6667	0	0,002906
0,05	200	202	205	202,3333	0,0000005	0,003739
0,1	196	198	199	197,6667	0,000001	0,004509
0,15	191	193	196	193,3333	0,0000015	0,005366
0,2	187	189	191	189	0,000002	0,006386
0,25	183	185	187	185	0,0000025	0,007501
0,3	180	182	184	182	0,000003	0,008474
0,35	178	179	180	179	0,0000035	0,009573



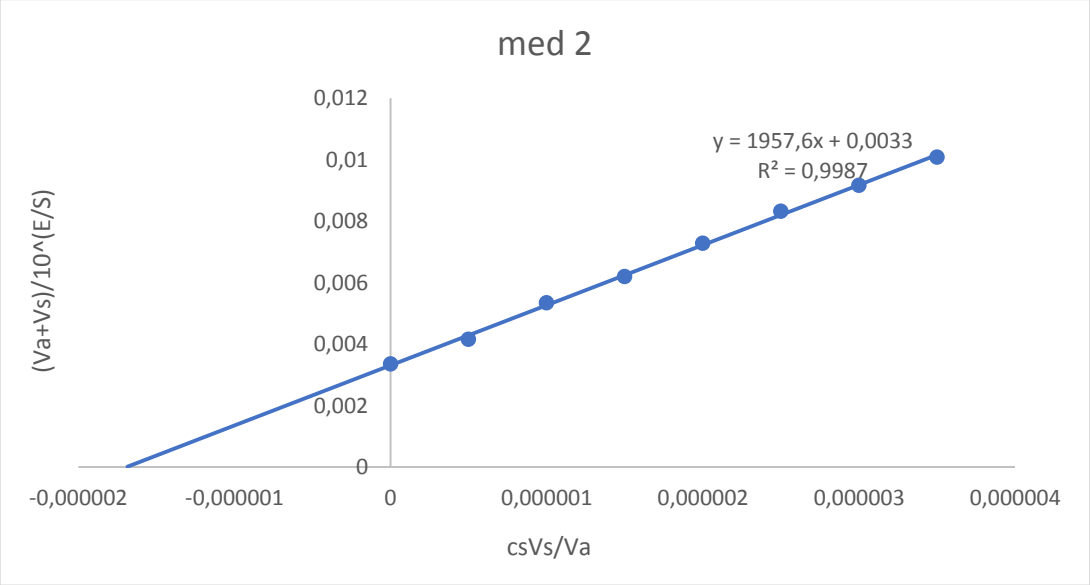
Slika 4.1.1. Udio fluorida u medu 1 (Podravka cvjetni)

Nul-točka = 1,411469497*10^{-6} mol/L

Udio fluorida u medu = 48,86558 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.2. Udio fluorida u medu 2 (Vrisak)

med 2		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	203	205	207	205	0	0,003353
0,05	198	200	201	199,6667	0,0000005	0,004149
0,1	192	193	195	193,3333	0,000001	0,005339
0,15	188	190	191	189,6667	0,0000015	0,006191
0,2	184	186	187	185,6667	0,000002	0,007273
0,25	181	182	184	182,3333	0,0000025	0,008324
0,3	179	180	181	180	0,000003	0,009162
0,35	177	178	178	177,6667	0,0000035	0,010084



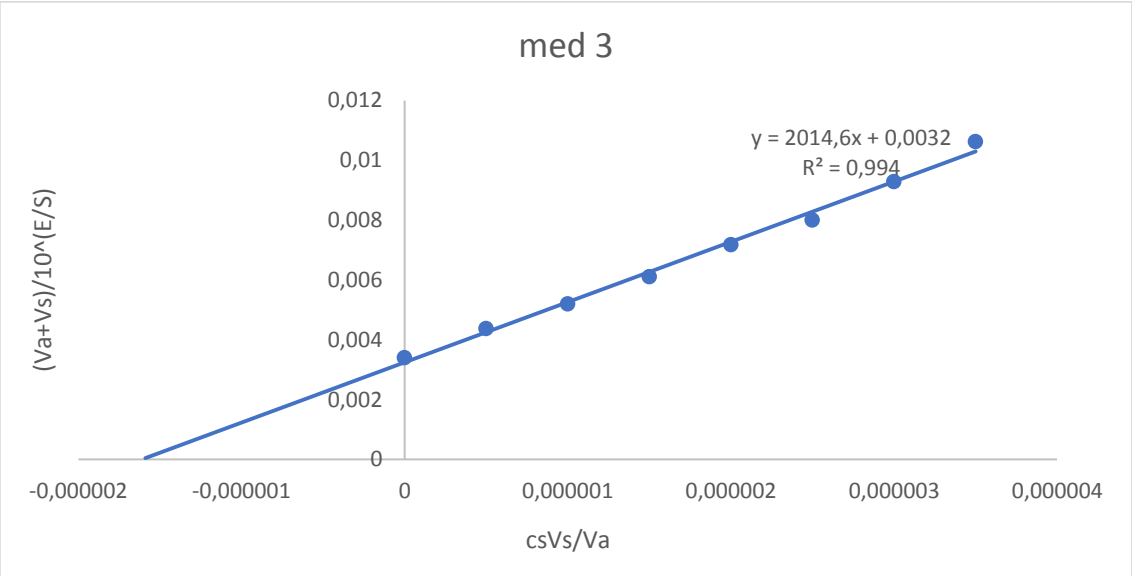
Slika 4.1.2. Udio fluorida u medu 2 (Vrisak)

Nul-točka = $1,685737638*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 50,89771 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.3. Udio fluorida u medu 3 (Drača)

med 3		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	203	205	206	204,6667	0	0,003397
0,05	197	198	200	198,3333	0,0000005	0,004371
0,1	193	194	195	194	0,000001	0,005202
0,15	189	190	191	190	0,0000015	0,006111
0,2	185	186	187	186	0,000002	0,007179
0,25	183	183	184	183,3333	0,0000025	0,008005
0,3	178	180	181	179,6667	0,000003	0,009282
0,35	176	176	177	176,3333	0,0000035	0,010623



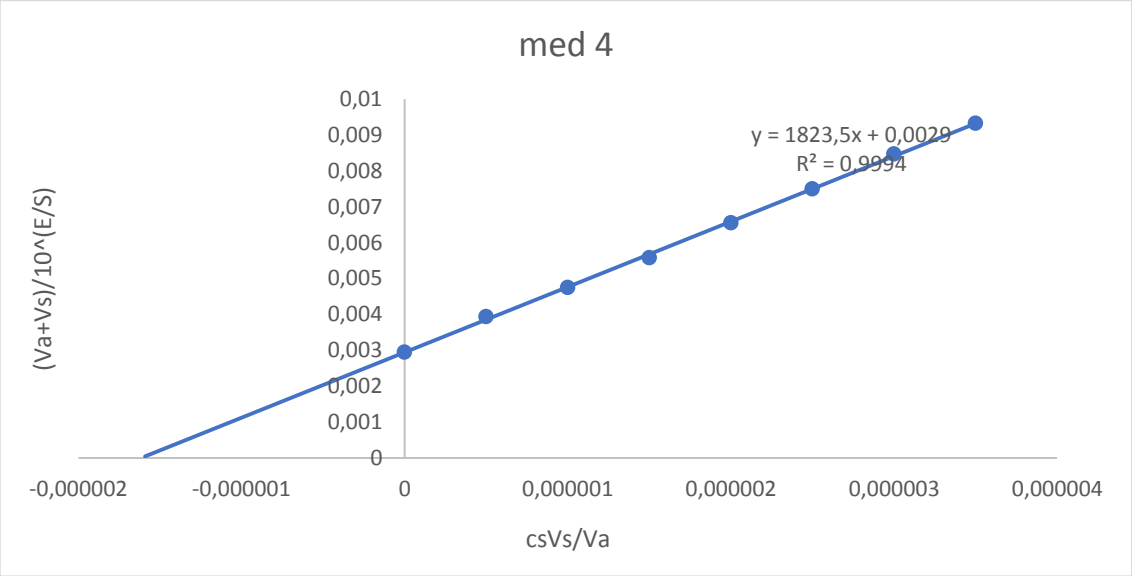
Slika 4.1.3. Udio fluorida u medu 3 (Drača)

Nul-točka = $1{,}588404646*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 47,36952 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.4. Udio fluorida u medu 4 (Malina)

med 4	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	212	207	206	208,3333	0	0,002944
0,05	202	201	200	201	0,0000005	0,003939
0,1	194	197	198	196,3333	0,000001	0,004749
0,15	191	193	193	192,3333	0,0000015	0,005579
0,2	187	189	189	188,3333	0,000002	0,006554
0,25	184	186	185	185	0,0000025	0,007501
0,3	181	183	182	182	0,000003	0,008474
0,35	179	180	180	179,6667	0,0000035	0,009327



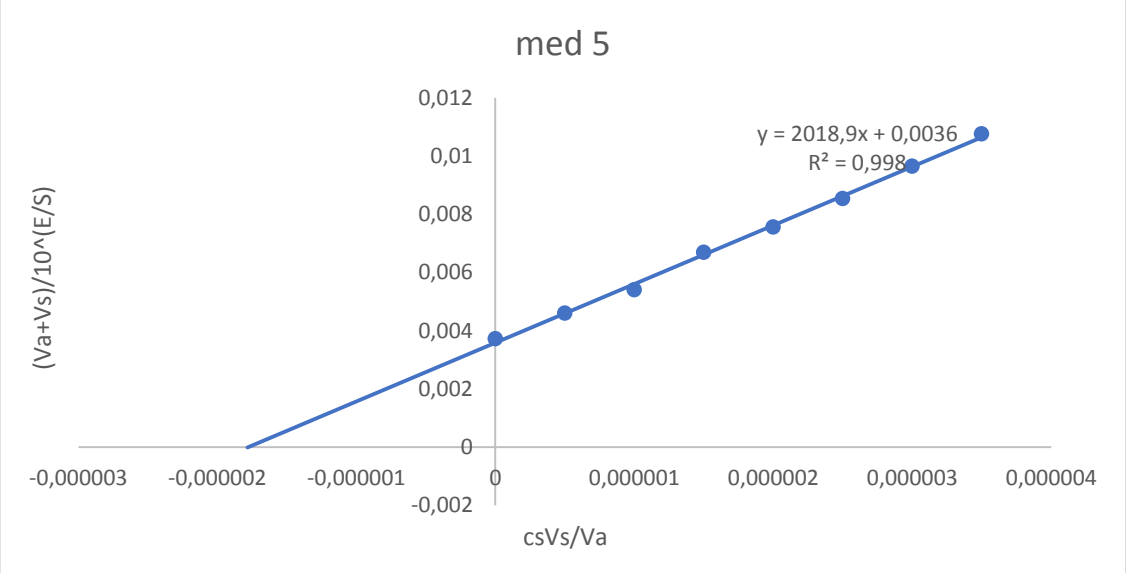
Slika 4.1.4. Udio fluorida u medu 4 (Malina)

Nul-točka = $1{,}590348231*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 50,03729 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.5. Udio fluorida u medu 5 (Tartufino)

med 5	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	205	203	199	202,3333	0	0,003721
0,05	199	198	194	197	0,0000005	0,004605
0,1	194	193	192	193	0,000001	0,005409
0,15	189	189	185	187,6667	0,0000015	0,006694
0,2	185	185	184	184,6667	0,000002	0,007562
0,25	182	182	181	181,6667	0,0000025	0,008543
0,3	179	178	179	178,6667	0,000003	0,009651
0,35	176	176	176	176	0,0000035	0,010762



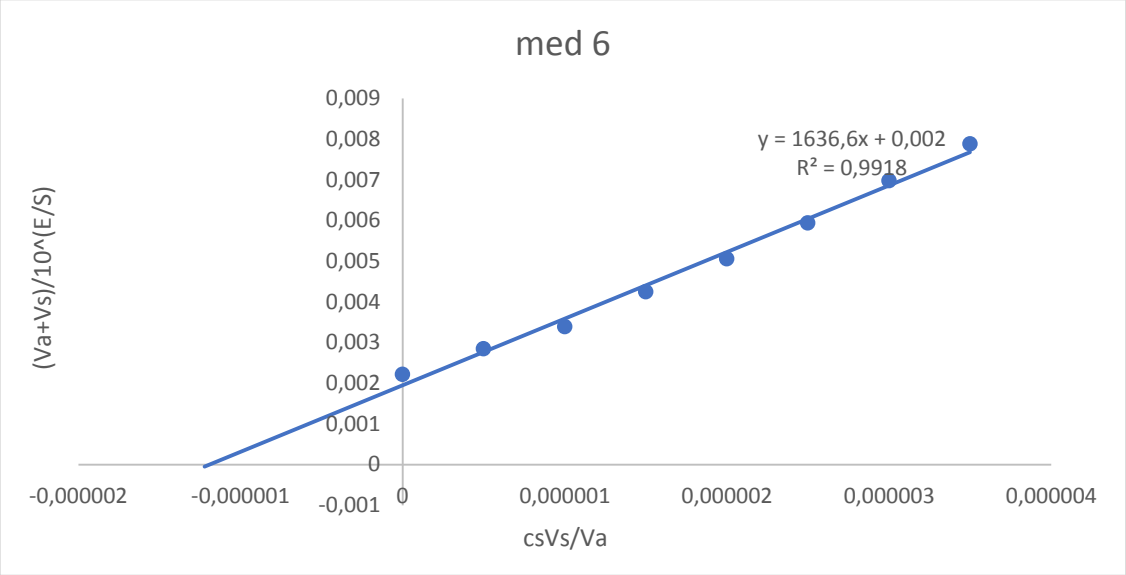
Slika 4.1.5. Udio fluorida u medu 5 (Tartufino)

Nul-točka = $1{,}78314924*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 55,58573 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.6. Udio fluorida u medu 6 (SS 22)

med 6		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	218	216	213	215,6667	0	0,002211
0,05	212	209	207	209,3333	0,0000005	0,002845
0,1	206	206	203	205	0,000001	0,003386
0,15	200	200	198	199,3333	0,0000015	0,004246
0,2	196	195	194	195	0,000002	0,005053
0,25	192	191	190	191	0,0000025	0,005935
0,3	187	188	186	187	0,000003	0,006972
0,35	184	185	183	184	0,0000035	0,007876



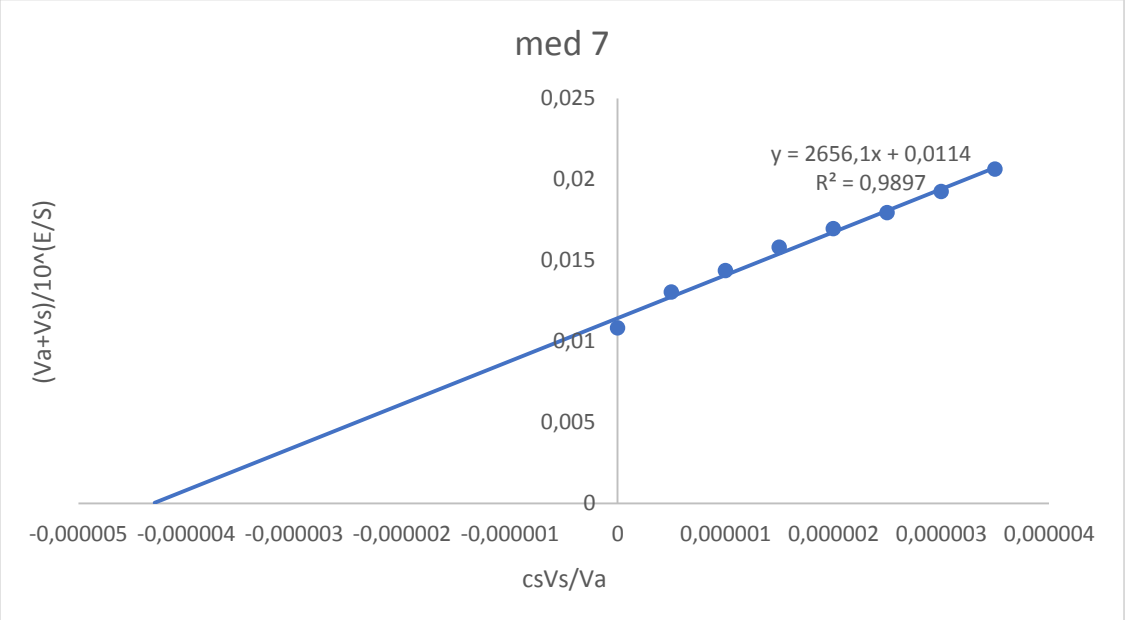
Slika 4.1.6. Udio fluorida u medu 6 (SS 22)

Nul-točka = $1{,}222045705*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 33,29 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.7. Udio fluorida u medu 7 (MK ŽV)

med 7		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	153	186	186	175	0	0,010812
0,05	147	182	182	170,3333	0,0000005	0,013036
0,1	146	179	179	168	0,000001	0,01435
0,15	145	176	176	165,6667	0,0000015	0,015796
0,2	144	174	174	164	0,000002	0,016941
0,25	144	172	172	162,6667	0,0000025	0,017933
0,3	143	170	170	161	0,000003	0,019232
0,35	142	168	168	159,3333	0,0000035	0,020624



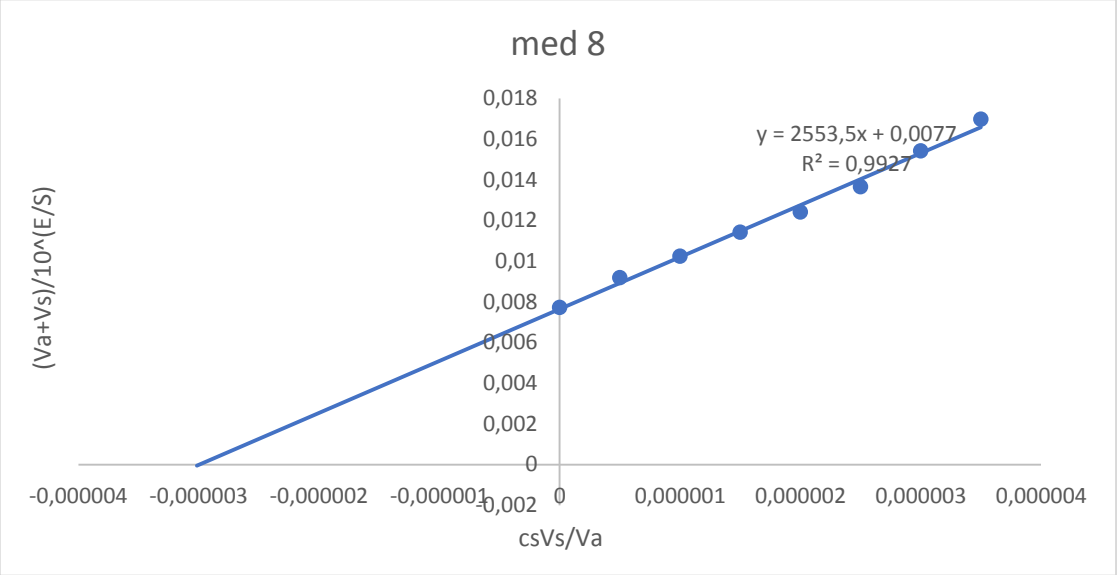
Slika 4.1.7. Udio fluorida u medu 7 (MK ŽV)

Nul-točka = $4{,}292007078*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 118,01 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.8. Udio fluorida u medu 8 (MK 24)

med 8		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	172	188	191	183,6667	0	0,007709
0,05	169	184	185	179,3333	0,0000005	0,009175
0,1	167	181	182	176,6667	0,000001	0,010232
0,15	165	178	179	174	0,0000015	0,011411
0,2	163	176	177	172	0,000002	0,012398
0,25	162	173	174	169,6667	0,0000025	0,013646
0,3	159	171	170	166,6667	0,000003	0,015416
0,35	156	169	168	164,3333	0,0000035	0,016968



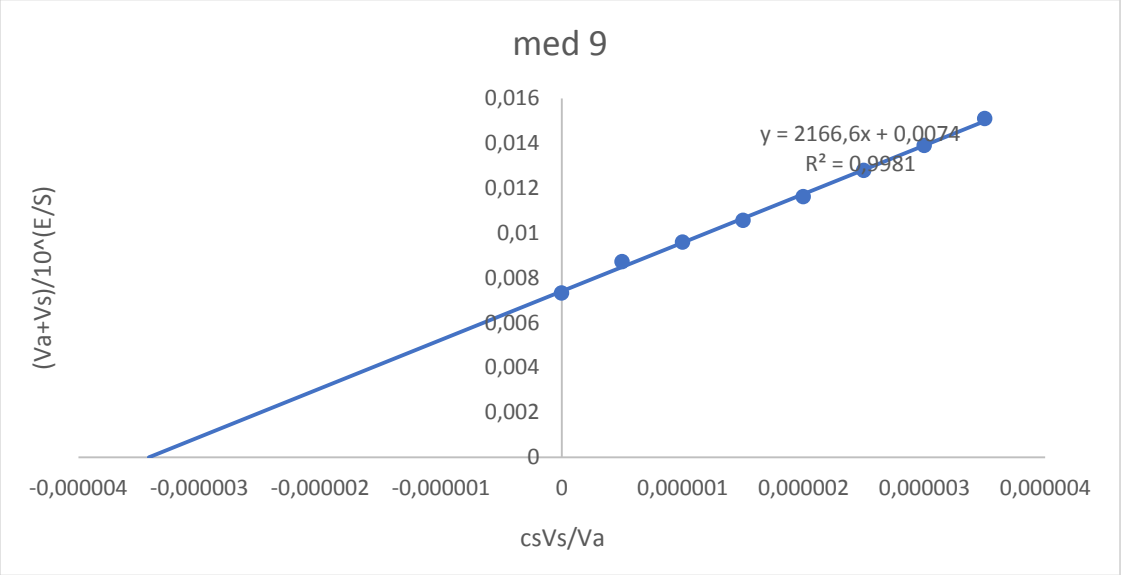
Slika 4.1.8. Udio fluorida u medu 8 (MK 24)

Nul-točka = $3{,}015468964*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 75,08 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.9. Udio fluorida u medu 9 (MK 7)

med 9		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	177	189	189	185	0	0,007318
0,05	173	185	184	180,6667	0,0000005	0,00871
0,1	172	182	181	178,3333	0,000001	0,009588
0,15	170	179	179	176	0,0000015	0,010554
0,2	169	176	176	173,6667	0,000002	0,011617
0,25	166	174	174	171,3333	0,0000025	0,012787
0,3	164	172	172	169,3333	0,000003	0,013893
0,35	162	170	170	167,3333	0,0000035	0,015093



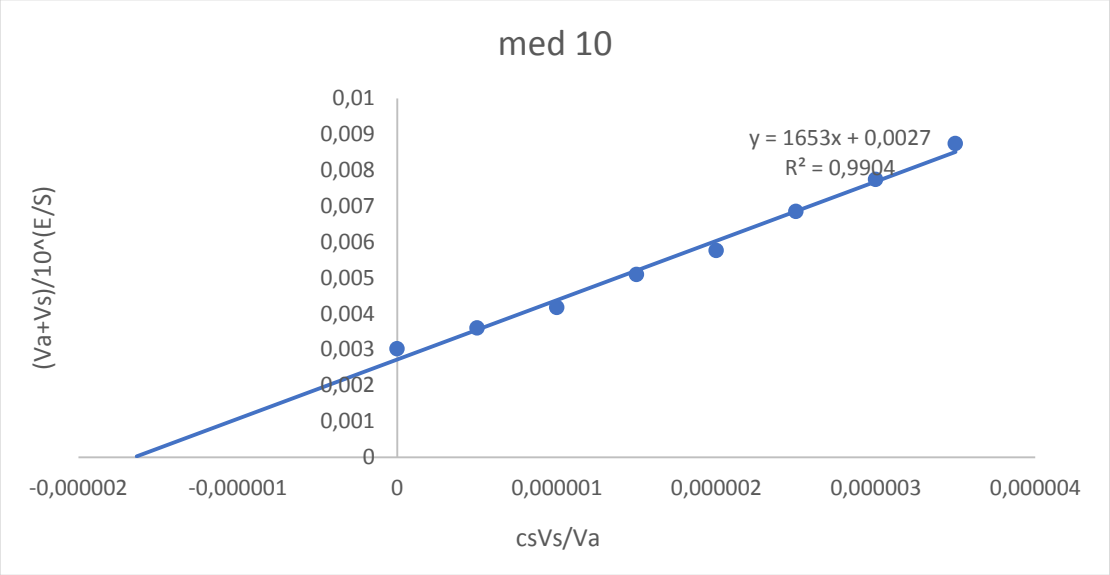
Slika 4.1.9. Udio fluorida u medu 9 (MK 7)

Nul-točka = $3{,}415489707*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 106,43 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.10. Udio fluorida u medu 10 (SS 47)

med 10		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	206	208	209	207,6667	0	0,003022
0,05	201	204	205	203,3333	0,0000005	0,003596
0,1	199	199	201	199,6667	0,000001	0,00417
0,15	196	194	194	194,6667	0,0000015	0,005094
0,2	192	191	192	191,6667	0,000002	0,005755
0,25	188	187	187	187,3333	0,0000025	0,006848
0,3	187	183	183	184,3333	0,000003	0,007736
0,35	183	179	182	181,3333	0,0000035	0,00874



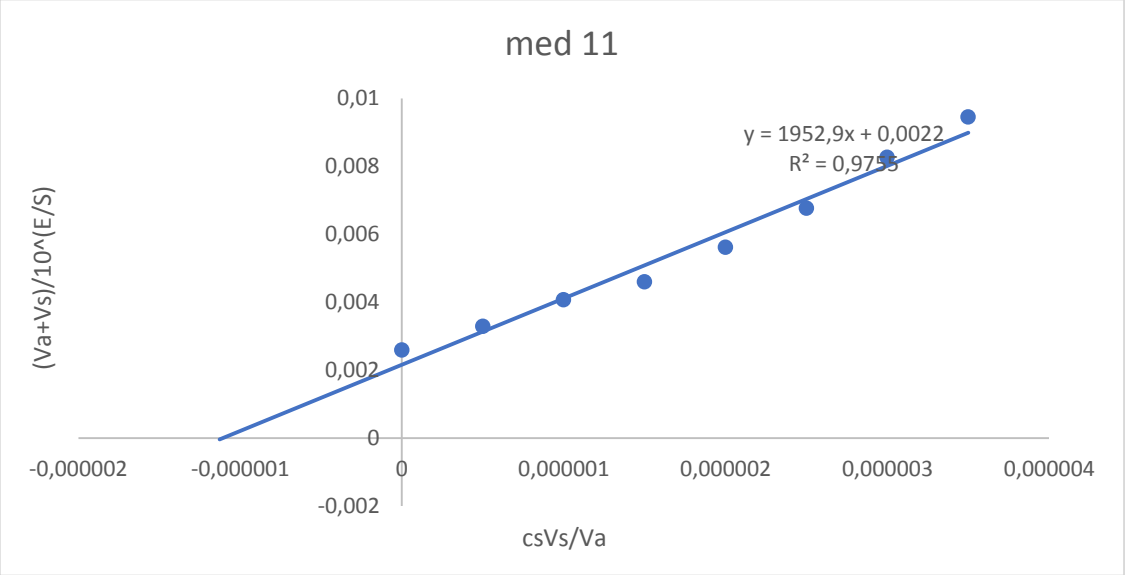
Slika 4.1.10. Udio fluorida u medu 10 (SS 47)

Nul-točka = $1,633393829*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 41,95 µg fluorida/kg uzorka

Tablica 4.1.11. Udio fluorida u medu 11 (SS 59)

med 11		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	213	211	211	211,6667	0	0,002585
0,05	206	206	205	205,6667	0,0000005	0,003283
0,1	200	201	200	200,3333	0,000001	0,004063
0,15	196	198	198	197,3333	0,0000015	0,00459
0,2	189	196	192	192,3333	0,000002	0,005607
0,25	186	190	187	187,6667	0,0000025	0,00676
0,3	181	183	184	182,6667	0,000003	0,008256
0,35	178	179	181	179,3333	0,0000035	0,009449



Slika 4.1.11. Udio fluorida u medu 11 (SS 59)

Nul-točka = $1{,}126529776*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u medu = 30,01 µg fluorida/kg uzorka

4.2. Potenciometrijsko određivanje sadržaja fluoridnih iona u različitim vrstama vina

Ispitivan je udio fluorida u vinu metodom standardnog dodatka. Uzeto je 5 mL uzorka vina, preneseno u tikvicu od 50 mL, te nadopunjeno do oznake otopinom za razrjeđenje. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Fluoridi su određivani u 6 uzoraka bijelog vina i 6 uzoraka crnog vina.

Podatci mjerenja prikazani su tablicama, a linearni odzivi grafičkim prikazima.

Podaci i formule korišteni u idućim tablicama i grafovima:

-jednadžba x osi i y osi za graf

$$\frac{\frac{c_S * V_S}{V_A}}{-c_A} + \frac{\frac{(V_A + V_S)}{10^{\frac{E}{S}}}}{V_A * c_A} = 1$$

x

y

-udio fluorida (*w*) u uzorku $\frac{mg\ fluorida}{L\ uzorka}$ (VINO) :

$$w = c_A\left(\frac{mol}{L}\right) * \frac{V_{analita}(mL)}{V_{uzorka}(mL)} * M\left(\frac{g}{mol}\right) * F$$

-c_A = nul-točka (jednadžbe pravca)

$c_S = 10^{-4}$ mol/L(koncentracija standardnog dodatka)

V = 0,05 L (volumen otopljenog meda)

V_A = 10 mL (volumen analita)

M = 19,00 g/mol (molarna masa fluorida)

$F = 10^9$ **(**faktor korelacije kg ↔ µg)

S = 59 mV **(**nagib**)**

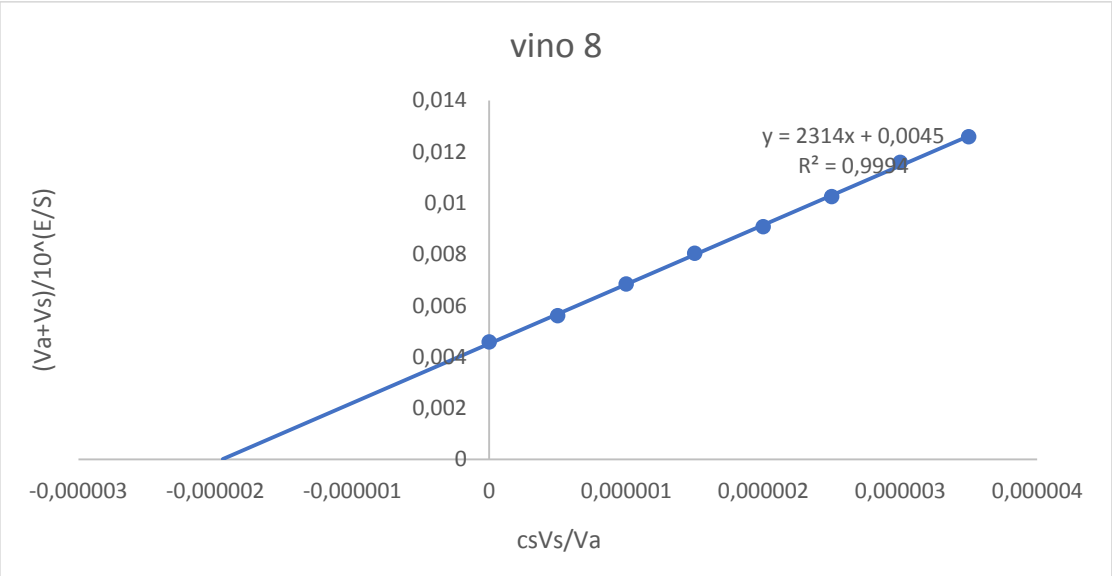
CRNO VINO

Tablica ispitivanih vina

Uzorak	***Sorta***	***Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)***	***Vinogorje***	***Alkohol, vol%***	***Pepeo, g/L***	***pH***
8	Trnjak	Dalmatinska zagora	Vrgorac	11,4%	1,67	3,27
12	više crnih sorti	bez ZOI	Imotski	11,7%	2,15	3,19
18	Plavina 70%, Merlot 30%	Dalmatinska zagora	Drniš	12,1%	2,52	3,53
21	Plavac mali	Srednja i južna Dalmacija	Vis	14,9%	3,04	3,69
26	Babica	Srednja i južna Dalmacija	Kaštela	13,4%	3,64	3,84
30	Plavac mali 52%, Syrah 35%,Caberne t Sauvignon 13%	bez ZOI	Brač	13,0%	2,05	3,40

Tablica 4.2.1. Udio fluorida u vinu 8

vino 8		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	195	197	199	197	0	0,004582
0,05	191	192	193	192	0,0000005	0,005597
0,1	186	187	188	187	0,000001	0,006836
0,15	182	183	184	183	0,0000015	0,008031
0,2	180	180	180	180	0,000002	0,009073
0,25	177	177	177	177	0,0000025	0,01025
0,3	174	174	174	174	0,000003	0,011579
0,35	172	172	172	172	0,0000035	0,01258



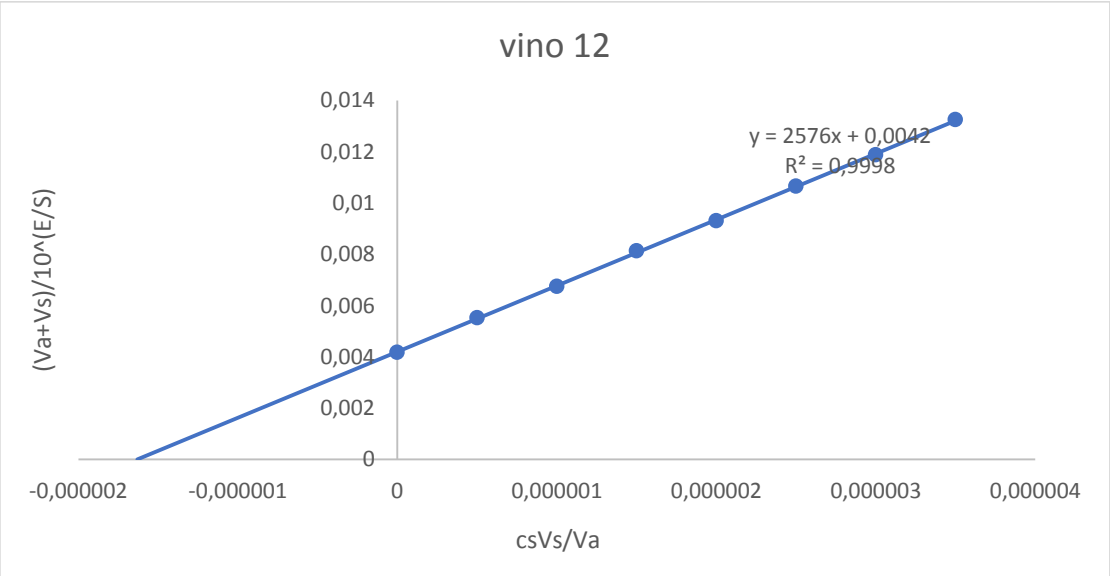
Slika 4.2.1. Udio fluorida u vinu 8

Nul-točka = $1{,}944684529*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 369,4901 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.2. Udio fluorida u vinu 12

vino 12	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	203	197	198	199,3333	0	0,004183
0,05	193	191	193	192,3333	0,0000005	0,005524
0,1	188	186	188	187,3333	0,000001	0,006748
0,15	183	181	184	182,6667	0,0000015	0,008136
0,2	180	178	180	179,3333	0,000002	0,009312
0,25	176	175	177	176	0,0000025	0,010658
0,3	173	173	174	173,3333	0,000003	0,011885
0,35	170	170	172	170,6667	0,0000035	0,013252



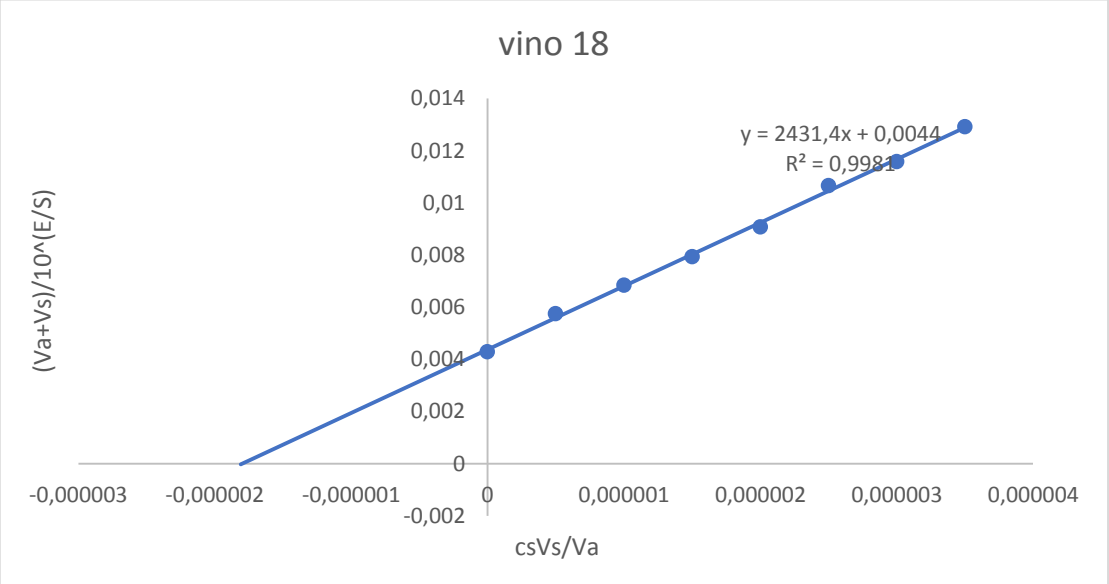
Slika 4.2.2. Udio fluorida u vinu 12

Nul-točka = $1{,}630434783 * 10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 309,7826 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.3. Udio fluorida u vinu 18

vino 18		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	200	196	200	198,6667	0	0,004293
0,05	193	189	192	191,3333	0,0000005	0,005744
0,1	188	185	188	187	0,000001	0,006836
0,15	184	182	184	183,3333	0,0000015	0,007927
0,2	181	178	181	180	0,000002	0,009073
0,25	177	174	177	176	0,0000025	0,010658
0,3	175	172	175	174	0,000003	0,011579
0,35	172	170	172	171,3333	0,0000035	0,012912



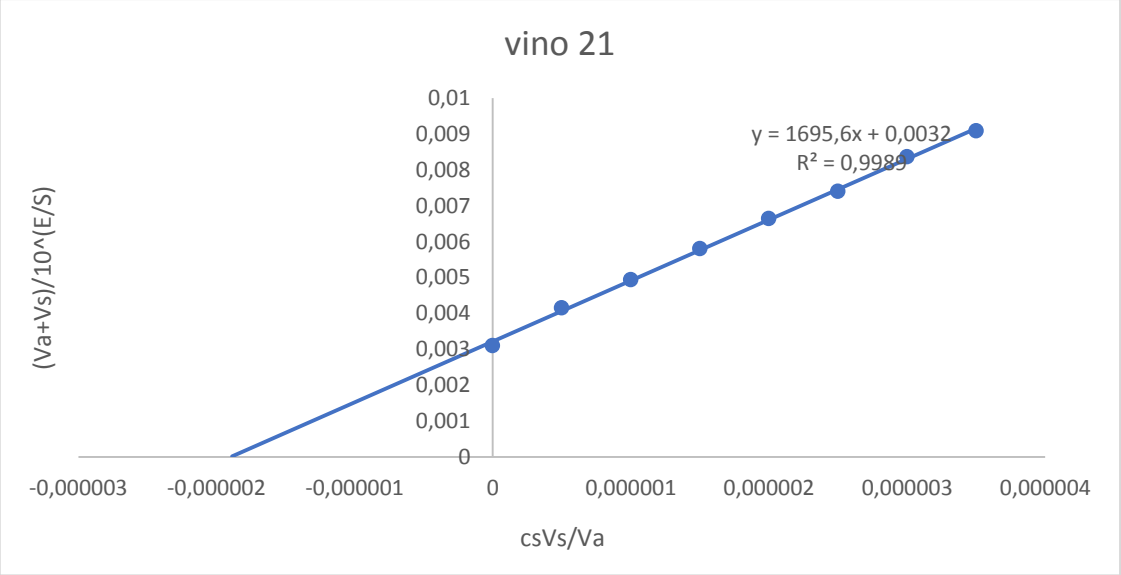
Slika 4.2.3. Udio fluorida u vinu 18

Nul-točka = $1{,}809656988*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 343,8348 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.4. Udio fluorida u vinu 21

vino 21	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	208	206	207	207	0	0,003101
0,05	199	200	200	199,6667	0,0000005	0,004149
0,1	195	195	196	195,3333	0,000001	0,004938
0,15	191	191	192	191,3333	0,0000015	0,005801
0,2	187	188	189	188	0,000002	0,00664
0,25	185	185	186	185,3333	0,0000025	0,007404
0,3	182	182	183	182,3333	0,000003	0,008365
0,35	180	180	181	180,3333	0,0000035	0,009087



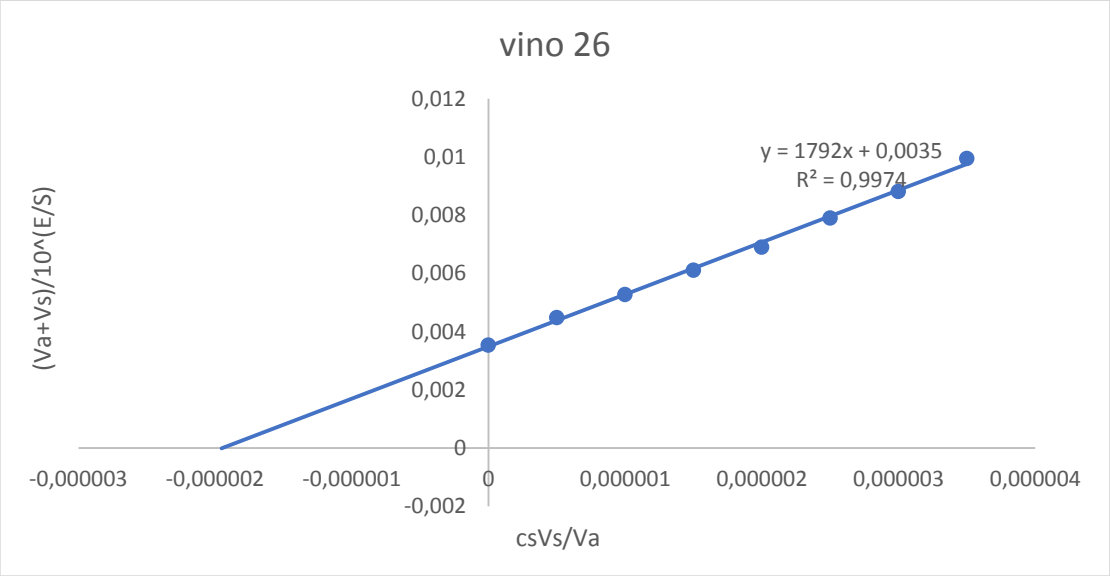
Slika 4.2.4. Udio fluorida u vinu 21

Nul-točka = $1{,}887237556*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 358,5751 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.5. Udio fluorida u vinu 26

vino 26	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	209	203	199	203,6667	0	0,003532
0,05	201	198	194	197,6667	0,0000005	0,004486
0,1	196	194	191	193,6667	0,000001	0,00527
0,15	192	190	188	190	0,0000015	0,006111
0,2	188	188	185	187	0,000002	0,006904
0,25	185	184	182	183,6667	0,0000025	0,007902
0,3	182	181	180	181	0,000003	0,008811
0,35	178	179	177	178	0,0000035	0,009954



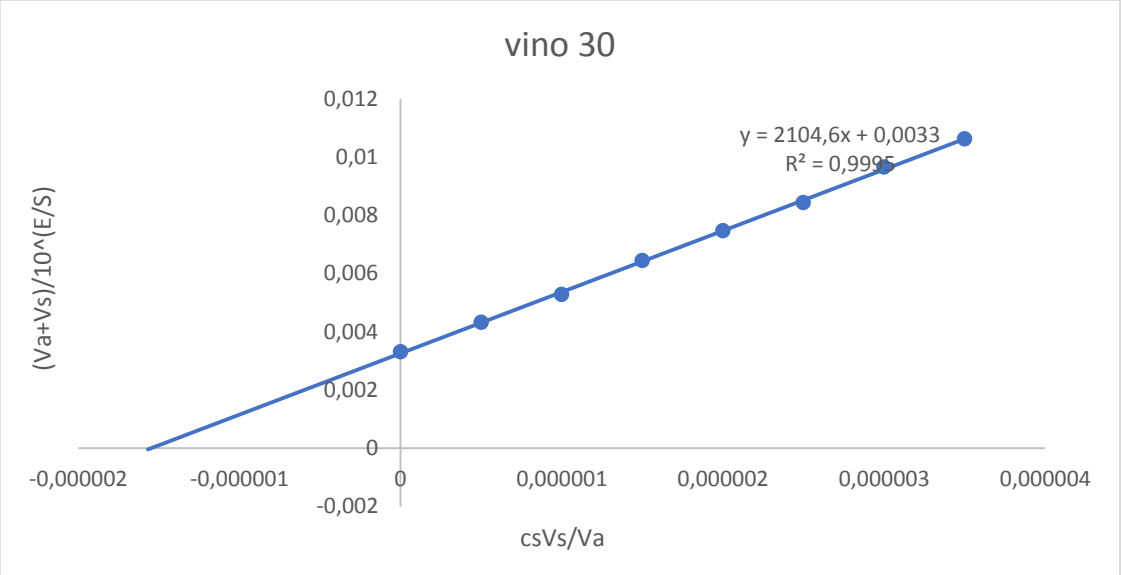
Slika 4.2.5. Udio fluorida u vinu 26

Nul-točka = $1{,}95312500*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 371,0938 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.6. Udio fluorida u vinu 30

vino 30	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	210	203	203	205,3333	0	0,00331
0,05	202	196	198	198,6667	0,0000005	0,004315
0,1	196	192	193	193,6667	0,000001	0,00527
0,15	190	187	189	188,6667	0,0000015	0,006438
0,2	186	184	185	185	0,000002	0,007465
0,25	183	181	182	182	0,0000025	0,008433
0,3	179	178	179	178,6667	0,000003	0,009651
0,35	176	176	177	176,3333	0,0000035	0,010623



Slika 4.2.6. Udio fluorida u vinu 30

Nul-točka = $1{,}567993918*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 297,92 µg fluorida/mL uzorka

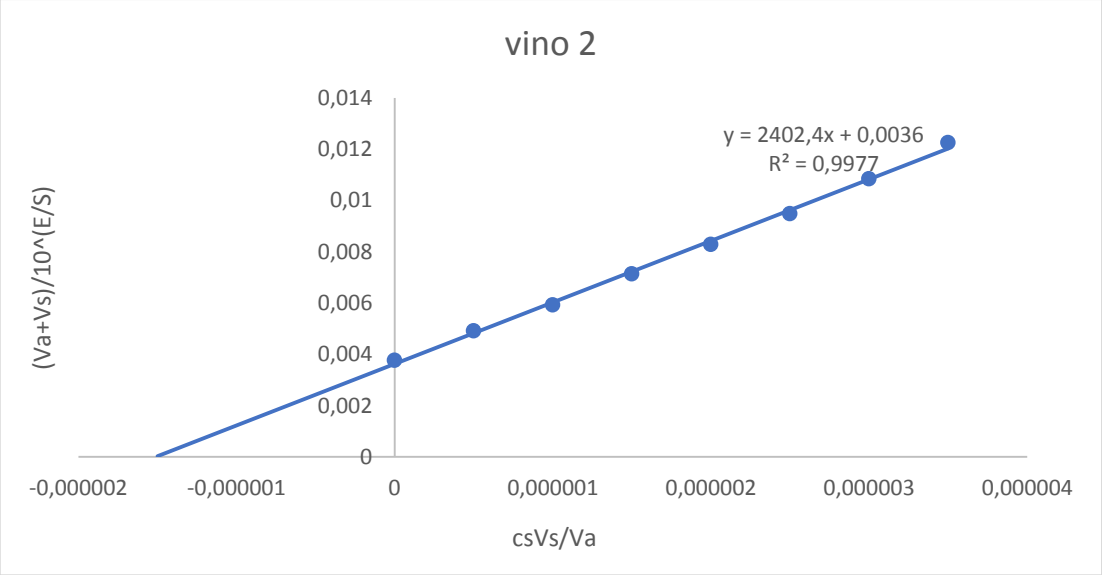
BIJELO VINO

Tablica ispitivanih vina

Uzorak	*Sorta*	*Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI)*	*Vinogorje*	*Alkohol, vol%*	*Pepeo , g/L*	*pH*
2	Mješavina bijelih sorti	bez ZOI	Sinj	11,9	1,26	3,05
5	Debit	bez ZOI	Vrgorac	12,2	1,6	3,1
7	Debit	Dalmatinska zagora	Drniš	14,4	2,02	3,32
11	70% Kujunđuša, 15% Okatica, Maraština	bez ZOI	Imotski	11,7	2,09	3,41
16	Debit 56%, Maraština 44%	bez ZOI	Šibenik	11,5	2,07	3,4
28	Kujunđuša	bez ZOI	Imotski	11,6	2,42	3,48

Tablica 4.2.7. Udio fluorida u vinu 2

vino 2		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	206	206	194	202	0	0,003769
0,05	197	198	191	195,3333	0,0000005	0,004914
0,1	192	193	187	190,6667	0,000001	0,005925
0,15	187	188	183	186	0,0000015	0,007144
0,2	183	184	180	182,3333	0,000002	0,008283
0,25	180	181	176	179	0,0000025	0,00948
0,3	177	177	173	175,6667	0,000003	0,01085
0,35	173	174	171	172,6667	0,0000035	0,012257



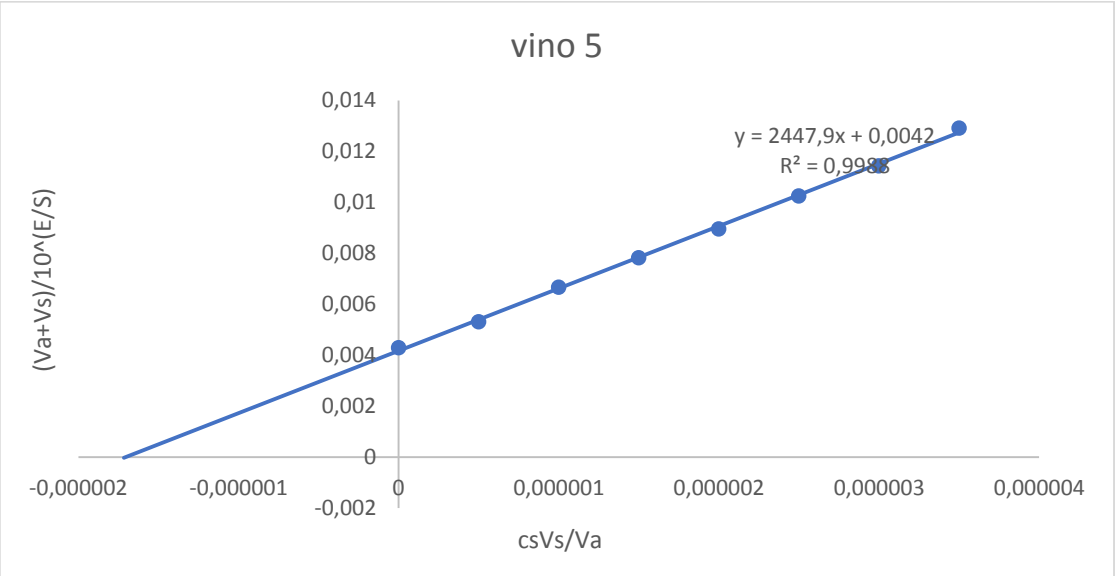
Slika 4.2.7. Udio fluorida u vinu 2

Nul-točka = $1,498501499*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 284,72 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.8. Udio fluorida u vinu 5

vino 5	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	198	201	197	198,6667	0	0,004293
0,05	193	195	192	193,3333	0,0000005	0,005313
0,1	188	189	186	187,6667	0,000001	0,006661
0,15	184	185	182	183,6667	0,0000015	0,007825
0,2	181	181	179	180,3333	0,000002	0,008956
0,25	177	178	176	177	0,0000025	0,01025
0,3	174	175	174	174,3333	0,000003	0,01143
0,35	171	172	171	171,3333	0,0000035	0,012912



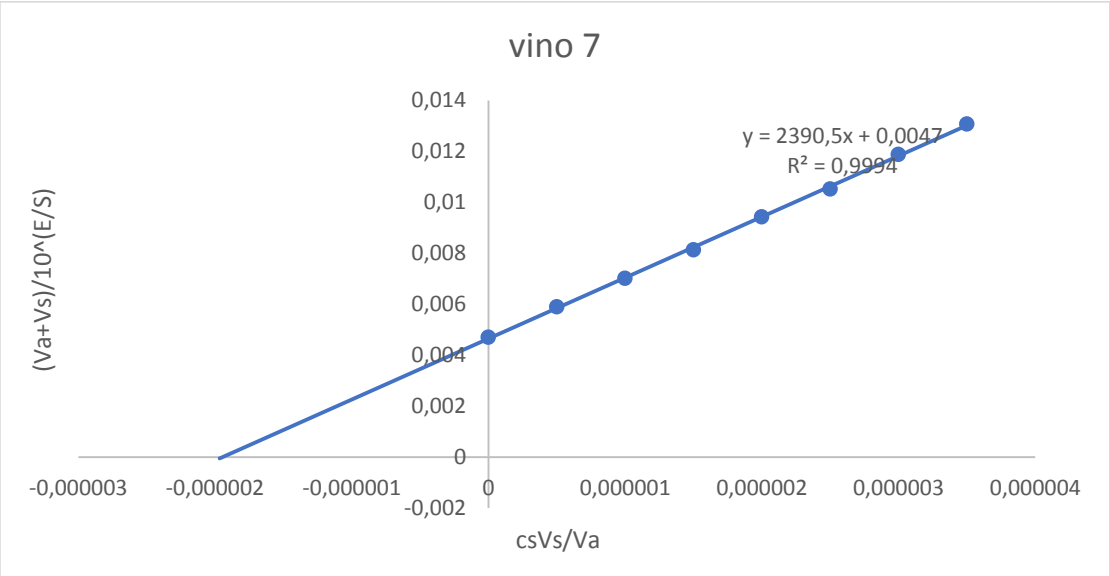
Slika 4.2.8. Udio fluorida u vinu 5

Nul-točka = $1{,}715756363*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 325,99 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.9. Udio fluorida u vinu 7

vino 7	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	198	200	191	196,3333	0	0,004702
0,05	191	193	188	190,6667	0,0000005	0,005896
0,1	187	188	184	186,3333	0,000001	0,007017
0,15	183	184	181	182,6667	0,0000015	0,008136
0,2	179	180	178	179	0,000002	0,009434
0,25	176	177	176	176,3333	0,0000025	0,01052
0,3	173	174	173	173,3333	0,000003	0,011885
0,35	170	172	171	171	0,0000035	0,013081



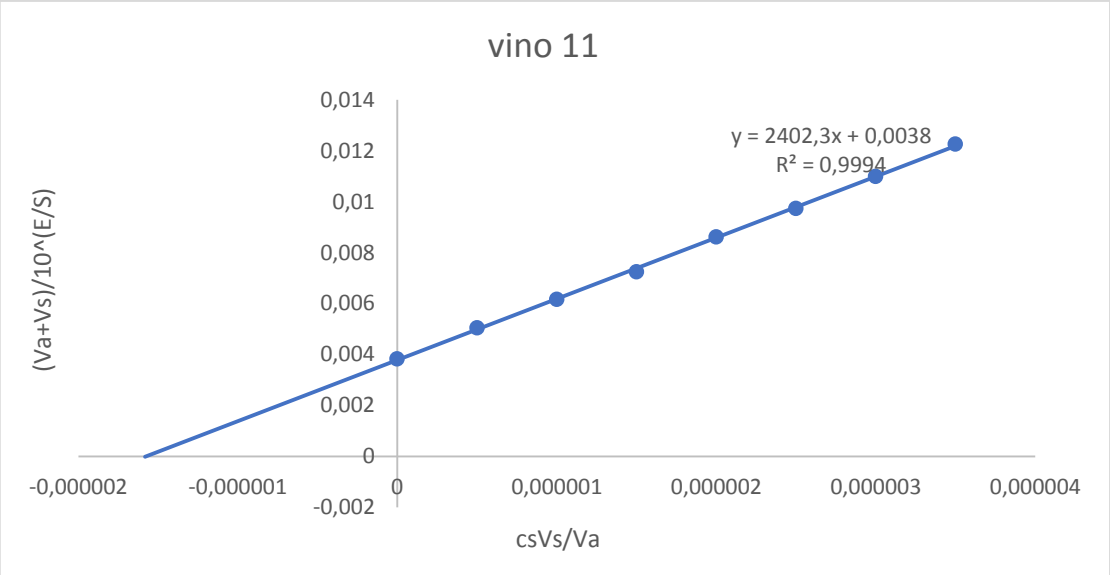
Slika 4.2.9. Udio fluorida u vinu 7

Nul-točka = $1{,}966115875*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 373,56 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.10. Udio fluorida u vinu 11

vino 11		*E (mV)*			*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	203	201	201	201,6667	0	0,003819
0,05	195	194	195	194,6667	0,0000005	0,005043
0,1	190	189	190	189,6667	0,000001	0,006161
0,15	186	185	186	185,6667	0,0000015	0,007237
0,2	182	180	182	181,3333	0,000002	0,008613
0,25	179	178	178	178,3333	0,0000025	0,00973
0,3	176	175	175	175,3333	0,000003	0,010992
0,35	173	172	173	172,6667	0,0000035	0,012257



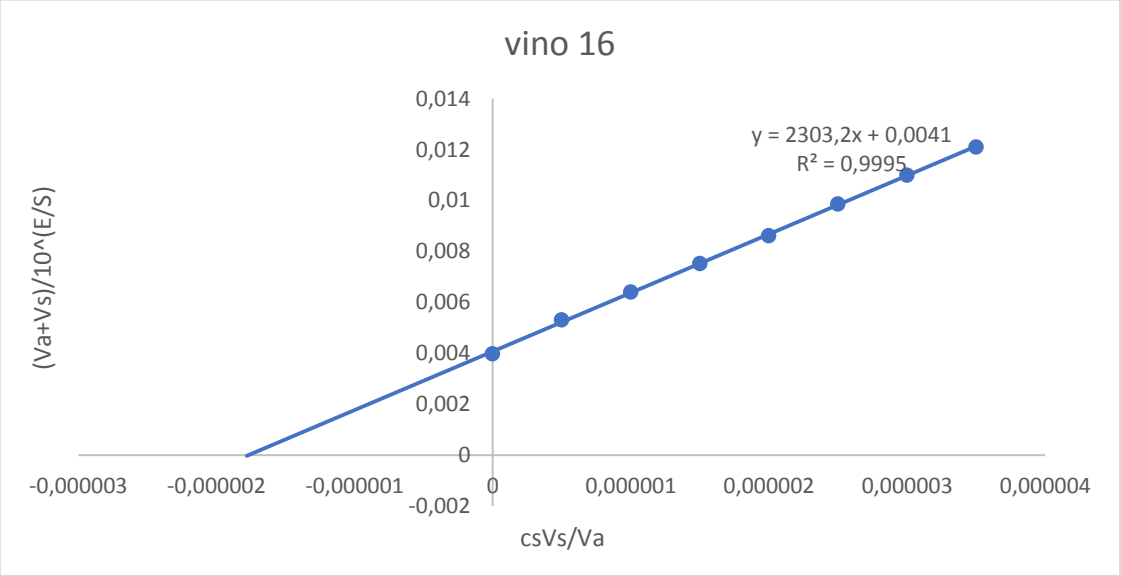
Slika 4.2.10. Udio fluorida u vinu 11

Nul-točka = $1{,}581817425*10^{-6}$ mol/L

Udio fluorida u vinu = 300,55 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.11. Udio fluorida u vinu 16

vino 16	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	203	199	200	200,6667	0	0,003971
0,05	193	193	194	193,3333	0,0000005	0,005313
0,1	189	188	189	188,6667	0,000001	0,006406
0,15	184	185	185	184,6667	0,0000015	0,007525
0,2	181	181	182	181,3333	0,000002	0,008613
0,25	177	178	179	178	0,0000025	0,009858
0,3	175	175	176	175,3333	0,000003	0,010992
0,35	172	173	174	173	0,0000035	0,012099



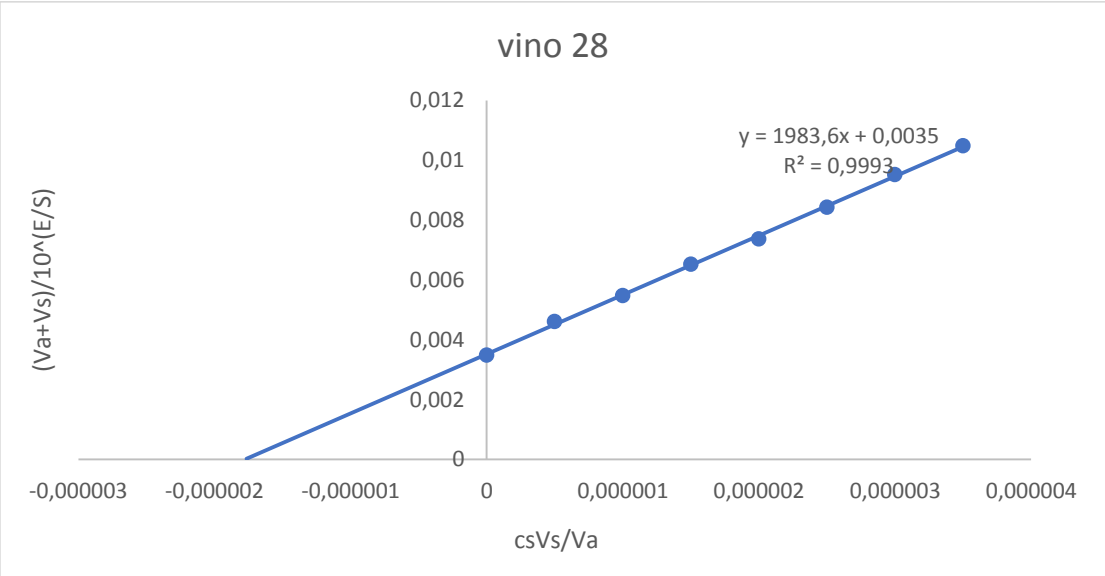
Slika 4.2.11. Udio fluorida u vinu 16

Nul-točka = 1,78013199*10^{-6} mol/L

Udio fluorida u vinu = 338,23 µg fluorida/mL uzorka

Tablica 4.2.11. Udio fluorida u vinu 28

vino 28	*E (mV)*				*X os*	*Y os*
Vs	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	srednja vrijednost	csVs/Va	(Va+Vs)/10^(E/S)
0	204	204	204	204	0	0,003486
0,05	196	198	197	197	0,0000005	0,004605
0,1	192	193	193	192,6667	0,000001	0,00548
0,15	188	189	188	188,3333	0,0000015	0,006522
0,2	185	185	186	185,3333	0,000002	0,007368
0,25	181	182	183	182	0,0000025	0,008433
0,3	178	179	180	179	0,000003	0,009527
0,35	176	177	177	176,6667	0,0000035	0,010486



Slika 4.2.12. Udio fluorida u vinu 28

Nul-točka = 1,76446864*10^{-6} mol/L

Udio fluorida u vinu = 335,25 µg fluorida/mL uzorka

5. RASPRAVA

5. RASPRAVA

Postoje različite definicije meda, a po pravilniku o medu, Narodne novine (NN93/09), definicija meda glasi: med jest sladak, gust, viskozni, tekući ili kristaliziran proizvod što ga medonosne pčele (Apis mellifera) proizvode od nektara medonosnih biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja. Postoje dvije vrste meda – cvjetni i šumski. Cvjetni med potječe od cvjetnog nektara, dok šumski med nastaje od slatkih tvari koje pčele zajedno s nektarom pokupe na drveću. Potenciometrija je jedna od najjednostavnijih elektroanalitičkih metoda za analizu kationa i aniona u uzorcima. Jedna od najčešće korištenih elektroda u potenciometrijskim određivanjima fluoridnih iona je fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE), koja ima široku primjenu u analitičkim određivanjima počevši od okoliša do analiza u medicinskim laboratorijima. Fluorid se može odrediti i ionskom kromatografijom (IC), plinskom kromatografijom (GC), i kolometrijskim metodama. U ovom radu analizirano je 11 različitih vrsta meda. Koncentracija fluorida određivana je metodom standardnog dodatka. Izračuna se srednja vrijednost triju uzastopnih mjerenja, iz jednadžbe pravca izračuna se odsječak na osi x i na osi y te iz formule ($w=\frac{c_A\left(\frac{mol}{L}\right)*V(L)*M\left(\frac{g}{mol}\right)*F}{m_{uzorka}(g)}$) izračuna udio fluorida u medu. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama od 4.1.1. do 4.1.11. i slikama 4.1.1. do 4.1.11.. Kao što se može vidjeti iz prikazanih grafova sve točke su linearno položene na pravcu, a koncentracije fluorida u medu kreću se od 30,01 μg fluorida/kg uzorka do 118,01 μg fluorida/kg uzorka. Najveća koncentracija fluorida zabilježena je kod meda 7 (MK ŽV), a najmanja kod meda 11 (SS 59).

Usporedbom vrijednosti za fluorid dobivenih u ovom ispitivanju i podatcima za vrste meda s drugih područja možemo uočiti da su koncentracije fluorida u medu ispitivanih vrsta u ovom radu jednake ili znatno niže od 50 do 1000 μg fluorida/kg uzorka. U uzorcima meda s područja Italije vrijednosti su slične vrijednostima ovog ispitivanja kod jagode i čička, a kod eukaliptusa su nešto veće[31], dok su vrijednosti nađene u uzorcima Finskog meda u prosjeku veće od vrijednosti nađenih u ispitivanim uzorcima u ovom radu [32].

Ranije je koncentracija fluorida za iste uzorke meda određena direktnom potenciometrijom[35].

Kod metode standardnog dodatka koncentracije fluorida u medu su bile manje pa se može zaključiti da metoda direktne potenciometrije ima svojih nedostataka. Naime, koncentracije fluorida u ispitivanim uzorcima meda su blizu ili na samoj granici detekcije, što može biti razlogom razlike u koncentraciji fluorida dobivenoj direktnom potenciometrijom i metodom dodatka standarda.

Vino je alkoholno piće koje se proizvodi fermentacijom grožđa, od ploda vinove loze (lat. Vitis Vinifera), ali se može dobiti i od drugog voća. Prerada grožđa u mošt odnosno vino, počinje od same berbe i presudna je za zdravstveno stanje i ostala svojstva vina[34].

Vina se prema načinu proizvodnje dijele na ružičasto (rosé), bijelo i crno vino te se razlikuju ne samo po boji nego i po kemijskom sastavu, okusu i mirisu. U ovom radu analizirana su vina šibenskog, vrgoračkog, pelješkog, hvarskog, bračkog, viškog i korčulanskog područja. Određena je koncentracija fluorida potenciometrijski metodom standardnog dodatka.

Analizirano je 6 različitih vrsta crnog vina i 6 različitih vrsta bijelog vina. Koncentracija fluorida određivana je metodom standardnog dodatka. Izračuna se srednja vrijednost tri uzastopna mjerenja, iz jednadžbe pravca izračuna se odsječak na osi x i na osi y te iz formule

$(w = c_A\left(\frac{mol}{L}\right) * \frac{V_{analita}(mL)}{V_{uzorka}(mL)} * M\left(\frac{g}{mol}\right) * F)$ izračuna udio fluorida u vinu. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama od 4.2.1. do 4.2.12. i slikama 4.2.1. do 4.2.12.. Kao što se može vidjeti iz prikazanih grafova sve točke su linearno položene na pravcu. Koncentracije fluorida u crnim vinima kreću se od 297,92 μg fluorida/mL uzorka do 371,0938 μg fluorida/mL uzorka, a u bijelim vinima od 284,72 μg fluorida/mL uzorka do 373,56 μg fluorida/mL uzorka. Najveća koncentracija fluorida zabilježena je kod vina Babić (uzorak 26), a najmanja kod mješavine vina: Plavac mali 52%, Syrah 35%, Cabernet Sauvignon 13% (uzorak 30) za crna vina, te najveća koncentracija fluorida kod vina Debit (uzorak 7), a najmanja kod vina Mješavina bijelih sorti (uzorak 2) za bijela vina.

Usporedbom vrijednosti za fluorid dobivenih u ovom ispitivanju i s literaturno dostupnim podacima možemo uočiti da su koncentracije fluorida u vinu ispitivanih vrsta usporedive s koncentracijama fluorida u uzorcima vina s područja Španjolske (od 30 μg fluorida/mL uzorka do 700 μg fluorida/mL uzorka)[33]. TISAB pufer se koristi kako bi smanjili moguću interferenciju drugih prisutnih iona u ispitivanim uzorcima[36].

6. ZAKLJUČAK

6. ZAKLJUČAK

Najveća koncentracija fluorida u medu (118,01 µg fluorida/kg uzorka) zabilježena je kod uzorka 7 (MK ŽV), a najmanja koncentracija (30,01 µg fluorida/kg uzorka) kod uzorka 11 (SS 59).

Najveća koncentracija fluorida u crnim vinima (371,09 µg fluorida/mL uzorka) zabilježena je kod vina Babica (uzorak 26), a najmanja koncentracija (297,92 µg fluorida/mL uzorka) kod mješavine vina Plavac mali 52%, Syrah 35%, Cabernet Sauvignon 13% (uzorak 30).

Najveća koncentracija fluorida u bijelim vinima (373,56 µg fluorida/mL uzorka) zabilježena je kod vina Debit (uzorak 7), a najmanja koncentracija (284,72 µg fluorida/mL uzorka) kod vina Mješavina bijelih sorti (uzorak 2).

7. LITERATURA

7. LITERATURA

1. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, (1995.), 101.

2. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, (1995.), 143.

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

4. J. Ružička and *E. H. Hansen*, Flow injection analysis Part VII. Use of ion selective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum, determinatium of potassium, sodium and nitrate, Anal Chim. Acta, **88**, (1977.), 1.

5. M. Vudrag, Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode, Diplomski rad, Tehnološki fakultet Split, (1980.)

6. E. Linder, K. Toth and *E. Pungor, T.R. Berauble, R.P. Buck*, Switched Wall Jet for Dynamic Response Measurement, Anal. Chem., **59**, (1987.), 2213.

7. M. Bačić, Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripravu ISFE, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2017.), 19.

8. Skoog D.A., West D.H., Holler F.J., Fundamental of analyitical chemistry, Saunders college publishing, New York, (1996.), 207.

9. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html
Pristupljeno: 29.1.2020.

10. www.kemija.unios.hr/wpcontent/uploads/.../ak2/P15_elektroanaliticke_metode.ppt
Pristupljeno: 29.1.2020.

11. P. Kapš, Liječenje pčelinjim proizvodima Apiterapija, Biblioteka Dobar život, Sveta Nedjelja, (2013.), Prvo izdanje, 37.

12. https://vitamini.hr/hrana-i-zivot/hrana/med-je-najstarija-vrsta-zasladivaca-710/
Pristupljeno: 2.2.2020

13.https://www.adiva.hr/nutricionizam/zdrava-prehrana/medeno-zdravlje-u-sacu-zasto-med-treba-jesti-vec-danas/
Pristupljeno: 3.2.2020.

14. https://www.krenizdravo.rtl.hr/prehrana/med-i-vrste-meda-kako-utjecu-na-zdravlje
Pristupljeno: 3.2.2020.

15. V. Jelavić, Liječenje medom i pčelinjim proizvodima, Zagreb, (2010.), 12.

16. http://web.studenti.math.pmf.unizg.hr/~blatko/med.html
Pristupljeno: 2.2.2020.
17.http://vinogradarstvo.hr/home/vijesti-i-zanimljivosti/zanimljivosti/307-vino-ono-sto-niste-znali
Pristupljeno: 12.2.2020.
18. V. Poljak, S. Jović, Spravljanje vina u domaćinstvu, Beograd (1983.), 9.
19. M. Zoričić, Od grožđa do vina, Zagreb, (1996.), 20.
20. P. Maleš, Vino prehrambeni proizvod primorskog krša, Biblioteka tehnološkog fakulteta, Split, (1998.), 27.
21. Naklada Zadro, VINO A-Ž, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, (2006.), 80.
22. https://vitamini.hr/hrana-i-zivot/hrana/med-je-najstarija-vrsta-zasladivaca-710/
Pristupljeno: 12.2.2020.
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Fluoride
Pristupljeno: 15.2.2020.
24. *K. Smitha and S.G. Thampi,* Experimental Investigations on Fluoride Removal from Water Using Nanoalumina-Carbon Nanotubes Blend, JWARP , **9**, (2017.), 760.
25. *M.I. Rodríguez Gómez, A. Hardisson de la Torre, A. Burgos Ojeda, R. Álvarez Marante, L. Díaz-Flores* Fluoride levels in wines of the Canary Islands (Spain). European Food Research and Technology, **216**, (2003.), 145.
26. *J.R. Jáudenes Marrero, A. Hardisson de la Torre, A.J. Gutiérrez Fernández, C. Rubio Armendáriz, C. Revert Gironés* Evaluación del riesgo tóxico por la presencia de fluoruro en aguas de bebida envasada consumidas en Canarias, Nutricion Hospitalaria, **32,** (2015.), 2261.
27. *E. Perumal, V. Paul, V. Govindarajan, L. Panneerselvam* A brief review on experimental fluorosis, Toxicology Letters, **223**, (2013.), 236.
28. *H. Luoma,* Fluoride in sugar, International Dental Federation, **35**, (1985.), 43.
29. https://images.app.goo.gl/awbnhWH1Dhq1bGbm7
Pristupljeno: 1.3.2020.
30. https://images.app.goo.gl/YQ4obeoCrs688SvP7
Pristupljeno: 1.3.2020.
31. *N. Spano, V. Guccini, M. Ciulu, I. Floris, V.M: Nurchi, A. Panzanelli, M.I. Pilo, G. Sanna,* Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples, Sassari, Italija, (2015.)

32. *S. Laurema and A.L. Varis*, Department of Agricultural and Forest Zoology, University of Helsinki, Finland
33. *S. Paz & J. R. Jaudenes & A. J. Gutiérrez & C. Rubio & A. Hardisson & C. Revert,* Determination of fluoride in organic and non-organic wines, New York, **27**, (2016.)
34. *K. Itai, H. Tsunoda,* Highly sensitive and rapid method for determination of fluoride ion concentrations in serum and urine using flow injection analysis with a fluoride ion-selective electrode, Clin. Chim. Acta, **308**, (2001.), 163.
35. *I. Munitić*, Određivanje fluorida u medu s fluorid ionsko-selektivnom elektrodom, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2019.)
36. *J.R. Santos, R.A.S. Lapa, J.L.E.C. Lima*, Development of a tubular fluoride potentiometric detector for flow analysis, Anal. Chim Acta, **583**, (2007.), 429.